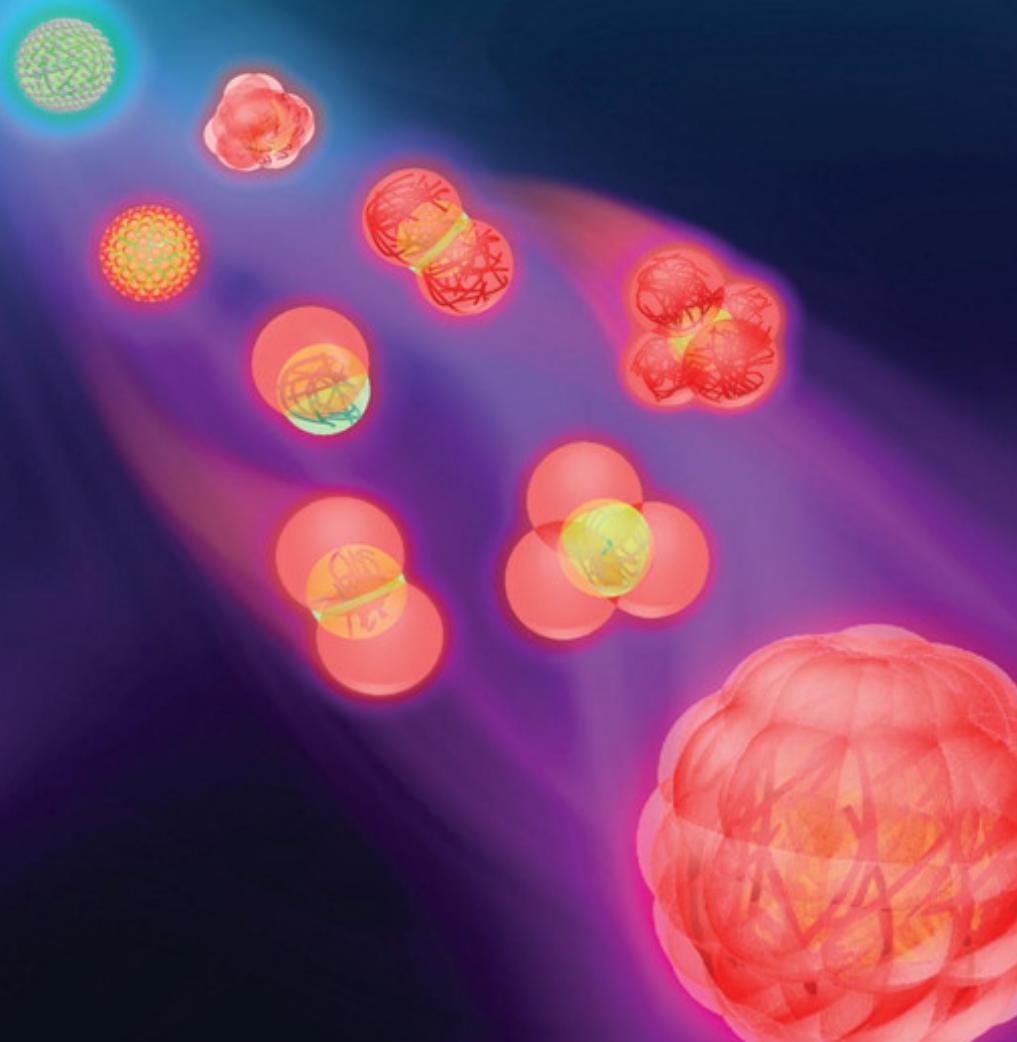


October 26, 2021 Volume 37, Number 42

pubs.acs.org/Langmuir

LANGMUIR

The ACS journal of fundamental interface science



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

www.acs.org



浙江大學
ZHEJIANG UNIVERSITY

固体物理笔记

固体物理

姓名 _____ Soleil _____

学号 _____ lalalala~ _____

学院 _____ 信电学院 (开课学院) _____

2024 年 10 月 17 日

固体物理

摘要

1 絮论

1. 固体物理的研究对象：晶体
2. 固体的宏观物理性质是由所组成的原子性质和和他们的排列结构所决定

固体物理就是研究周期性结构中波的传播问题 包括能量谱，频谱等等

1.1 三个关键问题

1. 什么时候使用量子理论，什么时候使用经典理论——哪个理论能解释就用哪个
2. 怎么处理 10^{23} 量级的粒子数——统计方法，统计物理
3. 如何描述原子核和电子的相互作用？——多体问题（如果全部考虑，那将是混沌问题）近似处理——伯恩——奥本海默近似!!!!

1.2 课程内容

1. 晶体结构
2. 晶体衍射与倒格子
3. 晶格振动与晶体的热力学性质

2 晶体结构

2.1 晶体

Q1: 什么是晶体？

A1: 晶体具有以下特点：

1. 微米范围内原子排列有序（长程有序）—长程有序对应解体时就会有固定的熔点
2. 自限性——自发的形成规则的几何外形
3. 晶体具有各向异性→ 硅的刻蚀速率不同，对于各个方向来说

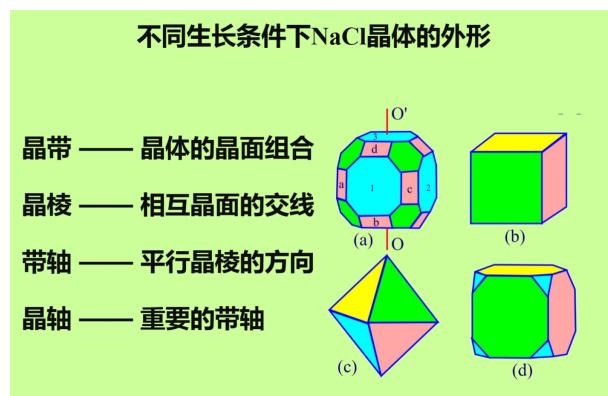


图 1: NaCl 晶体

而对于非晶体

1. 不具备长程有序特点
2. 在凝结过程中不经过结晶的阶段非晶体中分子与分子的结合是无规则的

多晶体

1. 特点是各向同性
2. 两个以上同 (或者异种) 晶体组成的结晶物质
3. 各单晶通过晶界结合在一起
4. 由成千上万的晶粒构成尺寸大多在厘米级至微米级范围内变化没有单晶所特有的各向异性特征

2.2 其他晶体类型:

2.2.1 液晶

2.2.2 准晶体

准晶体具有长程取向序，但是没有长程的平移对称序，可是它具有旋转对称性，Penrose 拼接对称，具有五重对称轴

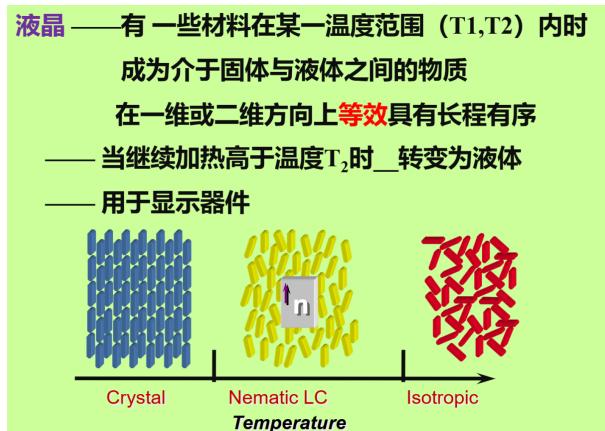


图 2: 液晶

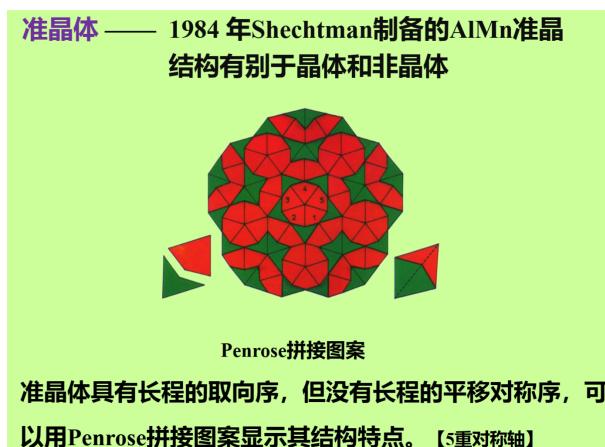


图 3: 准晶体

2.3 晶体的周期性

研究一个晶体，晶体是由大量原子排列而成，如何研究呢？由于晶体具有周期性，那么就先研究一个周期内原子的性质；同时注意到，原子也是有大小的，那对于我们研究晶体的排列导致的晶体各个方面的性质，我们就可以把原子抽象成质点，那么整个晶体就变成了几何结构，对于每个周期，称为布拉菲晶格 (Barvaiis Lattice)

格子中的所有点都是相同的。或者说格子中所有点的周围几何环境是一样的。, 站在任何一点上看其他原子的结构是相同的。基元 + 点阵 = 晶体

我们再考虑 $NaCl$ 的晶体结构，两种原子如果同时作为质点，那么其实是将两个物理地位等价的粒子直接划上等号，这显然是不合理的，如图 4, 5 所示，将 Na^+ and Cl^- 使用一个点代替作为基元，那么这种方法得到的晶格，则继续称为布拉菲晶格

注意：

1. 布拉菲晶格只总结了晶体的几何形状，而不管实际的基元是什么。
2. 基元由原子及其空间和键角组成。

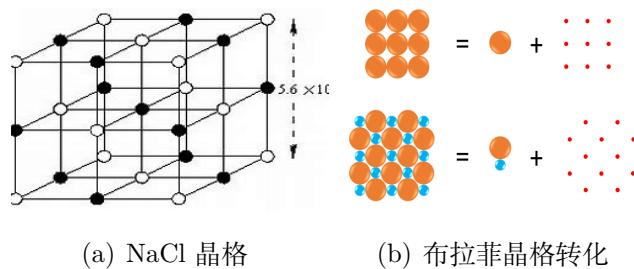


图 4: NaCl 的布拉菲晶格

3. Barvais 格子是基元排列的几何模式。

4. 对于多原子晶体，将两种原子使用一个点代替，这个点就是基元

综上所述，布拉菲晶格对实际晶体进行的转化可以使用如下图 5 来表示。

那么，有了布拉菲晶格，怎样描述这些布拉菲格点呢——>采用坐标系的形式

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

其中 \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 称为基本平移矢量, 简称基矢

而且不难发现，其实集合 $\{\mathbf{R}\}$ 是一个封闭集合

注意：基矢的选择是不唯一的

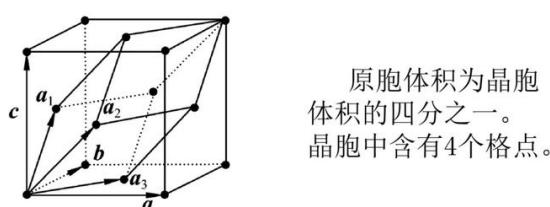
2.4 晶胞和原胞 (考试会考)

3. 面心立方(fcc)的原胞与晶胞

原胞基矢为:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$

$$\text{原胞体积为: } \Omega \equiv \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \equiv a^3 / 4$$



原胞体积=晶胞体积/晶胞内格点数

图 5: 原胞与晶胞

1. 晶胞更能体现晶体的旋转对称性
 2. 原胞是晶体中最小的结构单元，体现在图 7 中

2.5 晶格

晶格分为简单晶格和复式晶格

2.5.1 金刚石的晶体结构

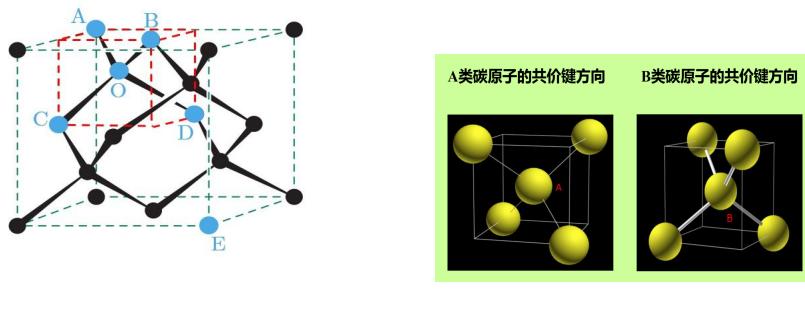


图 6: 不同的 C 原子

但是但是请注意!,这两个C原子并不是等价的!!! 这时其实金刚石的布拉菲晶格,它的基元是两个C原子,而最终的布拉菲晶格是立方面心结构(考试考过)

2.5.2 钙钛矿结构

晶体结构为 ABO_3 结构 (很多压电、高温超导材料等都是这种结构)

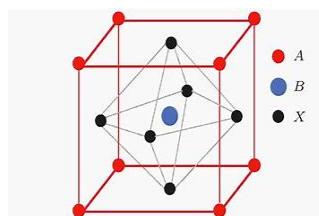


图 7: 钙钛矿晶体结构

对于这样的晶体结构,会发现三者全部都是不等价的,那么将整体作为一个基元,布拉菲晶格结构是简单立方结构

对于锂酸锂来说, Li 不在中心,那么就会导致极化效应,最终导致了一些材料的压电效应

2.5.3 ZnS

立方 ZnS ——闪锌矿

六方 ZnS——纤维锌矿 — SiC

2.6 基矢量的选择

基矢量的选择是不唯一的

2.7 晶向晶面和他们的标志

定义 2.1. 晶列: 布喇菲格子中，一簇平行等距的直线，将所有格点包括无遗，那么这簇直线就叫做晶列

但是注意到，晶列其实是有无穷多个的（也是不固定的）

——在一个平面里——相邻晶列之间的距离相等
——每一簇晶列定义了一个方向——晶向

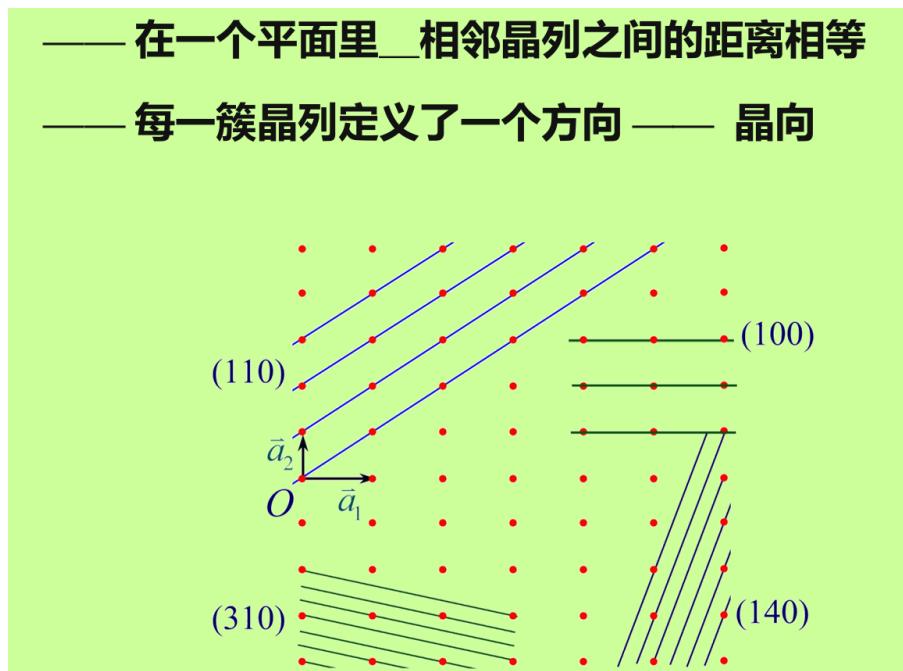


图 8: 晶列与晶向

那么为了衡量不同晶列，定义晶向

定义 2.2. 晶向: 晶列的方向——沿晶向到最近的一个格点的位矢 $l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$, 并且称 $[l_1, l_2, l_3]$ 为晶向指数

类似的，定义晶面：

定义 2.3. 晶面:

将过原点的晶面称为第 0 个晶面，对于第 μ 个晶面，有 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{n} = \mu d$; 同时我们有：

$$u \cos(\mathbf{a}, \mathbf{n}) = \mu d;$$

$$v \cos(\mathbf{b}, \mathbf{n}) = \mu d;$$

$$w \cos(\mathbf{c}, \mathbf{n}) = \mu d;$$

进而得出

$$\cos(\mathbf{a}, \mathbf{n}) : \cos(\mathbf{b}, \mathbf{n}) : \cos(\mathbf{c}, \mathbf{n}) = \frac{1}{u} : \frac{1}{v} : \frac{1}{w}$$

因此我们将 $(\frac{1}{u}, \frac{1}{v}, \frac{1}{w})$ 称为密勒指数，用 (h_1, h_2, h_3) 表示

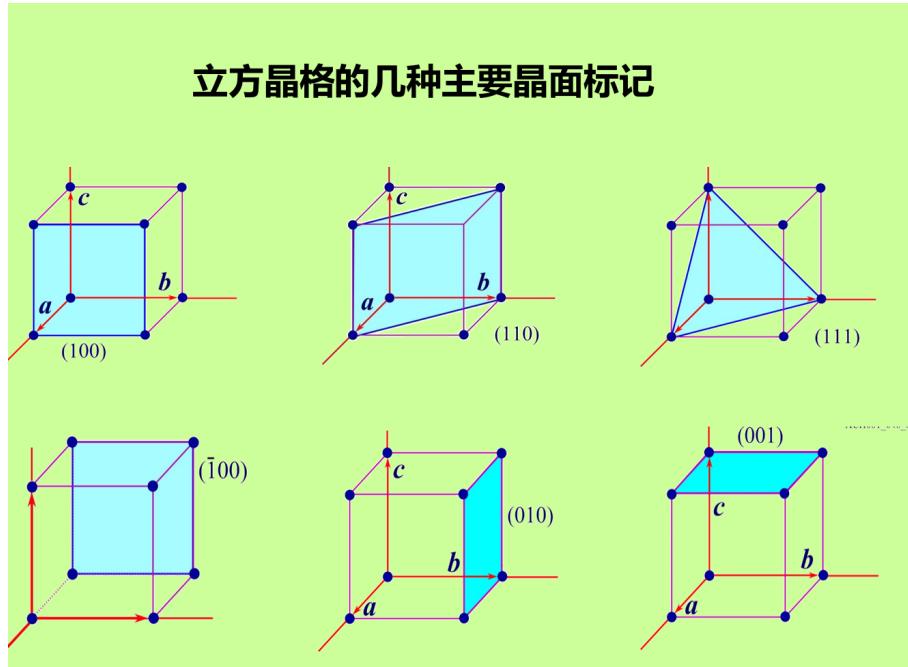


图 9: 常见参数

注意：

1. 如果以晶胞基矢为单位，
2. 如果是以原胞基矢为单位，是最近的吗？

重要性质：

1. 每个晶面包括无穷多个格点（周期性）
2. 晶面簇
3. 晶面簇可以包含所有格点
4. 截距分量可能并不是正整数

Q: 面间距大的晶面簇面上的格点密度较高还是较低？

A: 面间距大，面密度肯定就高（因为同一晶体密度是相同的），这样就导致面间距大的面更容易分离

2.8 晶体的宏观对称性

固定某点进行对称操作，有 32 个点群

定义 2.4. 对称群: $G(g_1, g_2, g_3 \dots)$, 群是一个有满足结合律的二元运算的集合，它有单位元，且每一个元素可逆。

构成对称群要满足

1. 封闭性
2. 结合律
3. 一定存在一个恒等元素
4. 存在逆元素
5. 群阶
6. 满足交换律的叫做阿贝尔群，群阶 $n \geq 3$ 起，对称群不满足交换律（思考）

1. 群G(Group)的元素属于一个集合 \Rightarrow 如果对一个特定collection中的元素进行排列，比如数字 1, 2, 3, 得到了一个包含 $3! = 6$ 个元素的集合，下面几点可以自行考虑下；
2. G对应的二元操作(Binary Operation)以 \circ 表示；
3. 封闭性(Closed under operation): 对G的两个元素进行任何操作，结果仍在集合内，即：
 $x \circ y \in G$ for all $x, y \in G$;
4. 恒等元(Identity): 存在一个元素 $e \in G$, $x \circ e = e \circ x = x$;
5. 逆(Inverse): 对每一个 G 的元素 x , 都存在一个元素 $x^{-1} \in G$, 使得
 $x \circ x^{-1} = x^{-1} \circ x = e$; \Rightarrow 每种排列都可逆；
6. 结合律*(Associativity): $(x \circ y) \circ z = x \circ (y \circ z)$.

图 10: 对称群

2.8.1 常见的对称操作

为什么晶体中不能有 5 重旋转轴？

1. 理解 1: 假设存在 C5 对称，那么对于点列，必然是构成正五边形的结构，显然不满足平移对称性
2. 从晶列角度理解

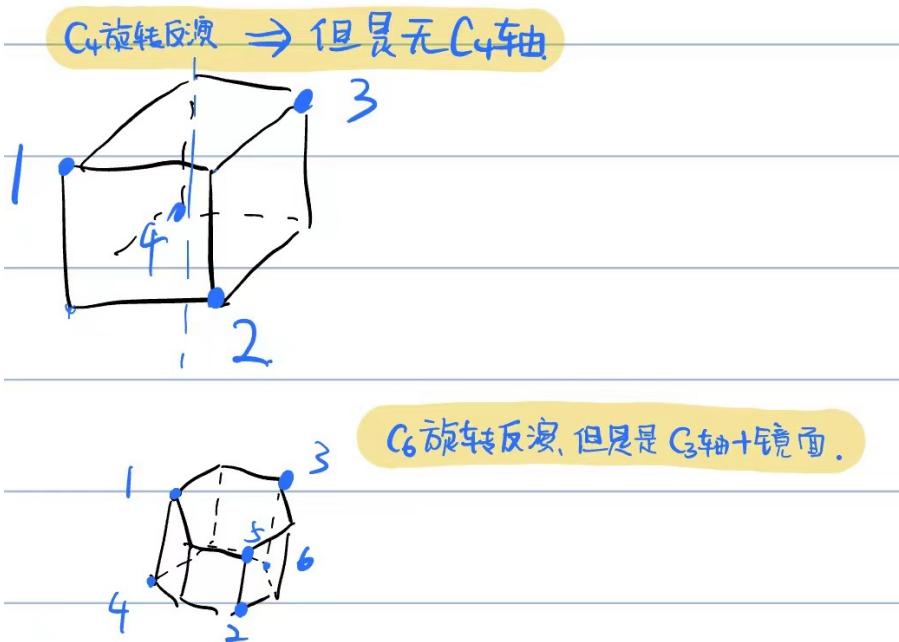


图 12: 对称操作

晶列 2: $A' B'$

晶列 1: $A \quad B$

$|A'B'| = m\alpha$

$2\alpha \cos\theta = m\alpha$

$\Rightarrow \cos\theta = \frac{m}{2}$. m 只能取 0, 1, 2.

$\frac{2\pi}{n} = \theta$ 只能取. $n = 1, 2, 4, 6$.

因此只能有 1, 2, 4, 6 重对称轴.

12 个正五边形可构成球
空间构成一个球必不可少
一个正五边形

图 11: 从晶列角度理解

对称操作都可以归结为旋转 + 反演

1. $C_1 + \text{反演} = \text{中心反演}$
2. 对于立方体, 对称操作有 48 种 O_h 群对于正四面体, 对称操作有 24 种 T_d 群
 - (a) 坐标中 $1 * 3 = 3$
 - (b) 体对角线 $2 * 4 = 8$
 - (c) "1"

(d) 对于立方体对称操作剩余的部分进行反演刚好是对称操作，故共有 24 个
对于正六棱柱，对称操作有 24 种

2.8.2 晶体对称变换性质

刚性变换

对于一个晶体对称性的变换，晶体中任意两点距离保持不变，称为刚性变换；

同时，变换矩阵 \mathbf{A} 应该满足正交对称矩阵，亦即 $\mathbf{A}^T = \mathbf{A}^{-1}$

晶体具有对称性，使得晶体物理性质具有特性：

$$\mathbf{D}' = \mathbf{AD} \quad (1)$$

同样的

$$\mathbf{E}' = \mathbf{AE} \quad (2)$$

我们考虑：

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (3)$$

对于变换后的 \mathbf{D} 和 \mathbf{E}

$$\mathbf{AD} = \varepsilon \mathbf{AE} \quad (4)$$

接着

$$\mathbf{A}^{-1} \mathbf{AD} = \mathbf{A}^{-1} \varepsilon \mathbf{AE} \quad (5)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{A}^{-1} \varepsilon \mathbf{AE} \quad (5')$$

与 (3) 式作比较可知

$$\mathbf{A}^{-1} \varepsilon \mathbf{A} = \varepsilon$$

立方晶体中的介电常数

假设晶体具有立方对称性，选取惯用晶胞的三个晶轴为主轴。考

虑绕 z 轴转 180° ，旋转操作矩阵为 $C_2^z = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$ ，在此对称操作下，介电常数张量保持不变， $\epsilon = C_2^z \epsilon (C_2^z)^{-1}$ ，即

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} &\xrightarrow{C_2^z} \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & -\epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & -\epsilon_{23} \\ -\epsilon_{31} & -\epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow \epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & 0 \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \xrightarrow{C_2^x} \begin{pmatrix} \epsilon_1 & & \\ & \epsilon_2 & \\ & & \epsilon_3 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

上式的最后一步是通过绕 y -轴或者 x -轴旋转 180° 进一步得到介电常数张量在此坐标系是为对角的。

3 晶体衍射与倒格子

3.1 倒格子 (Reciprocal Lattice)

3.1.1 倒易空间

倒易空间（也称为“ k 空间”）是指空间函数的傅立叶变换的空间（类似地，频域是表示时间相关函数的傅立叶变换的空间）。傅立叶变换使我们从“真实空间”到倒易空间，反之亦然。相对空间在波力学中发挥作用：由于平面波可以写为具有波矢量 k 和角频率 ω 的振荡项

$$\psi(x, t) = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)},$$

因此它可以看作是 k 和 x 的函数（以及 ω 和 t 的函数）。在空间中，是以 $kx = 2\pi$ 的周期振荡，因此对于给定的相位， k 和 x 彼此互逆： $k = \frac{2\pi}{x}$ 和 $x = \frac{2\pi}{k}$ 。

倒易点阵是该空间中的周期性点集，并且包含组成周期性空间晶格的傅里叶变换的 \vec{k} 点。布里渊区是该空间内的体积，其包含代表在周期性结构中允许的经典或量子波的周期性的所有独特的 k 向量。

在数学上，傅立叶变换可以将一个空间中的函数转换到另一个空间。在倒易空间中，周期性的晶格在傅立叶变换后转化为倒易点阵。该点阵表示晶体结构中的周期性特征，傅立叶变换使我们能够从真实空间中的周期性晶格变换到倒易空间中的周期性点集。

比如，一个波动函数 $f(x)$ 经过傅立叶变换得到波矢量 \vec{k} 的函数。波矢量 \vec{k} 描述了波的方向和大小。在倒易空间中，每个 \vec{k} 对应真实空间中的一个周期性模式，反映了波在晶体结构中的传播特征。

对于波动方程，平面波可以表示为：

$$\psi(x, t) = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)},$$

其中， \vec{k} 是波矢量， \vec{x} 是位置， ω 是角频率， t 是时间。波矢量 \vec{k} 描述了波在空间中的传播方向和波长的倒数， \vec{k} 和 \vec{x} 互为倒数关系。

具体来说，波在空间中以 $kx = 2\pi$ 的周期振荡，因此我们可以认为 k 和 x 互为倒数，满足：

$$k = \frac{2\pi}{x}, \quad x = \frac{2\pi}{k}.$$

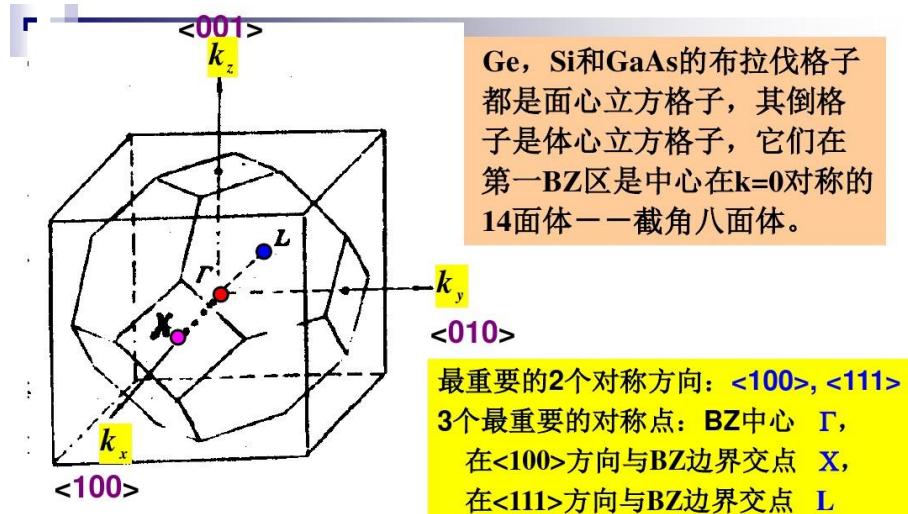
这种互逆关系表明，倒易空间的波矢量 k 是真实空间中长度或周期的倒数。

倒易点阵 (reciprocal lattice) 是倒易空间中由傅里叶变换得到的周期性点集，它反映了真实空间中晶体的周期性特征。倒易点阵的每个点对应于真实空间中的一个周期模式。

布里渊区

定义 3.1. 布里渊区：在倒易点阵中，以某一格点为坐标原点，做所有倒格矢的垂直平面，倒易空间被这些平面分成许多包围原点的多面体区域，这些区域称作布里渊区。

定义 3.2. 第一布里渊区：最靠近原点的一组面所围的闭合区称为第一布里渊区，在第一布里渊区之外，由另一组平面所包围的波矢区叫第二布里渊区；依次类推可得第三、四、…等布里渊区。各布里渊区体积相等，都等于倒易格子的原胞体积



面心立方格子的第一布里渊区 (Brillouin Zone)

体心立方的倒格子原胞体积是 (存疑)

$$\frac{1}{2a^3}$$

第一布里渊区是电子在晶体中能量带结构分析中最重要的区域，因为它包含了晶体的基本电子性质信息。布里渊区的边界由倒空间中的平面（布拉格平面）构成，这些平面垂直于连接最近邻倒格点的向量的中点（具有极高的对称性，并导致衍射极大）。第一布里渊区可以被视为倒空间原胞的一种特殊选择，它特别重要，因为它与波矢空间中电子态的填充直接相关。布里渊区是倒易空间中的一个重要概念。它是倒易空间中最靠近原点的区域，包含了晶体周期性结构中所有唯一的波矢量 \vec{k} 。在物理中，布里渊区定义了在晶体中传播的波的对称性和边界条件。布里渊区通常用于分析电子能带结构和波在晶体中的传播特性。

波矢量 \vec{k} 与真实空间中的位置 \vec{x} 互为倒数，这种关系有助于理解波动的周期性和对称性。

3.1.2 倒格子

倒易空间：三维情况

类似的，三维空间里的周期函数同样可以用离散 Fourier 变换表示

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad \mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \\ V(\mathbf{r}) &= \sum_m \tilde{V}(\mathbf{k}_m) e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \\ 1 &= e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{R}_n} \end{aligned}$$

- 在实空间里，只需要在一个原胞里描述即可，其他位置上的函数值可以通过平移 \mathbf{R}_n 来获得。这些平移矢量构成三维 Bravais 格矢。
- 在倒空间（或者波矢空间）里，只需要知道波矢为 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_m$ 时振幅 $V(\mathbf{k}_m)$ 即可， \mathbf{k}_m 满足 $e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{R}_n} = 1$ 。
- 这些波矢在倒空间同样构成三维 Bravais 格矢，称为倒格矢。其端点在倒空间等间隔分布，构成 Bravais 点阵，称为倒易点阵。

倒格子：

对于二维点阵： $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$

$\dots \dots \dots \dots \vec{r}$ 叫格矢，又叫平移矢量。

 $|\vec{r} + \vec{R}|$ 可表示周期外的格点。

$V(\vec{r})$ 为该点性质，应有 $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G}) e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}}$$

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G}) e^{i \vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G}) e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}}$$

$$\therefore e^{i \vec{G} \cdot \vec{R}} = 1 \Rightarrow \vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi l, l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

有 $n_1 \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_3 = 2\pi l$.

$\vec{b}_1 = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$. 倒格子本质是 \rightarrow 正格子的傅立叶系数。

不妨令： $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$. $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$

那么有 $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi (m_1 m_2 m_3 + m_1 m_3 + m_2 m_3) = 2\pi l$ 成立。

那么 b_i 具体表达式？ $\Rightarrow \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = 1, \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1 = 0, \vec{a}_3 \cdot \vec{b}_1 = 0$.

设： $\vec{b}_1 = \lambda \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \lambda \cdot \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = 2\pi$.

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

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

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

正格子空间 \rightarrow 代表的是长度；

倒格子 \Rightarrow 傅立叶空间、波矢空间。

倒/正格子关系：

1. $V \cdot \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = (2\pi)^3$.

即 $V \cdot V^* = (2\pi)^3$

2. $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 = m_1 h_1 \vec{a}_1 + m_2 h_2 \vec{a}_2 + m_3 h_3 \vec{a}_3 = m G_0$.

可以证明： $\vec{G} \perp (h_1, h_2, h_3)$ 且 $|\vec{G}_0| = \frac{2\pi}{d_{平面}}$ ， d 为平面间距。

3. $d_{h_1, h_2, h_3} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_0|}$

3.2 晶体的探测

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram showing vectors } \vec{k}, \vec{G}, \text{ and } \vec{G}_A \text{ in a coordinate system.} \\
 & \vec{k} \cdot \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|} = \frac{1}{2} |\vec{G}| \\
 & \Rightarrow 2\vec{k} \cdot \vec{G} = |\vec{G}|^2 \\
 & \vec{G} \text{ 表示一簇平面} \Rightarrow \\
 & 2\vec{k} \cdot \vec{G}_t = 2|\vec{k}| |\vec{G}_t| \sin\theta = |\vec{G}_t|^2. \\
 & \therefore 2k \sin\theta = G_t = \frac{2\pi}{d_{\text{honey}}} \\
 & \therefore k \sin\theta = \frac{\pi}{d}. \\
 & \text{布里渊区边界处一定发生衍射极大.} \Leftarrow 2d \sin\theta = \lambda.
 \end{aligned}$$

• 探测晶体的几种探测手段

1. 电子衍射: 适用于探测表面, 穿透性不强.

2. 中子衍射:

3. X射线衍射:

• X射线与物质相互作用形式 \Rightarrow X射线主要与电子云作用.

1. 部分被吸收(完全吸收)

eg: 打出内层电子(荧光 \rightarrow 光电效应)或俄歇效应(Auger Effect)

2. 部分被散射.

弹性散射.

• 内层电子: 电子(云)发生受迫振动, 电子云成为新散射源, 沿各个方向发射^{高频率}的球面电磁波.

• 外层 or 近自由电子: 康普顿效应, 光子与电子进行能量交换.

3. 部分继续传播.

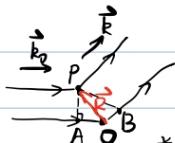
• 费米方程

• 平行光假设：

• 假设弹性散射：

$$|\vec{OA}| = -\vec{R} \cdot \frac{\vec{k}_0}{|k_0|}$$

$$|\vec{OB}| = R \cdot \frac{\vec{k}}{|k|}$$



$$\text{并且有 } |\vec{OA}| + |\vec{OB}| = n\lambda$$

$$|k_0| = |k| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)$$

$$\cdot \frac{\lambda}{2\pi} = n\lambda \Rightarrow \boxed{\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2n\pi}$$

$$\vec{R} - \vec{k}_0 = \vec{G}$$

费米方程

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

$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}$, 费米方程, 实质是光子在周期结构中传播时, 动量守恒的体现, 光子将动量转移给了晶体

• 散射波振幅 $F \propto n(\vec{r})$

$$\text{总振幅 } F = \int_V n(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}} dV \quad \text{对整个晶体积分}$$

(1) 电子云密度 $n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{R})$

$$= \sum_G n_G e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

$$\text{其中 } n_G = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) dV$$

$$\Rightarrow F = \sum_G \int_V n_G e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} dV$$

$$\text{利用 } \frac{1}{V} \int_V e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} dV = S_{\vec{k} \vec{k}_0}$$

$$F = \sum_G n_G \cdot S_{\vec{G} \vec{k}_0} V$$

当 $\vec{G} = \vec{G}$ 时, $F = \sum_G n_G V$, 此时衍射极大

$$F = \frac{V}{V_c} \sum_G \left(\int_{V_c} n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) dV \right) \xrightarrow{\text{结构因子}}$$

$$= N \cdot \sum_G S_G$$

$$\text{电子云密度 } n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^S n(\vec{r} - \vec{r}_j)$$



$$S_G = \int_{V_c} \sum_{j=1}^S n(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV = \sum_{j=1}^S \int_{cell} n(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{r}_j)} dV$$

$$= \sum_{j=1}^S e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j} \cdot \int_{cell} n(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j)} dV.$$

$$= \sum_{j=1}^S e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j} \cdot \int_{cell} n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV$$

$$= \boxed{\text{几何结构因子}} \cdot \int_{cell} n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV \xrightarrow{\text{原子性质}} f_j \text{ 称为原子散射因子.}$$

$$= \sum_{j=1}^s f_j e^{i\vec{G}_j \cdot \vec{r}}$$

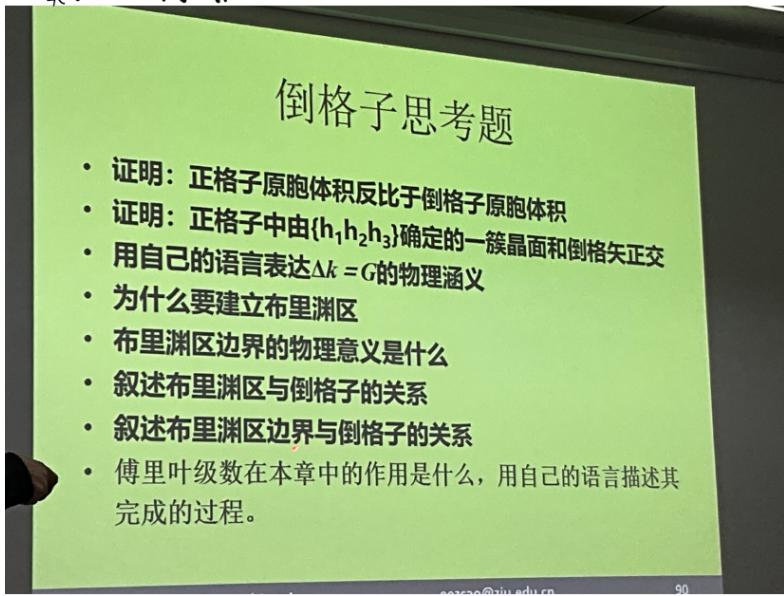
$$I \propto F^2 \propto S_G^2$$

$$\vec{G} \cdot \vec{r} = m(h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3) \cdot (u \vec{a}_1 + v \vec{a}_2 + w \vec{a}_3)$$

$$= 2\pi m (h_1 u + h_2 v + h_3 w)$$

$$S_G = \sum_{j=1}^s f_j e^{-2\pi i m (h_1 u + h_2 v + h_3 w)}$$

埃瓦德作图法。



温度升高 \rightarrow 条纹会不会变化

不会。 \Rightarrow 电子云变化不大，原子核热运动程度大。

晶格振动与晶体的热力学性质。

玻恩-奥本海默近似 \rightarrow 固体电子论
从核看电子，电子是势场
Born-Oppenheimer
↓
晶体振动
从电子看核，核不动
B-O近似没有热交换

X 射线与物质的相互作用形式

1. 部分被吸收（完全吸收）：例如：打出内层电子（荧光 \rightarrow 光电效应）或俄歇效应（Auger Effect）。

2. 部分被散射 (部分吸收或未吸收):

- 内层电子：通过电场晶体内电子（云）发生受迫振动，电子云成为新散射源，沿各个方向发射等频率的球面电磁波。
- 外层或近自由电子：康普顿效应，能量部分传递给电子，光子频率相应有所变化。

3. 部分继续传播

X 射线衍射的本质

- 当一束 X 射线照射到晶体上时，首先被电子散射，每个电子（**电子云**）都是一个新的辐射波源，向空间辐射出与入射波同频率的电磁波（**向任意方向都有散射，非定向**）。
- 可以把晶体中每个原子都看作一个新的散射波源，它们各自向空间辐射与入射波同频率的电磁波。
- 这些同频率散射波之间互相**干涉**，即空间任意方向上的波都保持相互叠加，但只有在某些特定方向才能保持“**同相**”**干涉**，波振幅才能达到干涉极大，而另一些方向上的波则始终是相互抵消的，于是就有衍射线产生。

衍射：本质是一种同相干涉。 参考资料

4 晶格振动与晶体的热力学性质

4.1 固体热容量

热容量公式： $c_V = (\frac{\partial E}{\partial T})_V$ 表明，热容量是一个恒定值，但根据实验表明，固体热容会随着温度的下降而降低。

20 世纪初才由 Einstein 利用 Plank 量子假说解释了固体热容为什么会随温度降低而下降的现象（1907 年），从而推动了固体原子振动的研究

4.2 Born-Oppenheimer (绝热近似/BO 近似)

基于假设： $M_{\text{原子核}} \gg m_e$

1. 电子运动，原子核不动（电子理论）——一般采用量子力学手段（Schrödinger equation）

2. 原子振动——实质是原子核在振动，而电子云将原子核的正电荷“屏蔽掉”（晶格振动）——一般采用经典力学手段

由以上两方面最后合在一起，最终构成了固体的能带理论

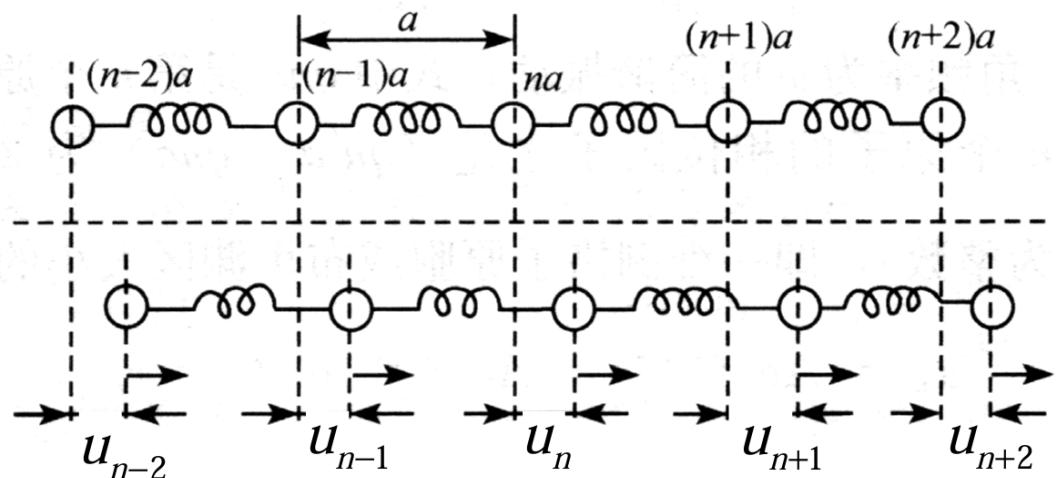
4.3 晶格振动的经典理论

I

4.3.1 一维单原子点阵

运动方程：

考虑N个质量为m的同种原子组成的一维单原子链的。设平衡时相邻原子间距为a(即原胞大小)，在t时刻第n个原子**偏离其平衡位置的位移**为 u_n



定义第i个原子的坐标为 x_i ，第i个原子的位移为 u_i ，我们有

$$x_i = x_i^0 + u_i \quad x_j = x_j^0 + u_j$$

$$x_{ij} = x_j - x_i = x_{ij}^0 + u_{ij}$$

$$u_{ij} = u_j - u_i$$

考虑第i至第i+1个原子，相互作用势定义为 $V(x_{ij}) = V(x_{ij}^0 + u_{ij})$ ，由于是做微小振动，于是我们进行泰勒展开，

$$V(x_{ij}) = V(x_{ij}^0) + \left(\frac{\partial V}{\partial x_{ij}}\right)_{x_{ij}^0} u_{ij} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial^2 x_{ij}}\right)_{x_{ij}^0} u_{ij}^2 + \dots$$

于是体系的总能量为：

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(V(x_{ij}) = V(x_{ij}^0) + \left(\frac{\partial V}{\partial x_{ij}} \right)_{x_{ij}^0} u_{ij} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial^2 x_{ij}} \right)_{x_{ij}^0} u_{ij}^2 + \dots \right)$$

此处做了两个近似

1. 简谐近似——势能展开只保留到二阶
2. 最近邻近似——只考虑相邻原子之间的作用力

由此，近似之后的模型简化为一维无限长弹簧链采用近似 1 之后，我们有

$$U = U_0 + \frac{1}{4} \sum_{i \neq j} \beta_{ij} u_{ij}^2$$

$$\beta_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{ij}^2} \right)_0 = \beta_{ji}$$

根据牛顿第二定律

$$\begin{aligned} M \ddot{u}_n &= -\frac{\partial U}{\partial u_n} = -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial u_n} \sum_{i \neq j} \beta_{ij} (u_j - u_i)^2 \\ &= -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial u_n} \left[\sum_j \beta_{nj} (u_j - u_n)^2 + \sum_i \beta_{in} (u_n - u_i)^2 \right] \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial u_n} \sum_i \beta_{in} (u_n - u_i)^2 \end{aligned}$$

采用最近邻近似（近似二）我们有

$$M \ddot{u}_n = \beta_{n+1,n} (u_n - u_{n+1}) + \beta_{(n,n-1)} (u_n - u_{n-1})$$

考虑一维无限长原子链，不难看出对称性 $\beta_{n+1,n} = \beta_{n-1,n} = \beta$ 于是我们最终得到方程

$$M \ddot{u}_n = \beta (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$$

但是注意，对于端点的两个原子，这个方程是不成立的，但是由于原子数足够多（近似于无限长），我们采取周期边界条件

玻恩 - 卡门 (Born-Karman) 周期性边界条件

玻恩 - 卡门(Born-Karman)周期性边界条件

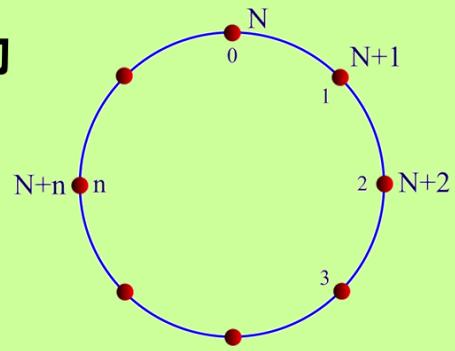


$$u_1 = u_{N+1}$$

— N 个原子头尾相接形成环链_保持所有原子等价特点

— N 很大_原子运动近似为直线运动

— 处理问题时考虑到环链的循环性



这种近似相当于忽略了边界条件的干扰。但是如果处理薄膜 or 纳米晶体，那么这种近似将不再成立！

我们接下来来处理这个方程

给出行波解

$$u_n = A e^{i(naq - \omega t)}$$

其中 q 为波矢将这个波称为格波

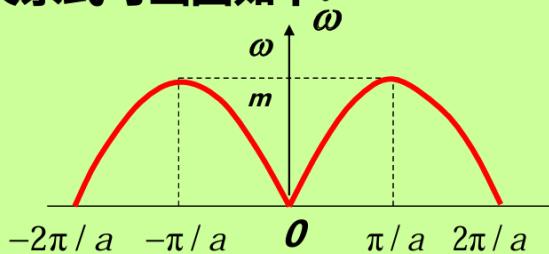
将解带入方程得到

$$\omega(q)^2 = \frac{2\beta}{M} (1 - \cos(qa))$$

此式称为色散关系

4.3.2 色散关系

由色散关系式可画图如下：



一维单原子链就像一个低通滤波器，只能传播 $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$ 的弹性波，高于 ω_{\max} 频率的弹性波被强烈衰减。

不难发现，一个区间长度为 $\frac{2\pi}{a}$ ，刚刚好是布里渊区的大小，倒戈矢的长度

，由此对于区间 $[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]$ ，我们称为布里渊区

ω 是波矢 q 的周期性函数，周期为 $2\pi/a$ 。

ω 是波矢 q 的偶函数 $\omega(-q) = \omega(q)$ (称之为色散关系的反演对称性)

$$\left. \begin{array}{l} u_n = Ae^{i(naq - \omega t)} \\ \text{运动方程} \\ u_1 = u_{N+1} \end{array} \right\} e^{iNaq} = 1$$

周期性边界条件

$Naq = 2\pi h$, h 为整数

$$q = \frac{2\pi}{Na} h \quad \text{一维晶体体积 } L$$

$$q = \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, q = \frac{2\pi}{L} n \quad (n \text{ 为整数})$$

波矢的取值范围 $-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$ N个点

$$h = -\frac{N}{2} + 1, -\frac{N}{2} + 2, -\frac{N}{2} + 3, \dots, 0, \dots, \frac{N}{2} - 2, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2}$$

图 13: q 的取值是离散的，但是是准连续的

在周期性边界条件的要求下， q 的取值只能是离散的，但是由于 Na 比较大， q 我们称为是准连续的

由上述，总共有 N 个振动形式，亦即有 N 个独立的格波（ N 个独立的简正模），由此推广独立格波个数等于整个系统的自由度，对于任意维都成立

N 个独立的简正模——最终格波呈现出来的是 N 种模式的波的线性叠加，最终的振动模式依赖于初始条件进行确定最终振动的形式（波动的形式）

每个波矢在第一布里渊区占的线度

$$q = \frac{2\pi}{Na}$$

第一布里渊区的线度

$$\frac{2\pi}{a}$$

第一布里渊区状态数

$$\frac{\frac{2\pi}{a}}{\frac{2\pi}{Na}} = N$$

涉及到态密度的概念

Born - Karman 最早利用的周期性边界条件既能使运动方程可解，又能使结果符合实际晶体的测量结果呢？成为固体理论的一个典范。

至目前为止，尚未找到其它边界条件可以获得与实验更加符合的结果，所以周期性边界条件成为我们处理的晶格振动唯一选项。

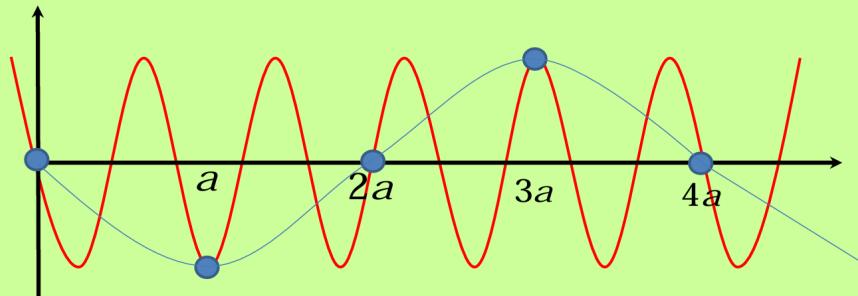
周期性边界条件并没有改变方程解的形式，只是对解提出一定的条件， q 只可取 N 个不同的值，每个 q 对应着一个格波。

q 与 $q + G$ 对应的格波是同一个格波

1. 数学表达式可以证明
2. 类似“混叠”思想，对于离散的点，我们有下图：波长虽然不同，但是点的分布是相同的

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= 4a & q_1 &= \frac{2\pi}{\lambda_1} = \frac{\pi}{2a} \\ \lambda_2 &= \frac{4}{5}a & q_2 &= \frac{2\pi}{\lambda_2} = \frac{5\pi}{2a}\end{aligned}$$

由红线所代表的波不能给出比蓝线更多的信息。为了表示这个运动，只需要大于 $2a$ 的波长。



由图明显看出两个不同波长的格波只表示晶体原子的一种振动状态， q 只需要在第一布里渊区内取值即可，这是与连续介质弹性波的重大区别。

描述的是一个集体的振动行为

4.3.3 两种极限情况

长波极限

连续介质的弹性波

短波极限

驻波——能量传不出去，群速度为 0，是一个驻波！

5 示例