



## 目录

0.1 固体物理概论 . . . . .	1
0.2 三个关键问题 . . . . .	1
0.3 课程内容 . . . . .	1
<b>1 晶体结构</b>	<b>1</b>
1.1 晶体、非晶体与准晶体的介绍 . . . . .	1
1.1.1 晶体 . . . . .	1
1.1.2 多晶体 . . . . .	2
1.1.3 液晶 . . . . .	3
1.1.4 准晶体 . . . . .	3
1.2 晶体的描述 . . . . .	3
1.2.1 晶胞和原胞关系 . . . . .	6
1.3 晶格——常见的晶体结构 . . . . .	6
1.3.1 简单晶格 . . . . .	7
1.3.2 复式晶格 . . . . .	8
1.4 晶向晶面和他们的标志 . . . . .	10
1.5 晶体的宏观对称性-晶格对称性 . . . . .	13
1.5.1 点群与对称操作 . . . . .	13
1.5.2 常见晶格点群的对称操作 . . . . .	14
1.5.3 晶体对称变换性质 . . . . .	17
1.5.4 晶格的对称性分析 . . . . .	18
<b>2 晶体衍射与倒格子</b>	<b>18</b>
2.1 倒格子 (Reciprocal Lattice) . . . . .	18
2.1.1 倒易空间 . . . . .	18
2.1.2 倒格子 . . . . .	20

2.1.3 倒格子的性质 . . . . .	21
2.2 晶体的探测 . . . . .	23
<b>3 晶格振动与晶体的热力学性质</b>	<b>26</b>
3.1 固体热容量 . . . . .	26
3.2 Born-Oppenheimer (绝热近似/BO 近似) . . . . .	26
3.3 晶格振动的经典理论 . . . . .	27
3.3.1 一维单原子点阵 . . . . .	27
3.3.2 色散关系 . . . . .	30
3.3.3 两种极限情况 . . . . .	33
3.3.4 一维双原子链的格波解与声学支、光学支 . . . . .	34
3.3.5 两种极限情况 . . . . .	36
3.4 晶体热容的量子理论 . . . . .	39

## 摘要

这份笔记呢主要是前半部分 cz 老师上课的时候随手记的加上自己搜索得来的，现在是期末复习阶段，期末复习的时候把整个 pdf 文档又理了一遍

## 绪论

### 0.1 固体物理概论

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

### 0.2 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!!!!

### 0.3 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
4. 金属自由电子论
5. 能带理论

## 1 晶体结构

### 1.1 晶体、非晶体与准晶体的介绍

#### 1.1.1 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

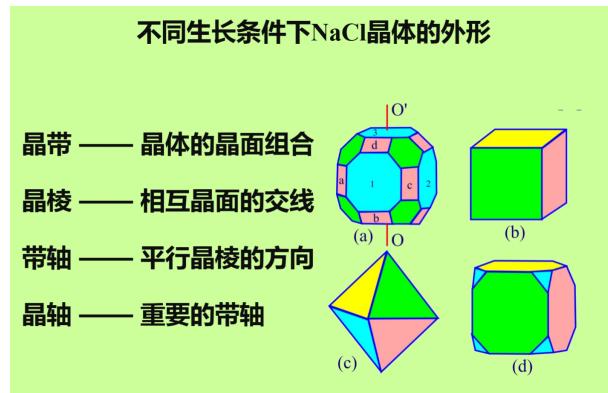


图 1: NaCl 晶体

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

### 1.1.2 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

### 1.1.3 液晶

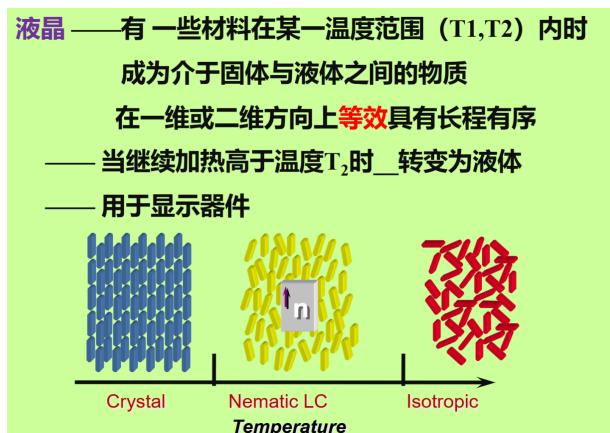


图 2: 液晶

### 1.1.4 准晶体



图 3: 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

## 1.2 晶体的描述

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 (Bravais 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，则继续称为布喇菲晶格

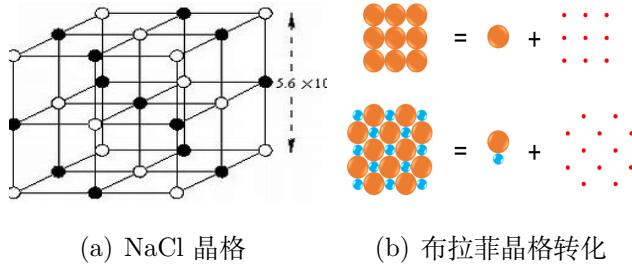


图 4:  $NaCl$  的布喇菲晶格

### 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。
3. Barvais(布喇菲) 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，布喇菲晶格对实际晶体进行的转化可以使用如上图5来表示

那么，有了布喇菲晶格，怎样描述这些布喇菲格点呢——> 采用坐标系的形式，即抽象成数学表达

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

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

**注意**：基矢的选择是不唯一的。而且不难发现，其实集合  $\{\mathbf{R}\}$  是一个封闭集合

## 概念辨析

此处主要为概念的罗列与辨析：

- **基元**: 在空间无限重复排列的全同的原子团（单原子晶体的基元通常为一个原子，本例中基元包含两个不同原子）
- **格点**: 基元可以抽象为几何点
- **点阵**: 格点的集合
- **晶格**: 连接格点后，抽象出的几何网格叫作晶格
  - **简单晶格（布拉菲格子）**: 基元只有一个原子的晶体
  - **复式晶格**: 基元由两个或两个以上的原子构成的晶体（两套或多套布拉菲格子构成）
- **晶体结构**: 晶格 + 基元
- **基矢 (Basis)**: 在布拉菲点阵中，人为选取的与晶格维数同样多的一组矢量，使得晶格中任意两个格点间的位移矢量可以表达为该组矢量的整数线性组合.
- **原胞（固体物理学原胞）**: 由一组基矢所围起来的最小、周期性的重复单元就叫固体物理学原胞（简称原胞），它所包围的空间内不再有格点，对它进行周期性平移，就可以充满整个晶格。说人话：最小
- **结晶学原胞（晶胞或单胞）**: 使三个基矢的方向尽可能地沿着空间对称轴的方向，它具有明显的对称性和周期性. 一般不是最小的重复单元. 结晶学原胞不仅在平行六面体顶角上有格点，面上及内部亦可有格点. 其体积是固体物理学原胞体积的整数倍。说人话：最方
- **维格纳-塞茨原胞**: 以一个格点为原点，作原点与其它格点连接的中垂面（或中垂线），由这些中垂面（或中垂线）所围成的最小体积（或面积）即为 W-S 原胞.。它是晶体体积的最小重复单元，每个原胞只包含 1 个格点. 其体积与固体物理学原胞体积相同.

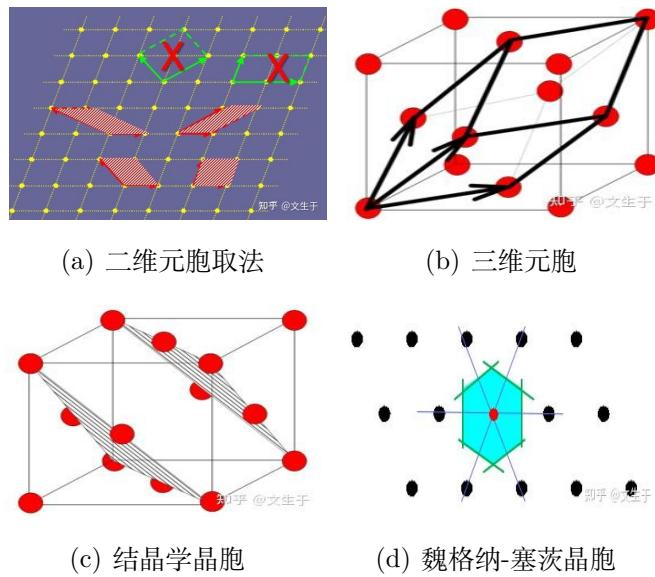


图 5: 概念辨析

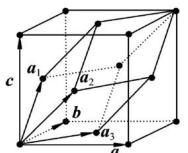
### 1.2.1 晶胞和原胞关系

#### 3. 面心立方 (fcc) 的原胞与晶胞

原胞基矢为：

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

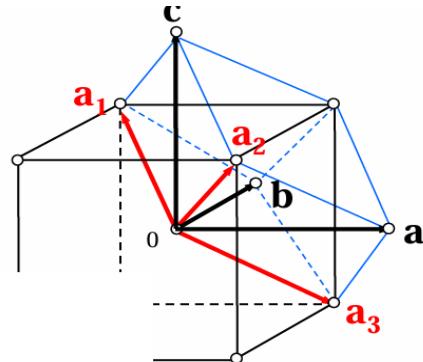
原胞体积为：  $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \vec{a}^3 / 4$



原胞体积为晶胞  
体积的四分之一。  
晶胞中含有4个格点。

原胞体积=晶胞体积/晶胞内格点数 (by aust)

(a) 面心立方原胞



(b) 体心立方原胞

图 6: 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 6 中

### 1.3 晶格——常见的晶体结构

晶格分为简单晶格和复式晶格

### 1.3.1 简单晶格

简单立方

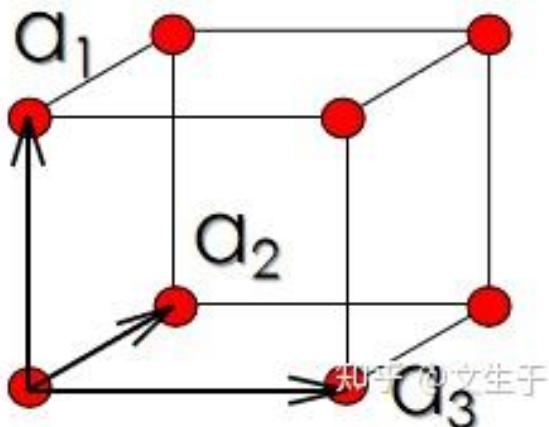


图 7: 简单立方晶胞

体心立方 (body-centered cubic)

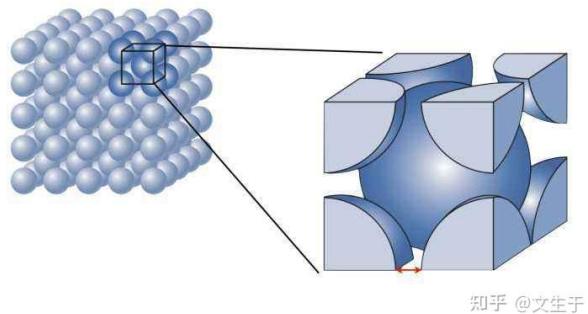


图 8: 体心立方

面心立方

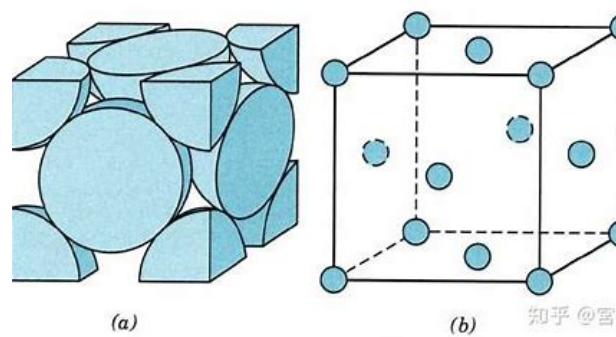


图 9: 面心立方

### 1.3.2 复式晶格

#### 六角密排

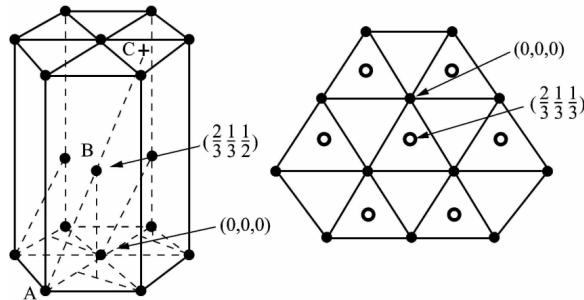
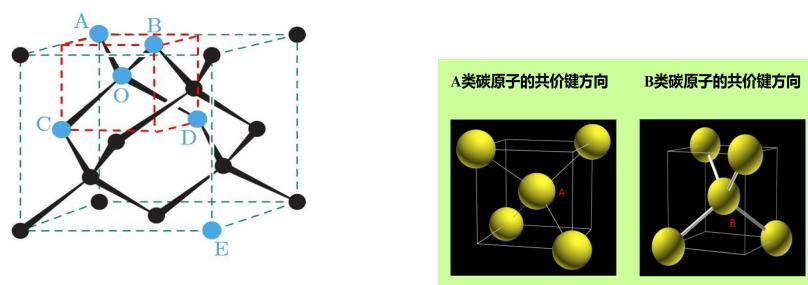


图 10: 六角密排

#### 金刚石的晶体结构



(a) 金刚石的晶体结构

(b) 晶体硅中两种不同的 C 原子

图 11: 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)

#### 钙钛矿结构

晶体结构为  $\text{ABO}_3$  结构 (很多压电、高温超导材料等都是这种结构)

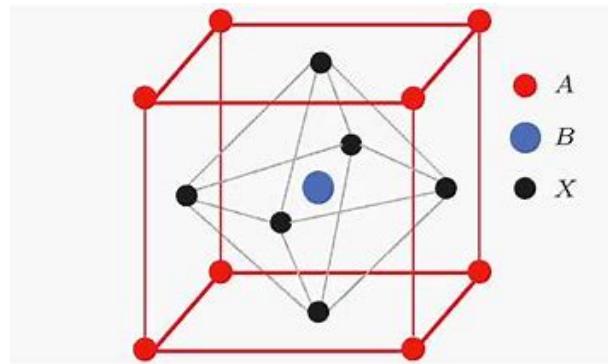


图 12: 钙钛矿晶体结构

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

ZnS

立方 ZnS ——闪锌矿

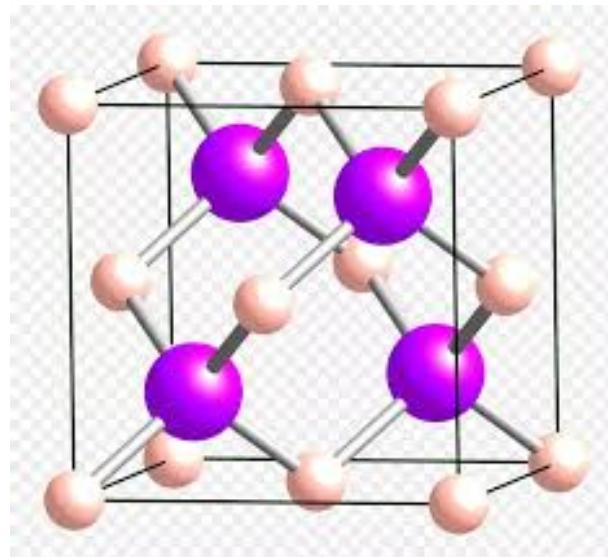


图 13: 立方 ZnS

六方 ZnS ——SiC——纤维锌矿

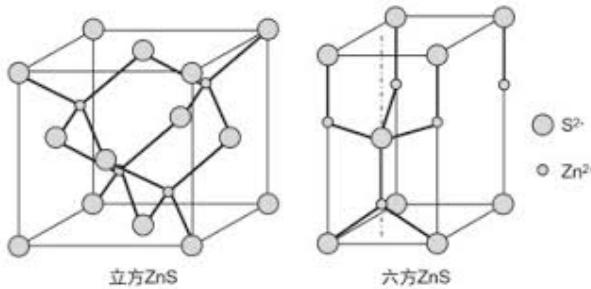


图 14: 六方 ZnS 与立方 ZnS

## 1.4 晶向晶面和他们的标志

**定义 1.1. 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**

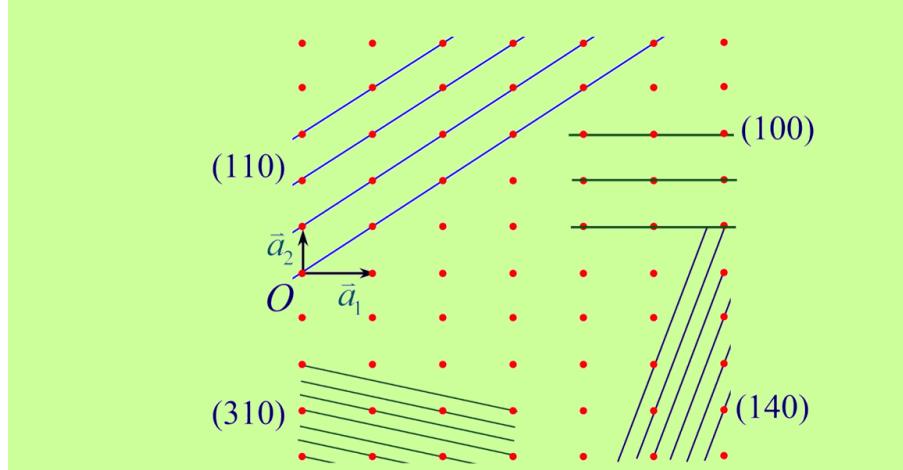


图 15: 晶列与晶向

那么为了衡量不同晶列, 定义晶向

**定义 1.2. 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 1.3. 晶面:** 布拉伐格子中的格点也可以看成是分布 在一系列平行等距的平面上, 叫做晶面。

将过原点的晶面称为第 0 个晶面，对于第  $\mu$  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

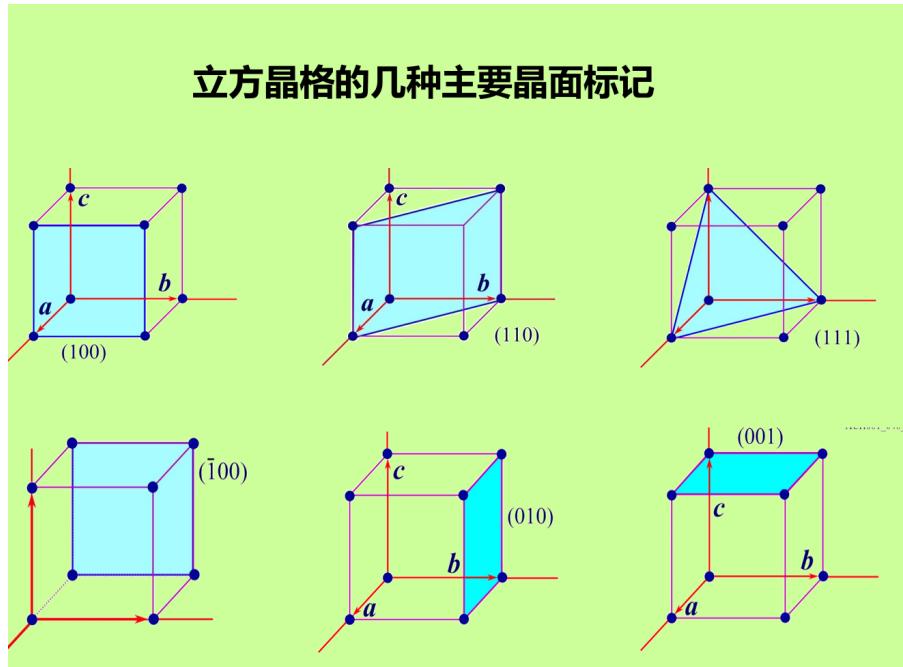
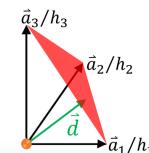


图 16: 常见参数

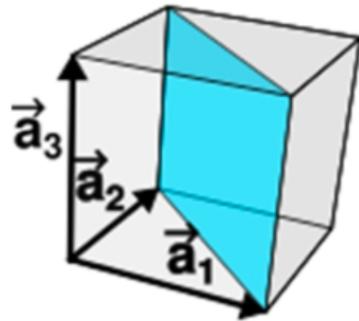
密勒指数  $(h_1 h_2 h_3)$  代表着一系列平行等距的晶面将三个基矢所在的直线等距切割，在  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  方向上切割的间距分别是  $\vec{a}_1/h_1, \vec{a}_2/h_2, \vec{a}_3/h_3$

在这里， $h_1, h_2, h_3$  也一定是互质的整数。这一点并没有  $n_1, n_2, n_3$  的互质性直观，但我们也能尝试证明：

- 需证明，当  $h_1 = nh'_1, h_2 = nh'_2, h_3 = nh'_3$  且  $n > 1$  时，晶格点阵中所有的点均不会落在该晶面上
  - $\vec{d}$  为原点到晶面的垂直矢量，它满足  $\vec{d} \cdot \vec{a}_j / h_j = d^2$  ( $j = 1, 2, 3$ )
  - 如果  $n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$  落在了该晶面上，那么
- $$\vec{d} \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) = d^2$$
- 得到： $n_1 h'_1 + n_2 h'_2 + n_3 h'_3 = 1$ ,  
 $n_1 h'_1 + n_2 h'_2 + n_3 h'_3 = 1/n$
  - $n$  只能取 1，即  $h_1, h_2$  和  $h_3$  的最大公约数 = 1

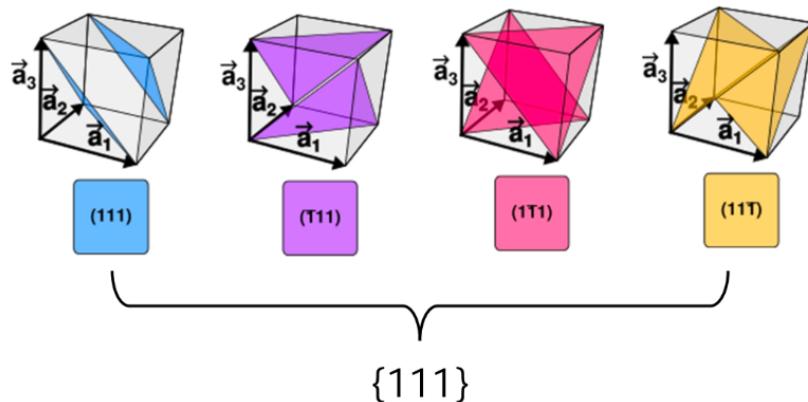


如果晶面与某个基矢平行，那么该基矢对应的密勒指数就为0，例如  $\vec{a}_3$ ，则有  $\vec{a}_3/h_3 = \infty$ ，即  $h_3 = 0$ 。



(110)

因晶格对称性而等价的晶面用  $\{h_1 h_2 h_3\}$  表示。



小结：晶向  $[n_1 n_2 n_3]$ ，等价晶向  $\langle n_1 n_2 n_3 \rangle$ ；晶面(密勒指数)  $(h_1 h_2 h_3)$ ，等价晶面  $\{h_1 h_2 h_3\}$ 。

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. 晶面簇可以包含所有格点
3. 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

## 1.5 晶体的宏观对称性-晶格对称性

### 1.5.1 点群与对称操作

**定义 1.4.** 点群是指保持至少一个点不动的几何对称操作的集合。晶体除平移对称外的所有对称性都用点群来描述。点群包含三类基本的对称操作： $n$  重旋转，中心反演，旋转反演（旋转 + 反演）

**注意**：镜面对称操作可由二重旋转 + 中心反演得到

固定某点进行对称操作，有 32 个点群

**定义 1.5. 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 17: 对称群

### 1.5.2 常见晶格点群的对称操作

在经过一次  $n$  重旋转后的晶格与旋转前等价，其围绕的转轴我们称为  $n$  重转轴。

#### 正立方体点群：

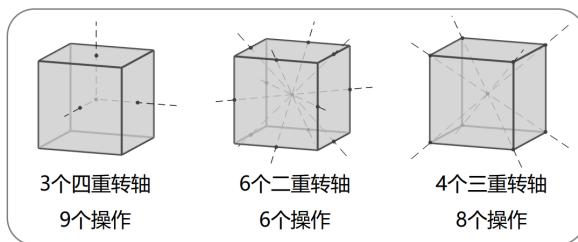
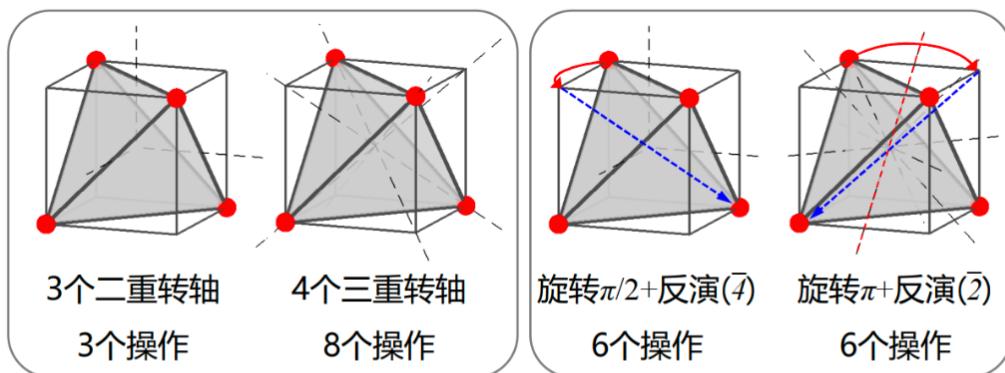


图 18: 正立方体点群

#### 正四面体点群：

##### ② 正四面体点群



对于正四面体点群，我们可以在正立方体点群的框架下进行探究。

以正立方体点群的思路，同样可得到**旋转操作种数**共有  $8 + 3 + 1 = 12$  种。

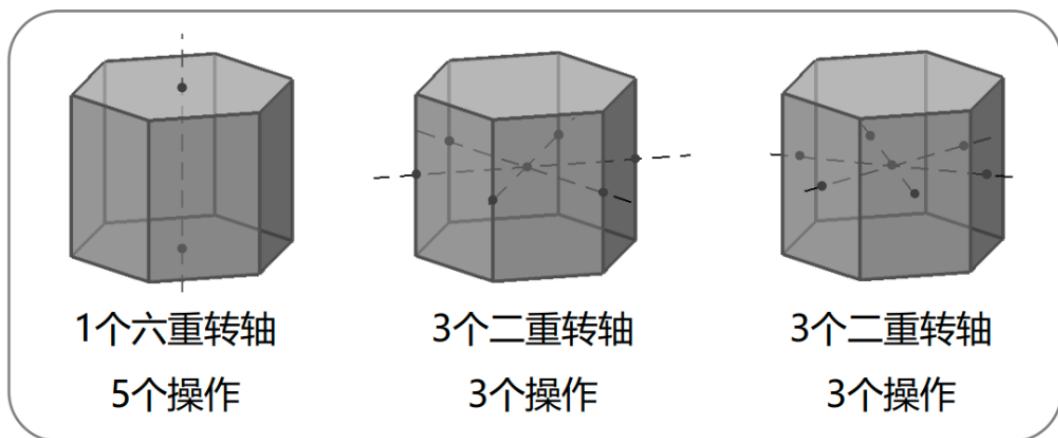
与正立方体点群不同的是，正四面体点群的边心轴没有对称的单独的旋转操作，只有对称的旋转反演操作。并且，也不是每一个旋转操作都有对应的中心反演操作与之叠加。

对于正四面体点群，**旋转反演操作种数**正好和旋转操作一样，有12种。

图 19: 正四面体点群

#### 正六棱柱点群：

## (3) 正六棱柱点群



对于正六棱柱点群，**旋转操作种数**共有  $5 + 3 + 3 + 1 = 12$  种。

而对于每次旋转操作，都有唯一对应的中心反演操作可以与之叠加，得到**旋转反演操作种数**也有 12 种。

图 20: 正六棱柱点群

为什么晶体中不能有 5 重旋转轴 : —— **周期性对点群操作的限制**

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

晶列 2:

晶列 1:

$|A'B'| = mQ$

$2nQ \cos\theta = mQ$

$\Rightarrow \cos\theta = \frac{m}{2n}$ .  $m$  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 21: 从晶列角度理解

3. 标准答案：

前面已经看到晶体的周期性是用一定的布拉伐格子  $[l_1\alpha_1 + l_2\alpha_2 + l_3\alpha_3]$  来表征的。晶体本身既然经历对称操作后不变，那末，表征它的周期性的布拉伐格子显然经过对称操作也必须和原来重合。设想有任意对称操作，转角为  $\theta$ ，我们画出布拉伐格子中垂直转轴的晶面，在这个晶面内可以选取基矢  $\alpha_1, \alpha_2$ ，晶面上所有布拉伐格点均可表示为

$$l_1\alpha_1 + l_2\alpha_2 \quad (1-50)$$

称位于原点的格点为  $A$ ，由它画出  $\alpha_1$  达到的格点为  $B$ ，如图 1-31 如绕  $A$  转  $\theta$  角，则将使  $B$  格点转到点  $B'$  位置，由于转动不改变格子，在  $B'$  处必定原来就有一格点。因为  $B$  和  $A$  完全等价，所以转动也同样可以绕  $B$  进行，设想绕  $B$  转  $-\theta$  角，这将使  $A$  格点转至图中  $A'$  位置，说明  $A'$  处原来也必要有一格点。 $B'A'$  应可以按(1-50)式表示，但是由图可见，它与  $\alpha_1$  平行，所以只能是  $\alpha_1$  的整数倍

$$B'A' = nAB$$

其中  $n$  为整数。根据图形的几何关系得

$$\overline{B'A'} = \overline{AB} (1 - 2 \cos \theta) \quad (1-51)$$

或

$$n = (1 - 2 \cos \theta) \quad (1-52)$$

因为  $\cos \theta$  必须在 1 到 -1 之间， $n$  只能有 -1, 0, 1, 2, 3 五个值，相应地

$$\theta = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$$

由于以上论证只假定了布拉伐格子的存在。这就表明，不论任何晶体，它的宏观对称只可能有下列几种 对称轴：

$$\begin{array}{ll} 1, & 2, \\ \bar{1}, & \bar{2}, \end{array} \begin{array}{ll} 3, & 4, \\ \bar{3}, & \bar{4}, \end{array} \begin{array}{ll} 6, & \end{array}$$

上述结果也可以直观的来理解。 图 1-31 转动变换的示意图

## 对称操作都可以归结为旋转 + 反演

### 1. C1+ 反演 = 中心反演

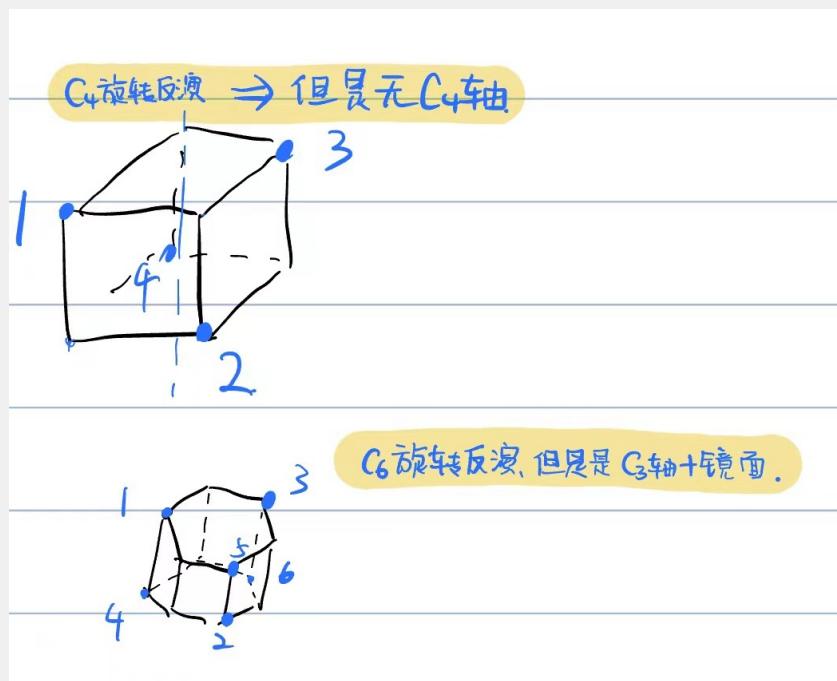


图 22: 对称操作

### 2. 对于立方体，对称操作有 48 种 Oh 群对于正四面体，对称操作有 24 种 Td 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

### 1.5.3 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

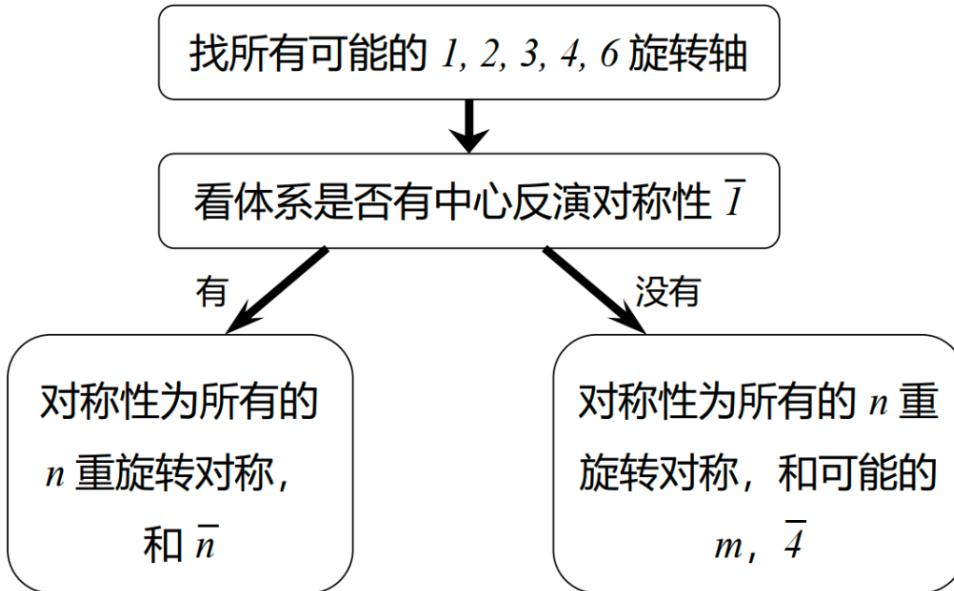
假设晶体具有立方对称性，选取惯用晶胞的三个晶轴为主轴。考

虑绕  $z$  轴转  $180^\circ$ ，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  $180^\circ$  进一步得到介电常数张量在此坐标系是为对角的。

### 1.5.4 晶格的对称性分析



“可能的”指我们需要根据实际情况去判断晶格的镜像对称性与  $\bar{4}$  对称性。

## 2 晶体衍射与倒格子

### 2.1 倒格子 (Reciprocal Lattice)

#### 2.1.1 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  $\omega$  的振荡项

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

因此它可以看作是  $k$  和  $x$  的函数（以及  $\omega$  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， $\omega$  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：

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

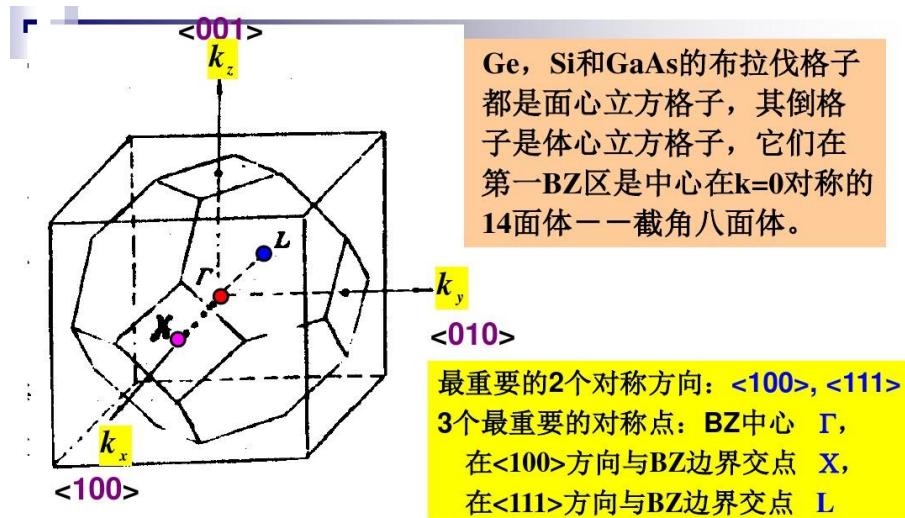
这种互逆关系表明，倒易空间的波矢量  $k$  是真实空间中长度或周期的倒数。

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 2.1. 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 2.2. 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。

### 2.1.2 倒格子

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： $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$

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

$\vec{b}_r = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$ . 倒格子本质是→正格子的傅立叶级数。

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

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

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 → 代表的是长度；  
倒格子 → 傅立叶空间、波矢空间。

倒/正格子关系：

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

亦即  $V \cdot V^* = (2\pi)^3$

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

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

### 2.1.3 倒格子的性质

1. 正倒格子关系：

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

2. 倒格子原胞体积是正格子原胞体积倒数的  $(2\pi)^3$  倍

$$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

3. 倒格矢  $\vec{K}_h$  是晶面指数为  $(h_1, h_2, h_3)$  所对应的晶面族的法线

4. 倒格矢  $\{\vec{K}\}_h$  与晶面间距关系为

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{2\pi}{|\vec{K}_{h_1 h_2 h_3}|}$$

5. 正格矢与倒格矢关系

$$\vec{R}_i \cdot \vec{K}_h = 2\pi \cdot m$$

任意正格矢和倒格矢适用。

6. 推论:

- (a) 如果有一矢量与正格矢点乘后等于  $2\pi$  的整数倍，这个矢量一定是倒格矢。
- (b) 如果有一矢量与正格矢点乘后为一个没有量纲的数，这个矢量一定能在倒空间中表示出来。

## 2.2 晶体的探测

$$\vec{k} \cdot \frac{\vec{G}}{|\vec{G}|} = \frac{1}{2} |\vec{G}|$$

$$\Rightarrow 2\vec{k} \cdot \vec{G} = |\vec{G}|^2$$

$\vec{G}$  表示一平面  $\Rightarrow$

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = 2|\vec{k}| |\vec{G}| \sin\theta = |\vec{G}|^2.$$

$$\therefore 2k \sin\theta = G = \frac{2\pi}{d_{hhbar}}$$

$$\therefore k \sin\theta = \frac{\pi}{d}.$$

布里渊区边界处一定发生衍射极大。 $\Leftarrow 2d \sin\theta = \lambda.$

### • 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. 弹性散射。

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，沿各个方向发射等频率的球面电磁波。

• 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。

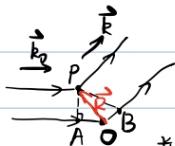
### • 费米方程

• 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

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

$$= N \cdot \sum_G S_G$$

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



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

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

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

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

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

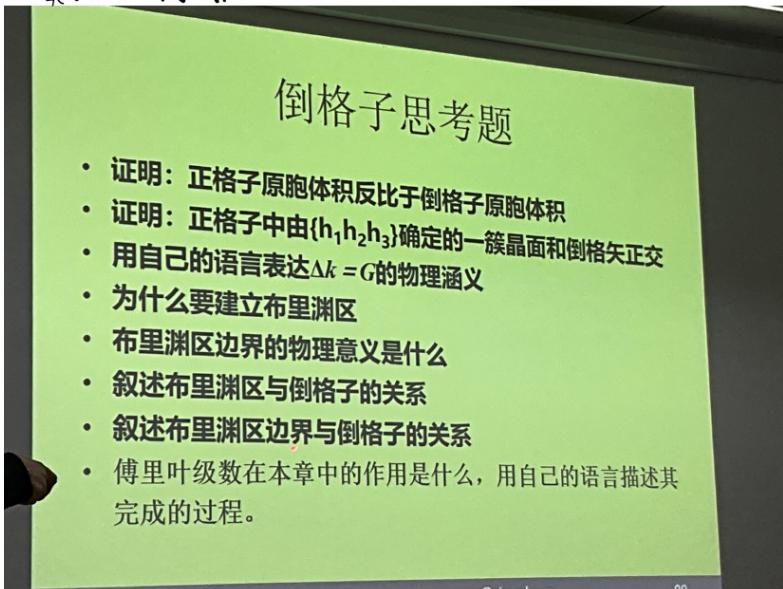
$$I \propto F^2 \propto S_G^2$$

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

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

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

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

# 3 晶格振动与晶体的热力学性质

## 3.1 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

## 3.2 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

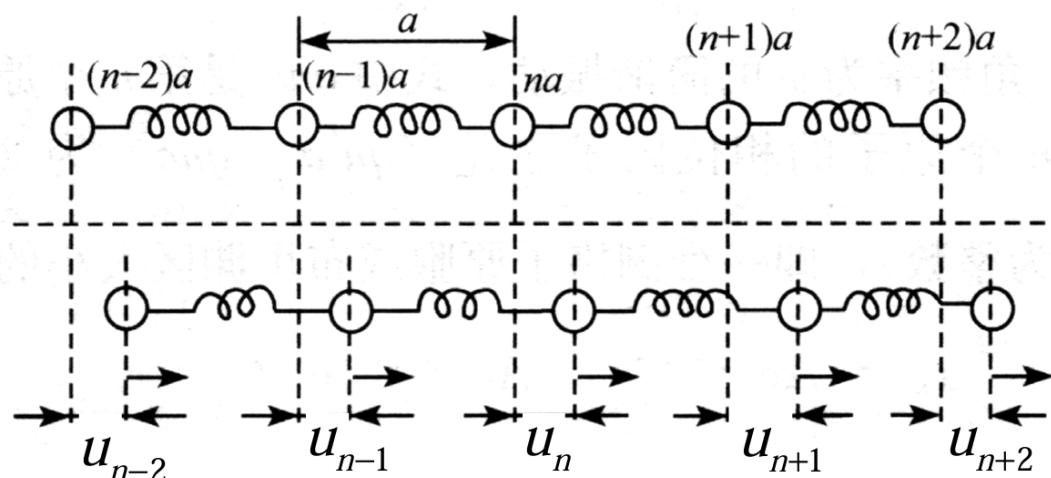
由以上两方面最后合在一起，最终构成了固体的能带理论

### 3.3 晶格振动的经典理论

#### 3.3.1 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

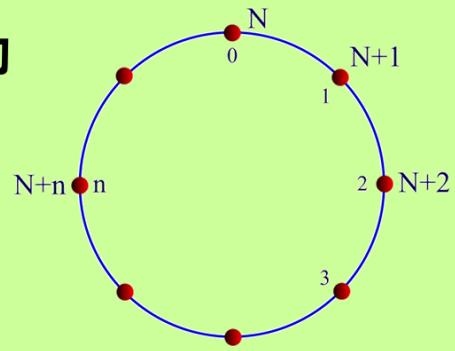


$$u_1 = u_{N+1}$$

—  $N$ 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

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

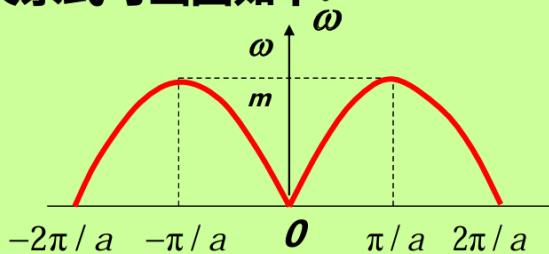
或

$$\omega(q) = 2 \sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

此式称为色散关系

### 3.3.2 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  $\omega_{\max}$  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

$\omega$  是波矢  $q$  的周期性函数，周期为  $2\pi/a$ 。

$\omega$  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 23:  $q$  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

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

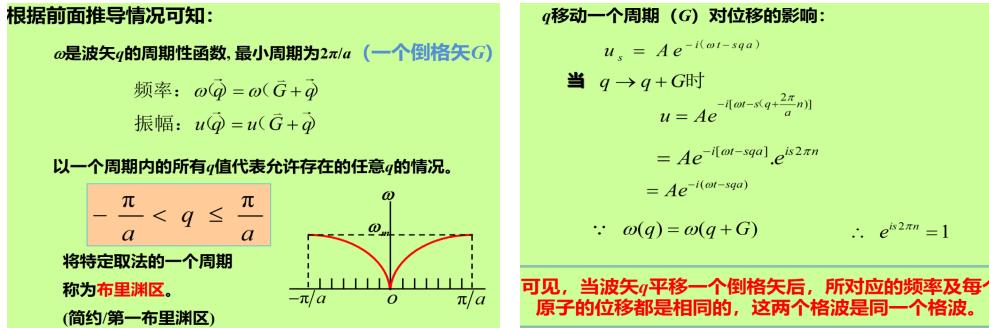
涉及到态密度的概念

*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。

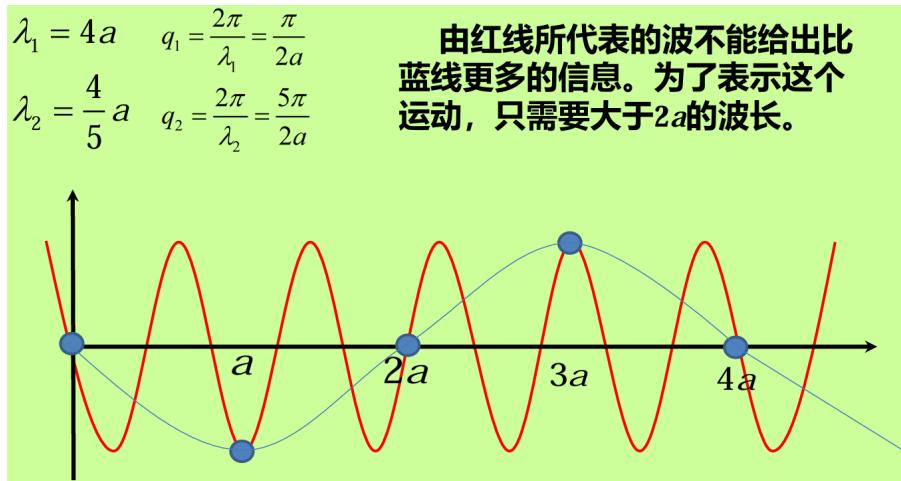
至目前为止，尚未找到其它边界条件可以获得与实验更加符合的结果，所以周期性边界条件成为我们处理的晶格振动唯一选项。

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，证明如下：



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



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。

注意：勿混淆  $\left\{ \begin{array}{l} q \text{的取值: } \frac{2\pi}{Na}n \\ q \text{的周期(倒格矢): } G = \frac{2\pi}{a}n \end{array} \right.$

一个布里渊区  
(周期)中拥有的  
 $q$ 的数目：  
 $\frac{2\pi/a}{2\pi/L} = \frac{L}{a} = \frac{Na}{a} = N$

布里渊区中的 $q$ 值数目 = 晶体中原胞的数目。对长为 $L$ 的一维原子链中的独立的简正模式数等于晶体中的原子数。

说明格波描述的是一个集体的振动行为

### 3.3.3 两种极限情况

#### 长波极限

对色散关系取长波极限, 即  $\lambda \rightarrow \infty$ , 有  $q \rightarrow 0$ :

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \approx a\sqrt{\frac{\beta}{M}} |q|$$

这与连续介质的弹性波的色散关系类似, 即在长波近似的情况下, 晶体可视为连续介质, 格波可视为弹性波

在连续介质力学中, 原子间相互作用  $f = -\beta\delta = -\beta a (\frac{\delta}{a})$  中,  $\beta a = K$  可以视为连续介质中的伸长模量。于是

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

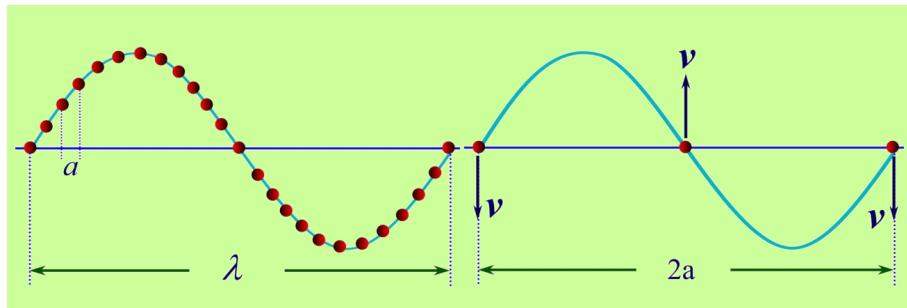
这里  $\rho = \frac{m}{a}$  成为长波极限下的晶格密度。事实上,

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

即为声音在固体中的传播速度, 它的量级在  $10^3$  m/s。

#### 短波极限

短波极限, 要求  $\lambda$  尽可能小, 那最小的情况即为  $\lambda = 2a$ , 此时  $q = \pm\frac{\pi}{a}$ , 如下图所示



此时对于色散关系, 有

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \approx 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{\pm\pi}{2} \right| = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}}$$

此时  $\omega$  是一个常数, 那对于波的群速度来说,  $v_g = \frac{d\omega}{dk} = 0$  群速度为 0, 能量传不出去, 是一个驻波!

## 格波相关公式总结

- 格波方程:

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

- 格波波长:

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

- 格波波矢:

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$$

- 格波相速度:

$$v_p = \frac{\omega}{q}$$

- 格波群速度:

$$v_g = \frac{d\omega}{dq}$$

- 不同原子间相差:

$$n' aq - naq = (n' - n) aq$$

- 相邻原子的相差:

$$(n + 1) aq - naq = aq$$

当格波的波长比点阵常数大的多时，可以把格波当作连续介质中的弹性波处理（色散关系是线性的）。也就是说可以把晶体看作连续介质，当  $\lambda > a$  时，点阵的分立性就显示不出来，传播时感觉不到分立性。若波长缩短，分立结构的特性对格波的影响就逐渐显露出来，色散关系的线性关系就要改变，当  $\lambda = 2a$  时， $q = \pi/a$ ，正处在布里渊区边界，发生了 Bragg 反射。

### 3.3.4 一维双原子链的格波解与声学支、光学支

如图 3.5 所示，我们定义双原子分子两种原子的质量分别为  $m, M$ ，各有  $N$  个，编号为  $2n, 2n + 1$ ，间距为  $a$ 。则两种原子偏离平衡位置的位移分别为  $\mu_{2n}, \mu_{2n+1}$ ，于是我们可以给出  $2N$  个运动方程：

$$\begin{cases} m\ddot{\mu}_{2n} = -\beta(\mu_{2n} - \mu_{2n+1} - \mu_{2n-1}) \\ M\ddot{\mu}_{2n+1} = -\beta(\mu_{2n+1} - \mu_{2n+2} - \mu_{2n}) \end{cases}$$

注意对于两个原子的恢复力系数相同，这是因为它们属于作用力与反作用力。一般

地，我们选取如下格波解：

$$\begin{cases} \mu_{2n} = Ae^{i(\omega t - 2naq)} \\ \mu_{2n+1} = Be^{i(\omega t - (2n+1)aq)} \end{cases}$$

注意由于这里  $m \neq M$ ，因此  $A, B$  不一定相等。代入到 (3.11) 中：

$$\begin{cases} -Am\omega^2 = -\beta(2A - Be^{-iaq} - Be^{iaq}) = -2\beta(A - B \cos aq) \\ -BM\omega^2 = -\beta(2B - Ae^{-iaq} - Ae^{iaq}) = -2\beta(B - A \cos aq) \end{cases}$$

最终可以得到

$$\begin{cases} (2\beta - m\omega^2)A - 2\beta \cos aq \cdot B = 0 \\ -2\beta \cos aq \cdot A + (2\beta - M\omega^2)B = 0 \end{cases}$$

解本征方程：

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

$$(2\beta - m\omega^2)(2\beta - M\omega^2) - 4\beta^2 \cos^2 aq = 0$$

我们可以得到色散关系：

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2mM} \left[ 2\beta(m + M) \pm \sqrt{4\beta^2(m + M)^2 - 16\beta^2 M m \sin^2 aq} \right]$$

或简化为：

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\beta}{\mu} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu}{m + M} \sin^2 aq} \right]$$

这里  $\mu = \frac{mM}{m+M}$  是两个原子的折合质量。因同一个模式中， $\omega$  会对应两个  $q$ ，如果  $M = m$ ，则

$$\omega^2 = \frac{\beta}{\mu} (1 - \sin^2 aq) = \frac{4\beta}{m} \sin^2 \frac{aq}{2},$$

回到单原子链的情形。

下面我们考察  $q$  的取值限制。根据格波解，由于相邻同种原子的相位相差  $2aq$ ，因此  $2aq + 2n\pi$  并不产生新的格波解，因此我们可以将  $2aq$  限制在  $2\pi$  的范围内。不妨限制  $-\pi < 2aq < \pi$ ，从而我们得到  $q$  取值的第一布里渊区：

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

和单原子链的  $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  相比，这相当于将原胞晶格常数改为  $2a$ ，布里渊区比单原子链缩小了一半。但是模式数目没有改变，因为此时同一个  $q$  有两支波模。另外，在周期边界条件下，我们要限制

$$2aq \cdot N = 2n\pi \Rightarrow q_n = \frac{2n\pi}{2Na} = h \frac{2\pi}{L},$$

因此  $\Delta q_h = \frac{2\pi}{L}$ 。因此，在第一布里渊区中， $q_h$  的取值有  $\frac{\pi/a}{\Delta q_h} = N$  个取值，而每个  $q$  都对应两支格波，因此共有  $2N$  支格波，恰好等于  $2N$  个原子构成的原子链的全部自由度。

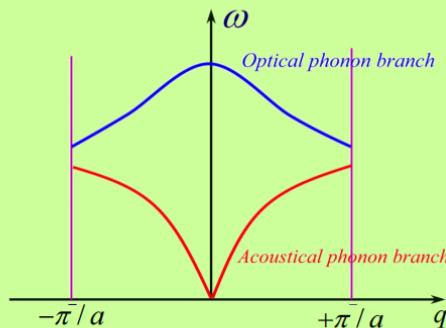
我们称  $\omega_+$  对应被称为光学支， $\omega_-$  对应被称为声学支，它们的色散关系如图 24 所示。

当  $\omega$  取 +,  $\frac{A}{B} < 0$  原胞内两个原子运动方向相反，光学支  
当  $\omega$  取 -,  $\frac{A}{B} > 0$  原胞内两个原子运动方向相同，声学支

### 波矢 $q$ 的取值限制

$$q = \frac{2\pi}{Na} l \quad -\frac{N}{2} \leq l < \frac{N}{2}$$

由  $N$  个原胞组成的一维双原子链，波矢的数目为  $N$ ，频率的数目为  $2N$ ，格波(振动模式)数目为  $2N$ 。



一维双原子链，每个原胞有两个原子，晶体的自由度数是  $2N$ 。

图 24: 格波振动模式

### 重要

推广到三维晶格，由  $N$  个原胞组成的三维晶格，每个原胞有  $s$  个原子，自由度总数  $3Ns$ ，格波(振动模式)数目为  $3Ns$   
其中  $3s$  支里面有三支声学支， $3s-3$  支光学支  
声学支中有一支是纵波，另外两支是横波  
举例：金刚石  $N$  个原胞，有  $6N$  个独立格波，有  $2*3$  支

### 3.3.5 两种极限情况

#### 长波极限

下面我们考虑长波极限  $q \rightarrow 0$ ，此时我们有：

$$\omega_{\pm}^2|_{q \rightarrow 0} = \frac{\beta}{\mu} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu}{m+M} a^2 q^2} \right] \approx \frac{\beta}{\mu} \left[ 1 \pm \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{4\mu}{m+M} a^2 q^2 \right) \right].$$

对于声学支，我们有：

$$\omega_- \approx \sqrt{\frac{\beta}{2\mu} \frac{4\mu}{m+M} a^2 q^2} = \sqrt{\frac{2\beta}{m+M} a^2 q^2} = a \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}} |q|.$$

对于光学支，我们有：

$$\omega_+ \approx \sqrt{\frac{\beta}{\mu} \left[ 2 - \frac{2\mu}{m+M} a^2 q^2 \right]} = \sqrt{\frac{2\beta}{\mu}}.$$

我们将长波极限下的本征值代回公式 (3.11)。对于声学支，我们得到：

$$\left( 2\beta - m a^2 \frac{2\beta}{m+M} q^2 \right) A_- - \cos aq \cdot B_- = 0$$

对于光学支，我们得到：

$$\left( 2\beta - m \frac{2\beta}{\mu} \right) A_+ - 2\beta \cos aq \cdot B_+ = 0$$

从而有：

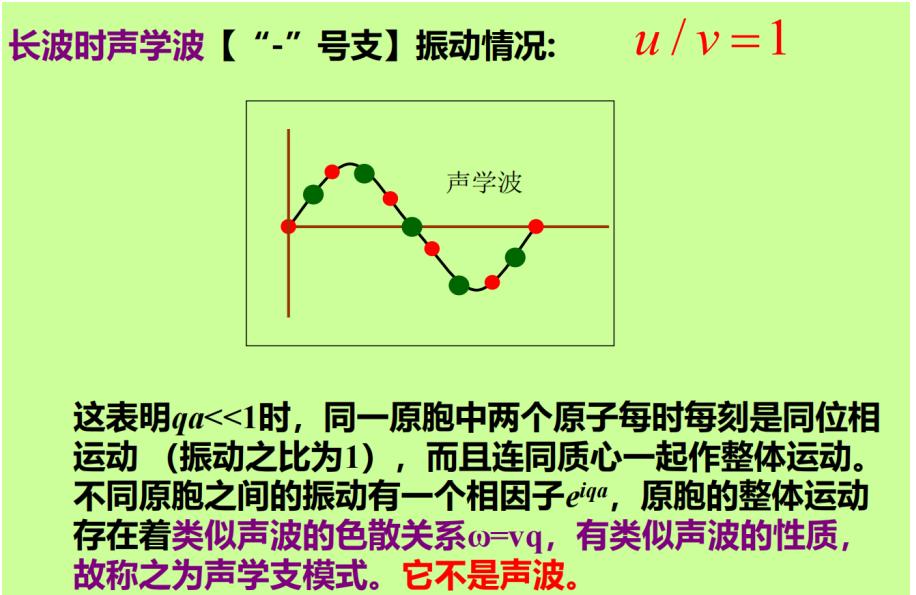
$$\left( \frac{B}{A} \right)_- = \frac{\cos aq}{1 - \frac{ma^2}{m+M} q^2}$$

$$\left( \frac{B}{A} \right)_+ = \frac{1 - \frac{m}{\mu}}{\cos aq}$$

当  $q \rightarrow 0$  时，我们有

$$\left( \frac{B}{A} \right)_- = 1,$$

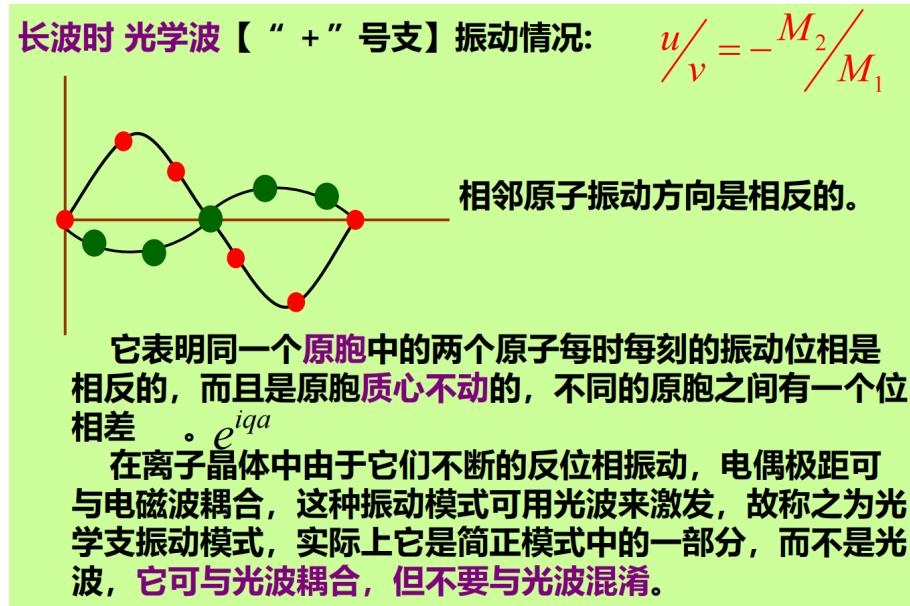
这意味着在长声学支上，同一原胞内两个原子的振幅和相位没有差别，可以认为是一个原胞质心的运动。另外当  $q \rightarrow 0$  时，接近于连续介质的波，它的频率处在听觉范围内，传播速度即为宏观声速。



另一方面，我们有

$$\left( \frac{B}{A} \right)_+ \rightarrow -\frac{m}{M},$$

这意味着在光学支上，总是有  $Am + BM = 0$ ，这描述了在某一原胞内原子间的相对运动。



光学支的特性是允许发生光声耦合。在声子的色散图中，对于光子的色散关系  $\omega = c_0 q$ ，这一斜率远远大于声学支在长波极限下的斜率，因此不存在任何模式的光子和声学支的某种模式具有相同能量动量，从而无法实现光子和声学支的耦合。但是光学支在零模位置就有非零的能量，因此光学支色散曲线和光子的色散曲线存在交点位置上，光子可以激发出对应模式的光学支声子，这也是这一支高能声子被称为光学支的原因。

## 短波极限

下面我们重新来考察色散关系。首先我们选取短波极限  $q \rightarrow \pm \frac{\pi}{2a}$ ，注意到：

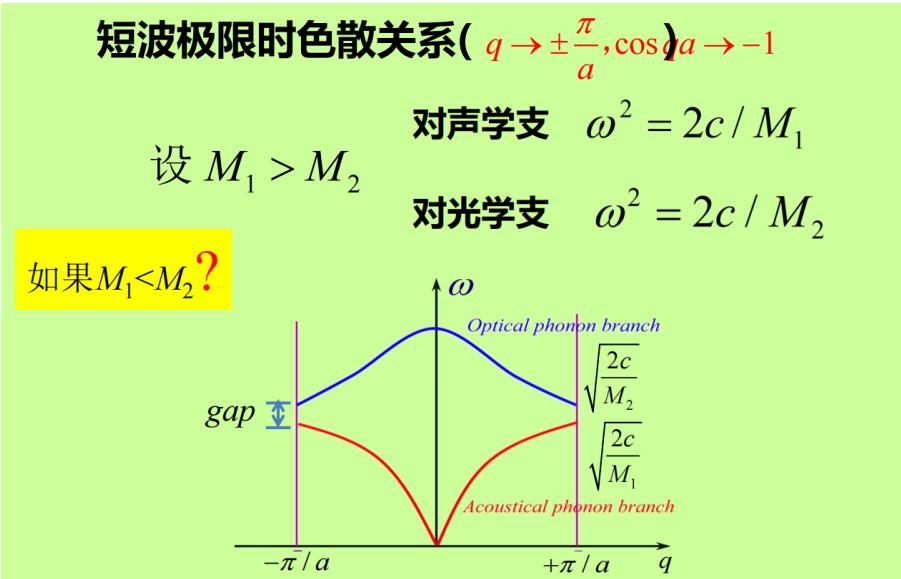
$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\beta}{\mu} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu}{m+M} \sin^2 \frac{\pi}{2}} \right] = \frac{\beta}{\mu} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu}{m+M}} \right] = \frac{\beta}{mM} [(M+m) \pm (M-m)].$$

我们得到：

$$\omega_{+}|_{q=\pm \frac{\pi}{2a}} = \sqrt{\frac{\beta}{mM} (m+M) + (M-m)} = \sqrt{\frac{2\beta}{m}} = \min \omega_{+},$$

$$\omega_{-}|_{q=\pm \frac{\pi}{2a}} = \sqrt{\frac{\beta}{mM} (m+M) - (M-m)} = \sqrt{\frac{2\beta}{M}} = \max \omega_{-} < \min \omega_{+}.$$

这意味着两支格波互不交叉，存在能隙(Gap)。当  $M = m$  时，有  $\min \omega_{+} = \max \omega_{-}$ ，从而使得 Gap 关闭，此时回到单原子子的布里渊区时，相当于只有一支声学波，这被称为布里渊区的折叠效应。



简正模式数				
	原胞中粒子种数n	格波数量 (简正模式数)	声学支	光学支
一维情况	$n = 1$	$N$	$N$	-
	$n = 2$	$2N$	$N$	$N$
	$n = j$	$jN$	$N$	$jN-N$
二维情况	$n = 1$	$2N$	$2N$	-
	$n = j$	$2jN$	$2N$	$2jN-2N$
三维情况	$n = 1$	$3N$	$3N$	-
	$n = j$	$3jN$	$3N$	$3jN-3N$

假设晶体中原胞的数目为  $N$

### 3.4 晶体热容的量子理论

固体的定容热容  $C_V = (\frac{\partial \bar{E}}{\partial T})_V$  其中  $\bar{E}$  是固体的平均内能

固体内能——晶格振动的能量和电子热运动的能量

根据经典理论，我们有能均分定理

一个简谐振动平均能量  $k_B T$  —— 能量均分定理

$N$  个原子总的平均能量  $\bar{E} = 3Nk_B T$

$$\text{摩尔固体热容 } C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B = 3R \text{ —— 杜隆-珀替定律}$$

但是实验结果表明——低温下金属的热容  $C_V = \gamma T + AT^3$

$\gamma T$  —— 电子对热容的贡献

$AT^3$  —— 晶格振动对热容的贡献

—— 温度不太低的情况下忽略电子对热容的贡献

那我们采用前一节理论（量子理论）对体系能量进行求解