

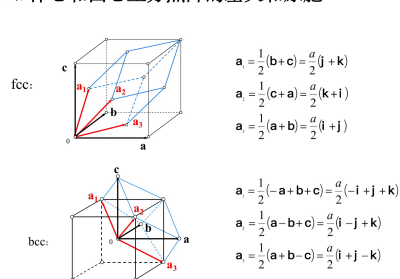
表 1 三维空间中的十四种晶格类型

晶系	包括的晶格类型数	对惯用晶胞的轴和角的限制	晶系	包括的晶格类型数	对惯用晶胞的轴和角的限制
三斜	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	立方	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单斜	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	三角	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
正交	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	六角	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
四方	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			

对称操作: 维持整个物体不变而进行的操作称作对称操作。即: 操作前后物体任意两点间的距离保持不变的操作。

点对称操作: 在对称操作过程中至少有一点保持不动的操作。有限大小的物体, 只能有点对称操作。

六. 体心和面心立方点阵的基矢和原胞



$a_1 = a_2 \neq a_3, \gamma = 120^\circ, \alpha = \beta = 90^\circ$

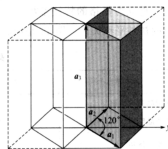


图 12 六角晶系的原胞(粗线)与六角对称棱柱的关系, 其中 $a_1 = a_2 \neq a_3, \gamma = 120^\circ, \alpha = \beta = 90^\circ$

可能是 $30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ$, 可以证明总共只能有 32 种不同的组合方式, 称为 32 种点群。形形色色的晶体就宏观

1. 三斜晶系 Triclinic

除了 1 次轴或中心反演外无其他对称元素

2. 单斜晶系 Monoclinic

最高对称元素是一个 2 次轴或镜面

3. 正交晶系 Orthorhombic

最高对称元素是 2 个以上的 2 次轴或镜面

4. 四方晶系 Tetragonal

最高对称元素是一个 4 次轴或一个 4 次反轴

5. 立方晶系 Cubic

具有 4 个 3 次轴

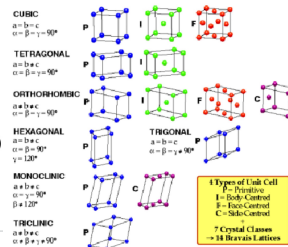
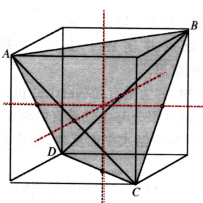
6. 三方晶系 Trigonal (菱方晶系 Rhombohedral)

最高对称具有唯一的 3 次轴或 3 次反轴

7. 六方晶系 Hexagonal

最高对称具有唯一的 6 次轴或 6 次反轴

14 种 Bravais 格子:



元素, 若一个物体绕某一个转轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 以及它的倍数物体保持不变时, 便称作 **n 重旋转轴**, 记做 \bar{n} ; 若一个物体绕某一转轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 再作反演物体保持不变时, 该轴称作 **n 重旋转-反演轴**, 记做 \bar{n} 。

表示, 晶体本身对称操作后不变, 其晶体点阵在对称操作后也应该保持不变, 这就限制了晶体所可能有的点对称操作数目, 可以证明: 不论任何晶体, 它的宏观对称元素最多只可能有 10 种 (一说 8 种)

对称元素: $\bar{1}, 2, 3, 4, 6, \bar{2}, 3, 4, \bar{6}$

说明: $\bar{2}$ 是反映面 m , 而 $\bar{3} = 3 + i, \bar{6} = 3 + m$ 不是独立的。

8 种说法指: $\bar{1}, 2, 3, 4, 6, i, m, \bar{4}$,

定理:

晶体中允许的转动对称轴只能是 1, 2, 3, 4 和 6 重轴。

证明: 假定 a_0 是布拉维格子在该方向的最短格矢(图 2.8), 并有通过 O 点与纸面垂直的 n 重轴, 旋转角 $\theta = 2\pi/n$, a_0 转到 a_1 , a_0 必为格矢, 其逆操作, 转动 $-\theta = -2\pi/n$ 所得矢量 a_2 亦为格矢, $a_1 + a_2$ 在 a_0 方向, 按布拉维格子定义应仍为格矢, 如 a_0 的长度为 a , 则

$2a \cos \theta = 2a \cos \frac{2\pi}{n} = ma$,

或

$\cos \frac{2\pi}{n} = \frac{m}{2}, m$ 为整数. (2.2.1)

由于 $|\cos(2\pi/n)| \leq 1, m$ 限于 -2 到 2 间仅有的 5 个整数, 导致 n 只能取 1, 2, 3, 4 和 6 五个值(图中给出的为 $n=6$ 情形, 因而不可能有 5 重轴, 7 重轴等点对称操作存在。

m	-2	-1	0	1	2
n	2	3	4	6	1

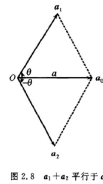


图 2.8 $a_1 + a_2$ 平行于 a_0

晶体的微观结构必须考虑与平移有关的对称元素:

1. 平移操作与**平移轴**。
2. 螺旋旋转与**螺旋轴**。
3. 滑移反映与**滑移面**

32 种点群, 再加上这三类可能的操作就可以导出 230 种空间群。

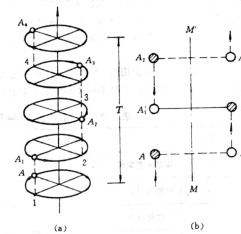


图 1.3-5 计入平移后对称操作 (a) 平移轴 (b) 滑移反映面

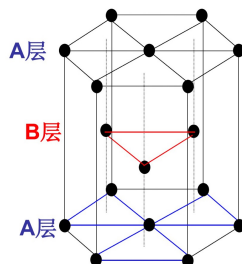
根据晶体的对称性特征, 我们已经将晶体划分成七个晶系, 每个晶系都有一个能反映其对称性特征的晶胞, 每个晶胞的端点安放一个阵点, 就是一种晶体点阵的原胞, 共形成 7 种点阵。现在考虑在原胞体心、面心和单面心上增加阵点的可能, 新的图像必须符合**平移对称性和晶系对称性的要求, 且又不同于上述 7 种简单点阵, 结果又给出 7 种新的点阵类型, 所以既能反映平移对称性又能反映所属晶系对称性特征的晶体点阵共有 14 种**, 它们的惯用晶胞如下页所示: P: 简单格子; C: 底心格子; I: 体心格子; F: 面心格子, 三方晶系的菱形原胞用 R 表示

晶面指数的一般确定方法:

1. 在一组相互平行的晶面中任选一个晶面, 量出它在三个坐标轴上的截距并用点阵周期 a, b, c 为单元来量度;
2. 写出三个截距的倒数, 和一个坐标轴平行、截距为 ∞ 时, 倒数记做零;
3. 将三个倒数分别乘以分母的最小公倍数, 把它们化为三个简单整数, 并用圆括号括起, 即为该组平面系的晶面指数。

这种方法定义的晶面指数也叫“密勒 (Miller) 指数”。

元素晶体也不都是简单晶格, 例如密堆六方 (hcp) 晶体 Be, Mg, Zn, Gd 等, 它的基元包含 2 个原子, 虽是同种原子, 但它们的几何环境是不等价的, 从一个 A 层原子看上下两层原子的三角形, 和从一个 B 层原子看上下两层原子的三角形是不同的。它是复式晶格, 它的基元有 2 个原子。



由上述方法定义的晶向和晶面指数有重要意义:

A 代表元素晶体,

- A1 面心立方结构 (Cu), A2 为体心立方 (W)
- A3 密堆六方结构 (Mg) A4 金刚石结构.....

B 代表AB型化合物,

- B1 NaCl型结构; B2 CsCl型结构;
- B3 闪锌矿型结构; B4 纤锌矿型结构;

C 代表AB₂型化合物

- C1 萤石及反萤石结构 (CaF₂)
- C2 黄铁矿 FeS₂
- C3 赤铜矿 (Cu₂O)

1. 晶轴方向是最重要的方向, 晶向指数最简单;

2. 晶面指数最简单的晶面族, 晶面间距最大。

三. 晶面间距: 晶面间距是指两个相邻的平行晶面间的垂直距离。以米勒指数表示的晶面间距在晶体结构的测定中是一个很常用的参数, 必须掌握。

可以证明: (见习题)

立方晶系: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ **a = b = c**

四方晶系: $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$

六角晶系: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{3}{4}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$, a = b ≠ c

正交晶系: $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$, a ≠ b ≠ c

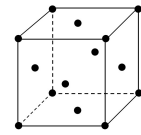
以元素晶体Cu为代表的晶体, 具有面心立方点阵 (fcc),

其晶胞内的原子坐标为: $000, 0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

点群符号为: O_h

空间群符号为: O_h⁵(F_{m3m})

原子最近邻 12, 次近邻 6。



相同结构的元素晶体还有: Ag, Au, Ni, Al, Pb, Pd, Pt, 及固态稀有气体 Ne, Ar, Kr, Xe.

hcp 结构原胞中原子坐标: $000, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$

点群符号: D_{6h}

空间群符号: D_{6h}⁴ P6₃/mmc

hcp理想的密排比是: $\frac{c}{a} = 1.633$

最近邻12, 但6个近邻稍近一点, 6个稍远。

具有hcp结构的元素晶体有: Be, Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Zn, Cd

和大多数稀土金属 Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu

A3: 以金属Be为代表的密堆六方结构hcp.

惯用晶胞
a = b ≠ c
a = β = 90°
γ = 120°

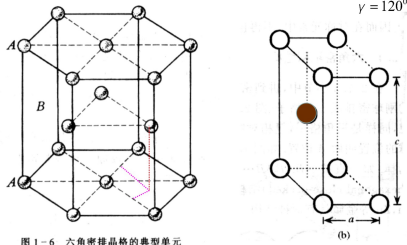


图 1-6 六角密排晶格的典型单元

例如: **CsCl**晶体是两个原子各自构成简立方点阵后, 沿晶胞对角线方向移动二分之一距离的叠加。

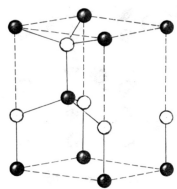
NaCl晶体是两个原子各自形成一个面心立方点阵后, 沿立方边方向移动二分之一晶胞边长距离的叠加。

B4: 纤锌矿 (六角ZnS)

晶胞如右图 (下方是立方结构) 它的两种原子位置分别是:

$$\begin{matrix} 000, & \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \\ 00\frac{1}{2}, & \frac{3}{8}, \frac{1}{2}, \frac{7}{8} \\ 00\frac{3}{8}, & \frac{8}{3}, \frac{3}{8}, \frac{8}{8} \end{matrix}$$

点群: C_{6v}
空间群: C_{6v}⁴(P6₃mc)



B3: 闪锌矿结构 (立方ZnS),

fcc, 结构类似金刚石, 原子位置相同, 只是基元换成ZnS分子, 因此对称性降低, 点群为: T_d

空间群为: T_d²(F_{43m})

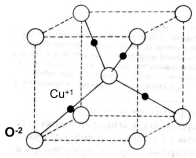
硫原子坐标: $000, 0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
锌原子坐标: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$
 $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$

很多 II-VI 族, III-V 族
化合物具有此结构, 是重要的半导体和发光材料。例如: GaAs, InSb, SiC

见 Kittel 14 页 图 24

C3: 赤铜矿 (Cu₂O)

O²⁻: $000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
Cu⁺: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$
 $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$
sc, O_h⁴(Pn3m)



结构特点: 它的每个氧离子都在Cu离子的四面体中, 所以体对角线方向有一个三重对称轴, 符合立方晶系的最低要求。

五. 多晶型现象和结构相变

同一种材料在不同的环境下, 可以有不同的结晶状态, 所以它的晶体结构可能不是唯一的, 会随着环境温度、压力的变化而变化。

一. 定义: 假设 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 是一个晶体点阵的基矢, 该点阵的

格矢为: $\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ 原胞体积是: $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$

现在定义3个新的基矢

$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 构成一个新点阵:

(h, k, l 是整数.)

位移矢量 $\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ 就构成了上面点阵的

倒易点阵, 上面变换公式中出现的 2π 因子, 对于晶体学

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

2. 两个点阵的格矢之积是 2π 的整数倍: $\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R}_n = 2\pi m$

3. 两个点阵原胞体积之间的关系是:

$$\Omega^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

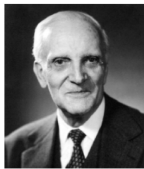
4. 正点阵晶面族 (h, k, l) 与倒易点阵格矢 \vec{G}_{hkl} 相互垂直,

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad \text{且有:} \quad d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$$

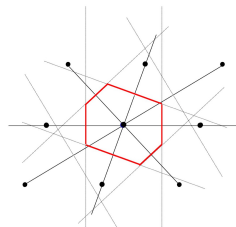
布里渊区定义: 在倒易点阵中, 以某一格点为坐标原点, 做所有倒格矢的垂直平分面, 倒易空间被这些平面分成许多包围原点的多面体区域, 这些区域称作布里渊区, 其中最靠近原点的平面所围成的区域称作**第一布里渊区**, 第一布里渊区界面与次远垂直平分面所围成的区域称作**第二布里渊区**, 依次类

五. 布里渊区:

第一布里渊区的确定: 取法和正点阵中Wigner-Seitz原胞取法相同. 它是**倒易点阵的原胞**.



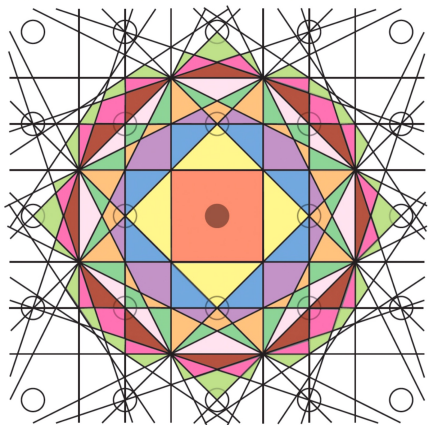
Léon Brillouin
(1889-1969)



对一种晶体来说, 它的所有布里渊区都有**同样大小的体积**, 利用平移对称性可以找出第一布里渊区和所有较高的布里渊区之间的全等性.

所以至今为止, 晶体内部结构的观测还需要**依靠衍射现象**来进行。

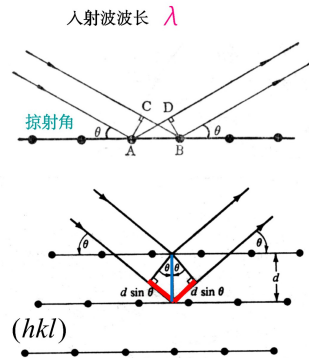
正点阵布里渊区



1. 衍射条件的Bragg解释

Bragg 把晶体对 X 光的衍射当作由原子平面的反射, 在反射方向上, 一个平面内所有原子的散射波位相同、相互叠加, 当不同原子平面间的辐射波符合**Bragg**关系时, 散射波在反射方向得到加强, 形成衍射。

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$



一个衍射花样的特征可以概括为两个方面:

- **衍射线在空间的分布规律** (称之为**衍射几何**), 由晶胞的大小和形状决定。
- **衍射线的强度规律**, 由晶胞中原子的种类、数量和位置所决定。

$$2\vec{k} \cdot \vec{G}_h = G_h^2$$

$$\vec{k} \cdot \vec{G}_h = \frac{1}{2} G_h^2$$

Laue 衍射条件就是**布里渊区界面方程**. 换句话说: **布里渊区界面是由 Laue 方程决定的**.

$$\delta_j = \vec{r}_j \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$$

$$\vec{OA} = r_j = x_j a + y_j b + z_j c$$

$$|F_{HKL}| = \left\{ \left[\sum_{i=1}^n f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 + \left[\sum_{i=1}^n f_j \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 \right\}^{1/2}$$

其相位差:

$$\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = \vec{r}_j \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)$$

$$F_{HKL}^2 = \left[\sum_{i=1}^n f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 + \left[\sum_{i=1}^n f_j \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2$$

c. 面心立方情形: 四个原子: $000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$$F_{HKL}^2 = f_a^2 [\cos 2\pi(0) + \cos \pi(H+K) + \cos \pi(H+L) + \cos \pi(L+K) + f_a^2 [\sin 2\pi(0) + \sin \pi(H+K) + \sin \pi(H+L) + \sin \pi(L+K)]^2$$

显然H,K,L均为全奇、全偶时, H+K, H+L, K+L均为偶数。

$$F_{HKL}^2 = 16f_a^2$$

H,K,L奇偶混杂时 (2奇1偶或2偶1奇) H+K, H+L, K+L 必定有2个奇数, 1个偶数, 所以:

$$F_{HKL}^2 = f_a^2 [-1+1-1] = 0$$

只有当H,K,L均为全奇或全偶的晶面才会显现衍射峰, (100), (110), (210), (211), (300)等晶面衍射峰消失。

a. 简立方情形: 只有1个原子, 坐标为: **000**, 所以 $F_{HKL} = f_a$

HKL 为任意整数时, 都能产生衍射。

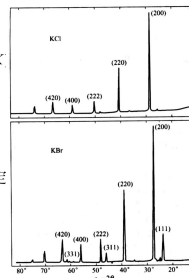
b. 体心立方情形: 晶胞内有2个原子: $000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$$F_{HKL}^2 = f_a^2 [1 + \cos \pi(H+K+L)]^2$$

显然, H+K+L = 偶数时 $F_{HKL}^2 = 4f_a^2$

H+K+L = 奇数时 $F_{HKL}^2 = 0$

所以只有 H+K+L = 偶数的晶面才会显现衍射峰, 而 (100), (111), (210), (300), (221), (311) 等晶面的衍射峰消失。



两种化合物都属**NaCl**型结构, 但**K⁺**和**Cl⁻**离子的电子数目相等, 其原子散射因子*f_a*相等, 对X射线来说就如同一个晶格常数为a/2的**简立方晶格**。

而**K⁺**和**Br⁻**离子的原子散射因子*f_a*相差很多, **面心立方晶格**的所有衍射峰都会存在。

见Kittel书P32图17

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

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

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

★ 从解的表达式中可以看出：把 aq 改变 2π 的整数倍后，所有原子的振动实际上没有任何区别，因此有物理意义的 q 取值范围可以限制在第一布里渊区内。

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2} aq \right|$$

$$-\pi \leq aq < \pi \iff -\frac{\pi}{a} \leq q < +\frac{\pi}{a}$$

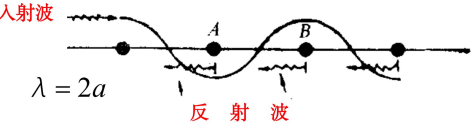
在布里渊区边界处： $q = \pm \frac{\pi}{a}, \lambda = 2a, v_q = 0$

群速度为零，这是因为此时近邻原子散射的子波与入射波位相差 π ，由 B 原子反射的子波到达近邻 A 原子处时恰好和 A 原子反射的子波同位相，对所有原子的散射波都满足上述条件，所以当 $q = \frac{\pi}{a}$ 时，散射子波之间发生相长干涉，结果反射达到最大值，并与入射波相结合，形成驻波，群速度为零。这和 X 射线衍射的 Bragg 条件是一致的，也同样显示了布里渊区边界的特征。它们都是由于入射波的波动性和晶格的周期性所产生的结果。

$$\textcircled{1} \begin{cases} M \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = \beta (u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) \\ m \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = \beta (u_{2n} + u_{2n+2} - 2u_{2n+1}) \end{cases}$$

试解：

$$\textcircled{2} \begin{cases} u_{2n} = A e^{i(\omega t - 2naq)} \\ u_{2n+1} = B e^{i[\omega t - (2n+1)aq]} \end{cases}$$



有解条件是久期方程为零：
$$\begin{vmatrix} M\omega^2 - 2\beta & 2\beta \cos(aq) \\ 2\beta \cos(aq) & m\omega^2 - 2\beta \end{vmatrix} = 0$$

解得：

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

一维双原子链得到了两个解，两种色散关系，它们都是 q 的周期函数，和一维单原子相同的讨论可知， q 取值范围也在第一布里渊区 ($\frac{\pi}{a}$) 内。此时点阵基矢是 $2a$ ，倒易点阵基矢是 $\frac{\pi}{a}$

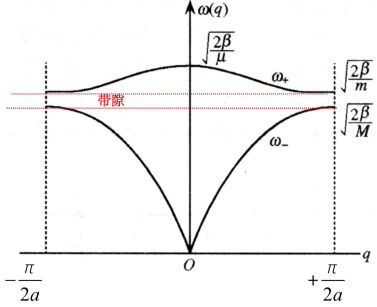
这表明，在长波极限下，原胞内两种原子的运动完全一致，振幅和位相均相同，这时的格波非常类似于声波，所以我们将这种晶格振动称为声学波或声学支。事实上，在长波极限下，晶格可以看成连续的弹性介质，格波类似于声波。

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

图中

$$\mu = \frac{mM}{m+M}$$

 称约化质量。



ω_+ 称作光学支振动的说明：

如果原胞内为两个带相反电荷的离子（如离子晶体），那么正负离子的相对振动必然会产生电偶极矩，而这一电偶极矩可以和电磁波发生相互作用。在某种光波的照射下，光波的电场可以激发这种晶格振动，因此，我们称这种振动为光学波或光学支。

一维双原子链晶体可作带通滤波器

实际晶体的长光学波的 $\omega_+(0) \approx 10^{13} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$

考虑原胞内含有 n 个原子的复式晶格， n 个原子的质量分别为： $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$
 原胞的位置表示为： $\vec{R}(l) = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$

对应远红外的光波，因此离子晶体的长光学波的共振能够引起远红外光在 $\omega = \omega_+$ 附近的强烈吸收，正是基于此性质， ω_+ 支被称作光学支。

原胞中各原子的平衡位置记做： $\vec{R}(l)_1, \vec{R}(l)_2, \dots, \vec{R}(l)_n$

结论：

偏离平衡位置的位移： $\vec{u}(l)_1, \vec{u}(l)_2, \dots, \vec{u}(l)_n$

N 个原胞 每个原胞有 **n 个原子** 的三维晶体，晶体中格波的 **支数** = 原胞内的自由度：**3n**
 其中 **3 支为声学支** (1支纵波、2支横波)
3n-3 支为光学支 (也有纵波、横波之分)

$$\vec{u}(l)_k = \vec{A}_n \exp \left[i \left(\omega t - \vec{R}(l)_k \cdot \vec{q} \right) \right]$$

指数函数表示各种原子的振动都具有共同的平面波的形式，该表达式中 \vec{q} 是波矢，代表了传播方向。振幅也是矢量。

晶格振动的 **波矢数** = 晶体的 **原胞数 N**
 晶格振动的 **模式数** = 晶体的 **自由度 3nN**

$\vec{A}_n (A_{nx}, A_{ny}, A_{nz})$ 表示各原子位移分量的振幅有区别

一维单原子链晶格振动的态密度:

因为:
$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2}aq \right| = \omega_m \left| \sin \frac{1}{2}aq \right|$$

所以:
$$\frac{d\omega}{dq} = \frac{a}{2} \omega_m \cos\left(\frac{qa}{2}\right)$$

$$g(\omega) = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{dq}{d\omega} = \frac{2N}{\pi} (\omega_m^2 - \omega^2)^{-\frac{1}{2}}$$

如是一维弹性波: $\omega = v_s q$

$$g(\omega) = \frac{1}{v_s} \cdot \frac{L}{\pi}$$

显然, 格波和弹性波是不同的。

三. 声子:

◆ 声子是晶格振动的能量量子 $\hbar\omega_i$.

◆ 声子具有能量 $\hbar\omega_i$, 也具有准动量 $\hbar q_i$, 它的行为类似于电子或光子, 具有粒子的性质。但声子与电子或光子是有本质区别的, **声子只是反映晶体原子集体运动状态的激发单元, 它不能脱离固体而单独存在, 它并不是一种真实的粒子。**我们将这种具有粒子性质, 但又不是真实物理实体的概念称为准粒子。所以, **声子是一种准粒子。**

而光子是一种真实粒子, 它可以在真空中存在。

◆ 一种格波即一种振动模式称为一种声子, 对于由N个原子组成的三维晶体, 有3N种格波, 即有3N种声子。当一种振动模式处于其能量本征态时, 称这种振动模有 n_i 个声子。

为确定谐振子的平均能量, Einstein又做了一个极为简单的假定, 他**假定晶体中所有原子都以同一频率 ω_E 在振动。**因而在一定温度下, 由N个原子组成的晶体的总振动能为:

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} = 3N \frac{\hbar\omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1}$$

于是,
$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \cdot \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1\right]^2}$$

几种辐射波的能量关系如下:

电磁波: $\varepsilon = \hbar kc = \hbar\Omega$ c 是光速, Ω 是圆频率。

电子或中子: $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 中子质量是电子质量的 **1836倍**

声波: $\omega = v_s q$

辐射波照射晶体后, 由于和晶格振动发生了能量交换, 吸收或者激发出一个声子而改变能量和方向。测出辐射波的能量和方向的变化量, 即可确定出一个声子的能量和波矢。

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{q}$$

$$\Omega = \Omega_0 \pm \omega(q)$$

这种过程也可能由几个声子同时参与, 但多数情形和一个声子发生相互作用的几率要大的多, 称为**一级过程**。

在实际计算弹性波态密度时, 要注意晶体的弹性波速度是方向的函数, 例如立方晶系有: $v_{||}, v_{\perp}$ 之分。

公式中声速是几种声速的平均值, 考虑到每个 q 支对应3支色散关系, 弹性波的态密度函数应表示为:

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{v_s^3}$$

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

$$\varepsilon_i = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}$$

$k_B T \gg \hbar\omega_i, \varepsilon_i \approx k_B T$

3N种振动模式, 故:

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$$

代入弹性波的态密度:

$$g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3}$$

即可确定德拜频率数值:

其中 n 是**单位体积原子数**。

$$\omega_D = \left(\frac{6N\pi^2 v_s^3}{V}\right)^{\frac{1}{3}} = (6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} v_s$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$C_V \approx \frac{12}{5} \pi^4 Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \quad C_V(\text{mol}^{-1}) = 1941 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

这个结果不同于 Einstein 模型的结论, 被称作德拜 T³ 定律,只要选出恰当的德拜温度数值, 该表达式给出的理论曲线可以很好的拟合实验曲线。这是因为低温下, 只有波长长的声学模式 (**低 ω**) 被热激发, 高能量的被冻结, **弹性波近似恰好符合低温时的情况。所以给出了满意的结果。**

由于 X 射线频率远大于声子频率:

$$\hbar\Omega_0 \approx 10^4 \text{ eV} \gg \hbar\omega \approx 0.03 \text{ eV}$$

我们可以认为: $\Omega \approx \Omega_0, |\vec{k}| \approx |\vec{k}_0|$

②
$$q \approx 2k_0 \sin \theta = 2n \frac{\Omega_0}{c} \sin \theta$$

$$\Omega_0 = \frac{c}{n} |\vec{k}_0|$$

2θ 是散射角, n 是折射率。

处在 2θ 方向的检测器测量到频率漂移后, 根据此式即可确定该声子 (ω) 相对应的 q 值。**转动检测器, 改变散射角 2θ , 允许不同的声子进入图像, 不断测量频率漂移, 即可给出一系列的 q 和 ω (q) 值, 把这些点连接起来, 即是晶体的某支色散曲线。改变入射波进入晶体的方向, 即可测出不同支的色散曲线。**

3 Raman 散射和 Brillouin 散射:

X 射线用于测量声子能量太高的缺点, 可以通过改用能量低得多的可见光光源来实现。随着强度高、单色性好的激光可见光源的出现, 大大提高了光散射的灵敏度。

例如使用蓝绿光: $\lambda = 500\text{nm}$
 $\varepsilon \approx 2.5\text{eV}$ $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 10^5 \text{cm}^{-1}$

入射光能量虽然降低了很多, 但波矢也降低了, 和晶体第一布里渊区半宽度相比又太小了:

$$q \leq \frac{\pi}{a} \approx 10^8 \text{cm}^{-1}$$

因而, **光散射只能和长波声子, 即接近布里渊区心的声子发生相互作用, 涉及光学声子的称 Raman 散射, 涉及声学声子的称 Brillouin 散射。**

上图中的没有发生频率变化的中心线不是被声子散射的, 而是样品中静态杂质引起的**瑞利散射**。漂移小的显然是声学声子引起的布里渊散射, 在长波阶段, 声学声子的色散关系是:

$$\omega(q) = v_s q \quad \text{代入②式后, 有:}$$

$$q \approx 2k_0 \sin \theta = 2n \frac{\Omega_0}{c} \sin \theta \implies \omega = v_s q = 2n \Omega_0 \frac{v_s}{c} \sin \theta$$

为避免入射光的干扰, 测量常常是在垂直入射束的角度下进行, 即: $2\theta = \frac{\pi}{2}$ 。注意到: $\frac{\omega}{\Omega_0} \propto \frac{v_s}{c} \approx 10^{-5}$

所以, **布里渊散射的频率漂移亦很小**, 测量也比较困难。注意, **布里渊散射测出的声速与通常测量的不同, 这里的声速不是由外部输入的, 而是热激发的、固体中自然存在的。**

Raman 散射是和光学声子的相互作用, 因而:

1. 产生较大的漂移, **Raman 散射: $\omega \approx 10^{13} \text{Hz}$**

$$\text{Brillouin 散射: } \omega \leq 10^{11} \text{Hz}$$

2. 因为长光学声子的频率基本上与q无关, 所以Raman 漂移不明显的依赖于散射角。

但光与晶格振动的耦合主要发生在布里渊区中心附近, 因此**红外吸收和喇曼散射光谱只能研究布里渊区中心附近的光学振动模**, 而不能研究整个布里渊区内全部的振动模。后者要由非弹性中子散射来实现。

四. 远红外和红外吸收光谱:

电磁波能量进一步降低是**红外和远红外光**, 它们的能量和晶格振动光学支处于同一量级, 因此它们和晶格振动的相互作用就可能变为对入射光的吸收。

红外吸收一般发生在极性晶体中, 是横光学支 (TO) 声子的吸收, 它测出的是 $\omega = \omega_{\text{TO}}$

红外吸收谱的宽度与阻尼系数有关, 吸收谱的宽度可以用来衡量阻尼作用的大小。

纵向光学声子 ω_{LO} 一般不参加一级红外吸收过程, 这是因为光的横波性, **光只能和横光学声子发生耦合。**

在研究晶体光学支振动上, 红外吸收和喇曼散射光谱相互补充、相辅相成。

5 非弹性中子散射

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

中子的能量波矢关系可以表示为:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m\varepsilon}} = \frac{1}{0.286\varepsilon^{-1/2}} (\varepsilon: \text{eV})$$

所以 $\lambda = 0.1\text{nm}$ 的中子, 能量约为 **82 meV**, 即波长和原子间距相当的中子, 其能量也和原子振动的能量相当, 因此, 使用中子束探测声子时, 可以方便的在整个布里渊区内进行, 是目前实验研究晶格振动最全面、最重要的手段, 两位开辟中子散射技术的带头人因此获得了**1994年的Nobel物理学奖**。

中子和声子相互作用关系式:

$$\frac{\hbar^2}{2m_N} (k^2 - k_0^2) = \pm \hbar \omega_j(q)$$
$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{q}$$

k, k_0 分别是中子散射束和入射束的波矢。

m_N 是中子的质量

这种非弹性过程的测量一般通过**中子三轴谱仪**进行, 使用单晶样品, 在选定的主轴方向上, 逐一测定出色散关系。目前绝大多数材料的色散关系都是由非弹性中子散射来完成的。

Morse 势能表达式, 我们以此为例讨论非简谐效应:

$$u(r) = D \left[1 - e^{-\lambda(r-a_0)} \right]^2$$

D 是离解能, λ 是一个正值常数。

从势能展开项开始讨论:

$$u(a_0 + \delta) = u(a_0) + \left(\frac{du}{dr} \right)_{a_0} \delta + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2u}{dr^2} \right)_{a_0} \delta^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3u}{dr^3} \right)_{a_0} \delta^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4u}{dr^4} \right)_{a_0} \delta^4 + \dots$$

常数定义为零 平衡点微商为零 简谐项 非简谐项

$$= \frac{1}{2} \beta_0 \delta^2 + \frac{1}{6} g_0 \delta^3 + \frac{1}{24} h_0 \delta^4 + \dots$$

$$\beta_0 = 2\lambda^2 D > 0$$

$$g_0 = -6\lambda^3 D < 0$$

$$h_0 = 14\lambda^4 D > 0$$

按照 Boltzmann 统计, 处于热平衡时, 对平衡态的偏离:

$$\bar{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \delta e^{-\frac{u}{kT}} d\delta}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u}{kT}} d\delta} = -\frac{1}{2} \frac{g_0}{\beta_0^2} k_B T$$

(求解比较繁琐, 需要假定: $g_0 < \beta_0$)

显然, 不考虑三次项, $g_0 = 0, \bar{\delta} = 0$ 不会发生热膨胀。考虑了三次项后即可解释热膨胀, 此时**线膨胀系数**是常数:

$$\frac{1}{\alpha_0} \frac{d\bar{\delta}}{dT} = -\frac{g_0 k_B}{2\beta_0^2 \alpha_0} = \text{常数}$$

如果考虑比三次方以上的更高次项, **膨胀系数就不再是线性的**。实验曲线表明了这点。

二. 非简谐下的解:

先看一个双原子运动方程:

$$\begin{aligned} \mu \ddot{\delta} &= f(\delta) = -\frac{\partial u}{\partial \delta} = -\beta_0 \delta - \frac{1}{2} g_0 \delta^2 \\ \ddot{\delta} + \frac{\beta_0}{\mu} \delta + \frac{1}{2} \frac{g_0}{\mu} \delta^2 &= 0 \\ \ddot{\delta} + \omega_0^2 \delta + s \omega_0^2 \delta^2 &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

μ 是两原子的约化质量

$$\textcircled{2} \begin{cases} \omega_0^2 = \frac{\beta_0}{\mu} \\ s = \frac{g_0}{2\beta_0} < 0 \end{cases}$$

其解的形式为: $\delta = v_0 + A(\cos \omega t + \eta \cos 2\omega t)$ $\textcircled{3}$

这里只考虑了Fourier展开式中的头三项, 所以只有**2** ω 项, 如果考虑 δ^3 项, 则会有**3** ω 的项,

$$\begin{cases} v_0 = -\frac{1}{2} s A^2 > 0 & \textcircled{4} \\ \omega^2 = \omega_0^2 (1 - s^2 A^2) & \textcircled{5} \\ \eta = \frac{sA}{6} & \textcircled{6} \end{cases}$$

不要求推导!

利用 $\textcircled{3}$ 式, 并考虑到: $\langle \cos \omega t \rangle = 0, \langle \cos 2\omega t \rangle = 0$

$$\text{有: } a(T) = \langle r \rangle = a_0 + \langle \delta \rangle = a_0 + v_0 = a_0 - \frac{1}{2} s A^2 = a_0 - \frac{1}{4} \frac{g_0}{\beta_0} A^2 \quad \textcircled{7}$$

因为 $g_0 < 0$, 所以: $a(T) > a_0$

注意到势能曲线的斜率: $\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_a < \left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{a_0}$,

即作用力下降, 频率降低, 见 $\textcircled{5}$ 式

当系统与热源处于热平衡状态时, 双原子的平均振动动能:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} \mu \omega^2 A^2 \approx \frac{1}{2} \mu \omega_0^2 A^2 = \frac{\beta_0}{2} A^2 = k_B T$$

$$\therefore A^2 = \frac{2k_B T}{\beta_0} \quad \text{振幅平方与温度成正比}$$

代入 $\textcircled{7}$ 式可得:

$$a(T) = a_0 - \frac{1}{2} \frac{g_0}{\beta_0^2} k_B T$$

$\textcircled{5}$ 式可以写成:

$$\omega^2(T) = \omega_0^2 \left(1 - \frac{g_0^2}{2\beta_0^3} k_B T \right)$$

从这个结果中我们得到启发: **描述多原子分子的非简谐**

要复杂的多, 不仅要有几个基本频率: $\dots \omega_k \dots \omega_l \dots$

需要包括 $2\omega_k, 3\omega_k \dots \omega_k \pm \omega_l, 2\omega_k \pm \omega_l \dots$

用类似的方法来表述, 但我们在处理弱非简谐情况时, 可以把简谐近似下得到的相互独立的简谐振子解作为基础, 把非简谐项作为微扰来处理, 这就导致声子之间存在着相互作用, 会发生碰撞, 能量改变且只有有限的寿命。一种频率的声子可以湮灭而产生另一种频率的声子, 这样经过一段时间后, 各种频率的声子数目就会达到和环境温度相平衡的分布。简单说就是通过非谐项的作用, 本来相互独立的谐振子之间发生耦合, 即两个声子之间可以发生碰撞而产生第三个声子, 或说一个波矢为 \mathbf{q}_1 的声子, 吸收一个波矢为 \mathbf{q}_2 的声子, 变成一个波矢为 \mathbf{q}_3 的声子。

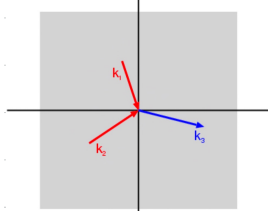
二维正方形晶格中正
常声子碰撞过程

二维正方形晶格中倒
逆声子碰撞过程

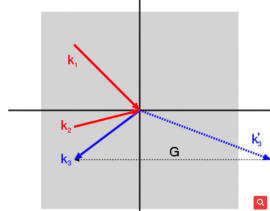
$$k_1 + k_2 = k_3$$

$$k_1 + k_2 = k_3 + G_1$$

N-Process



U-Process



动量, 当振动完全简谐时, 此动量为零。所以: **晶体动量和真实动量实际上是两个极不相同的概念, 上面的等式应看作是**关于波矢的几何干涉条件, 而不视为动量守恒定律, 才是更为正确的概念。

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

$T \gg T_D, \bar{n}(q) \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega}$, 高温下 λ 和温度成反比。

$T \ll T_D, \lambda \propto e^{\frac{T_D}{aT}}$ 低温下 λ 随 T 下降指数增长

$a = 2 - 3$ 之间的数字

影响平均自由程的主要因素:

和声子平均数目成反比: 声子数目越大, 碰撞几率越高。

$T \gg T_D, \bar{n}(q) \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega}$, 高温下 λ 和温度成反比。

$T \ll T_D, \lambda \propto e^{\frac{T_D}{aT}}$ 低温下 λ 随 T 下降指数增长

$a = 2 - 3$ 之间的数字

低温下平均自由程迅速增长的原因是因为**U**过程决定着 λ , 但能参与**U**过程的高 q 声子随温度下降迅速减少所致。

晶体热容也是温度的函数, 高温下接近一个不变的常数, 低温下与温度成三次方关系: $C_V \propto T^3$

绝缘体的热导率随温度变化, 高温部分主要取决于声子随温度的变化, $T \downarrow, n \downarrow, \lambda \uparrow, \kappa \uparrow$

λ 的增大受限于晶体尺寸, 温度下降带来的声子数目变化不再影响热导率 K 的提高。

低温部分热容随温度急剧下降决定了热导率随温度明显下降。

杂质和缺陷的无规分布, 会给声子散射带来更多机会, 使热导率下降。

一对粒子之间的相互作用势一般可以表示为引力势和斥力势之和,其中, a, b, m, n 都是待定的正值 (>0) 系数,可由实验确定。这里第一项为吸引能, 第二项为排斥能, 若两粒子要稳定结合在一起, 则必须满足 $n > m$ 。

$$u(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$$

处于稳定态的条件是: $f(r) = -\left. \frac{\partial u(r)}{\partial r} \right|_{r_0} = 0$

$$\left. \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} \right|_{r_0} > 0$$

给出平衡位置 $\frac{\partial u(r)}{\partial r} = m \frac{a}{r^{m+1}} - n \frac{b}{r^{n+1}} = 0$

$$r_0 = \left(\frac{nb}{ma} \right)^{\frac{1}{n-m}}$$

平衡时的能量

$$u(r_0) = -\frac{a}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n} \right)$$

★从上式可以看出晶体有平衡态的条件是: $n > m$

★更符合实际斥力势变化规律的表达式为指数形式:

$$be \frac{r}{a}$$

N个原子组成晶体后的总相互作用能, 忽略边界的差异, 可以近似表示为:

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

由热力学知道:

$$K = \frac{1}{\eta} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

$$P = -K \frac{\Delta V}{V}$$

考虑到: $P = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V_0} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} \delta V$ 展开式中的第一项在平衡点为零。

两式相比较, 有:

$$K = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0}$$

因此晶体的抗张强度:

$$P_m = -\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V_m}$$

以正负离子间库仑力为结合力来源的**离子键**;

以公用电子对为结合力来源的**共价键**;

以弥散在离子间公有电子为结合力来源的**金属键**;

以范德瓦尔斯力为结合力来源的**分子键**; 以及**氢键**。

1. 离子晶体:

离子晶体一般由电负性相差较大的两种元素的原子结合而成。电负性小的原子将其外层价电子转移给电负性大的原子, 形成正负离子, 正负离子靠库仑相互作用结合起来, **典型的正负离子**的电子壳层饱和, 电子云的分布基本上是球对称, 没有方向性和饱和性, 因而在形成晶体时满足刚性球堆积原则, 并可作为点电荷来处理。典型的结构有两种: NaCl型 (6配位) 和 CsCl型 (8配位)。

由于正负离子间的相互作用较强, 所以离子晶体的结合能一般比较大, 熔点较高, 强度大, 硬度高, 但质地较脆。

2. 共价晶体:

共价晶体是靠共价键结合而成的晶体。典型的共价键晶体有: Si, Ge, 金刚石, SiC, ZnS等。原子之间的共价键结合是依靠相邻原子电子云的重叠而形成共用电子对, 各原子间的**共价键有一定的方向性和饱和性, 从而规定了原子间结合的方位和配位数**。

共价晶体的结构稳定, 共价键能由中等到很高的都存在, 因此共价键晶体的熔点、硬度和强度由中等到很高都有。**成键的电子均束缚在原子之间, 不能自由运动, 因此共价键晶体不导电**。

3. 金属晶体:

金属晶体由金属原子结合而成。由于金属原子的电负性小, 容易失去其价电子而变成正离子, 而这些价电子则归整块金属所共有, 称为**公有化电子**。通过公有化电子与带正电的离子实之间的库仑相互作用将这些带正电的离子实结合起来。

由于金属原子失去其价电子后, 每一个离子实的电子云分布基本上是球对称的, 符合球密堆原则, **原子的配位数较大, 可达 8 到 12**。由于金属中存在着大量的自由电子, 因而**金属具有高的导电性和传热性**。金属键没有方向性, 因而**金属可以接受锻压等加工**。

4. 分子晶体:

构成晶体的结构单元是分子, 分子内的原子靠共价键结合, 但分子与分子之间依靠**Van der Waals力**而结合成晶体。如固态的 N_2, H_2 , 干冰 (固态 CO_2) 等都是分子晶体。范德华力是分子偶极矩之间的作用力, 也包括非极性分子的瞬时偶极、诱导偶极之间的作用力。

Van der Waals结合相当弱, 结合能较低, 因此这类分子晶体的熔点很低 (Kr: 117 K; Ar: 84 K)。它们的质地软, 可以压缩, 也不导电。

5. 氢键晶体:

氢键由氢原子与其他电负性较大的原子 (如F、O等) 或原子团而形成的。一个氢原子在与一个原子A键合的同时, 由于电子对偏向A原子, 使得氢原子变成一个带正电的质子, 因此, 还能与另外一个电负性很强的B原子相互作用, 形成一个附加键, 称作**氢键**。含有这种氢键的化合物就是氢键晶体。例如冰和铁电晶体磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 等。

氢键晶体的结合能虽比离子晶体和共价晶体要低得多, 但其作用仍不可忽略, 比如含有氢键物质的熔点和沸点要比没有氢键的同类化合物要高。

表 各种键的结合能

键合类型	结合能/(kcal/mol)
离子键	150~370
共价键	125~300
金属键	25~200
氢键	5~15
范德瓦耳斯键	<5

四. 离子晶体的结合能

NaCl 晶体中, 任意两离子间的相互作用能依照库仑定律可以写作:

$$u_{ij}(r) = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{b}{r^n}$$

其中 e 为电子电荷, 同性电荷离子之间相斥, 取 + 号; 异性电荷离子之间相吸, 取 - 号。若晶体中有 N 个原胞 (即 N 个正离子和 N 个负离子) 组成, 那么晶体的相互作用能为:

$$U = \frac{1}{2}(2N) \sum_j \left(\pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n} \right) \quad \begin{array}{l} \text{式中同性电荷取正值,} \\ \text{异性电荷取负值} \end{array}$$

取 $r_{ij} = a_{ij}r_0$ r_0 是两离子间的最短距离, 取其做单位。

$$U = -N \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \sum_j \pm \frac{1}{a_{ij}} - \frac{1}{r_0^n} \sum_j \frac{b}{a_{ij}^n} \right] \quad \begin{array}{l} \text{式中同性电荷取负值} \\ \text{异性电荷取正值} \end{array}$$

其中 A 称作 **Madelung 常数**

于是, 有 N 个原胞的 NaCl 晶体的相互作用能可以表示为:

$$U = -N \left(\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{B}{r_0^n} \right)$$

其中, a, B, n 是待定系数, 但它们之间不是独立的:

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r_0} = -N \left(-\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} \right) = 0$$

$$B = \frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1}$$

$$r_0 = \left(\frac{4\pi\epsilon_0 n B}{ae^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$U_0 = -N \frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

晶体处于稳定态时的能量

五. 分子晶体的结合能

通过分析分子晶体的作用力特点 (见 Kittel 8 版 p43, 黄昆书 p69),

可以给出其原子对之间的相互作用势: $u(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$

也可表示为如下形式: $u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ (只适用于单原子分子)

后者, 通常称作 **Lennard-Jones 势**。两种表达式中系数间的

关系是: $a = 4\epsilon\sigma^6, b = 4\epsilon\sigma^{12}$, 或: $\sigma = \left(\frac{b}{a} \right)^{\frac{1}{6}}, \epsilon = \frac{a^2}{4b}$

弹性模量 K 和斥力系数 n 关系的证明:

根据定义 $K = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{r_0}$ 令: $V_0 = \gamma N r_0^3 \left\{ \begin{array}{l} \text{sc: } \gamma = 1 \\ \text{NaCl: } \gamma = 2 \end{array} \right.$

$$K = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial V} \right)^2$$

所以: $K = \frac{1}{9\gamma N r_0} \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r_0}$

将 $B = \frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1}$ 代入能量表达式中

有: $\frac{d^2 U}{dr^2} = \frac{Nae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} (n-1)$

故对 NaCl: $K = \frac{ae^2}{72\pi\epsilon_0 r_0^3} (n-1)$

$$n = 1 + \frac{72\pi\epsilon_0 r_0^4}{ae^2} K$$

六. **共价晶体和金属结合能** 的计算远比离子晶体结合能的计算要复杂的多, 需要许多量子力学知识。上世纪 70 年代以后发展了 **局域密度泛函理论**, 在这个理论基础上对各类半导体和金属材料的结合能、晶格常数、体弹性模量进行了计算, 与实验结果符合的很好。这些已经很难在我们课程里做介绍了。

从中可以看到一些晶体结合的规律:

★ **碱金属** 电负性最低, 最易失去电子, 所以形成金属。

★ **IV - VI 族** 元素具有较强的电负性, 它们束缚电子比较牢固, 获得电子的能力也强, 最易形成共价键, **IV 族** 元素是典型的共价晶体, 它们按 **C, Si, Ge, Sn, Pb** 的顺序, 电负性不断减弱, 金刚石的电负性最大、共价性最强, **Pb** 的电负性最弱, 已是金属键结合, 中间的 **Si, Ge** 是典型的半导体。

★ 周期表左右两端元素电负性差别大, 所以 **I - VII** 元素最易形成离子化合物, 例如 **NaCl, CsCl** 等。

随着 **II - VI, III - V** 族元素之间电负性差别的减小, 它们之间的化合物由 **离子性化合物逐渐过渡到共价性化合物**, 所以 **AlP, GaAs, InSb** 等都具有类似金刚石结构的闪锌矿结构, 也是半导体材料。

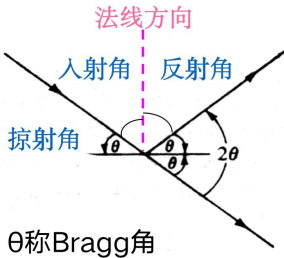
★ 这节内容虽简单, 但其知识在材料制备中十分有用。

二. 离子半径: 参考 Kittel 书 p54

在晶体生长和材料制备过程中, 经常需要寻找替代和掺杂原子, 选择替代原子不仅要考虑它的价态, 还必须考虑离子的尺寸。因此离子半径 (自洽半径) 是一个重要的物理量。 (严格来说, 电子的状态要用波函数表示, 因而无法用一严格的刚性球的边界来限制, 引入半径的概念是为了在讨论和预测原子间距时方便)

原子半径主要由核外电子云来决定, 当原子形成晶体后, 其电子云的分布已经不同于自由原子状态, 而且同一原子在不同的晶体结构中会有不同的电子云分布, 因此只能分别给出 **金属半径, 共价半径, 离子半径, 和范德瓦尔斯半径** 等。

2θ 为衍射角, θ 为Bragg角



1.13 阎守胜书P377, 2.10题。

对于一个三主轴方向周期分别为a, b, c的正交简单晶格, 当入射X射线方向与【100】方向(其重复周期为a)一致时, 试确定在哪些方向上会出现衍射极大? 什么样的X射线波长才能观察到极大?

正格子基矢与倒格子基矢

入射波矢

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = b\hat{y} \\ \vec{a}_3 = c\hat{z} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b}\hat{y} \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}\hat{z} \end{cases} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{x}$$

∴ 衍射满足Laue衍射条件: $2\vec{k} \cdot \vec{G}_h = G_h^2, \vec{G}_h = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$

∴ $\frac{4\pi}{\lambda}\vec{x} \cdot (n_1\frac{2\pi}{a}\hat{x} + n_2\frac{2\pi}{b}\hat{y} + n_3\frac{2\pi}{c}\hat{z}) = (n_1\frac{2\pi}{a}\hat{x} + n_2\frac{2\pi}{b}\hat{y} + n_3\frac{2\pi}{c}\hat{z})^2$

∴ 衍射波长 $\lambda = \frac{2n_1}{a} \cdot \frac{1}{\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}}$

又: $\vec{G}_h = \vec{k} - \vec{k}'$

∴ $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}_h = \left[\frac{\pi a}{n_1} \left(\frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) - \frac{n_1\pi}{a} \right] \hat{x} - n_2\frac{2\pi}{b}\hat{y} - n_3\frac{2\pi}{c}\hat{z}$ \vec{k}' 方向为衍射极大方向

由于布里渊区界面是某倒格矢 \vec{G} 的垂直平分面, 如果用 \vec{k} 表示从原点出发、端点落在布里渊区界面上的倒易空间矢量, 它必然满足方程:

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

Laue衍射条件: 当入射波矢和散射波矢相差一个倒格矢矢量时将发生衍射。kittel (p24)说: 一组倒格矢G 决定了可能存在的 X 射线反射。Laue方程还有其它表示方式:

∴ $-\vec{k}_1 = \vec{G}_h - \vec{k}_0$ (移项后两边平方得到下式)

∴ $k_1^2 = G_h^2 - 2\vec{G}_h \cdot \vec{k}_0 + k_0^2$

∴ $k_0 = k_1$ 弹性散射, 波长数值不变, 即波矢绝对值不变。

∴ $G_h^2 - 2\vec{G}_h \cdot \vec{k} = 0$

即: $2\vec{k} \cdot \vec{G}_h = G_h^2$

$$\vec{k} \cdot \vec{G}_h = \frac{1}{2}G_h^2$$

Laue 衍射条件就是布里渊区边界方程。换句话说: 布里渊区界面是由 Laue方程决定的。

2.12 一根直径为 $3 \times 10^{-3} \text{ m}$ 的人造蓝宝石晶体的热导率在 30K 时达到一个极大值，试估算：

a. 热导率的极大值。（ $\kappa = 2.7 \times 10^4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）

b. 在液氮温度（80K）时的热导率数值应发生何种变化并说明理由。

（对蓝宝石：德拜温度 $T_D = 1000\text{K}$ ，声速 $v = 10^4 \text{ m/s}$ ， $C_V = 0.1T^3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ ）

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

30K低温下， λ 近似为直径d

$$\therefore \kappa_m \approx \frac{1}{3} C_V d \bar{v}_s = 2.7 \times 10^4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

b. $T \ll T_D$ 时 $\lambda \propto e^{\frac{T_D}{\alpha T}}$, $\alpha = 2 - 3$

80K下 λ 随T上升指数降低，是热导率的主要影响因素。因此热导率随温度上升而下降。

或 $\kappa = \frac{1}{3} \beta C_V \bar{v}_s e^{\frac{T_D}{\alpha T}}$

$$\frac{\partial \kappa}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{30} \beta \bar{v}_s e^{\frac{T_D}{\alpha T}} T^3 \right) = \frac{\beta \bar{v}_s}{30} \left(3T^2 - \frac{T_D T}{\alpha} \right) e^{\frac{T_D}{\alpha T}}$$

令 $\frac{\partial \kappa}{\partial T} = 0$ ，有 $T' = \frac{T_D}{3\alpha} > 80$ ， $T < T'$ 时， κ 随温度上升而下降

表 3-2 典型金属材料的热导率和平均自由程

	$T = 273 \text{ K}$		$T = 27 \text{ K}$		$T = 2.7 \text{ K}$	
	热导率 κ ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	原子平均自由程 λ (m)	热导率 κ ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	原子平均自由程 λ (m)	热导率 κ ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	原子平均自由程 λ (m)
银	150	1.3×10^{-8}	1500	2.7×10^{-7}	4200	4.2×10^{-7}
铜	70	3.3×10^{-8}	1000	2.5×10^{-7}	1200	4.5×10^{-7}
石英晶体 SiO_2	14	4.7×10^{-8}	66	1.5×10^{-7}	760	7.5×10^{-7}
CaF_2	11	7.2×10^{-8}	39	1.0×10^{-7}	81	7.6×10^{-7}
NaCl	6.6	1.7×10^{-7}	33	3.0×10^{-7}	61	7.0×10^{-7}
LiF	10	3.3×10^{-8}	150	4.0×10^{-7}	800	1.2×10^{-6}

