常见的布拉维格子： 1. 简立方 (simple cubic)，其 WS 原胞也是立方体

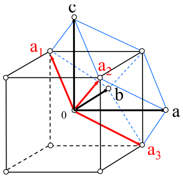
格点配位数为 6

2. 体心立方 (body-centered cubic, bcc)

$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}(-\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}) = \frac{a}{2}(-\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$

$\vec{a}_2 = \cdots = \frac{a}{2}(\hat{x}-\hat{y}+\hat{z})$

$\vec{a}_3 = \cdots = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z})$

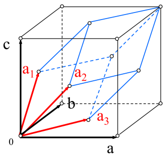


WS 原胞为截角八面体

格点配位数为 8

3. 面心立方 (face-centered cubic, fcc)

$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z})$ $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z}+\hat{x})$ $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y})$



WS 原胞为正十二面体，格点配位数为 12

4. 简单六角

$\vec{a}_1 = a\cdot\hat{x}$

$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\cdot\hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}$

$\vec{a}_3 = c\cdot\hat{z}$

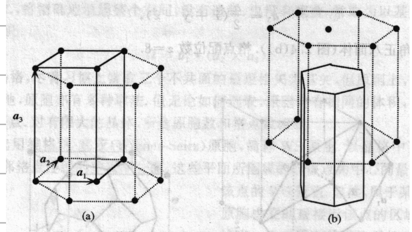


图 2.6 (a) 简单六角格子的基矢和原胞；(b) 相应的 WS 原胞

WS 原胞为六角棱柱，格点在 x-y 平面内

配位数为 6

晶向用表示 $l_1\vec{a}_1+l_2\vec{a}_2+l_3\vec{a}_3 \rightarrow [l_1l_2l_3]$

晶面指数：在三个轴上截距为 $x_1\ x_2\ x_3$，$\frac{1}{x_1}:\frac{1}{x_2}:\frac{1}{x_3} = hkl$，则 $\{hkl\}$ 为晶面指数

密勒指数：惯用晶胞的基矢表示的晶面指数

对称操作： 旋转：n, C_n 反映：m, σ

反演：i, C_i 旋转反演：$\bar{n}, S_n$

8种宏观对称元素：1.2.3.4.6, i, m, $\bar{4}$ ↗ 32种点群

晶系	对称性特征	晶胞参数	所属点群	Bravais格子
三斜	只有C_1或C_i	a≠b≠c α≠β≠γ	C_1、C_i	P
单斜	唯一C_2或C_S	a≠b≠c α=γ=90° ≠β	C_2、C_S、C_{2h}	P、C
正交	三个C_2或C_S	a≠b≠c α=β=γ=90°	D_2、C_{2V}、D_{2h}	P、C、I、F
三方	唯一C_3或S_6	a=b=c α=β=γ≠90°	C_3、S_6、D_3 C_{3V}、D_{3d}	R
四方	唯一C_4或S_4	a=b≠c α=β=γ=90°	C_4、S_4、C_{4h}、D_4 C_{4V}、D_{2d}、D_{4h}	P、I
六方	唯一C_6或S_3	a=b≠c α=β=90° γ=120°	C_6、C_{3h}、C_{6h}、D_6、C_{6V}、D_{3h}、D_{6h}	H
立方	四个C_3	a=b=c α=β=γ=90°	T、T_h、T_d O、O_h	P、I、F

点群的Schönflies符号：

主轴：C_n、D_n、S_n、T和O

C_n：n次旋转轴； S_n：n次旋转－反演轴；

D_n：n次旋转轴加上n个与之垂直的二次轴

T： 四面体群； O： 八面体群。

脚标：h、v、d

h：垂直于n次轴（主轴）的水平面为对称面；

v：含n次轴（主轴）在内的竖直对称面；

d：垂直于主轴的两个二次轴的平分面为对称面。

复式晶格： CsCl 各自简立方，对角线移动 $\frac{1}{2}$

NaCl 各自面心立方，沿棱移动 $\frac{1}{2}$

金刚石、闪锌矿，两个fcc 沿对角线错开 $\frac{1}{4}$

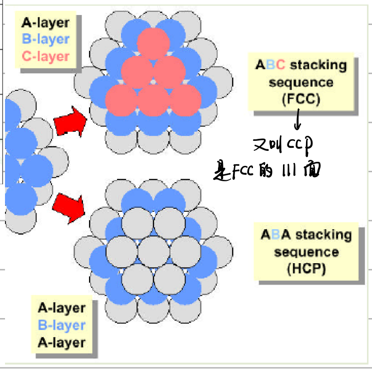
S：$(000)(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$

Zn：$(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$

三斜晶系 单斜晶系 正交晶系 四方、三方和六方晶系

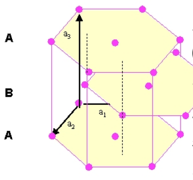
$$\varepsilon=\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}&\varepsilon_{12}&\varepsilon_{13}\\ \varepsilon_{12}&\varepsilon_{22}&\varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{13}&\varepsilon_{23}&\varepsilon_{33}\end{pmatrix}\quad \varepsilon=\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}&0&\varepsilon_{13}\\ 0&\varepsilon_{22}&0\\ \varepsilon_{13}&0&\varepsilon_{33}\end{pmatrix}\quad \varepsilon=\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}&0&0\\ 0&\varepsilon_{22}&0\\ 0&0&\varepsilon_{33}\end{pmatrix}\quad \varepsilon=\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}&0&0\\ 0&\varepsilon_{11}&0\\ 0&0&\varepsilon_{33}\end{pmatrix}$$

简单立方(书P2，图1-2)	$\pi/6\approx0.52$
体心立方(书P3，图1-3)	$\sqrt{3}\pi/8\approx0.68$
面心立方(书P3，图1-7)	$\sqrt{2}\pi/6\approx0.74$
六方密排(书P4，图1-6)	$\sqrt{2}\pi/6\approx0.74$
金刚石(书P5，图1-8)	$\sqrt{3}\pi/16\approx0.34$



又叫 ccp

是FCC 的 111 面



原子六角密堆(ABABAB...)排列形成六方结构，每个原子由12近邻，晶体基元有2个原子

具有面心立方点阵结构的元素晶体很多，有：Cu,Ag,Au,Al,Ca,Pb,Pt，金刚石,Si,Ge,Sn等化合物晶体也很多，代表性的有：碱金属和卤族元素的化合物，如NaCl， KBr 等

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。

上述复式晶格中，每种原子自身是等价的，有完全相同的环境，但两类原子是不等价的，它们的几何环境是完全不同的。

金刚石结构是比较空的，被硬球填充的最大比率只有0.34，低于密堆积结构的填充率0.74

解释

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

$$=\frac{\beta(M+m)}{Mm}\left\{1\pm\sqrt{1-\frac{4Mm}{(M+m)^2}\sin^2 aq}\right\}$$

$$=\beta\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right)\pm\beta\sqrt{\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right)^2-\frac{4\sin^2 qa}{mM}}\quad ⑤$$

$$=\frac{\beta}{mM}\left[(m+M)\pm\left(m^2+M^2+2mM\cos 2qa\right)^{\frac{1}{2}}\right]\quad ⑥$$

倒格矢

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

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

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

$G_{h_1h_2h_3}$ 与晶面系 $(h_1h_2h_3)$ 正交

面间距 $d_{h_1h_2h_3} = \frac{\vec{a}_1}{h_1}\cdot\frac{\vec{G}_{h_1h_2h_3}}{|\vec{G}_{h_1h_2h_3}|} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{h_1h_2h_3}|}$

立方晶系：$d_{HKL}=\frac{a}{\sqrt{H^2+K^2+L^2}}$ a=b=c

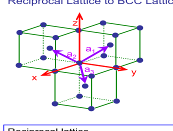
四方晶系：$d_{HKL}=\frac{1}{\sqrt{\frac{H^2+K^2}{a^2}+\frac{L^2}{c^2}}}$

六角晶系：$d_{HKL}=\frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(H^2+HK+K^2)+\left(\frac{a}{c}\right)^2L^2}}, a=b\neq c$

习题1.12

正交晶系：$d_{HKL}=\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{H}{a}\right)^2+\left(\frac{K}{b}\right)^2+\left(\frac{L}{c}\right)^2}}, a\neq b\neq c$

体心立方点阵的倒格子为面心立方点阵



Crystal lattice

Primitive translation vectors :

$\vec{a}_1=\frac{a}{2}(-x+y+z)$;

$\vec{a}_2=\frac{a}{2}(x-y+z)$;

$\vec{a}_3=\frac{a}{2}(x+y-z)$

Volume = $a^3/2$

Reciprocal lattice

Primitive translation vectors :

$\vec{b}_1=\frac{2\pi}{a}(y+z)$; $\vec{b}_2=\frac{2\pi}{a}(z+x)$; $\vec{b}_3=\frac{2\pi}{a}(x+y)$

FCC lattice

布里渊区界面方程： $\vec{k}\cdot\vec{G}=\frac{1}{2}|\vec{G}|^2$

2. 衍射条件的Laue 解释：在晶体中任选一点 O为原点，考虑 O点处的原子与距离它 $\vec{R}_n$ 处原子散射波之间的光程差发生衍射的条件是：$\vec{R}_n\cdot\vec{S}_0-\vec{R}_n\cdot\vec{S}_1=n\lambda$ $\vec{S}_0,\vec{S}_1$ 为单位方向矢量

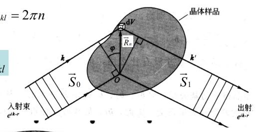
$\because \vec{k}_0=\frac{2\pi}{\lambda}\vec{S}_0, \vec{k}_1=\frac{2\pi}{\lambda}\vec{S}_1$

$\vec{R}_n\cdot(\vec{k}_0-\vec{k}_1)=2\pi n$

又 $\because \vec{R}_n\cdot\vec{G}_{hkl}=2\pi n$

$\vec{k}_0-\vec{k}_1=\vec{G}_{hkl}$

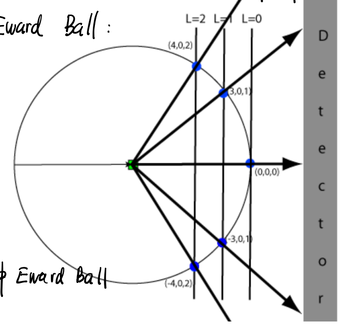
Laue 条件



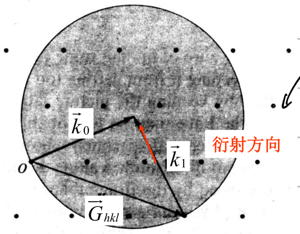
$\vec{k}_0-\vec{k}_1=\vec{G}_{hkl}$ 如果 $|k_0|=|k_1|$

则有 $\vec{k}\cdot\vec{G}=\frac{1}{2}|\vec{G}|^2$ → 布里渊边界方程

Eward Ball：



另一种 Eward Ball

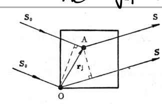


几何结构因子：

$F_{HKL}=\frac{A_b}{A_e}=\sum_{j=1}^{N}f_j e^{i\phi_j}=\sum_{j=1}^{N}f_j e^{i(\vec{G}_{HKL}\cdot\vec{r}_j)}$

立方格子：$\vec{G}_{HKL}=\frac{2\pi}{a}(H\hat{x}+K\hat{y}+L\hat{z})$

$F_{HKL}=\sum_{j=1}^{n}f_j\exp\left(i\frac{2\pi}{a}(Hx_j+Ky_j+Lz_j)\right)$



晶胞内两个原子的相干散射

$\vec{S}_0,\vec{S}_1$ 为单位方向矢量

简立方：1个原子 (0,0,0)，$F_{HKL}=f_a$，均能衍射

体心立方：2个原子 (0,0,0)，$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$

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

H+K+L 为奇数时 消光

假定O是晶胞的一个顶点，同时作为坐标原点，处在晶胞 A 处的第j个原子与处在O点的原子散射波之间的光程差为：

$\delta_j=\vec{r}_j\cdot(\vec{S}_0-\vec{S}_1)$ $\overrightarrow{OA}=r_j=x_j\vec{a}_1+y_j\vec{a}_2+z_j\vec{a}_3$

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

面心立方：$(0,0,0)\ (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)\ (\frac{1}{2}0\frac{1}{2})(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$

$F_{HKL}=f_a(\cos 0+\cos[\pi(H+K)]+\cos[\pi(H+L)]+\cos[\pi(L+K)])$，HLK 全奇/全偶 $F_{HKL}=4f_a$，其余 $F_{HKL}=0$

密勒指数 hkl 下的面间距：$d_{hkl}=\frac{1}{\alpha}\frac{2\pi}{|G_{hkl}|}$ 对于 bcc：$\alpha=\begin{cases}1, & h+k+l=偶\\ 2, & other\end{cases}$ 对于 fcc：$\alpha=\begin{cases}1 & hkl均为奇/偶\\ 2 & other\end{cases}$

晶体结合： $U(r)=-\frac{a}{r^m}+\frac{b}{r^n}$ $(n>m)$ 更符合斥力势变化：$be^{-\frac{r}{a}}$

压缩系数 η 与体弹性模量 K： $\eta=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ $K=\frac{1}{\eta}=-V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$

又 $p=-\frac{\partial U}{\partial V}$ ⇒ $K=V\left(\frac{\partial^2U}{\partial V^2}\right)_T$，自然平衡时，大气压 $p\approx0$，$\frac{\partial U}{\partial V}\approx0$，此时 V 即平衡体积

不考虑热学效应

抗张强度： $f(r)=-\frac{\partial U}{\partial r}$，最大吸引力处 $\frac{\partial f(r)}{\partial r}=-\frac{\partial^2U}{\partial r^2}=0$ 得到 r_m, V_m

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

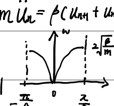
离子晶体 ← 由于正负离子间的相互作用较强，所以离子晶体的结合能一般比较大，熔点较高，强度大，硬度高，但质地较脆。

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，因此共价键晶体导电性能很差。→ 共价晶体

分子晶体 → 范德华力，量子效应

晶格振动： 一维原子链： $m\ddot{u}_n=\beta(u_{n+1}+u_{n-1}-2u_n)$，试探解 $u_{nq}=Ae^{i(\omega t-naq)}$

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



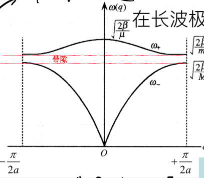
q 限制在第一布里渊区内 $(\lambda>2a)$

周期性边界：$u_{N+n}=u_n \Rightarrow e^{-iNaq}=1$

$\Rightarrow q=\frac{2\pi}{Na}\cdot n$，$-\frac{N}{2}\leq n<\frac{N}{2}$ $\rho(q)=\frac{Na}{2\pi}=\frac{L}{2\pi}$

长波极限： $v_g=v_p=a\sqrt{\frac{\beta}{m}}$， $q\to0$，$\omega\to0$ 的色散曲线称为声学支，每个 (ω,q) 称为声学模

一维双原子链： 晶格常数 2a $\begin{cases}M\ddot{u}_{2n}=\beta(u_{2n+1}+u_{2n-1}-2u_{2n})\\ m\ddot{u}_{2n+1}=\beta(u_{2n+2}+u_{2n}-2u_{2n+1})\end{cases}$ 试解 $\begin{cases}u_{2n}=Ae^{i(\omega t-2naq)}\\ u_{2n+1}=Be^{i(\omega t-2naq)}\end{cases}$ ⇒ $\begin{vmatrix}M\omega^2-2\beta & 2\beta\cos aq\\ 2\beta\cos(aq) & m\omega^2-2\beta\end{vmatrix}=0$



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

在第一布里渊区边界，$q=\frac{\pi}{2a}$，$\left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_-}=0$，即 B=0； 长波极限下： $\omega_-^2\approx\frac{2\beta}{M+m}(aq)^2$ $\omega_+^2\approx\frac{2\beta}{\mu}$

$\left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_+}=-\frac{M\omega_+^2-2\beta}{2\beta\cos qa}<0$，振动相反，$q=\frac{\pi}{2a}$ 时，$\left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_+}=-\infty \Rightarrow A=0$

实际晶体长光学波能引起远红外光 $\omega=\omega_+$ 附近吸收

周期性边界条件：$u_{2(n+N)}=u_{2n} \Rightarrow e^{-i2Naq}=1$ $q=\frac{\pi}{Na}\cdot n$ $-\frac{N}{2}\leq n<\frac{N}{2}$

晶格振动格波的总数＝2N ＝晶体链的自由度数

三维晶格的振动

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 ＝ 原胞内的自由度数：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）

晶格振动的波矢数 ＝ 晶体的原胞数 N

晶格振动的模式数 ＝ 晶体的自由度数 3nN

态密度 $g(\omega)=\frac{dn}{d\omega}$，$\rho(q)=\frac{V}{(2\pi)^3}$

$dn=\rho(q)dv_q=\rho(q)\iint dS_q\cdot dq_n$ q_n为等ω面法向

$d\omega=|\nabla\omega(q)|dq_n \Rightarrow dv_q=\iint\frac{dS_q}{|\nabla\omega(q)|}d\omega$

则 $dn=\frac{V}{(2\pi)^3}\iint_{S_\omega}\frac{dS_q}{|\nabla_q\omega(q)|}d\omega$

⇓

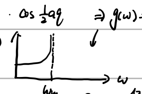
$g(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\iint_{S_\omega}\frac{dS_q}{|\nabla_q\omega(q)|}$

$\nabla\omega(q)=0$ ↳ 范霍夫奇点

一维情况下：$\rho(q) = \frac{L}{2\pi}$，$dn = \frac{L}{2\pi} dq$，$g(\omega)d\omega = \frac{L}{2\pi} dq \Rightarrow g(\omega) = \frac{L}{2\pi}\frac{dq}{d\omega}$

$\frac{d\omega}{dq} < 0$ 时needs $g(\omega)$ 应为绝对值，总 $g(\omega)$ 应 $\times 2$：$g(\omega) = \frac{L}{\pi}\frac{dq}{d\omega}$

一维单原子链：$\omega = \omega_m |\sin\frac{1}{2}aq|$，$\frac{d\omega}{dq} = \omega_m \cdot \frac{a}{2}\cdot\cos\frac{1}{2}aq \Rightarrow g(\omega) = \frac{2N}{\pi}\frac{1}{\sqrt{\omega_m^2-\omega^2}}$



一维弹性波：$\omega = v_s \cdot q$，$g(\omega) = \frac{L}{\pi \cdot v_s}$

三维长声学波/弹性波：$\omega = v_s \cdot q$，$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\iint_{S\omega}\frac{dS_q}{|\nabla_q\omega(q)|} = \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{S_q}{v_s} = \frac{V}{2\pi^2}\frac{q^2}{v_s} = \frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_s^3}$

每个原胞有n个原子的总态密度 $g(\omega) = \sum_{j=1}^{3n} g_j(\omega)$

声子：$H = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3N}(\dot{Q}_j^2 + \omega_j^2 Q_j^2) \Rightarrow \varepsilon_j = (n_j + \frac{1}{2})\hbar\omega_j$

声子能量是 $\hbar\omega_i$，动量是 $\hbar q$，光子与晶体：$\vec{k}' - \vec{k} = \pm\vec{q} + \vec{K}_h$，$E' - E = \pm\hbar\omega_s(q)$

◆ 声子是晶格振动的量子模。

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。

准动量守恒 + 能量守恒

◆ 一种格波即一种振动模式称为一种声子，对于由N个原胞（每个原胞有n个原子）组成的三维晶体，有3nN种格波，即有3nN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。

B-E统计 $\bar{n}_i = \frac{\sum_{n_i} n_i e^{-n_i\hbar\omega_i/(k_BT)}}{\sum_{n_i} e^{-n_i\hbar\omega_i/(k_BT)}}$，$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}$，$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}$

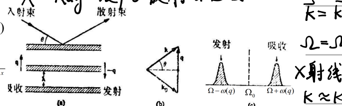
令：$\frac{\hbar\omega_i}{k_BT} = x$

$\bar{n}_i = \frac{\sum n_i e^{-n_ix}}{\sum e^{-n_ix}} = -\frac{d}{dx}\ln\sum e^{-n_ix} = -\frac{d}{dx}\ln(1+e^{-x}+e^{-2x}+\ldots)$

$1+e^{-x}+e^{-2x}+\ldots = \frac{1}{1-e^{-x}}$

$= \frac{d}{dx}\ln(1-e^{-x}) = \frac{1}{e^x-1}$

X-Ray 被声子散射示意图



$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{q}$，$\Omega = \Omega_0 \pm \omega(q)$

X射线频率很高，$k \approx k_0$，$\Omega \approx \Omega_0$

$\Rightarrow q = 2k\sin\theta = 2n\frac{\Omega_0}{c}\sin\theta$

如果用可见光，$\lambda = 500nm$，$k \sim 10^5 cm^{-1}$，晶体的 $\frac{\pi}{a} \sim 10^8 cm^{-1}$

只能与 $q \to 0$ 的声子发生散射，光学支 → Raman散射，声学支 → Brillouin散射

固体热容：

Dulong-Petit：$\bar{E} = 3N_Ak_BT$，$C_V = (\frac{\partial\bar{E}}{\partial T})_V = 3N_Ak_B$（1mol物质）

Einstein：所有原子都以 ω_E 振动，$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N}\frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1} = 3N\frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1}$

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

Einstein 温度：$T_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$，$C_V = 3Nk_B\left(\frac{T_E}{T}\right)^2\frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T}-1)^2} = 3Nk_Bf_E\left(\frac{T_E}{T}\right)$ → 爱因斯坦热容函数

每个原胞有n个原子：$C_m = n\cdot C_V$，高温 $f(\frac{T_E}{T}) \sim 1$，$C_V \sim 3Nk_B$，低温 $C_V \sim 3Nk_B(\frac{T_E}{T})^2 e^{-\frac{T_E}{T}}$

Debye：$\int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = 3N$，弹性波 $g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2v_s^3} \Rightarrow \omega_D = \left(\frac{6N\pi^2v_s^3}{V}\right)^{\frac{1}{3}} = (6\pi^2n)^{\frac{1}{3}}v_s$ $(n = \frac{N}{V})$

$\bar{E} = \int_0^{\omega_D} g(\omega)\frac{\hbar\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_BT})-1}d\omega$，令 $x = \frac{\hbar\omega}{k_BT} \Rightarrow \bar{E} = \frac{3V}{2\pi^2v_s^3}\frac{(k_BT)^4}{\hbar^3}\int_0^{\frac{T_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}dx = 9Nk_BT\left(\frac{T}{T_D}\right)^3\int_0^{\frac{T_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}dx$

$C_V = \left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_V = 9Nk_B\left(\frac{T}{T_D}\right)^3\int_0^{\frac{T_D}{T}}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}dx$，高温：$\bar{E} \sim 3Nk_BT$，$C_V \sim 3Nk_B$　低温：$\int_0^{\frac{T_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}dx \sim \int_0^{\infty}\frac{x^3}{e^x-1}dx = \frac{\pi^4}{15}$

$\bar{E} \sim \frac{3}{5}\pi^4Nk_B\frac{T^4}{T_D^3}$　$C_V \sim \frac{12}{5}\pi^4Nk_B\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 = 1941\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 J\cdot mol^{-1}$　当波长短到足以与原子间距相比较时，德拜近似就失效了

从 T_D 可以估算振动频率 $f = \frac{k_BT}{2\pi\hbar} \sim 10^{13}s^{-1}$

离子晶体的红外光学性质：

由后面两张图可以清楚地看出：离子晶体长光学波的极化对纵波和横波的影响是不同的，纵波的极化场增大了原子位移的恢复力，从而提高了振动频率，而横波的极化场对频率基本没有影响，所以离子晶体中，$\omega_{LO}(0) > \omega_{TO}(0)$　如NaCl

而在共价晶体中，没有极化影响　$\omega_{LO}(0) = \omega_{TO}(0)$　如金刚石

黄方程：$\begin{pmatrix}\ddot{W}\\ \vec{P}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}b_{11} & b_{12}\\ b_{21} & b_{22}\end{pmatrix}$ ① ②

纵波 $\nabla\times\vec{W}_L = 0$

横波 $\nabla\cdot\vec{W}_T = 0$

$f_E = 0$ 时，$\dot{W} = 0 \Rightarrow \varepsilon_0(\varepsilon(0)-1) = b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11}}$　$f_E \to \infty$ 时 $(\varepsilon(\infty)-1)\varepsilon_0 = b_{22}$

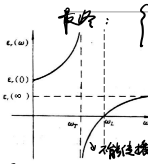
$\nabla\times$ 黄方程①式：$\ddot{W}_T = b_{11}\vec{W}_T$，$\Rightarrow \omega_0^2 = \omega_T^2 = -b_{11}$　$\nabla\cdot$ 黄方程①式 $\ddot{W}_L = -\frac{\varepsilon_0+b_{22}}{b_{12}}\vec{E}$

$\nabla\cdot$ …②式 $\ddot{W}_L = b_{11}\vec{W}_L + b_{12}\vec{E} = (b_{11} - \frac{b_{12}^2}{\varepsilon_0+b_{22}})\vec{W}_L$

长波：$\ddot{W}_L = -\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}\omega_0^2\vec{W}_L$（纵）

$\ddot{W}_T = -\omega_0^2\vec{W}_T$（横）

LST关系 $\therefore \varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{\varepsilon_r(0)-\varepsilon_r(\infty)}{1-\left(\frac{\omega}{\omega_{TO}}\right)^2}$　$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}$



$-\omega^2W = b_{11}W + b_{12}E$,
$P = b_{21}w + b_{22}E$,
$k.(E + 4\pi P) = 0$,
$k.H = 0$,
$k\times E = \frac{\omega}{c}H$,
$k\times H = -\frac{\omega}{c}(E + 4\pi P)$.

$w = \frac{b_{12}E}{-b_{11}-\omega^2}$

$P = \left(\frac{b_{12}b_{21}}{-b_{11}-\omega^2} + b_{22}\right)E$

$(k\cdot E)\left(1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{-b_{11}-\omega^2}\right) = 0$

case A：$1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{-b_{11}-\omega^2} = 0$

$\Rightarrow E + 4\pi P = 0 \Rightarrow k\times H = 0$

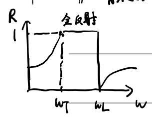
$\Rightarrow H = 0 \Rightarrow k\times E = 0 \Rightarrow W // P // E // K$

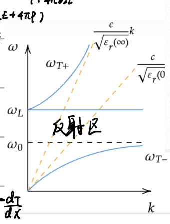
$\omega^2 = -b_{11} + \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{1+4\pi b_{22}} = \omega_L^2$

case B：$k\perp E$，$kE = \frac{c}{\omega}H$，$kH = \frac{c}{\omega}(E + 4\pi P)$

$\Rightarrow (\frac{ck}{\omega})^2E = (1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{-b_{11}-\omega^2})E$

$\Rightarrow (\frac{ck}{\omega})^2 = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{-b_{11}-\omega^2}$





非简谐效应：$u(a_0+\delta) = \frac{1}{2}\beta_0\delta^2 + \frac{1}{6}g_0\delta^3$ $(g_0<0)$

$\bar{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\delta e^{-\frac{u}{k_BT}}d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{u}{k_BT}}d\delta} = -\frac{1}{2}\frac{g_0}{\beta_0^2}k_BT$　线膨胀系数此时为常数 $\frac{1}{a_0}\frac{d\bar{\delta}}{dT} = -\frac{g_0k_B}{2\beta_0^2a_0}$

热导率：$j^q = \frac{1}{2}nv(\varepsilon(T(x-vl)) - \varepsilon(T(x+vl))) \sim nv^2\tau\frac{d\varepsilon}{dT}\frac{-dT}{dx}$

三维时：$n\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{N}{V}\frac{d\varepsilon}{dT} = C_V$，$\langle v_x^2\rangle = \frac{1}{3}\langle v^2\rangle$，$\frac{-dT}{dx} \sim -\nabla T(x) \Rightarrow j^q = \frac{1}{3}C_Vvl(-\nabla T)$

$\Rightarrow K = \frac{1}{3}C_Vvl$，v：群速度　l：平均自由程　声子之间的碰撞服从能量守恒、准动量守恒

$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$　$|\vec{q}_1 + \vec{q}_2|$ 超出第一布里渊区则会移成倒逆过程，

$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3 = \hbar\vec{q}_3' + \hbar\vec{G}_n$　而声子要产生倒逆过程，q 应在 $\frac{1}{2}G_n$ 附近，$\bar{n} = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_BT})-1}$

$T \gg T_D$ 时，$\bar{n} \sim \frac{2T}{T_D} \propto T$，因此，高温时，声子的碰撞主要是倒逆过程。

$T \ll T_D$ 时，$\bar{n} \propto e^{-\frac{T_D}{2T}}$，很小，几乎不发生倒逆过程

影响平均自由程的主要因素：

声子平均自由程：平均数目成反比：声子数目越大，碰撞几率越高。

当入增大至 $\sim a$ 时，λ 由晶体的边界决定

$T \gg T_D$，$\bar{n}(q) = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_BT})-1} \approx \frac{k_BT}{\hbar\omega}$　高温下 λ 和温度成反比。

$T \ll T_D$，$\bar{n} \propto e^{-\frac{T_D}{\alpha T}}$　低温下 λ 随T下降指数增长

$\alpha = 2-3$ 之间的数字

综上所述：绝缘体的热导率随温度变化：

1）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，这时温度下降带来的声子数目变化不再影响热导率 K 的提高。

2）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。

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。

部分习题：

习题3.5：一维弹性波：$g(\omega)d\omega = \frac{S}{4\pi^2}\cdot 2\pi q\,dq$

$\Rightarrow g(\omega) = \frac{S}{2\pi}q\frac{dq}{d\omega} = \frac{S\cdot\omega}{2\pi v_s^2}$，$G(\omega) = 2g(\omega)$

德拜 ω_D：$\int_0^{\omega_D}\frac{S\cdot\omega}{\pi v_s^2}d\omega = 2N$

$\Rightarrow \omega_D = v_s\sqrt{\frac{4N\pi}{S}}$

$\bar{E} = \int_0^{\omega_D}\frac{S\cdot\omega}{\pi v_s^2}\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}-1}d\omega$

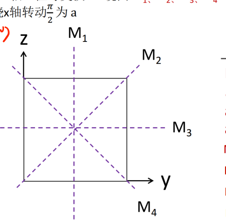
$C_V = \frac{\partial\bar{E}}{\partial T} = 4Nk_B\left(\frac{T}{T_D}\right)^2\int_0^{\frac{T_D}{T}}\frac{x^3e^x}{(e^x-1)^2}dx$

1.4（黄昆书1.10）找出立方体中保持x轴不变的所有对称操作，并指出它们中任意两个操作乘积的结果。

绕x轴C4轴、恒等变换E、镜面 M_1、M_2、M_3、M_4

定义绕x轴转动 $\frac{\pi}{2}$ 为 a

在群论中，任意两个操作的乘积的最佳表现形式为群乘法表



	E	a	a^2	a^3	M_1	M_2	M_3	M_4
E	E	a	a^2	a^3	M_1	M_2	M_3	M_4
a	a	a^2	a^3	E	M_2	M_3	M_4	M_1
a^2	a^2	a^3	E	a	M_3	M_4	M_1	M_2
a^3	a^3	E	a	a^2	M_4	M_1	M_2	M_3
M_1	M_1	M_4	M_3	M_2	E	a^3	a^2	a
M_2	M_2	M_1	M_4	M_3	a	E	a^3	a^2
M_3	M_3	M_2	M_1	M_4	a^2	a	E	a^3
M_4	M_4	M_3	M_2	M_1	a^3	a^2	a	E

1.15 试给出金刚石的结构因子，并指出衍射强度消失的晶面面指数。

晶胞内共有8个原子，坐标如下：

$(0\,0\,0)\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)\left(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right)\left(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right)\left(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right)$

$F_{HKL} = \sum_j f_je^{\frac{2\pi i}{a}(Hx_j+Ky_j+Lz_j)}$

$F_{HKL} = f(1 + e^{i\pi(H+K)} + e^{i\pi(L+K)} + e^{i\pi(H+L)} + e^{i\frac{\pi}{2}(H+K+L)} + e^{i\frac{\pi}{2}(3H+3K+L)} + e^{i\frac{\pi}{2}(3H+K+3L)} + e^{i\frac{\pi}{2}(H+3K+3L)})$

$= f(1 + e^{i\pi(H+K)} + e^{i\pi(L+K)} + e^{i\pi(H+L)})(1 + e^{i\frac{\pi}{2}(H+K+L)})$

当H+K+L=2(2n+1)时，第二项为零

当H、K、L奇偶混杂时，第一项为零

弹性波，横波 v_t，纵波 v_l

态密度 $G(\omega) = 2\cdot\frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_t^3} + 1\cdot\frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_l^3}$

平方平均位移的计算

$\frac{1}{2}m\omega_j^2\overline{r_j^2} = \frac{1}{2}E_{\omega_j}$

量子振子：$E_{\omega_j} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_j$

$\overline{r_j^2} = \frac{(n+\frac{1}{2})\hbar}{m\omega_j}$，$\bar{n} = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_BT})-1}$

则 $\overline{R^2} = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{3N}\overline{r_j^2} \sim \frac{\hbar}{mN}\int\frac{\bar{n}+\frac{1}{2}}{\omega}g(\omega)d\omega$

声学声子的色散关系：

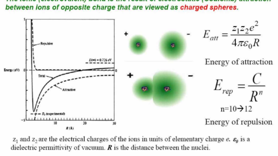
$\Delta\Omega = \omega(q)$　$\Omega_0 = \frac{c}{n}|k|$，n折射率

$\rightarrow q = 2k_0\sin\theta = 2n\frac{\Omega_0}{c}\sin\theta$，$\omega = \Delta\Omega = \pm 2n\Omega\frac{v_s}{c}\sin\theta$

习题：

2.1　假如离子晶体 NaCl 的离子电荷加倍，试讨论对晶格常数、结合能以及体弹性模量带来的影响。此时假定排斥势保持不变。（黄昆2.2题）

The Ionic (electrovalent) bond is the result of electrostatic (Coulomb) attraction between ions of opposite charge that are viewed as charged spheres.



$E_{att} = \frac{z_1z_2e^2}{4\pi\varepsilon_0R}$　Energy of attraction

$E_{rep} = \frac{C}{R^n}$　n=10-12　Energy of repulsion

z_1 and z_2 are the electrical charges of the ions in units of elementary charge e. ε_0 is a dielectric permittivity of vacuum. R is the distance between the nuclei.

$u(r) = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0r} + \frac{\beta}{r^n}$

$\frac{du(r)}{dr}|_{r_0} = \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0r_0^2} - \frac{n\beta}{r_0^{n+1}} = 0$

$r_0 = \left(\frac{4\pi\varepsilon_0n\beta}{\alpha q^2}\right)^{\frac{1}{n-1}} \propto q^{-\frac{2}{n-1}}$

结合能：$U = Nu(r_0) = N\left(-\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0r_0} + \frac{\beta}{r_0^n}\right)$

$= N\left(-\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0r_0} + \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0r_0n}\right)$

$= N\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0r_0}\left(\frac{1}{n} - 1\right) \propto q^{\frac{2n}{n-1}}$

体弹性模量：$K = (V\frac{d^2u(r)}{dV^2})_{V_0}$

$V = Nr^3$

$K = (V\frac{d^2u(r)}{dV^2})_{V_0}$

$= (Nr^3\frac{d}{3r^2dr}(\frac{d}{3r^2dr}u(r))_{V_0}$

$= \frac{Nr}{9}\left(-\frac{\alpha q^2}{\pi\varepsilon_0r^5} + \frac{n(n+3)\beta}{r^{n+4}}\right)_{r_0}$

$= \frac{N}{9r_0^4}\left(\frac{(n-1)\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0}\right) \propto q^{\frac{2n+6}{n-1}}$

$\begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & \cdot & \cdot\\ \cdot & \varepsilon_{22} & \cdot\\ \cdot & \cdot & \varepsilon_{33}\end{pmatrix}$ ← 主对角元不相等的情况，在高对称性方向上E和D是必然平行的　如果存在非对角元，E和D是不平行的条件将更加宽松 → $\begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13}\\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33}\end{pmatrix}$

由于晶体在做对称操作前后，晶体保持不变，故：$T = ATA^T$

当体系具有xoz镜面时，$A_1 = \begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$　$\begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13}\\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33}\end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13}\\ 0 & \varepsilon_{22} & 0\\ \varepsilon_{31} & 0 & \varepsilon_{33}\end{pmatrix}$

再存在yoz镜面时，$A_1 = \begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$　$\begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13}\\ 0 & \varepsilon_{22} & 0\\ \varepsilon_{31} & 0 & \varepsilon_{33}\end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{22} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}\end{pmatrix}$

可以看出，当体系存在两个正交的镜面时，非对角元部分消失，此时如果想要实现E与D不平行，则需要主对角元三者不相等

当体系对称性足够低时，即不存在两个及以上镜面时，非对角元被允许存在，即使主对角元三项相等，仍然可以实现E与D的不平行

5. 对晶格常数为 a 的闪锌矿晶体，写出其布拉伐格矢、原子坐标、倒格矢的表达式，算出其倒格子原胞体积，该晶体的晶格振动谱有

(a) 几个分支？
(b) 哪几大类声子？
(c) 共有多少振动状态数？（设晶格包含 N 个原胞）
(d) 与连续介质弹性波相对应的声子名称是什么？
(e) 能产生宏观静电场的是哪种声子？
(f) 能与光相互作用的是哪种声子？
(g) 温度为 T (K) 时频率为 ω 的声子平均有多少？对晶格比热的贡献是多少

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

布拉伐格子 $\vec{R} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$，$l_1, l_2, l_3$ 为整数

原子坐标 $\vec{r}_1 = \vec{R}$　(1分)，$\vec{r}_2 = \frac{a}{4}(\vec{i}+\vec{j}+\vec{k}) + \vec{R}$

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

倒格矢：

$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)}{\Omega} = \frac{2\pi}{a}(\vec{j}+\vec{k}-\vec{i})$；$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{k}+\vec{i}-\vec{j})$；$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i}+\vec{j}-\vec{k})$

倒格子原胞体积（2分）：$\frac{(2\pi)^3}{\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{a^3/4} = \frac{32\pi^3}{a^3}$

(a) 6分支
(b) 纵光学声子、横光学声子、纵声学声子、横声学声子
(c) 6N
(d) 声学声子
(e) 纵光学声子
(f) 横光学声子

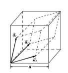
一个物体可能的对称操作越多，它的对称性就越高。立方体具有较高的对称性，它有48个对称操作：绕4条体对角线可以旋转 $\frac{2\pi}{3}$，$\frac{4\pi}{3}$ 共8个对称操作；绕3个立方边可以旋转 $\frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$ 共9个对称操作；绕6条棱对角线可以转动π，共6个对称操作；加上恒等操作共24个。立方体体心为中心反演，所以以上每一个操作加上中心反演后，仍为对称操作，因此立方体共有48个对称操作。

通过仔细分析可知正四面体允许的对称操作只有24个；正六角柱的对称操作也只有24个，它们都没有立方体的对称性高。

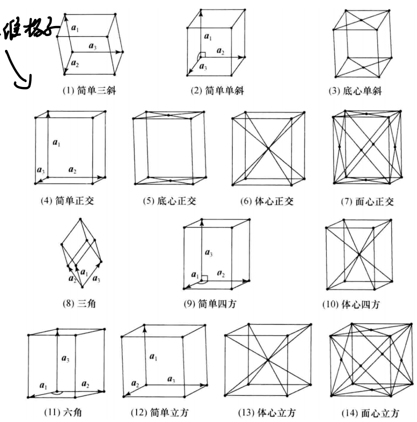
补J　原胞和基矢的选取都不是唯一的，但一定有相同的面积（二维）

以fcc为例：

	密勒指数 (hkl)	晶面指数 (h_1,h_2,h_3)
(1)	r=1 s=∞ t=∞ (100)	r=∞ s=2 t=2 (011)
(2)	r=1 s=1 t=∞ (110)	r=2 s=2 t=1 (112)
(3)	r=1 s=1 t=1 (111)	r=1 s=1 t=1 (111)
(4)	r=1 s=-1 t=∞ $(1\bar{1}0)$	r=-2 s=2 t=∞ $(\bar{1}10)$

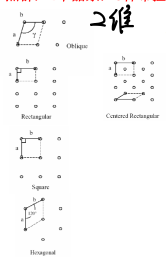


14种布拉维格子



(1) 简单三斜　(2) 简单单斜　(3) 底心单斜　(4) 简单正交　(5) 底心正交　(6) 体心正交　(7) 面心正交　(8) 三角　(9) 简单四方　(10) 体心四方　(11) 六角　(12) 简单立方　(13) 体心立方　(14) 面心立方

10个晶体学点群，4个晶系，5种布拉维格子　二维



斜方　$a \neq b, \gamma \neq 90°$

长方　$a \neq b, \gamma = 90°$

正方　$a = b, \gamma = 90°$

六角　$a = b, \gamma = 120°$