

高等固体物理 阎守胜书习题

第九章作业

9.1

晶面用相应的倒格矢标记

$$\vec{G}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3, \quad (1)$$

满足布拉格反射条件时, $|\vec{G}_h| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, 即题目所给的图的横坐标。Si 本身是面心立方结构, 假设晶格常数为 a 在笛卡尔坐标系下, 倒格子的基矢可以写为

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \vec{e}_3) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_1 - \vec{e}_2 + \vec{e}_3) \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_1 + \vec{e}_2 - \vec{e}_3) \end{cases} \quad (2)$$

计算 \vec{G}_h 的模为

$$|\vec{G}_h| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{3(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) - 2(h_1 h_2 + h_1 h_3 + h_2 h_3)} \quad (3)$$

代入 $a = 0.5428 \text{ nm}$, 以 $(0.1 \text{ nm})^{-1}$ 为单位, 有

$$|\vec{G}_h| \approx 1.158 \sqrt{3(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) - 2(h_1 h_2 + h_1 h_3 + h_2 h_3)} \quad (4)$$

读取图中峰数值大致为 2.0, 3.3, 3.8, 4.7, 5.0 计算可得出对应的晶面, 记录在表 1 中。

表 1: 数据总结

	2.0	3.3	3.8	4.7	5.0
(h_1, h_2, h_3)	(1, 1, 1)	(2, 1, 1)	(2, 2, 1)	(2, 2, 0)	(3, 1, 1)
计算值	2.006	3.275	3.841	4.632	5.048

相比细线 (晶体硅) 而言, 粗线 (非晶硅) 的峰不够锐, 这源于退火仅导致部分的晶化。对于非晶硅, 虽无长程序存在, 但是由于和晶体硅有相同的短程序, 衍射峰变宽, 但还有晶体硅的轮廓。

9.2

根据紧束缚近似, 波函数的展开为

$$\psi(r) = \sum_i a_i \phi(r - R_i), \quad (5)$$

其中 $\phi(r - R_i)$ 是以格点 i 为中心的原子轨道波函数，其满足孤立原子的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{at}(r - R_i) \right] \phi(r - R_i) = \epsilon_i \phi(r - R_i). \quad (6)$$

总的体系的薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \sum_i a_i \phi(r - R_i) = \epsilon \sum_i a_i \phi(r - R_i), \quad (7)$$

即

$$\sum_i a_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) - \epsilon \right] \phi(r - R_i) = 0. \quad (8)$$

在公式 8 的算符项中加上并减去一个 $V_{at}(r - R_i)$ 项，并结合公式 6 可以得到

$$\sum_i a_i [\epsilon_i - \epsilon + V(r) - V_{at}(r - R_i)] \phi(r - R_i) = 0, \quad (9)$$

方程左乘 $\phi^*(r - R_j)$ 之后对全空间积分，利用不同格点的原子轨道波函数正交的特性，容易得出

$$\begin{aligned} (\epsilon_j - \epsilon) a_j + a_j \int [V(r) - V_{at}(r - R_j)] |\phi(r - R_j)|^2 dr \\ + \sum_{i \neq j} a_i \int \phi^*(r - R_j) [V(r) - V_{at}(r - R_i)] \phi(r - R_i) dr = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

定义 $\epsilon_j = \epsilon_j + \int [V(r) - V_{at}(r - R_j)] |\phi(r - R_j)|^2 dr$, $T_{ji} = \int \phi^*(r - R_j) [V(r) - V_{at}(r - R_i)] \phi(r - R_i) dr = T_{ji}$, 则公式 10 简化为

$$(\epsilon_j - \epsilon) a_j + \sum_{i \neq j} T_{ji} a_i = 0. \quad (11)$$

显然， ϵ_j 的计算仅涉及到 $\phi(r - R_j)$ ，因此其代表 j 这个格点本身的位能， T_{ji} 的意义可以从其定义式看出，代表了其他格点对 j 这个格点的相互作用。

9.3

在经典自由电子气模型的近似下，金属的电导率为

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{ne^2\tau v_F}{mv_F} = \frac{ne^2l}{\hbar k_F} = \frac{e^2 n}{\hbar k_F^2} k_F l. \quad (12)$$

对二维自由电子气模型，其电子数可表示为

$$N = \frac{2S}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} 2\pi k dk = \frac{S}{2\pi} k_F^2, \quad (13)$$

因此我们可以得到 k_F 和电子密度 n 之间的关系

$$k_F^2 = 2\pi n. \quad (14)$$

将公式 14 代入公式 12 中，得到电导公式为

$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi\hbar} k_f l. \quad (15)$$

利用 $l = a$ 以及 $k_f \approx \frac{2\pi}{a}$ 的条件， $k_f a \approx 2\pi$ ，得到二维金属的最小电导为

$$\sigma = \frac{e^2}{\hbar} \quad (16)$$

9.4

要求解的微分方程为

$$\frac{d \ln g(L)}{d \ln L} = d - 2 - \frac{C}{g}, \quad (17)$$

不妨令 $y = \ln g(L), x = \ln L$, 要求解的微分方程变为

$$\frac{dy}{dx} = d - 2 - Ce^{-y}, \quad (18)$$

下面就 $d = 3, 2, 1$ 的情形分别进行求解。

$d = 3$ 时, 微分方程为

$$\frac{dy}{dx} = 1 - Ce^{-y} \quad (19)$$

做变量代换 $y' = y - x = \ln\left(\frac{g(L)}{L}\right)$, 公式 19 变化为

$$\frac{dy'}{dx} = -Ce^{-y'}e^{-x}. \quad (20)$$

左右分立变量

$$e^{y'} dy' = -Ce^{-x} dx, \quad (21)$$

对指定区间积分

$$\int_{y'(L_0)}^{y'(L)} e^{y'} dy' = -C \int_{x(L_0)}^{x(L)} e^{-x} dx, \quad (22)$$

得到结果为

$$e^{y'(L)} - e^{y'(L_0)} = -C \left(e^{-x(L)} - e^{-x(L_0)} \right). \quad (23)$$

代回原有变量 $y' = \ln\left(\frac{g(L)}{L}\right), x = \ln(L)$, 整理得到 $d = 3$ 情况下的最终结论

$$\begin{aligned} g(L) &= \frac{L}{L_0} (g(L_0) - C) + C \\ &= \frac{L}{L_0} (g_0 - C) + C. \end{aligned} \quad (24)$$

$d = 2$ 时, 微分方程变为

$$\frac{dy}{dx} = -Ce^{-y} \quad (25)$$

左右分立变量

$$e^y dy = -C dx. \quad (26)$$

积分并代回变量得到 $d = 2$ 情况下的最终结论

$$g(L) = -C \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) + g_0. \quad (27)$$

$d = 1$ 时, 微分方程变为

$$\frac{dy}{dx} = -1 - Ce^{-y}. \quad (28)$$

这种情况和 $d = 3$ 的求解方式大致相同, 只不过要采取的变量代换为 $y' = y + x$, 具体过程这里不再详述, 最终的结论为

$$g(L) = \frac{L_0}{L} (g_0 + C) - C. \quad (29)$$

$d = 1, 2, 3$ 的情况总结如下

$$g(L) = \begin{cases} \frac{L}{L_0}(g_0 - C) + C, & d = 3 \\ -C \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) + g_0, & d = 2 \\ \frac{L_0}{L}(g_0 + C) - C, & d = 1 \end{cases} \quad (30)$$

电导 σ 和 g 的关系为

$$\sigma = \frac{e^2}{\hbar} L^{2-d} g(L) \quad (31)$$

将公式 30 的结果代入公式 31 中，得出不同纬度下的电导公式为

$$\sigma(L) = \begin{cases} \frac{e^2 g_0}{\hbar L_0} - \frac{e^2}{\hbar} C \left(\frac{1}{L_0} - \frac{1}{L} \right), & d = 3 \\ \frac{e^2 g_0}{\hbar} - \frac{e^2}{\hbar} C \ln\left(\frac{L}{L_0}\right), & d = 2 \\ \frac{e^2 L_0 g_0}{\hbar} + \frac{e^2}{\hbar} C (L_0 - L), & d = 1 \end{cases} \quad (32)$$

9.5

具体细节参见 Sakurai 著 Modern Quantum Mechanics。定义 $\Lambda = \int_{C(r)} \mathbf{A}(r') \cdot dr'$ ，仿照微积分中 $\frac{d \int_{x_0}^x f(x') dx'}{dx} = f(x)$ ，则有 $\nabla \Lambda = \mathbf{A}(r)$ 。

$$\begin{aligned} & \left[\exp\left(\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) \mathbf{P} \exp\left(-\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) \right] \psi \\ &= \left[\exp\left(\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) (-i\hbar \nabla) \exp\left(-\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) \right] \psi \\ &= \left[\exp\left(\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) (-i\hbar) \exp\left(-\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) \left(-\frac{iq}{\hbar} \nabla \Lambda + (-i\hbar \nabla) \right) \right] \psi \\ &= (\mathbf{P} - q\mathbf{A}) \psi \end{aligned} \quad (33)$$

因此有算符关系

$$\exp\left(\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) \mathbf{P} \exp\left(-\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) = \mathbf{P} - q\mathbf{A} \quad (34)$$

有了公式 34，我们可以对电磁场中带电粒子的哈密顿量进行分析

$$\begin{aligned} H &= \frac{(\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2}{2m} + V \\ &= \frac{1}{2m} \left[\exp\left(\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) \mathbf{P} \exp\left(-\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) \exp\left(\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) \mathbf{P} \exp\left(-\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) \right] + V \\ &= \exp\left(\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) \left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V \right] \exp\left(-\frac{iq}{\hbar} \Lambda\right) \end{aligned} \quad (35)$$

假设某波函数满足 $\left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V\right]\psi_0 = \epsilon\psi_0$, 那么有

$$\begin{aligned}
& H\left[\exp\left(\frac{iq}{\hbar}\Lambda\right)\psi_0\right] \\
&= \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\Lambda\right)\left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V\right]\exp\left(-\frac{iq}{\hbar}\Lambda\right)\left[\exp\left(\frac{iq}{\hbar}\Lambda\right)\psi_0\right] \\
&= \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\Lambda\right)\left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V\right]\psi_0 \\
&= \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\Lambda\right)\epsilon\psi_0 \\
&= \epsilon\left[\exp\left(\frac{iq}{\hbar}\Lambda\right)\psi_0\right].
\end{aligned} \tag{36}$$

因此带电粒子在电磁场中的本征波函数解可以写为 $\exp\left(\frac{iq}{\hbar}\Lambda\right)\psi_0 = \psi_0 \exp\left[\frac{iq}{\hbar}\int_{C(r)} \mathbf{A}(r') \cdot dr'\right]$ 的形式。

9.6

根据题目的提示, $\frac{\Delta\rho(B)}{\Delta\rho(0)} \approx (\omega_c\tau)^2$, 剩下的工作就是题目所给的磁场强度和弹性散射平均自由程来确定 ω_c, τ 的数值。

$$\omega_c = \frac{eB}{m} = \frac{1.602 \times 10^{-19}}{9.109 \times 10^{-31}} s^{-1} \approx 1.759 \times 10^{11} s^{-1} \tag{37}$$

而 $\tau = \frac{l}{v_F}$, 其中 $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$, 取 $k_F = 10^{10} m^{-1}$, $v_F \approx 10^6 m/s$, 则

$$\tau = \frac{l}{v_F} = \frac{10 \times 10^{-9}}{10^6} s = 10^{-14} s \tag{38}$$

则有

$$\frac{\Delta\rho(B)}{\Delta\rho(0)} \approx (\omega_c\tau)^2 = (1.759 \times 10^{11} \times 10^{-14})^2 \approx 3 \times 10^{-6} \tag{39}$$

9.7

考虑费米统计, 能量为 ϵ_i 的态被占据的概率为

$$P_i = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T}}. \tag{40}$$

由格点 i 到格点 j 的跃迁需考虑两个态之间的跃迁概率, i 被占据的概率, 以及 j 不被占据的概率

$$\begin{aligned}
W_{ij} &= P_i P_0 e^{(\epsilon_i - \epsilon_j)/k_B T} (1 - P_j) \\
&= P_0 \frac{e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T}}{(1 + e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T})(1 + e^{(\epsilon_j - \mu)/k_B T})}.
\end{aligned} \tag{41}$$

由格点 j 到格点 i 的跃迁需考虑 j 态被占据的概率, 以及 i 不被占据的概率

$$\begin{aligned}
W_{ji} &= P_j P_0 (1 - P_i) \\
&= P_0 \frac{e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T}}{(1 + e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T})(1 + e^{(\epsilon_j - \mu)/k_B T})}.
\end{aligned} \tag{42}$$

两者是相等的。

9.8

首先，我们写出由于电子从 i 跳到 j 产生的由 j 流向 i 的电流的表达式，

$$J_{ji} = e(W_{ij} - W_{ji}) \quad (43)$$

在习题 9.7 中，没有考虑外加电场的情况下， j 到 i 态的跃迁概率为 P_0 ， i 到 j 态的跃迁概率为 $P_0 e^{-\Delta\epsilon/k_B T}$ 。假设我们加入沿 i 到 j 方向场能降低的电场，根据阎守胜书中的讨论，将 $\Delta\epsilon$ 换成 $\Delta\epsilon - eER$ 即可（考虑更多因素的情况参见阎守胜著《现代固体物理学导论》），其中 R 是两个局域中心的间距。

记未加电场时的跃迁率（9.7 中的结果）为 W_{ij}^0 ，加入电场后的跃迁率为 W_{ij} 和 W_{ji} ，则

$$W_{ij} = P_0 \frac{e^{(\epsilon_i - \mu + eER)/k_B T}}{(1 + e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T})(1 + e^{(\epsilon_j - \mu)/k_B T})} = W_{ij}^0 e^{eER/k_B T}, \quad (44)$$

$$W_{ji} = P_0 \frac{e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T}}{(1 + e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T})(1 + e^{(\epsilon_j - \mu)/k_B T})} = W_{ij}^0. \quad (45)$$

弱场近似下， $e^{eER/k_B T} \sim 1 + eER/k_B T$ ，则

$$J_{ji} = e(W_{ij} - W_{ji}) = eW_{ij}^0 \frac{eER}{k_B T} = \sigma E, \quad (46)$$

跳跃电导率的表达式为

$$\sigma = \frac{e^2 R}{k_B T} W_{ij}^0, \quad (47)$$

其中 W_{ij}^0 的形式如公式 41 所示。

第十章作业

10.1

本题解答参考了《现代固体物理学》中的解法，没有考虑解析解而是着重通过简单直观的数值解解释物理机制。

与磁场有关的电阻振荡比例于 $\cos(2\pi\Phi/\Phi_{so})$ ，圆筒本身壁非常薄的情况下，电子只能沿一条固定半径的圆运动，此时电阻的周期震荡不会衰减。在圆筒有一定厚度时，电子可以沿多个半径不同的圆运动干涉，半径不同的圆会产生相位差。比如设圆筒的周长为 L ，厚度为 W ，则内外圆的相位差为 $2\pi BLW/\Phi_{so}$ ，当其小于 π 时，不同回路的干涉效应加强；当其大于 π 时，不同回路干涉相消，电阻震荡的振幅降低。下面通过数值计算模拟电阻震荡振幅降低的现象。

选取圆筒直径为 $1.1 \mu\text{m}$ ，厚度为 $0.12 \mu\text{m}$ ，电子的运动轨道半径的范围为 $[0.55, 0.67] \mu\text{m}$ 。在这个范围内均匀选取 10 个不同的半径值，分别计算 $\cos(2\pi\Phi/\Phi_{so}) - B$ 的曲线，然后将它们叠加，得出图 1。图 1 定性展示出了电阻震荡的振幅随着 B 的增大而衰减的现象，这说明我们前面的简单分析是有效的，实验中的电阻震荡的振幅逐渐衰减的原因确实是由于不同半径回路上的干涉相消效应。

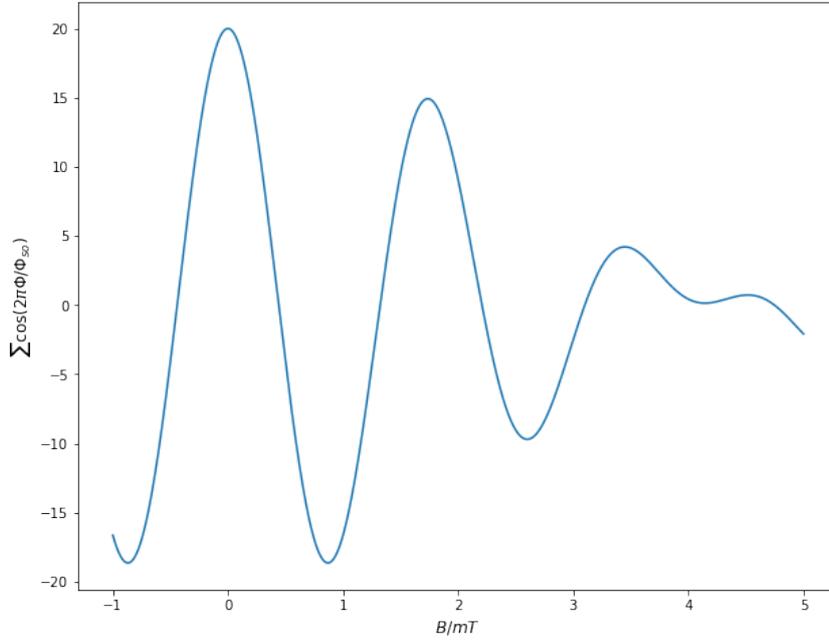


图 1: $\sum_i \cos(2\pi\Phi_i/\Phi_{so}) - B$ 曲线, 定性展示了电阻振荡的振幅下降的现象。

10.2

本题的主要目的是计算 Ag 金属微粒的比热。首先我们计算 30nm 尺寸下共有多少 Ag 原子,

$$N = \frac{4/3\pi r^3 \times \rho_{Ag}}{M_{Ag}} \quad (48)$$

代入 Ag 的相关数据, 可以得出 $N \approx 8.262 \times 10^5$ 。有了 N, 我们可以计算金属颗粒中分立能级的间隔 Δ , 依据阎守胜书 10.2.2 式,

$$\Delta = \frac{4\epsilon_F}{3N} = \frac{4}{3} \frac{1}{N} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (49)$$

其中 Ag 的电子密度约为 $n = 6 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$, 代入公式 49 中, 求得能级间距 $\Delta \approx 9.019 \times 10^{-6} \text{eV}$ 。有了能级间距, 根据阎守胜书 10.2.17, 10.2.18 式, 低温情况下的比热公式为

$$\begin{aligned} c_{\text{偶}} &= 4k_B\beta^2\Delta^2e^{-\beta\Delta} \\ c_{\text{奇}} &= k_B\beta^2\Delta^2e^{-\beta\Delta} \end{aligned} \quad (50)$$

其中 $\beta = 1/(k_B T)$, “奇”, “偶” 对应组成金属微粒的原子的电子数目是奇还是偶, 由于 Ag 原子含有奇数个电子, 那么整个金属微粒含有的电子数一半可能是奇数, 一半可能是偶数。那么单个金属微粒的热容要对奇和偶取平均,

$$C = \frac{N}{2}c_{\text{偶}} + \frac{N}{2}c_{\text{奇}}. \quad (51)$$

题目要求解的不等式为

$$\langle \Delta T^2 \rangle / T^2 = k_B / C > 1, \quad (52)$$

代入前面提到的相关式子, 不等式可以化为

$$\frac{k_B}{N/2(4k_B\beta^2\Delta^2e^{-\beta\Delta}) + N/2(k_B\beta^2\Delta^2e^{-\beta\Delta})} > 1 \quad (53)$$

我们前面已经得到了 N, Δ 的数值，不等式中唯一的变量是温度 T 。很显然，求出 T 的解析表达式是非常困难的，这里我们采用数值求解的方法，求得的数值结果为

$$T < 0.00508108 \text{ K}. \quad (54)$$

30 nm 尺寸的金属微粒最低可冷却的温度约为 0.00508108 K。

10.3

在制备金环的同时蒸镀出金膜，然后通过加外电场测量金膜的电流进而确定电导进而确定 l ，具体分析如下。

制备出的金膜可以看作二维自由电子气，电导率为

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad (55)$$

弹性散射自由程的计算公式为

$$l = v_F\tau, \quad (56)$$

已经计算出 τ 的情况下，我们再计算出 v_F 即可得出 l 。参见习题 11.1 的解答，对于二维电子气，有

$$\epsilon_F = \frac{(mv_F)^2}{2m} = \frac{\pi\hbar^2n}{m}, \quad (57)$$

这样 v_F 也可以通过理论计算出来，结合通过电导计算出的 τ ，就可以算出 l 。

为了得出金环中含有的总电子数，首先我们需要计算金环的体积 V ，

$$V = A \times \pi d = 90 \text{ nm} \times 60 \text{ nm} \times \pi \times 2.4 \text{ } \mu\text{m} \approx 4.07 \times 10^{-14} \text{ (cm)}^3, \quad (58)$$

相应的质量为

$$m = \rho V = 19.32 \times 4.07 \times 10^{-14} \text{ g} \approx 7.89 \times 10^{-13} \text{ g}, \quad (59)$$

相应的金原子数目为

$$N_{Au} = \frac{m}{M} \times N_A \approx \frac{7.89 \times 10^{-13}}{197} \times 6.02 \times 10^{23} \approx 2.41 \times 10^9. \quad (60)$$

题目问环中的总电子数，实际上应该是总的自由电子数，考虑金最外层是 6s1 即仅有一个价电子，那么环中的总电子数为 2.41×10^9 。

导电通道数 N_c 的计算公式为

$$N_c = \frac{A}{4\pi^2} \pi k_F^2 = \frac{A}{4\pi^2} \pi 2\pi n = \frac{A}{2} n, \quad (61)$$

其中 A 为环截面面积， n 是相应的二维电子气的电子密度。取三维固体金的原子面间距为 0.2 nm，记为 a ，那么一个单个截面上的金原子数（也是电子数）为

$$N' = N_{Au}/(\pi d/a) = 2.41 \times 10^9 / (\pi \times 2.4 \text{ } \mu\text{m} / (0.2 \text{ nm})) \approx 6.39 \times 10^4 \quad (62)$$

$$N_c = \frac{A}{2} n = \frac{A}{2} \times \frac{N'}{A} = \frac{N'}{2} \approx 3.20 \times 10^4. \quad (63)$$

阎守胜书中提及 N_c 可达 10^5 量级，这里的结果是比较接近的。

最后我们计算持续电流的大小，计算公式为

$$I = \frac{ev_F l}{L^2} \quad (64)$$

联合公式 57 和公式 64，并代入二维电子密度，计算出的电流为 $I \approx 1.12 \times 10^{-15} \text{ A}$ 。

10.4

本题解法同时参考了曾谨言《量子力学习题精选与剖析》中的 5.21 题的能级排布顺序和 L.I.Schiff, Quantum Mechanics 中的能级的精确求解公式。

首先我们确定最高占据态是哪个能级，在我们的模型中，共有 $N = 40$ 个钠原子，每个钠原子贡献一个电子，共有 $N = 40$ 个无相互作用的自由电子，我们通过对单电子方程的求解确定一系列的能级，然后将这 40 个电子从低到高填充能级，题目要求的是第 40 个电子所占的能级的能量。根据曾谨言的习题，有限深球势阱中能级的排布顺序为 1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, ... 每个 s 轨道占 2 个电子（包含自旋），p 轨道占 6 个电子，d 轨道占 10 个电子，依此类推，那么第 40 个电子填充在 2p 能级，下面我们精确求解 2p 能级的能量。

球势阱的具体解法在 L.I.Schiff, Quantum Mechanics 中有详细介绍，我们这里仅利用相关结论。定义与能量相关的参数为 $\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, $\beta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$ ，使用球势阱的半径 r_N 对这两个参数进行无量纲化处理。 $\xi = \alpha r_N, \eta = \beta r_N$ ，那么，记球势阱的深度为 V_0 ，那么所有的 p 能级的求解都可以归到数值求解公式 65 中。

$$\frac{\cot \xi}{\xi} - \frac{1}{\xi} = \frac{1}{\eta} + \frac{1}{\eta^2} \quad \xi^2 + \eta^2 = \frac{2mV_0 r_N^2}{\hbar^2} \quad (65)$$

两个方程分别可以画出两条曲线，两条曲线交点的 ξ 值代表了一个能级，从低到高为 1p, 2p...。由题意，选取 $r_N = r_0(N)^{1/3} \approx (40)^{1/3} \times 0.208 \text{ nm}$, $V_0 = \epsilon_F + \phi = 5.6 \text{ eV}$ ，求出两个曲线第二交点对应的 $\xi \approx 3.7$ ，算出的 $E \approx 1.03 \text{ eV}$ ，这是相对势阱阱底的能量，若选取无穷远处为能量零点，那么 2p 的能量为 $E = (-5.6 + 1.03) \text{ eV} = -4.27 \text{ eV}$

10.5

碳纳米管中电子可沿轴向传导，因此 k_x 没有限制，可以连续取值。而在圆周方向，其波函数要满足周期性边界条件，

$$\psi(y + \pi D) = \psi(y), \quad (66)$$

依据题目给的波函数的形式 $\psi(x, y) = \psi_0 e^{ik_x x} e^{ik_y y}$ ，很容易导出 k_y 要满足的条件

$$e^{ik_y \pi D} = 1, \quad (67)$$

其中 D 是碳纳米管的直径。 k_y 要满足的关系为 $k_y = \frac{2n}{D}$ ，其中 n 为整数。

在 x 方向施加均匀磁场，选取合适的规范（参见 Sakurai 著 Modern Quantum Mechanics），仅在 y 方向上会出现恒定的矢势 $A_0 = \frac{BD}{4}$ 。根据习题 9.5，且选取积分限为 $[y, 0]$ ，得到加入磁场之后的波函数为

$$\psi = \psi_0 e^{ik_x x} e^{ik_y y} \exp\left(-i\frac{e}{\hbar} A_0 y\right). \quad (68)$$

此时周期性边界条件变为

$$\begin{aligned} (k_y - \frac{e}{\hbar} A_0) \pi D &= 2\pi n, \\ k_y \pi D &= 2\pi n + \frac{e}{\hbar} BS \end{aligned} \quad (69)$$

k_y 要满足的关系为 $k_y = \frac{2n}{D} + \frac{e}{\hbar} A_0$ 。 k_y 允许值的改变会影响费密面附近的态密度，从而影响电导。而我们从公式 69 中也可以看出，当 $\frac{e}{\hbar} BS$ 改变 2π 的整数倍时， k_y 的允许值是不变的，相

应的电导也不会改变。因此电导对磁场的相应是一个周期函数，周期为 $\Delta B = \frac{2\pi\hbar}{eS}$ ，这就是类似 Aharonov-Bohn 类型的效应。

当 $D = 1 \text{ nm}$ 时，计算相应的周期为

$$\Delta B = \frac{2\pi\hbar}{eS} = \frac{8\pi\hbar}{e\pi D^2} = \frac{8 \times 1.05 \times 10^{-34}}{1.60 \times 10^{-19} \times (10^{-9})^2} \text{ T} \approx 5250 \text{ T}, \quad (70)$$

要产生这么大同时可控的磁场是非常困难的，因此实验上极难观察到一个完整的 AB 震荡周期。

10.6

根据阎守胜书中的讨论，将碳纳米管具有金属性的条件总结如下。

首先，碳纳米管是单层石墨烯卷曲而成的。石墨烯是三角格子，可以选取夹角为 60° 的两个模最小的晶格矢量作为基矢，在选定原点之后，其他的格点对应的格矢可以用 (n, m) 来表示，

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2. \quad (71)$$

有了正格矢，我们可以构造出倒格矢以及第一布里渊区。记倒空间的矢量为 \mathbf{k} （不要求一定是倒格矢）。对于石墨烯卷曲成的碳纳米管，有如下限制

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = 2\pi l_i \quad (72)$$

其中 l_i 是整数，在 \mathbf{C} 确定的情况下，公式 72 会确定一组倒空间的平行线。石墨烯的第一布里渊区是正六边形，有六个顶点记为 K ，根据阎守胜书中的讨论，碳纳米管要显现出金属性，公式 72 确定的倒空间的直线必须至少经过六个 K 点中的一个。

下面就是将前面的讨论数学化，假设石墨烯的 C—C 键键长为 a ，那么基矢的长度为 $\sqrt{3}a$ ，建立二维的笛卡尔坐标系，选取 \mathbf{a}_1 沿 x 轴正方向，选取 \mathbf{a}_2 与 \mathbf{a}_1 成 60° 指向第四象限，那么有

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \sqrt{3}a\mathbf{e}_x \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{e}_x - \frac{3}{2}a\mathbf{e}_y \end{aligned} \quad (73)$$

\mathbf{C} 在笛卡尔坐标系中的坐标为 $(\sqrt{3}a(n + m/2), -3am/2)$ ，代入公式 72 中得出倒空间中的直线表达式，

$$\sqrt{3}a\left(n + \frac{m}{2}\right)k_x - \frac{3a}{2}mk_y = 2\pi l_i. \quad (74)$$

求出第一布里渊区六个顶点的坐标为 $(\pm \frac{2\sqrt{3}\pi}{9a}, \frac{2\pi}{3a}), (\pm \frac{2\sqrt{3}\pi}{9a}, -\frac{2\pi}{3a}), (\pm \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}, 0)$ ，代入公式 74 中得到六组方程分别为

$$\begin{cases} 2\pi l_i = \frac{2}{3}\pi(n - m) \\ 2\pi l_i = -\frac{2}{3}\pi(n + 2m) \\ 2\pi l_i = \frac{2}{3}\pi(n + 2m) \\ 2\pi l_i = -\frac{2}{3}\pi(n - m) \\ 2\pi l_i = \frac{2}{3}\pi(2n + m) \\ 2\pi l_i = -\frac{2}{3}\pi(2n + m) \end{cases} \quad (75)$$

容易验证，当 $n = m + 3q$ ， q 是整数时，上述六个方程都可以满足。因此对于 (n, m) 碳纳米管，当 $n - m = 3q$ ， q 为整数时有金属性行为。证明完毕。

10.7

本题解法参见阎守胜《现代固体物理学导论》7.3节，这里不介绍求解方法。

首先写出体系的电容矩阵，默认电子岛标号 1，与 V 相连的电极标号 2，与 V_g 相连的电极标号 3。

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_2 + C_g + C_1 & -C_1 & -C_g \\ -C_1 & C_L + C_1 & 0 \\ -C_g & 0 & C_g \end{bmatrix}, \quad (76)$$

假设初始电子岛中有 n 个电子，相应的电荷数目为 $-ne$ ，我们可以写出初始时刻各导体中的电荷数以及在单个正电荷从左隧穿入单电子岛中的电荷变化数，

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} -ne \\ Q_2 \\ Q_3 \end{bmatrix}, \quad \Delta\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} e \\ -e \\ 0 \end{bmatrix} \quad (77)$$

按照《现代固体物理学导论》中的做法，拆分上面的矩阵和矢量，

$$C_{II} = C_2 + C_g + C_1, \quad Q_I = -ne, \quad \Delta Q_I = e, \quad \mathbf{C}_{IE} = \begin{bmatrix} -C_1 & -C_g \end{bmatrix}, \quad \Delta\mathbf{Q}_E = \begin{bmatrix} -e \\ 0 \end{bmatrix} \quad (78)$$

此外体系的电势矢量和电极电势矢量为

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} V_1 \\ V \\ V_g \end{bmatrix}, \quad \mathbf{V}_E = \begin{bmatrix} V \\ V_g \end{bmatrix}. \quad (79)$$

体系的能量变化为

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon &= \Delta Q_I C_{II}^{-1} \left(Q_I + \frac{1}{2} \Delta Q_I - \mathbf{C}_{IE} \cdot \mathbf{V}_E \right) + \Delta\mathbf{Q}_E \cdot \mathbf{V}_E \\ &= e \frac{1}{C_2 + C_g + C_1} \left(-ne + \frac{1}{2}e - \begin{bmatrix} -C_1 & -C_g \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V \\ V_g \end{bmatrix} \right) + \begin{bmatrix} -e & e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V \\ V_g \end{bmatrix} \\ &= \frac{e}{C_2 + C_g + C_1} \left(-ne + \frac{1}{2}e + (C_1 V + C_g V_g) \right) + e(V_g - V) \end{aligned} \quad (80)$$

第十一章作业

11.1

对二维体系而言， \mathbf{K} 空间的模式密度为 $\frac{S}{2\pi^2}$ ，总电子数可以经过 \mathbf{K} 空间积分得到，

$$N = \frac{S}{2\pi^2} \int_0^{k_F} 2\pi k dk = \frac{S k_F^2}{2\pi}, \quad (81)$$

因此 k_F 和电子密度 n 的关系为

$$k_F^2 = 2\pi n. \quad (82)$$

首先推导模式数目随着 k 的变化关系

$$G(k) = \frac{S}{2\pi^2} \int_0^k 2\pi k' dk' = \frac{S k^2}{2\pi}, \quad (83)$$

对于自由电子气，我们有色散关系

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (84)$$

联立公式 83 和公式 84，可以得出模式数目随着 E 的变换关系.

$$G(\epsilon) = \frac{Sm\epsilon}{\pi\hbar^2} \quad (85)$$

态密度的计算如下

$$g(\epsilon) = \frac{1}{S} \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{m}{\pi\hbar^2}. \quad (86)$$

$T = 0K$ 时，最高占据态为 k_F 对应的能态，其费米能级为

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 2\pi n}{2m} = \frac{\pi\hbar^2 n}{m}. \quad (87)$$

下面计算有限温度下化学势 μ 和 ϵ_F 和温度 T 三者的联系。

费米统计的公式为

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon - \mu)/k_B T}}. \quad (88)$$

对二维自由电子气而言

$$\begin{aligned} n &= \int_0^\infty g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{m}{\pi\hbar^2} \int_0^\infty \frac{1}{1 + e^{(\epsilon - \mu)/k_B T}} d\epsilon, \end{aligned} \quad (89)$$

令 $y = (\epsilon - \mu)/k_B T$,

$$\int_0^\infty \frac{1}{1 + e^{(\epsilon - \mu)/k_B T}} d\epsilon = k_B T \int_{-\mu/k_B T}^\infty \frac{1}{1 + e^y} dy, \quad (90)$$

令 $s = 1 + e^y$,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{1}{1 + e^{(\epsilon - \mu)/k_B T}} d\epsilon &= k_B T \int_{e^{-\mu/k_B T} + 1}^\infty \left(\frac{1}{s} \frac{1}{s - 1} \right) ds \\ &= k_B T \ln \left(1 - \frac{1}{s} \right) \Big|_{e^{-\mu/k_B T} + 1}^\infty \\ &= \mu + k_B T \ln \left(1 + e^{-\mu/k_B T} \right). \end{aligned} \quad (91)$$

综合公式 89 和公式 91，

$$n = \frac{m}{\pi\hbar^2} \left[\mu + k_B T \ln \left(1 + e^{-\mu/k_B T} \right) \right]. \quad (92)$$

ϵ_F 和 n 满足公式 87 所描述的关系，那么，

$$\epsilon_F = \mu + k_B T \ln \left(1 + e^{-\mu/k_B T} \right). \quad (93)$$

记 $\delta = \mu - \epsilon_F$ ，则

$$\delta = -k_B T \ln \left(1 + e^{-(\delta + \epsilon_F)/k_B T} \right), \quad (94)$$

在室温下 $k_B T \approx 2.59 \times 10^{-2} eV$ ，若选取费米波矢 $k_F = 10^{10} m^{-1}$ ， $\epsilon_F \approx 3.81 eV$ ，将各参数代入公式 94 中，求解一个超越方程，数值结果表明 δ 无限趋近于 0。

11.2

电子在输运过程中受到的作用分为两项，一个项外场施加的力的作用

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (95)$$

另一项是多种因素造成的散射

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau}. \quad (96)$$

在稳态时，两者相等

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} = e\tau(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (97)$$

电子运动被限制在 (x, y) 平面上，而且只有 z 方向的磁场

$$\begin{cases} v_x = \frac{e\tau}{m}(E_x + Bv_y), \\ v_y = \frac{e\tau}{m}(E_y - Bv_x), \end{cases} \quad (98)$$

解出 v_x, v_y 的表达式，并记 $\omega_c = \frac{eB}{m}$,

$$\begin{cases} v_x = \frac{\omega_c\tau E_x + \omega_c^2\tau^2 E_y}{B(1 + \omega_c^2\tau^2)}, \\ v_y = \frac{\omega_c\tau E_y - \omega_c^2\tau^2 E_x}{B(1 + \omega_c^2\tau^2)}. \end{cases} \quad (99)$$

电流密度的微观表达式为 $\mathbf{J} = nev$ ，结合欧姆定律 $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$ 得出电导矩阵

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \end{bmatrix} = \frac{\omega_c\tau ne}{B(1 + \omega_c^2\tau^2)} \begin{bmatrix} 1 & \omega_c\tau \\ -\omega_c\tau & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix}. \quad (100)$$

电导矩阵的逆矩阵为电阻矩阵

$$\rho = \frac{B}{\omega_c\tau ne} \begin{bmatrix} 1 & -\omega_c\tau \\ \omega_c\tau & 1 \end{bmatrix} \quad (101)$$

易得

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2}, \\ \sigma_{xy} &= \frac{ne}{B} - \frac{ne}{B(1 + \omega_c^2\tau^2)} \approx -\frac{1}{\rho_{xy}}, \end{aligned} \quad (102)$$

其中 σ_{xy} 的计算中利用了 $\omega_c\tau \gg 1$ 的条件舍去了第二项。

11.3

近自由电子近似，或者称弱周期势近似，是将晶体中的周期势作为对自由电子哈密顿量的微扰引入，从而得到能带，这里会利用一些相关的结论，具体的细节见阎守胜书 3.2.1, 3.2.2。在初始未畸变的晶格中，晶格周期为 a ，相应的势函数 $V_1(x)$ 的周期也为 a ，根据弱周期势的讨论，此时体系会在 $k = \pm\frac{\pi}{a}$ 处打开一能隙。假设一维链的长度为 $L = Na$ ，那么 K 空间的态密度为 $\frac{2L}{2\pi} = \frac{Na}{\pi}$ ，实空间每个原胞贡献一个电子，共有 N 个电子，需填充 $N/(Na/\pi) = \pi/a$ 的 K 空间大小，填充范围是 $[-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}]$ ，远未达到能隙处，因此此时能带未滿，此一维体系是导体。

晶格发生畸变后，一维体系的周期变为 $2a$ ，沿用前面的讨论，体系会在 $k = \pm\frac{\pi}{2a}$ 处打开能隙，正好处于电子的最高占据态处，此时体系成为绝缘体。

首先可以确定的是，在这种畸变发生的过程中，晶格的弹性能会增加，增加的大小正比于 δa^2 ，而从准周期近似解出的色散关系积分可以得出电子的能量是减小的，减小的大小正比于 $\delta a^2 |\ln(\delta a)|$ 。在 δa 很小的情况下，电子系减小的能量更多，因此总的体系能量会减小，因此一维体系是倾向于发生畸变的。

在畸变发生前，电子密度在一维晶格中均匀分布；在畸变发生后，由于 $2a$ 长度下两个正离子相互靠近使得中心的正电荷密度上升，因此为保持电中性，电子相应处的电子密度也会上升，形成电荷密度波，电荷密度波的波长为 $\lambda = \frac{2\pi}{2a} = \frac{\pi}{a} = 2k_F$ 。

11.4

发生 Peierls 畸变前，一维链是一维单原子链，畸变之后成为一维双原子链，近邻原子之间的间距为 $a + \delta, a - \delta$ ，耦合常数为 β_1, β_2 。参阅《The Oxford Solid State Basics》中一维双原子链的解法，声子谱的解析表达式为

$$\begin{aligned}\omega_{\pm} &= \sqrt{\frac{\beta_1 + \beta_2}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos(2ka)}} \\ &= \sqrt{\frac{\beta_1 + \beta_2}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{(\beta_1 + \beta_2)^2 - 4\beta_1\beta_2 \sin^2(ka)}}\end{aligned}\quad (103)$$

由于每个原胞中的原子数从一个变为两个，因此畸变后的纵声子谱中含有光学支，如图 2 所示。

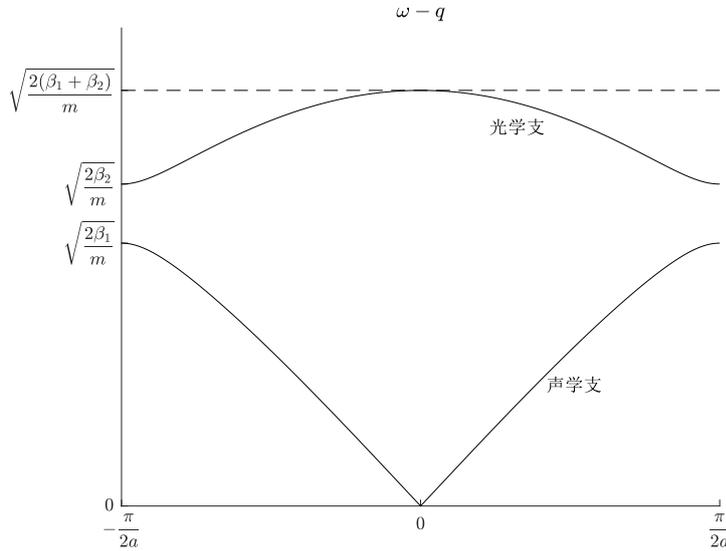


图 2: 畸变后一维链的纵声子谱

根据阎守胜书 5.3.2 节可见光的非弹性散射讨论的内容，仅在 $q = 0$ 处的声子参与光的散射过程，在 $q = 0$ 处，声学支频率为 0，光学支频率为 $\omega_c = \sqrt{\frac{2(\beta_1 + \beta_2)}{m}}$ ，因此仅考虑光学声子的散射即可。在频率为 ω_0 的单色光的散射光谱中，由于单个光学声子散射而产生的斯托克斯峰的位置在 $\omega_0 + \omega_c$ ，反斯托克斯峰的位置在 $\omega_0 - \omega_c$ 。斯托克斯峰和反斯托克斯峰的强度比值 $I_S/I_A = e^{-\hbar\omega_c/k_B T}$ ，在高温极限下，两者强度相等，低温极限下，反斯托克斯峰消失，如图 3 示意。

11.5

本题的核心在于通过 Landauer 公式对六个电极列出电流方程并求解，在这里以电极 1 为简单介绍电流方程的列法，具体关于物理机制的讨论参见阎守胜书 10.1.4 和 11.1.4 节。

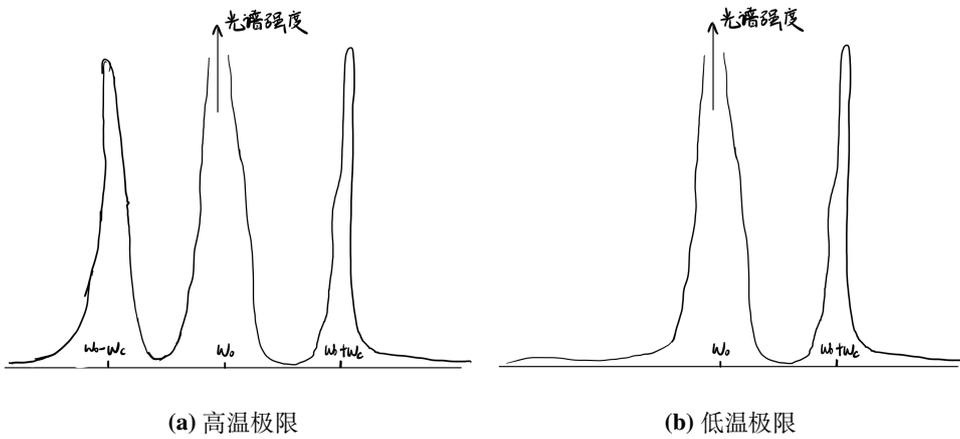


图 3: 极限温度下的散射光谱线 (手绘)

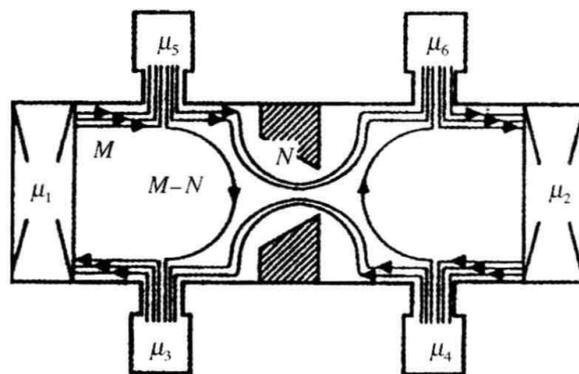


图 4: 题 11.5 图

如图 4 所示，电极 1 有 M 个通道向外传输电子（我们不去管传输的对象是那个电极），有 M 个通道接收来自电极 3 的电子，那么对电极 1 我们列出其电流方程

$$I_1 = \frac{2e^2}{h}(M\mu_1 - M\mu_3). \quad (104)$$

更一般地讲，若第电极 i 有 N_i 个通道向外传输电子，有 N_j 个通道接收来自电极 j 的电子，那么电极 i 的电流方程为

$$I_i = \frac{2e^2}{h} \left(N_i \mu_i - \sum_j N_j \mu_j \right) \quad (105)$$

我们在实验测量中会对电极 1 和电极 2 施加偏压，选定电极 2 的化学势为 $\mu_2 = \epsilon_F$ ，那么电极 1 的化学势为 $\mu_1 = \epsilon_F + eV$ 。由于仅有电极 1 和电极 2 会外界电路，因此仅这两个电极有电流，且 $I_1 = -I_2$ ，其余的电极电流都为 0。

结合以上讨论，对 3, 4, 5, 6 电极列出方程，

$$\begin{cases} I_3 = \frac{2e}{h}(M\mu_3 - (M - N)\mu_5 - N\mu_4) = 0 \\ I_4 = \frac{2e}{h}(M\mu_4 - M\mu_2) = 0 \\ I_5 = \frac{2e}{h}(M\mu_5 - M\mu_1) = 0 \\ I_6 = \frac{2e}{h}(M\mu_6 - N\mu_5 - (M - N)\mu_4) = 0 \end{cases} \quad (106)$$

结合 $\mu_1 = \epsilon_F + eV, \mu_2 = \epsilon_F$ 的条件，解出所有的 μ ，

$$\begin{cases} \mu_1 = \epsilon_F + eV \\ \mu_2 = \epsilon_F \\ \mu_3 = \frac{M - N}{M}(\epsilon_F + eV) + \frac{N}{M}\epsilon_F \\ \mu_4 = \epsilon_F \\ \mu_5 = \epsilon_F + eV \\ \mu_6 = \frac{N}{M}(\epsilon_F + eV) + \frac{M - N}{M}\epsilon_F \end{cases} \quad (107)$$

计算出纵向电流为

$$I_{12} = I_1 = \frac{2e^2}{h}(M\mu_1 - M\mu_3) = \frac{2e^2}{h}NV, \quad (108)$$

纵向电压为

$$V_{34} = \frac{\mu_3 - \mu_4}{e} = \frac{M - N}{M}V, \quad (109)$$

霍尔电压为

$$V_{35} = \frac{\mu_5 - \mu_3}{3} = \frac{N}{M}V. \quad (110)$$

相应的电导分别为

$$\begin{aligned} G_{12,34} &= \frac{I_{12}}{V_{34}} = \frac{2e^2}{h} \frac{MN}{M - N} \\ G_{12,35} &= \frac{I_{12}}{V_{35}} = \frac{2e^2}{h} M \end{aligned} \quad (111)$$

量子化的霍尔电导可以和非整数倍的纵向量子化电导并存。

第十二章作业

12.1

首先推导能量泛函的表达式，即推导阎守胜书公式 **12.1.5**。

首先写出 N 个电子的哈密顿量

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{en}(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = H_0 + V, \quad (112)$$

其中 H_0 和 V 分别代表单电子作用和多电子作用。考虑波函数的交换反对称，将多电子波函数写成 Slater 行列式的形式，这里为方便书写，采用反对称算符的形式

$$|\Psi\rangle = (N!)^{-1/2} A\{\phi_1(\mathbf{q}_1)\phi_2(\mathbf{q}_2)\dots\phi_N(\mathbf{q}_N)\} = (N!)^{-1/2} A\{\phi_i(\mathbf{q}_j)\} \quad (113)$$

我们的目的是计算 $\langle\Psi|H|\Psi\rangle = \langle\Psi|H_0|\Psi\rangle + \langle\Psi|V|\Psi\rangle$ ，下面分别对这两项进行求解。

注意，在推导能量泛函的过程中为了节省时间，我没有做一些相关的图示进行辅助理解，并且我不确定能否仅通过文字将思路表述清楚，若推导过程看不明白，请查阅楼立人著《发光物理基础》P31 相关内容，本题中能量期待值的计算主要思想来自这里，请要真正理解本题的人仔细阅读。另外解题过程中在狄拉克符号内部使用坐标表象下记号是错误的，但是为了简便性，这里使用这种表示方法，还请理解。

$$\langle\Psi|H_0|\Psi\rangle = \sum_i \langle\Psi| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{en}(\mathbf{r}_i) |\Psi\rangle \quad (114)$$

回想线性代数中，可以针对行列式的列进行展开，将 n 阶的行列式降阶成为 $n-1$ 阶的行列式进行计算，我们这里的 $|\Psi\rangle$ 就是一个行列式，其同一行对应同一个单电子态，同一列对应同一个电子，具体的示意图阎守胜书公式 **12.1.1**。公式 **114** 是一个 N 项求和，每一项的算符都对应不同的电子，我们选取其中第 i 项 $\langle\Psi| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{en}(\mathbf{r}_i) |\Psi\rangle$ 进行计算，此时对 $|\Psi\rangle$ 行列式第 i 列进行展开

$$|\Psi\rangle = (N!)^{-1/2} \sum_{k=1}^N |\phi_k(\mathbf{q}_i)\rangle |M_{ki}\rangle \quad (115)$$

其中 $|M_{ki}\rangle$ 表示相应的代数余子式，

$$\begin{aligned} & \langle\Psi| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{en}(\mathbf{r}_i) |\Psi\rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{k=1}^N \sum_{k'=1}^N \langle\phi_{k'}(\mathbf{q}_i)| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{en}(\mathbf{r}_i) |\phi_k(\mathbf{q}_i)\rangle \langle M_{k'i}|M_{ki}\rangle, \end{aligned} \quad (116)$$

$|M_{ki}\rangle$ 的主体是 $|\Psi\rangle$ 去掉第 k 行 (所有的 ϕ_k)，第 i 列 (所有的 $\phi(\mathbf{q}_i)$) 之后剩下的 $n-1$ 阶的行列式。若公式 **116** 中 $\langle M_{k'i}|M_{ki}\rangle$ 的 $k' \neq k$ 那么 $\langle M_{k'i}|$ 中不含 $\langle\phi_{k'}|$ 而含有 $\langle\phi_k|$ ，相对应的 $|M_{ki}\rangle$ 中含有 $|\phi_{k'}\rangle$ 而不含 $|\phi_k\rangle$ ，由于正交关系 $\langle\phi_k|\phi_{k'}\rangle = \delta_{kk'}$ ，此时 $\langle M_{k'i}|M_{ki}\rangle = 0$ ，而在 $k = k'$ 时，由于 $|M_{ki}\rangle$ 是 $(N-1)!$ 项之和，每一项贡献一个 1， $\langle M_{ki}|M_{ki}\rangle = (N-1)!$ ，因此有

$$\langle M_{k'i}|M_{ki}\rangle = (N-1)! \delta_{kk'}. \quad (117)$$

将公式 **117** 代入到公式 **116** 中，

$$\langle\Psi| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{en}(\mathbf{r}_i) |\Psi\rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle\phi_k(\mathbf{q}_i)| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{en}(\mathbf{r}_i) |\phi_k(\mathbf{q}_i)\rangle, \quad (118)$$

将态矢量展开成空间部分和自旋部分的直积 $|\phi_k(\mathbf{q}_i)\rangle = |\psi_k(\mathbf{r}_i)\rangle |\chi_k(\sigma_i)\rangle$

$$\langle \Psi | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{en}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{r}_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{en}(\mathbf{r}_i) \right) \phi_k(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i, \quad (119)$$

我们可以看出积分的值和 \mathbf{r}_i 无关，因此

$$\sum_{i=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{r}_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{en}(\mathbf{r}_i) \right) \phi_k(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = N \int \psi_k^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) \right) \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (120)$$

将公式 119 和公式 120 代入公式 114 中，可以得出

$$\langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) \right) \psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (121)$$

下面计算第二部分

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \langle \Psi | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle \quad (122)$$

仍旧使用前面讨论的技巧

$$\begin{aligned} & \langle \Psi | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{k \neq k'} \sum_{s \neq s'} \langle M_{sis'j} | M_{kik'j} \rangle \langle \phi_s(\mathbf{q}_i) | \langle \phi_{s'}(\mathbf{q}_j) | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \phi_k(\mathbf{q}_i) \rangle | \phi_{k'}(\mathbf{q}_j) \rangle, \end{aligned} \quad (123)$$

其中 $|M_{kik'j}\rangle$ 表示先对第 k 行第 i 列进行展开，之后对 k' 行第 j 列进行展开， $\langle M_{sis'j} | M_{kik'j} \rangle$ 共有三种取值，

1. $\{s, s'\} \neq \{k, k'\}$, $\langle M_{sis'j} | M_{kik'j} \rangle = 0$
2. $s = k, s' = k'$, $\langle M_{sis'j} | M_{kik'j} \rangle = (N-2)!$
3. $s = k', s' = k$, $\langle M_{sis'j} | M_{kik'j} \rangle = -(N-2)!$

那么

$$\begin{aligned} & \langle \Psi | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{k \neq k'} \sum_{s \neq s'} \langle M_{sis'j} | M_{kik'j} \rangle \langle \phi_s(\mathbf{q}_i) | \langle \phi_{s'}(\mathbf{q}_j) | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \phi_k(\mathbf{q}_i) \rangle | \phi_{k'}(\mathbf{q}_j) \rangle \\ &= \frac{1}{N(N-1)} \sum_{k \neq k'} \langle \phi_k(\mathbf{q}_i) | \langle \phi_{k'}(\mathbf{q}_j) | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \phi_k(\mathbf{q}_i) \rangle | \phi_{k'}(\mathbf{q}_j) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{N(N-1)} \sum_{k \neq k'} \langle \phi_{k'}(\mathbf{q}_i) | \langle \phi_k(\mathbf{q}_j) | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \phi_k(\mathbf{q}_i) \rangle | \phi_{k'}(\mathbf{q}_j) \rangle \end{aligned} \quad (124)$$

将态矢量展开成空间部分和自旋部分的直积 $|\phi_k(\mathbf{q}_i)\rangle = |\psi_k(\mathbf{r}_i)\rangle |\chi_k(\sigma_i)\rangle$ ，公式 124 写成实空间积分的形式

$$\begin{aligned} & \langle \Psi | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{N(N-1)} \sum_{k \neq k'} \iint \psi_k^*(\mathbf{r}_i) \psi_{k'}^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_k(\mathbf{r}_i) \psi_{k'}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \\ &\quad - \frac{1}{N(N-1)} \sum_{k \neq k'} \iint \psi_{k'}^*(\mathbf{r}_i) \psi_k^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_k(\mathbf{r}_i) \psi_{k'}(\mathbf{r}_j) \delta_{\sigma_k \sigma_{k'}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (125)$$

同样的，积分取值和 $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ 无关

$$\sum_{i \neq j}^N \langle \Psi | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle = N(N-1) \langle \Psi | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \Psi \rangle \quad (126)$$

因此我们求出的第二项为

$$\begin{aligned} \langle \Psi | V | \Psi \rangle &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \langle \Psi | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq k'} \iint \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_{k'}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(\mathbf{r}) \psi_{k'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &\quad - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k \neq k'} \iint \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_{k'}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(\mathbf{r}) \psi_{k'}(\mathbf{r}') \delta_{\sigma_k \sigma_{k'}} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k, k'=1}^N \iint |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{k'}(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &\quad - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k, k'=1}^N \iint \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_{k'}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(\mathbf{r}) \psi_{k'}(\mathbf{r}') \delta_{\sigma_k \sigma_{k'}} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (127)$$

综合上面的结果，我们的出能量泛函为

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) \right) \psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k, k'=1}^N \iint |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{k'}(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &\quad - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k, k'=1}^N \iint \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_{k'}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(\mathbf{r}) \psi_{k'}(\mathbf{r}') \delta_{\sigma_k \sigma_{k'}} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (128)$$

到这里，我们的工作完成了一半，或者说一小半。下面要利用积分泛函求极小值的方法确定单电子方程的形式。

我们要确定的是在 $\langle \psi_k(\mathbf{r}) | \psi_k(\mathbf{r}) \rangle = \int |\psi_k(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$ 条件下 $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ 的极值，使用拉格朗日未定乘子法

$$\delta \left\{ \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle + \langle \Psi | V | \Psi \rangle - \sum_k \epsilon_k \int |\psi_k(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \right\} = 0 \quad (129)$$

选取 $\psi_k^*(\mathbf{r})$ 为泛函宗量，对任意的 $k = 1, 2, \dots, N$ ，都有 $\frac{\delta E[\psi_k^*]}{\delta \psi_k^*} = 0$

$$\begin{aligned}
\delta \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle &= E_0[\psi_k^* + \delta \psi_k^*] - E_0[\psi_k^*] \\
&= \sum_{k' \neq k} \int \psi_{k'}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) \right) \psi_{k'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&\quad + \int (\psi_k^*(\mathbf{r}) + \delta \psi_k^*(\mathbf{r})) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) \right) \psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&\quad - \sum_{k'} \int \psi_{k'}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) \right) \psi_{k'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \int \delta \psi_k^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) \right) \psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \int \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) \right) \psi_k(\mathbf{r}) \right] \delta \psi_k^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{130}$$

根据泛函导数定义 $F[f + \delta f] - F[f] = \int \frac{\delta F}{\delta f} \delta f d\mathbf{r}$ ，得出 $\frac{\delta \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle}{\delta \psi_k^*}$

$$\frac{\delta \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle}{\delta \psi_k^*} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) \right) \psi_k(\mathbf{r}) \tag{131}$$

下面对 $\langle \Psi | V | \Psi \rangle$ 求泛函极值，更确切地讲，我们先对公式 127 中的第一项（记为 $\langle \Psi | V_1 | \Psi \rangle$ ）求泛函极值

$$\begin{aligned}
\delta \langle \Psi | V_1 | \Psi \rangle &= V_1[\psi_k^* + \delta \psi_k^*] - V_1[\psi_k^*] \\
&= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1 \neq k, k_2 \neq k} \iint |\psi_{k_1}(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{k_2}(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1 = k, k_2} \iint [\psi_k^*(\mathbf{r}) + \delta \psi_k^*(\mathbf{r})] \psi_k(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{k_2}(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1, k_2 = k} \iint |\psi_{k_1}(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [\psi_k^*(\mathbf{r}') + \delta \psi_k^*(\mathbf{r}')] \psi_k(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k, k'=1}^N \iint |\psi_{k_1}(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{k_2}(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1 = k, k_2} \iint \delta \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{k_2}(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1, k_2 = k} \iint |\psi_{k_1}(\mathbf{r})|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta \psi_k^*(\mathbf{r}') \psi_k(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k'} \iint \delta \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{k'}(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \left[\int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \psi_k(\mathbf{r}) \delta \psi_k^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{132}$$

式中 $k_1 = k, k_2 = k$ 的一项有重复求和，但是这一项同样会在 $\langle \Psi | V_2 | \Psi \rangle$ 中出现，两者会抵消。

我们这里得到 $\langle \Psi | V_2 | \Psi \rangle$ 的泛函导数

$$\frac{\delta \langle \Psi | V_2 | \Psi \rangle}{\delta \psi_k^*} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \psi_k(\mathbf{r}) \tag{133}$$

接下来求 $\langle \Psi | V_2 | \Psi \rangle$ 的泛函导数。

$$\begin{aligned}
\delta \langle \Psi | V_2 | \Psi \rangle &= V_2[\psi_k^* + \delta\psi_k^*] - V_2[\psi_k^*] \\
&= -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1 \neq k, k_2 \neq k} \iint \psi_{k_2}^*(\mathbf{r}) \psi_{k_1}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{k_1}(\mathbf{r}) \psi_{k_2}(\mathbf{r}') \delta_{k_1, k_2} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1 = k, k_2} \iint \psi_{k_2}^*(\mathbf{r}) [\psi_k^*(\mathbf{r}') + \delta\psi_k^*(\mathbf{r}')] \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(\mathbf{r}) \psi_{k_2}(\mathbf{r}') \delta_{k, k_2} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1, k_2 = k} \iint [\psi_k^*(\mathbf{r}) + \delta\psi_k^*(\mathbf{r})] \psi_{k_1}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{k_1}(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}') \delta_{k_1, k} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1, k_2} \iint \psi_{k_2}^*(\mathbf{r}) \psi_{k_1}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{k_1}(\mathbf{r}) \psi_{k_2}(\mathbf{r}') \delta_{k_1, k_2} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1 = k, k_2} \iint \psi_{k_2}^*(\mathbf{r}) \delta\psi_k^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(\mathbf{r}) \psi_{k_2}(\mathbf{r}') \delta_{k, k_2} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k_1, k_2 = k} \iint \delta\psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_{k_1}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{k_1}(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}') \delta_{k_1, k} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k'} \iint \psi_{k'}^*(\mathbf{r}') \delta\psi_k^*(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(\mathbf{r}') \psi_{k'}(\mathbf{r}) \delta_{k, k'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{k'} \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{k'}^*(\mathbf{r}') \psi_k(\mathbf{r}') \psi_{k'}(\mathbf{r}) \delta_{k, k'} d\mathbf{r}' \right] \delta\psi_k^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{134}$$

因此我们得到

$$\frac{\delta \langle \Psi | V_2 | \Psi \rangle}{\delta\psi_k^*} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k'} \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{k'}^*(\mathbf{r}') \psi_k(\mathbf{r}') \psi_{k'}(\mathbf{r}) \delta_{k, k'} d\mathbf{r}' \tag{135}$$

此外很容易得出

$$\frac{\delta \left[\sum_{k'} \epsilon_{k'} \int |\psi_{k'}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \right]}{\delta\psi_k^*} = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}) \tag{136}$$

综合公式 129, 公式 131, 公式 133, 公式 135, 公式 136, 我们得到 Hartree-Fock 方程

$$\begin{aligned}
&\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right) \psi_k(\mathbf{r}) \\
&- \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k'} \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{k'}^*(\mathbf{r}') \psi_k(\mathbf{r}') \psi_{k'}(\mathbf{r}) \delta_{k, k'} d\mathbf{r}' = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{137}$$

12.2

题目表述不清楚, 要具体计算交换能的解析表达式, 必须要有具体的波函数, 或者说, 具体的模型, 题目并没有说清楚到底是什么模型。结合书中的 12.1.11 的上下文, 模型确定为自由电子气凝胶模型。

交换项的计算公式为

$$V_{ex} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}'} \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \frac{\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' \tag{138}$$

自由电子气体凝胶模型的空间波函数为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (139)$$

将公式 139 代入公式 138 中，得到自由电子气体凝胶模型的交换项计算公式，

$$V_{ex} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})} d\mathbf{r}', \quad (140)$$

令 $\mathbf{R} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$,

$$V_{ex} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} \int \frac{e^2}{R} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{R}. \quad (141)$$

下面要利用求和变积分的方法，这里简单阐述。从积分的定义，我们有

$$\sum_k f(k) \Delta k = \int f(k) dk \quad (142)$$

而对于自由电子气，态的 \mathbf{K} 空间分布是均匀的， $\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V}$ ，那么对于涉及 \mathbf{K} 空间的离散求和，我们可以使用下面的积分

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{k}') d\mathbf{k}' \quad (143)$$

对比公式 141 和公式 143，可以得到 V_{ex} 的 \mathbf{K} 空间积分表达式，

$$\begin{aligned} V_{ex} &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int \frac{e^2}{R} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{R} d\mathbf{k}' \\ &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int \frac{e^2}{R} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k}' d\mathbf{R} \\ &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2}{|R|} n_{ex,\mathbf{k}}(R) d\mathbf{R} \end{aligned} \quad (144)$$

从公式 144 中我们可以得出 $n_{ex,\mathbf{k}}(R)$ 的解析表达式，

$$\begin{aligned} n_{ex,\mathbf{k}}(R) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k}' \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{k}' \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} (2\pi) \int_0^{k_F} \int_0^\pi e^{-ik'R \cos \theta} k'^2 \sin \theta d\theta dk' \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int_0^{k_F} k'^2 \left(\int_0^\pi e^{-ik'R \cos \theta} \sin \theta d\theta \right) dk' \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int_0^{k_F} k'^2 \frac{2 \sin(k'R)}{k'R} dk' \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{2}{R} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int_0^{k_F} k' \sin(k'R) dk' \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{2}{R^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} (-Rk_F \cos(Rk_F) + \sin(Rk_F)) \end{aligned} \quad (145)$$

求解完毕。

12.3

首先，我们先阐述一下本题的思路。书中的 12.1.16 是在自由电子气模型下， \mathbf{K} 空间每个轨道占据两个电子（自旋不同）的假设下得出的，对应一般金属的能量状态。而我们可以在自由

电子气模型，每个轨道占据单个电子（所有电子自旋相同）假设下得出一个新的类似 **12.1.16** 的公式。两个公式求出的单电子平均能量都会随着 r_s/a_0 改变，体系会处在两者之中更低的能量状态，在某个区间中，单轨道单自旋（铁磁状态）对应能量更低，那么体系就会自发铁磁化，我们要证明这个区间为 $r_s/a_0 > 5.45$ 。下面开始真正的证明。

首先，**12.1.16** 已经给出了单个 \mathbf{K} 空间轨道占据两个自旋相反的电子所求出的单电子平均能量，为

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{5}\epsilon_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 \epsilon_0} = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} \right] \text{Ry} \quad (146)$$

其中第一项代表电子动能，第二项代表电子的交换能。下面我们要推导单个 \mathbf{K} 空间轨道占据一个电子的情况。首先，费米波矢 k_F 会发生变化，

$$\frac{V}{2\pi^3} \times \frac{4}{3} \pi k_F^3 = N \quad (147)$$

$$k_F^3 = 6\pi^2 n = 2k_F^3 \quad (148)$$

那么相应的费米能级也会发生变化

$$\epsilon'_F = \frac{\hbar^2 k_F'^2}{2m} = 2^{2/3} \epsilon_F \quad (149)$$

交换能项 $-\frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 \epsilon_0}$ 的结果是针对相同自旋的交换得出的，我们无需重新推导，只需要把新的费米波矢代入即可。但是动能项 $\frac{3}{5} \epsilon_F$ 的计算过程中利用了单个 \mathbf{k} 态占据两个电子的条件，需要重新推导，

$$\begin{aligned} \frac{T}{N} &= \frac{1}{n} \frac{T}{V} \\ &= \frac{1}{n} \frac{1}{V} \sum_{k < k'_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ &= \frac{1}{n} \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{k'_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk \\ &= \frac{1}{n} \frac{\hbar^2 k_F'^5}{20\pi^2 m} \\ &= \frac{3}{5} \epsilon'_F \end{aligned} \quad (150)$$

铁磁体系的单电子平均能量为

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}' &= \frac{3}{5} \epsilon'_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k'_F}{4\pi^2 \epsilon_0} \\ &= \frac{3}{5} \epsilon_F \times 2^{2/3} - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 \epsilon_0} \times 2^{1/3} \\ &= \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} \times 2^{2/3} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} \times 2^{1/3} \right] \text{Ry} \end{aligned} \quad (151)$$

和原本体系的能量差为

$$\Delta\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}' - \bar{\epsilon} = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} \times (2^{2/3} - 1) - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} \times (2^{1/3} - 1) \right] \text{Ry} \quad (152)$$

$\Delta\bar{\epsilon}$ 和 r_s/a_0 的图像关系如图 5 所示，在 r_s/a_0 较小时， $\Delta\bar{\epsilon} > 0$ ，体系处在无磁性状态，当 r_s/a_0 超过超过某临界值时， $\Delta\bar{\epsilon} < 0$ ，体系为铁磁性。数值求解可以得出对应的临界值约为 $r_s/a_0 \approx 5.4524 \approx 5.45$ ，因此 $r_s/a_0 > 5.45$ 时，自由电子气体铁磁化，所有电子自旋同向排列。

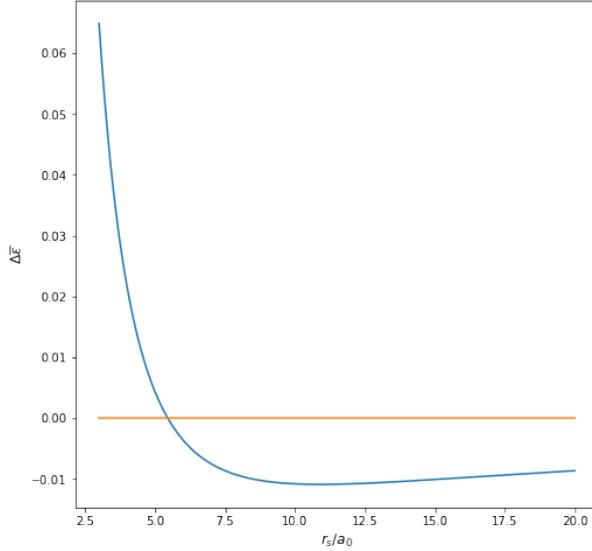


图 5: $\Delta\bar{\epsilon}-r_s/a_0$ 关系图

12.4

这道题我没完全搞懂，把思路大概写一下。

从伽利略不变性可以导出以下公式

$$\frac{p_F}{m} m \vec{u} \cdot \vec{e}_{\vec{p}} = \frac{p_F}{m^*} m \vec{u} \cdot \vec{e}_{\vec{p}} + \sum_{p,\sigma} f(\vec{p}, \vec{p}') (n_{\vec{p}-m\vec{u}} - n_{\vec{p}\sigma}) \quad (153)$$

其中 \vec{u} 是两个惯性系的相对速度，等号右边是其中一个参考系的准粒子激发能，我们的目的是通过费米面近似 $f(\vec{p}, \vec{p}') = f(\cos \theta, p_F)$ ，以及求和化积分 $\sum_{\vec{p}\sigma} = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int d\vec{p}$ 的方式将等号右边第二项化成如下形式

$$\sum_{p,\sigma} f(\vec{p}, \vec{p}') (n_{\vec{p}-m\vec{u}} - n_{\vec{p}\sigma}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int f(\cos \theta) \cos \theta d\Omega m \vec{u} \cdot \vec{e}_{\vec{p}} \quad (154)$$

主要是这个步骤卡壳了，若公式 154 成立，那么我们可以轻松得到如下关系

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m^*} + \frac{2p_F}{(2\pi\hbar)^3} \int f(\cos \theta) \cos \theta d\Omega \quad (155)$$

利用阎守胜书中的公式 12.1.70，定义

$$F(\cos \theta) = g(\epsilon_F) f(\cos \theta) = \frac{m^* p_F}{\pi^2 \hbar^3} f(\cos \theta) \quad (156)$$

12.5

本题的主要目的是计算平均自由程，并将其于材料的晶格常数比对。

电阻率的计算公式为

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau}, \quad (157)$$

等离子体频率计算公式为

$$\omega_P^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*} \quad (158)$$

联合公式 157 和公式 158

$$\tau = \frac{1}{\omega_P^2 \epsilon_0 \rho} \quad (159)$$

代入相关的数据, 计算得出平均自由程的大小为 $l \approx 2nm$, $YBa_2Cu_3O_7$ 的晶格常数约为 $0.38nm$, 远小于平均自由程, 因此线性区可以延伸到 $500K$ 是正常的, 这只是表明电声相互作用较弱而已。

12.6

能量随动量线性变化

$$\epsilon = vp = \hbar vk. \quad (160)$$

模式数目随能量的变化关系为

$$G(\epsilon) = \frac{S}{2\pi^2} \int_0^k 2\pi k' dk' = \frac{Sk^2}{2\pi} = \frac{S\epsilon^2}{2\pi\hbar^2 v^2}, \quad (161)$$

因此态密度为

$$g(\epsilon) = \frac{1}{S} \frac{dG}{d\epsilon} = \frac{\epsilon}{\pi\hbar^2 v^2}. \quad (162)$$

我们的目的是先计算单位体积的内能 u , 之后再通过 $\frac{\partial u}{\partial T}$ 求出电子比热。

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty \epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{1}{\pi\hbar^2 v^2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^2}{e^{(\epsilon-\epsilon_F)/k_B T} + 1} d\epsilon \\ &= \frac{(k_B T)^3}{\pi\hbar^2 v^2} \int_0^\infty \frac{x^2}{e^{x-y} + 1} dx \end{aligned} \quad (163)$$

其中使用了变量代换 $x = \frac{\epsilon}{k_B T}$, $y = \frac{\epsilon_F}{k_B T}$ 。接下来计算积分, 在计算积分的过程中我们会使用低温条件来近似,

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \frac{x^2}{e^{x-y} + 1} dx \\ &= \int_0^y \frac{x^2}{e^{x-y} + 1} dx + \int_y^\infty \frac{x^2}{e^{x-y} + 1} dx \\ &= \int_0^y x^2 dx - \int_0^y \frac{x^2}{e^{y-x} + 1} dx + \int_0^\infty \frac{(u+y)^2}{e^u + 1} du \\ &= \int_0^y x^2 dx + \int_y^0 \frac{(z-y)^2}{e^z + 1} dz + \int_0^\infty \frac{(u+y)^2}{e^u + 1} du \end{aligned} \quad (164)$$

在低温条件下, $y \rightarrow \infty$, 因此将第二项的积分下限替换为 ∞ , 这是合理的。

$$\begin{aligned} I &= \int_0^y x^2 dx - \int_0^\infty \frac{(z-y)^2}{e^z + 1} dz + \int_0^\infty \frac{(u+y)^2}{e^u + 1} du \\ &= \int_0^y x^2 dx + 4y \int_0^\infty \frac{u}{e^u + 1} du \\ &= \frac{y^3}{3} + \frac{\pi^2}{3} y \end{aligned} \quad (165)$$

将公式 165 代回公式 163 中, 得到

$$\begin{aligned} u &= \frac{(k_B T)^3}{\pi\hbar^2 v^2} \left(\frac{y^3}{3} + \frac{\pi^2}{3} y \right) \\ &= \frac{\epsilon_F^3}{3\pi\hbar^2 v^2} + \frac{\pi(k_B T)^2 \epsilon_F}{3\hbar^2 v^2} \end{aligned} \quad (166)$$

通过总能求出的比热为

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{2\pi k_B^2 \epsilon_F}{3\hbar^2 v^2} T. \quad (167)$$

实际上随温度是线性变化的，我和阎守胜肯定有一个人错了。

12.7

$$\begin{aligned}\psi_{0m} &= Z^m \exp\left(-\frac{1}{4l_B^2}|Z|^2\right) \\ &= (x+iy)^m \exp\left(-\frac{1}{4l_B^2}(x^2+y^2)\right)\end{aligned}\quad (168)$$

进行归一化

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{0m}^* \psi_{0m} dx dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x^2+y^2)^m \exp\left(-\frac{1}{2l_B^2}(x^2+y^2)\right) dx dy \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} r^{2m+1} \exp\left(-\frac{1}{2l_B^2}r^2\right) dr\end{aligned}\quad (169)$$

应用高斯积分公式

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad (170)$$

$$\int_0^{\infty} r^{2m+1} \exp\left(-\frac{1}{2l_B^2}r^2\right) dr = m! 2^m l_B^{2(m+1)} \quad (171)$$

归一化的波函数为

$$\psi_{0m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m! 2^m l_B^{2(m+1)}}} (x+iy)^m \exp\left(-\frac{1}{4l_B^2}(x^2+y^2)\right) \quad (172)$$

下面计算 $\langle r^2 \rangle$

$$\begin{aligned}\langle r^2 \rangle &= \frac{1}{m! 2^m l_B^{2(m+1)}} \int_0^{\infty} r^{2(m+1)+1} \exp\left(-\frac{1}{2l_B^2}r^2\right) dr \\ &= \frac{(m+1)! 2^{m+1} l_B^{2(m+2)}}{m! 2^m l_B^{2(m+1)}} \\ &= 2(m+1) l_B^2\end{aligned}\quad (173)$$

二维电子气下，朗道能级为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \frac{eB}{m} \quad (174)$$

而二维电子气的态密度 $g(\epsilon) = \frac{m}{\pi \hbar^2}$ ，我们这样考虑，由于朗道能级是间隔为 $\Delta E = \frac{\hbar eB}{m}$ 的分立能级，因此 $g(\epsilon) \Delta E S$ 这些能态都会简并到单个朗道能级上，即朗道能级简并度为

$$g = g(\epsilon) \frac{\hbar eB}{m} S = \frac{m}{\pi \hbar^2} \frac{\hbar eB}{m} S = \frac{2eBS}{h} \quad (175)$$

其中 $BS = \Phi$ ，而磁通量子为 $\Phi_0 = h/e$

$$g = 2 \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (176)$$

在公式 176 得出过程中我们使用的二维电子气的态密度公式是计入了电子的自旋简并度，在强磁场情况下，自旋非简并，原有的简并度要除以 2。

$$g = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (177)$$