

复习思考题与习题选编

第1章 金属自由电子费米气体模型

1. 试解释金属自由电子气体模型的内容，指出它的成功和不足。

答：金属自由电子气体模型的发展经历了三个阶段，首先是 1900 年特鲁德 (Drude) 建立的经典的金属自由电子气体模型；之后，1904 年洛伦兹 (Lorentz) 发展了特鲁德模型，主要是引入了经典的麦克斯韦-玻尔兹曼统计规律，所以仍属于经典金属自由电子气体模型；1928 年，索末菲在特鲁德模型的基础上，重新考虑了金属晶体中的价电子。按照索末菲的观点，金属中的电子气应服从量子力学原理，应该利用量子力学原理去计算电子气的能量和动量，价电子的能量分布服从费米—狄拉克统计。但是所有金属自由电子气体模型均包括：

(1) 自由电子近似 (free electronic approximation)，忽略了电子和离子实之间的相互作用；

(2) 独立电子近似 (independent electronic approximation)，忽略了电子和电子之间的相互作用；

(3) 驰豫时间近似 (relaxation approximation)，认为电子受到的碰撞和散射由驰豫时间简单描述。

它的成功之处是：自由电子气体模型与费米统计的应用，对于理解金属尤其是一价金属的物理本质方面取得了巨大的成功。尽管索末菲模型忽略了正离子和电子之间的强静电作用力。但是本章的学习使我们看到该模型对于以下金属的性质仍能作出满意地解释。如：电子气的比热、泡利顺磁性、金属的电导率、金属的热导率、维德曼—夫兰兹定律、金属对可见光具有高的反射率和简单霍尔效应等。

它的不足之处是：尽管该模型能够解释以上诸多金属的性质，但是对于物质为什么会分为导体、绝缘体、半导体以及类金属等则根本无法解释。还有，除去一价金属以外，在定量计算方面和实验结果的偏离极大。如比热、磁致电阻、霍尔系数等。对于某些金属的正的霍尔系数也不能用该模型给出解释。

2. 试解释 k 空间？ k 空间中的态密度？单位体积中的能态密度？

答：以波矢 \mathbf{k} 的三个分量 k_x, k_y, k_z 为坐标轴的空间称为波矢空间或 \mathbf{k} 空间。在 \mathbf{k} 空间中许可的 \mathbf{k} 值是用分立的点来表示的，每个点表示一个允许的单电子态。 \mathbf{k} 空间单位体积中的状态代表点数，即 \mathbf{k} 空间态密度。单位体积样品中，单位能量间隔内，包含自旋的单电子态数，称为单位体积中的能态密度。

3. 试解释费米面？费米能级？金属的费米面随温度如何变化？

答：把 k 空间中, N 个电子的占据区和非占据区分开的界面叫做费米面(Feimi surface)。基态时, 电子填充的最高能级, 称为费米能级 ϵ_F 。由于费米能量和温度满足如下关系

$$\epsilon_F = \epsilon_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F^0} \right)^2 \right]$$

所以, 随着温度的升高, 会导致费米能稍稍下降。也就是说, 自由电子费米气体对应的费米球略有变小。

4. 试说明电子密度在金属自由电子气体模型中的作用？

答：自由电子气体模型可用价电子密度 n 来描述, 而且, n 是仅有的一个独立参量。对于给定的金属, 价电子密度是已知的。由此, 我们可以求得具体的费米波矢、费米能量、费米速度、费米温度等。

5. 如何理解金属自由电子气体的简并性？

答：在统计物理中, 把体系与经典行为的偏离, 称为简并性(degeneracy)。在绝对零度时电子仍有相当大的平均能量, 这与经典的结果是截然不同的。按照经典的自由电子气体(Drude)的模型, 电子在 $T=0$ 时的平均能量为零。因此, 在 $T=0\text{K}$ 时, 金属自由电子气是完全简并的。系统简并性的判据是:

$$\epsilon_F^0 \gg k_B T$$

因而, 只要温度比费米温度低很多, 电子气就是简并的, 由于费米能量在几个电子伏特, 而室温下的热扰动能大约为 0.026 电子伏特, 所以室温下电子气也是高度简并的。

6. 试解释泡利顺磁性的起因；并说明泡利顺磁磁化率与温度基本无关的原因。

答：施加磁场后, 在磁场的作用下, 自旋取向与磁场相反的电子具有正的附加能: $+\mu_B B$, 自旋取向与磁场相同的电子具有负的附加能: $-\mu_B B$, 从而使得按照泡利原理分布的两支电子, 出现非平衡暂态; 但是, 当达到平衡态时, 电子将达到最大能量费米能 ϵ_F , 意味着高能态的电子(反平行 \mathbf{B})将要转向低能态(平行 \mathbf{B}), 从而导致两个支系中的电子数不同。具有平行于 \mathbf{B} 的自旋磁矩的电子数目增大。如此对全部电子气来说要出现沿磁感应强度 \mathbf{B} 方向的净磁矩, 因而, 出现了泡利自旋顺磁性。

由于 $T \neq 0\text{K}$ 时泡利顺磁磁化率为

$$\chi = \mu_0 \mu_B^2 g(\epsilon_F^0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F^0} \right)^2 \right]$$

而 $(k_B T / \epsilon_F^0)^2 \sim 10^{-4}$, 所以泡利顺磁磁化率与温度基本无关。

7. 如何理解电子比热系数的测量是研究费米面性质的一个重要手段？

答：金属中自由电子费米气体的比热容

$$C_V^e = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 g(\epsilon_F^0) T = \gamma T$$

式中 $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 g(\epsilon_F^0)$, 称为电子比热容系数。由于电子比热容系数与费米面处的能

态密度有关, 所以利用电子比热容系数可以直接提供费米面附近能态密度的信息。

8. 求一维、二维和三维情形下, 自由电子的能态密度。分别示意画出一维, 二维, 三维自由电子气的能态密度曲线, 并由此说明对于一维系统是否具有长程序, 为什么?

答: 三维下单位体积的能态密度为

$$g_n(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{ds_\epsilon}{|\nabla_{\bar{k}} \epsilon_n(\bar{k})|}$$

二维情况, 等能面退化为等能线, 则单位面积的能态密度为

$$g_n(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^2} \int \frac{dl_\epsilon}{|\nabla_{\bar{k}} \epsilon_n(\bar{k})|}$$

一维情况, 等能面退化为两个等能点, 则单位长度的能态密度为

$$g_n(\epsilon) = \frac{2}{2\pi} \frac{2}{|d\epsilon_n(\bar{k})/dk|}$$

对于自由电子气体, 能量为

$$\epsilon_n(\bar{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$|\nabla_{\bar{k}} \epsilon_n(\bar{k})| = \frac{\hbar^2}{m} k; \quad k = \frac{1}{\hbar} (2m\epsilon)^{1/2}$$

三维下, 对应等能面为球面, 所以单位体积的能态密度为:

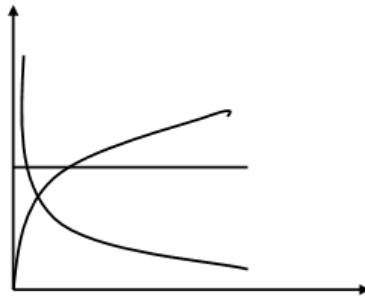
$$g_n(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{ds_\epsilon}{|\nabla_{\bar{k}} \epsilon_n(\bar{k})|} = \frac{2}{8\pi^3} \frac{4\pi k^2}{\hbar^2 k / m} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{1/2} \epsilon^{1/2}$$

二维下, 对应等能面退化为等能线, 为圆周长, 所以单位面积的能态密度为:

$$g_n(\epsilon) = \frac{2}{4\pi^2} \int \frac{dL_\epsilon}{|\nabla_{\bar{k}} \epsilon_n(\bar{k})|} = \frac{2}{4\pi^2} \bullet \frac{m}{\hbar^2 k} \bullet 2\pi k = \frac{m}{\pi \hbar^2}$$

一维下, 对应两个等能点, 所以单位长度的能态密度为:

$$g_n(\epsilon) = \frac{2}{2\pi} \frac{2}{|d\epsilon(k)/dk|} = \frac{1}{\pi} \frac{2m}{\hbar^2 k} = \frac{1}{\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\hbar}{\sqrt{2m\epsilon}} = \frac{\sqrt{2m}}{\pi \hbar} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}$$



能态密度对应固态电子的能谱分布。从统计物理的角度出发，低能激发态被热运动激发的概率比高能激发态大得多。如果低能激发态的能态密度大，体系的热涨落就强，相应的有序度降低或消失，不易出现有序相。也就是说，低能激发态的能态密度的大小影响着体系的有序度和相变。所以，从计算结果可以看出，三维自由电子体系，在低能态的能态密度趋于零，因而低温下所引起的热涨落极小，体系可具有长程序。对一维自由电子体系来说，从图中可以看出，在低能态的能态密度很大，而且随能量的降低而趋于无穷，因而低温下所引起的热涨落极大，导致一维体系不具长程序。从图中可以看出，二维自由电子体系的能态密度是常数，介于一维和三维中间，体系可具有准长程序，而且极易出现特殊相变，导致新的物理现象。如二维电子气系统中的量子霍尔效应、分数统计等现象。

9. 什么是费米分布函数？它的物理实质是什么？说明费米分布函数具有哪些特点？

解答： $T \neq 0K$ 时，自由电子费米气体在有限温度下的宏观状态可以用电子在其本征态上的分布定量描述。其平衡统计分布函数就是费米---狄拉克分布函数，费米分布函数可表示为：

$$f(\varepsilon_i) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} + 1}$$

上式直接给出了体系在热平衡态(温度为 T)时，能量为 ε_i 的单电子本征态被一个电子占据的概率。根据泡利原理，一个量子态只能容纳一个电子，所以费米分布函数实际上给出了一个量子态的平均电子占据数。

由费米分布函数表达式和它的物理意义可知

$$0 \leq f(\varepsilon_i) \leq 1$$

特别是当 $T=0K$ 时

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \varepsilon \leq \mu \\ 0 & \varepsilon > \mu \end{cases}$$

由上式可知， $\varepsilon \leq \mu$ 时的所有状态都被占据，而 $\varepsilon > \mu$ 时电子占据率为零。所以，在基态 $T=0K$ 时，化学势相当于占据态和非占据态的分界线，这和前面费米能量的定义相当，所以基态时的化学势和基态费米能相等。此外，由于热激发能 $k_B T$ ，远小于基态费米能。因而，激发态系统增加或减少一个电子时所增加或减少的能量，即化学势 μ 和费米能量相差不多。从而对化学势 μ 和费米能级 ε_F 不

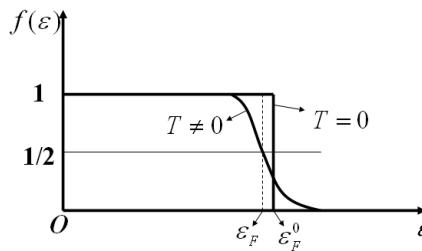
加以区分。因此，很多的固体书中把费米分布函数表示为

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/k_B T} + 1}$$

当 $T > 0$ K 时，费米分布函数有

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \varepsilon \ll \mu \\ 0 & \varepsilon \gg \mu \\ \frac{1}{2} & \varepsilon = \mu \end{cases}$$

下图给出了在基态 $T=0$ K 和较低温度下 $T > 0$ K 时的费米分布函数。



基态和较低温度下的费米分布函数

从

$$-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} - \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}$$

可以看出， $-(\partial f / \partial \varepsilon)$ 是关于 $(\varepsilon - \mu)$ 的偶函数，而且具有类似于 δ 函数的性质，仅在 μ 附近 $k_B T$ 的范围内才有显著的值，即

$$-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \approx \delta(\varepsilon - \mu)$$

10. 已知铜的质量密度 $\rho_m = 8.95 \text{ g/cm}^3$ ，电阻率 $\rho = 1.55 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，试计算：

- (1) 铜的价电子浓度；
- (2) 驰豫时间；
- (3) 费米能量和费米速度；
- (4) 费米面上电子的平均自由程。

解答：(1) 铜有一个价电子，所以铜的电子浓度：

$$n = \frac{N}{V} = N_A \frac{Z \rho_m}{A} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 1 \times 8.95}{63.54} = 8.48 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} = 8.48 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

- (2) 驰豫时间：

$$\because \sigma = \frac{ne^2 \tau}{m} = \frac{1}{\rho} \Rightarrow \tau = \frac{m}{ne^2 \rho}$$

$$\therefore \tau = \frac{m}{ne^2 \rho} = \frac{9.11 \times 10^{-31}}{8.48 \times 10^{28} \times (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 1.55 \times 10^{-8}} = 2.7 \times 10^{-14} \text{ s}$$

(3) 费米能量和费米速度：

$$\begin{aligned}\because \mathcal{E}_F &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, k_F^3 = 3\pi^2 n \\ \therefore \mathcal{E}_F &= \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \\ \therefore \mathcal{E}_F &= \frac{(1.0557 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31}} \times (3 \times 3.14^2 \times 8.48 \times 10^{28})^{\frac{2}{3}} = 1.13 \times 10^{-18} J = 7.06 eV \\ \therefore \mathcal{E}_F &= \frac{1}{2} m v_F^2, \therefore v_F = \sqrt{\frac{2\mathcal{E}_F}{m}} = \left(\frac{1.13 \times 10^{-18} \times 2}{9.11 \times 10^{-31}} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.58 \times 10^6 m/s\end{aligned}$$

(4) 费米面上电子的平均自由程：

$$l = v_F \cdot \tau = 1.58 \times 10^6 \times 2.7 \times 10^{-14} = 4.27 \times 10^{-8} m$$

11. 已知低温下金属钾的摩尔电子热容量的实验测量结果为 $C_e = 2.08 T \text{ mJ/mol K}$, 其中 T 是温度, 请在自由电子气体模型下估算钾的费米温度及费米面上的态密度。

解答：在自由电子气体模型下钾的摩尔电子热容量为

$$\begin{aligned}C_e &= \frac{\pi^2}{2} N_A Z k_B \frac{T}{T_F} \\ \therefore T_F &= \frac{\pi^2}{2} N_A Z k_B \frac{T}{C_e} \\ &= \frac{3.14^2}{2} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1 \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times \frac{TK}{2.08 T \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \\ &= 1.97 \times 10^4 K\end{aligned}$$

$$\text{因为: } \mathcal{E}_F = k_B T_F; \quad g(\mathcal{E}) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} (2m_e^3 \mathcal{E})^{\frac{1}{2}}$$

所以：

$$\begin{aligned}g(\mathcal{E}_F) &= \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} (2m_e^3 \mathcal{E}_F)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} (2m_e^3 k_B T_F)^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{3.14^2 \times (1.054 \times 10^{-34} \text{ Js})^3} \times \left[2 \times (9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})^3 \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 1.97 \times 10^4 \text{ K} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= 5.54 \times 10^{46} \frac{[kg^3 \times J]^{\frac{1}{2}}}{(Js)^3} = 5.54 \times 10^{46} \frac{[kg^3 \times kgm^2 s^{-2}]^{\frac{1}{2}}}{(kgm^2 s^{-2} s)^3} \\ &= 5.54 \times 10^{46} / J m^3\end{aligned}$$

12. 证明：

(1) 三维自由电子气体基态下的动能为: $U_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F$;

(2) 基态下电子气体的压强和体积的关系为: $P = \frac{2U_0}{3V}$;

(3) 基态下电子气体的体弹性模量为: $B = \frac{5P}{3} = \frac{10U_0}{9V} = \frac{2}{3} n \epsilon_F$

式中 ϵ_F 为费米能量, N 表示体积为 V 的金属内的价电子数目, n 为电子密度。

解答: (1) 三维自由电子气体的基态能量 U_0 , 可由费密球内所有单电子能级的能量相加得到。

$$U_0 = 2 \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

因子 2 源于泡利不相容原理, 由此, 单位体积自由电子气体的基态能量为

$$\frac{U_0}{V} = \frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

考虑到

$$\Delta \bar{k} = \frac{(2\pi)^3}{V} \rightarrow \frac{1}{V} = \frac{\Delta \bar{k}}{(2\pi)^3}$$

所以

$$\frac{U_0}{V} = \frac{2}{8\pi^3} \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Delta \bar{k}$$

由于电子数目非常大, 可认为量子化的波矢在费米球内准连续分布, 因而上述求和可过渡为积分, 从而求得单位体积自由电子气体的基态能为

$$\frac{U_0}{V} = \frac{2}{8\pi^3} \int_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} dk = \frac{2}{8\pi^3} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m}$$

所以三维自由电子气体的基态能量 U_0 ,

$$U_0 = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m} V = \frac{3}{5} \epsilon_F n V = \frac{3}{5} \epsilon_F N$$

利用单位体积的能态密度, 同样可求得自由电子费米气在基态时单位体积的总能量

$$u_0 = \int_0^{\epsilon_F^0} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\epsilon_F^0} \epsilon C \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{2}{5} C (\epsilon_F^0)^{5/2} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m} = \frac{3}{5} \epsilon_F^0 n$$

从而得到三维自由电子气体的基态能量 U_0 ,

$$U_0 = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m} V = \frac{3}{5} \epsilon_F n V = \frac{3}{5} \epsilon_F N$$

(2) 基态下电子气体的压强和体积的关系:

$$\therefore U_0 = \frac{3}{5} N \mathcal{E}_F = \frac{3}{5} N \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$\begin{aligned} \therefore P &= -\frac{\partial U_0}{\partial V} = -\frac{3}{5} N \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(3\pi^2 N \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(-\frac{2}{3} \right) \left(\frac{1}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \\ &= \frac{3}{5} N \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{2}{3} \right) \frac{1}{V} = \frac{2U_0}{3V} \end{aligned}$$

(3) 基态下电子气体的体弹性模量为：

$$B = -V(\partial p / \partial V) = -V \frac{3}{5} N \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(3\pi^2 N \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{2}{3} \right) \left(-\frac{5}{3} \right) \left(\frac{1}{V} \right)^{\frac{8}{3}} = \frac{5P}{3} = \frac{10U_0}{9V} = \frac{2}{3} n \mathcal{E}_F$$

13. 试用费米—狄拉克分布导出自由电子费米气体每单位体积热容的表达式为：

$$C_V^e = \gamma T = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F}$$

式中 n 为电子浓度, k_B 为玻尔兹曼常数, T_F 为费米温度。

解答：

单位体积自由电子费米气体的内能 u 为

$$u = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

这是费米积分, 令 $H(\varepsilon) = \varepsilon g(\varepsilon)$; $Q(\varepsilon) \equiv \int_0^\varepsilon H(\varepsilon) d\varepsilon$, 则采用分部积分可得

$$u = \int_0^\infty Q(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon$$

考虑到 $-(\partial f / \partial \varepsilon)$ 函数具有类似于 δ 函数的性质, 仅在 μ 附近 $k_B T$ 的范围内才有显著的值。所以, 上式的积分下限即使扩展到 $-\infty$ 也不会影响积分结果, 同时, 可将 $Q(\varepsilon)$ 在 μ 附近展开为泰勒级数

$$Q(\varepsilon) = Q(\mu) + (\varepsilon - \mu) Q'(\mu) + \frac{1}{2} (\varepsilon - \mu)^2 Q''(\mu) + \dots$$

从而在准确到二级近似下, 可得

$$u \approx Q(\mu) + \frac{\pi^2}{6} Q''(\mu) (k_B T)^2$$

由于化学势 μ 和 $T \rightarrow 0$ 时的费米能量 \mathcal{E}_F^0 非常接近, 所以, 我们可以将 $Q(\mu)$ 在 \mathcal{E}_F^0 附近展开得

$$Q(\mu) = Q(\mathcal{E}_F^0) + (\mu - \mathcal{E}_F^0) Q'(\mathcal{E}_F^0) + \frac{1}{2} (\mu - \mathcal{E}_F^0)^2 Q''(\mathcal{E}_F^0) + \dots$$

又

$$Q(\varepsilon_F^0) = \int_0^{\varepsilon_F^0} H(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F^0} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = u_0$$

$$Q'(\varepsilon_F^0) = H(\varepsilon_F^0) = \varepsilon_F^0 g(\varepsilon_F^0)$$

所以

$$Q(\mu) \approx Q(\varepsilon_F^0) + (\mu - \varepsilon_F^0) Q'(\varepsilon_F^0) = u_0 + (\mu - \varepsilon_F^0) \varepsilon_F^0 g(\varepsilon_F^0)$$

$$Q''(\mu) \approx Q''(\varepsilon_F^0) = \frac{d}{d\varepsilon} (\varepsilon g(\varepsilon))_{\varepsilon_F^0}$$

从而得到

$$u = u_0 + (\mu - \varepsilon_F^0) \varepsilon_F^0 g(\varepsilon_F^0) + \frac{\pi^2}{6} \frac{d}{d\varepsilon} [\varepsilon g(\varepsilon)]_{\varepsilon_F^0} (k_B T)^2$$

式中 $u_0 = \int_0^{\varepsilon_F^0} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon$ ，为基态单位体积的内能，与温度无关。将化学势

$$\mu = \varepsilon_F^0 - \frac{\pi^2}{6} \frac{g'(\varepsilon_F^0)}{g(\varepsilon_F^0)} (k_B T)^2$$

式代入并整理得

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} g(\varepsilon_F^0) (k_B T)^2$$

所以金属中自由电子费米气体的比热容

$$C_V^e = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 g(\varepsilon_F^0) T = \frac{\pi^2 T}{2 \varepsilon_F^0} n k_B = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F^0} = \gamma T$$

式中 $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 g(\varepsilon_F^0) = \frac{\pi^2}{2 \varepsilon_F^0} n k_B = \frac{\pi^2}{2 T_F^0} n k_B$ ，称为电子比热容系数。

14. 金属的体弹性模量和声速的关系。

试证明电子气体在绝对零度下动能对体弹性模量 B 的贡献为

$$B = \frac{1}{3} n m v_F^2$$

式中 n 是电子浓度， m 是电子质量， v_F 是费密速度。用以上结果可以求出金属中的声速。在可压缩流体中声速为

$$v = (B / \rho)^{1/2}$$

其中， ρ 是流体的质量密度。由此证明单价金属的声速为

$$v = (m / 3M)^{1/2} v_F$$

其中， M 是金属离子的质量。上式称为玻姆—斯特威尔(Bohm-Staver)关系。

解答：在 $T=0K$ 时，金属中自由电子的动能为：

$$E_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

而

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \frac{N}{V})^{\frac{2}{3}}$$

所以电子气体在绝对零度下动能对其实弹性模量 B 的贡献为

$$B = V \frac{d^2 E_0}{dV^2} = \frac{3}{5} NV \frac{d^2 \epsilon_F}{dV^2} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \epsilon_F = \frac{1}{3} nm v_F^2$$

利用单价金属的质量密度 $\rho = nM$, 金属中的声速:

$$v = (B/\rho)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{3} nm v_F^2 / nM\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{m}{3M}\right)^{\frac{1}{2}} v_F$$

得证。

15. 在什么波长下, 对于电磁波辐射, 金属铝是透明的? 试解释为什么很多金属可以做镜子来用(亦即为什么金属对可见光具有很好的反射性)?

解答: 当频率很高时, $\omega \gg 1$, 复数相对介电常数

$$\epsilon_r \equiv \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

成为实数。显然对于 $\omega > \omega_p$ 来说, 相对介电常数 $\epsilon_r > 0$ 。由于 $n_c^2 = \epsilon_r$, 所以, 折射率为实数。显然对于 $\omega < \omega_p$ 来说, 其虚部 n_2 为零。此时, 金属不再吸收电磁波, 电磁波将无损耗的透过金属, 因此, 金属如同透明的电解质。对于金属铝, 因为电子密度为

$$n = N_A \frac{Z \rho_m}{A} = 1.81 \times 10^{29} m^{-3}$$

所以

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}} = 2.397 \times 10^{16} \left(\frac{\text{弧度}}{\text{s}} \right)$$

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} = 78.6 \text{ nm}$$

因而, 当波长 $\lambda < \lambda_p$ 时, 对于电磁波辐射, 金属铝是透明的。

考虑到当 $\omega < \omega_p$ 时, 相对介电常数 $\epsilon_r < 0$ 。由于 $n_c^2 = \epsilon_r$, 所以, 折射率为虚数, 其实部 n_1 为零。从而反射系数

$$R = \frac{E_r^2}{E_i^2} = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} = 1$$

因而, 在很高的频率段, 金属显示出非常好的反射特性, 称为金属反射区。由于可见光的上限频率 $\hbar\omega \approx 3eV$, 金属的 $\hbar\omega_p \approx 5 \sim 15eV$, 所以, 对于可见光段, 一般金属满足 $\omega < \omega_p$ 的条件, 所以, 通常金属具有高反射率。

16. 如果一个简单立方点阵的单价金属，已知点阵常数 $a = 3\text{\AA}$ ，每个原子只贡献一个传导电子。计算费米能量、费米波矢、费米温度及费米面上的电子波长。

解答：由已知可得电子密度 n 为：

$$n = \frac{1}{a^3} = \frac{1}{(3 \times 10^{-10})^3} \approx 3.7 \times 10^{28} / \text{m}^3$$

又：

$$\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}; m = m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

所以费米能量、费米波矢、费米温度及费米面上的电子波长分别为

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m} = 6.5 \times 10^{-19} \text{ J} = 4.06 \text{ eV}$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = 1.03 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} = 4.7 \times 10^4 \text{ K}$$

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} = (3\pi^2 n)^{1/3} = 6.1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

17. 已知钠晶体是体心立方结构，晶格常数 $a = 4.3$ 埃，若其电阻率为 $\rho = 4.3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，钠晶体的电子又可看作自由电子，试计算钠晶体电子的驰豫时间 τ 以及费米面上电子的平均自由程；并用自由电子模型计算钠晶体的霍尔系数。

解答：依题意，钠晶体是体心立方结构，可得其电子密度

$$n = \frac{2}{a^3} = 2.5 \times 10^{22} / \text{cm}^3$$

由电导率公式可计算驰豫时间

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \Rightarrow \tau = \frac{m\sigma}{ne^2} = \frac{m}{ne^2\rho}$$

所以

$$\tau = \frac{m}{ne^2\rho} = \frac{9.1 \times 10^{-35}}{2.5 \times 10^{22} \times (16 \times 10^{-19})^2 \times 4.3 \times 10^{-6}} = 3 \times 10^{-14} \text{ s}$$

又

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m}, k_F^3 = 3\pi^2 n$$

所以

$$v_F = \frac{\hbar}{m} \cdot (3\pi^2 n)^{1/3} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-35}} \times (3 \times 3.14^2 \times 2.5 \times 10^{22})^{1/3} = 1.05 \times 10^6 \text{ m/s}$$

费米面上电子的平均自由程：

$$\lambda = v_F \tau = 1.05 \times 10^6 \times 3 \times 10^{-14} = 340 \text{ \AA}$$

霍尔系数为：

$$R_H = -\frac{1}{ne} = -\frac{a^3}{2e} = -\frac{(0.428 \times 10^{-9})^3}{2 \times 1.6 \times 10^{-19}} = -2.45 \times 10^{-10}$$

18. 在自由电子气模型中，最重要的参数是电子数密度 n 及两次碰撞之间的时间 τ （弛豫时间）。试利用漂移速度理论导出金属电导率的表达式 $\sigma = ne^2 \tau / m$ ，其中， e 为电子所带电荷， m 为电子质量。

解答：设外场作用下电子的漂移速度 (drift velocity) 为 $\bar{v}_d(t)$ ，则动量 $\bar{p}(t) = m_e \bar{v}_d(t)$ ，此时，自由电子在外场下的动力学方程变为

$$m_e \frac{d\bar{v}_d(t)}{dt} = \bar{F}(t) - m_e \frac{\bar{v}_d(t)}{\tau}$$

该理论称为漂移速度理论。稳恒电场下，电子受到的电场力为 $\bar{F} = -e\bar{E}$ ，此时电子具有恒定的漂移速度，也就是说漂移速度不随时间变化，所以 $d\bar{v}_d(t)/dt = 0$ ，所以

$$e\bar{E} + m_e \frac{\bar{v}_d}{\tau} = 0$$

由此得到电子的漂移速度为

$$\bar{v}_d = -\frac{e\tau\bar{E}}{m_e}$$

其中 τ 为弛豫时间，它描述的是电子的自由运动时间。如果金属中单位体积含有 n 个自由电子，可得相应的电流密度

$$\bar{J} = -ne\bar{v}_d = \frac{ne^2\tau}{m_e} \bar{E}$$

又由于电流密度

$$J = \sigma E$$

式中 σ 为电导率，因此，电导率为

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}$$

19. 已知二维情形时，自由电子能级密度为：

$$g(E) = \begin{cases} \text{常数} & E > 0 \\ 0 & E < 0 \end{cases}$$

且

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} g(E) f(E) dE$$

利用上述关系证明二维自由电子模型下有如下关系存在：

$$\mu + k_B T \ln(1 + e^{-\mu/k_B T}) = E_F$$

其中 μ 为化学势, E_F 是 $T=0$ 时的化学势。

证明:

对于自由电子气体, 能量为

$$\epsilon_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$|\nabla_{\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k})| = \frac{\hbar^2}{m} k; \quad k = \frac{1}{\hbar} (2m\epsilon)^{1/2}$$

二维下, 对应等能面退化为等能线, 为圆周长, 所以单位面积的能态密度为:

$$g_n(\epsilon) = \frac{2}{4\pi^2} \int \frac{dL_\epsilon}{|\nabla_{\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k})|} = \frac{2}{4\pi^2} \bullet \frac{m}{\hbar^2 k} \bullet 2\pi k = \frac{m}{\pi\hbar^2}$$

又因为: $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} > 0$, 所以, 当 $E < 0$ 时, $g(E) = 0$ 。

$$\text{因为} \quad n = \int_{-\infty}^{\infty} g(E) f(E) dE = \frac{m}{\pi\hbar^2} \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} dE$$

$$\text{令} x = (E - \mu) / k_B T \Rightarrow dx = dE / k_B T$$

$$\begin{aligned} \therefore n &= \frac{mk_B T}{\pi\hbar^2} \int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^{\infty} \frac{1}{e^x + 1} dx = \frac{mk_B T}{\pi\hbar^2} \int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^{\infty} \frac{e^{-x}}{e^{-x} + 1} dx = -\frac{mk_B T}{\pi\hbar^2} \ln(e^{-x} + 1) \Big|_{-\frac{\mu}{k_B T}}^{\infty} \\ &= \frac{mk_B T}{\pi\hbar^2} \ln(e^{\mu/k_B T} + 1) \end{aligned}$$

$$\text{又} E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \Rightarrow k_F^2 = 2mE_F / \hbar^2; \quad k_F^2 = 2\pi n$$

$$\therefore n = mE_F / \pi\hbar^2$$

$$\therefore \frac{mE_F}{\pi\hbar^2} = \frac{mk_B T}{\pi\hbar^2} \ln(e^{\mu/k_B T} + 1)$$

$$\therefore E_F = k_B T \ln(e^{\mu/k_B T} + 1) = \mu + k_B T \ln(1 + e^{-\mu/k_B T})$$

得证。

第 2 章 晶体结构和对称性

1. 晶体的宏观特性有哪些? 与什么有关? 晶态、非晶态、准晶态在原子排列上各有什么特点?

答: 晶体内部结构的周期性使得它具有一些非晶体所没有的宏观特性, 如自限性、解理性、晶面角守恒、晶体的各向异性、晶体的对称性、固定的熔点等。晶体的

上述宏观特性是由晶体内部结构的周期性决定的，即晶体的宏观特性是微观特性的反映。晶体中，原子按照严格的规则排列，具有周期性或长程有序，也叫平移对称性。非晶体，其原子排列不具有长程的周期性，但基本保留了原子排列的短程序，即近邻原子的数目和种类、近邻原子之间的距离(键长)、近邻原子配置的几何方位(键角)都与晶体相近。非晶体的原子排列特点和液体类似，所以也称为过冷液体。准晶体是既区别于晶体又不同于非晶体的固体结构，它们具有 5 重、8 重、10 重和 12 重旋等转对称性，不符合晶体的对称性定律。准晶体原子排列具有长程的取向序，但没有长程的平移对称序。

2. 简述原胞和单胞的区别。画出二维石墨平面的结构示意图并标出基元和原胞，指出原胞中包含多少个原子？

答：原胞就是晶格中体积最小的周期性重复单元。整个晶格可看成是由无限多个原胞无间隙地紧密排列而成，或者说将原胞平移一切可能的格矢便可得到整个晶格。原胞也叫初基晶胞或固体物理学原胞。对于三维晶格，在晶格中取一个格点为顶点，以三个不共面的方向上的周期 a_1 、 a_2 、 a_3 为边长形成的平行六面体作为重复单元，这个平行六面体沿三个不同的方向进行周期性平移，就可以充满整个晶格，形成晶体。这个平行六面体即为原胞。代表原胞三个边的矢量 a_1 、 a_2 、 a_3 称为原胞的基本平移矢量，简称基矢。原胞的体积常用符号 Ω 来表示，显然对于三维晶格：

$$\Omega = \vec{a}_1 \bullet (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

在晶体学中往往选择一个不一定是体积最小且格点都在顶角上的原胞，而是选择格点不仅可在顶角上，而且还可以在体心、面心或底心上的原胞，我们把这种晶体学中选取的单元称为晶体学原胞，简称晶胞或单胞(unit cell)，也叫惯用单胞(conventional unit cell)。习惯用 a 、 b 、 c 表示三维晶胞的基矢，其边长 a 、 b 、 c 称为晶格常数(lattice constant)。

尽管原胞和晶胞都是用来描述晶格的，而且有些晶格的原胞和晶胞是一致的(如简立方晶格)，但是它们还是有区分的。

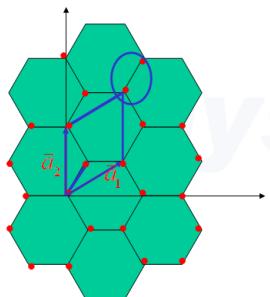
原胞只含有一个格点，是体积最小的周期性重复单元；晶胞可含有一个或多个格点，体积是原胞的一倍或数倍。三维晶格晶胞的体积 V ：

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = n[\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)] = n\Omega$$

原胞的格点一般只出现在平行六面体的顶角上；晶胞不仅在平行六面体顶角上有格点，面上及内部也可以有格点。后面要讲的晶面、晶向和基元位置的标记，在实际工作中，通常以晶胞为准。

固体物理学原胞往往不能直观地反映点阵的宏观对称性，但能完全反映点阵的平移对称性；晶胞能直观地反映点阵的宏观对称性，但有时不能完全反映点阵的平移对称性。所以，它们各有各的优缺点，在固体物理学中并存。

二维石墨平面的结构示意图如下



其中原胞基矢为：

$$\begin{cases} \bar{a}_1 = \frac{3a}{2}\hat{i} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{j} \\ \bar{a}_2 = \sqrt{3}a\hat{j} \end{cases}$$

原胞中包含 2 个原子，其原子坐标为

$$(0,0), \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right)$$

3. 指出下列晶体的晶格是简单晶格还是复式晶格并写出其布拉维格子的类型：

晶体铜；单晶硅；氯化钠；氯化铯；金属钠；砷化镓。

答：铜晶体的结构是面心立方布拉维格子，简单晶格；单晶硅是金刚石结构，属于面心立方布拉维格子，复式晶格；氯化钠晶体的结构是面心立方布拉维格子，复式晶格；氯化铯晶体的结构是简立方布拉维格子，复式晶格；钠晶体的结构是体心立方布拉维格子，简单晶格；砷化镓是复式晶格，属于面心立方布拉维格子。

4. 什么是宏观对称素和微观对称素？晶体可能有的独立的点对称元素有几种？

布拉维格子按照点群来分有几种？按照空间群来分有几种？晶体结构按照点群来分有几种？按照空间群来分有几种？

答：晶体的宏观对称性就是晶体外形所包围的点阵结构的对称性。相应的对称操作是一种非平移对称操作。包括绕固定轴的转动、中心反演和镜面反映是晶体中的三种基本的点对称操作。相应的对称元素有：对称轴、对称中心、对称面。晶体中独立的宏观对称操作(或对称元素)只有 8 种，即：1、2、3、4、6、 i 、 m 、 $\bar{4}$ 。其中数字 n (1、2、3、4、6)表示纯转动对称操作(或转动轴)； i 表示中心反演(或对称中心)； m 表示镜面反映(或对称镜面)。晶体中 8 种独立的宏观对称元素(或对称操作)用熊夫利符号标记则为： C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_6 、 C_i 、 C_s 、 S_4 。

对于晶体的微观对称性而言，除了前面所讲的宏观对称操作完全适用于微观对称来说，微观对称操作中还应包含三种新的对称操作，即：平移、螺旋旋转和滑移反映。对应三种新的对称元素，即：平移轴、螺旋轴和滑移面。

布拉维格子按照点群来分有 7 种，按照空间群来分有 14 种，晶体结构按照点群来分有 32 种，按照空间群来分有 230 种。

5. 说出立方体和正四面体对称的对称素和对称操作有哪些。如何理解正四面体所有对称素和对称操作包含于立方体中？讨论对称性有何意义？

答：立方对称有三条 4 次轴 $<100>$ ，绕每个 4 次轴旋转 $\pi/2$ 、 π 、 $3\pi/2$ 都是对称操作，这样对于三条 4 次轴，共有 9 个对称操作；还有四条 3 次轴 $<111>$ （空间对角线），绕每个 3 次轴旋转 $2\pi/3$ 、 $4\pi/3$ 都是对称操作，这样对于四条 3 次轴，共有 8 个对称操作；再就是六条 2 次轴 $<110>$ （面对角线），绕每个 2 次轴旋转 π 都是对称操作，这样对于六条 2 次轴，共有 6 个对称操作；不动（旋转 2π ）本身也是 1 个对称操作。所以纯旋转操作加起来共 24 个，由于立方对称有对称中心，所以纯旋转操作加上中心反演的组合操作，即非纯旋转操作共 24 个，合起来 48 个。

由于把立方体相间的四个顶点连接起来就构成了正四面体，所以，正四面体所有对称素和对称操作包含于立方体中。由于正四面体没有对称中心，立方对称的三条 4 次轴 $<100>$ 和对称中心退化为四次旋转反演轴【6 个非纯转动（转动 $\pi/2$ 或 $3\pi/2$ ）加上 3 个纯转动（转动 π ）】。同理，四条 3 次轴 $<111>$ 和对称中心退化为三次旋转反演轴（等价于 8 个纯转动），六条 2 次轴 $<110>$ 和对称中心退化为二次旋转反演轴（6 个非纯转动），加上不动，共 24 个对称操作。它保留了立方体的 12 个纯旋转操作和 12 个非纯旋转操作。

对于一个具体的晶体材料，如果知道了它的点对称性，那么它的某种物理性质就可以确定，这称为 Neumann 原理。所以，根据对称性可以简化复杂的计算，也可以预言物理过程的发展趋势，还可以对体系的许多性质作出定性的了解。

6. 什么是晶面指数？什么是米勒指数？对于面心立方晶格，如果取晶胞的三边为基矢，某一族晶面的米勒指数为 (hkl) ，问如果取原胞的三边为基矢，该族晶面的面指数是多少？

答：以原胞的三个基矢 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 为坐标轴，以它们的大小 a_1 、 a_2 、 a_3 为天然长度单位建立坐标系，并由此所确定的晶面的指数，称为晶面指数，记为 $(h_1h_2h_3)$ 。

以晶胞基矢 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 为坐标轴，以它们的大小 a 、 b 、 c 为天然长度单位建立坐标系，并由此所确定的晶面的指数，称为密勒指数（Miller indices），用 (hkl) 表示。

对于晶胞的三个基矢 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} ，对应倒格子的三个基矢 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 为

$$\begin{cases} \bar{a}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{i} \\ \bar{b}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{j} \\ \bar{c}^* = \frac{2\pi}{a} \hat{k} \end{cases}$$

密勒指数为 (hkl) 的晶面族，可由相应的晶胞的倒格矢来描述，即

$$\bar{G}_{hkl} = \frac{2\pi}{a} [h\hat{i} + k\hat{j} + l\hat{k}]$$

对于面心立方结构来说，倒格子的原胞的倒格矢为

$$\bar{G}_h = \frac{2\pi}{a} [(-h_1 + h_2 + h_3)\hat{i} + (h_1 - h_2 + h_3)\hat{j} + (h_1 + h_2 - h_3)\hat{k}]$$

如果晶面指数 $(h_1 h_2 h_3)$ 和密勒指数 (hkl) 对应同一晶面族，则有

$$\bar{G}_h = p \bar{G}_{hkl}$$

其中 p 为比例系数。所以

$$\begin{cases} -h_1 + h_2 + h_3 = ph \\ h_1 - h_2 + h_3 = pk \\ h_1 + h_2 - h_3 = pl \end{cases}$$

亦即

$$\begin{cases} h_1 = p \frac{k+l}{2} \\ h_2 = p \frac{h+l}{2} \\ h_3 = p \frac{h+k}{2} \end{cases}$$

比例系数 p 的选择，要使得 h_1 、 h_2 、 h_3 三个数互质。 $(h_1 h_2 h_3)$ 即为所求面指数

7. 什么是倒格子？引入倒格子的意义是什么？

答：对布拉维格子中所有格矢 \mathbf{R}_n ，满足

$$e^{i\bar{G}_h \cdot \bar{\mathbf{R}}_n} = 1$$

或 $\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi m$ (m 为整数) 的全部 \mathbf{G}_h 端点的集合，也可以描述该布拉维格子。如果把 \mathbf{R}_n 所描述的布拉维格子称为正格子，则 \mathbf{G}_h 所描述的布拉维格子称为该正格子的倒格子，也叫倒易点阵或简称为倒点阵。 \mathbf{G}_h 称为倒格矢。

倒格子也可以这样定义：空间点阵可以由三个不共面的矢量 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 来描述，称为正格子。则由满足

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

的三个矢量 \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 、 \mathbf{b}_3 描述的格子称为该正格子的倒格子。

可见，每个晶体结构有两个点阵同它联系着，一个是正点阵，一个是倒点阵。倒点阵是正点阵的傅里叶变换，它是与坐标空间联系的傅里叶空间中的周期性阵列。傅里叶空间中的每个位置都可以有一定的物理意义，但是由一组倒格矢所确定的那些点有特别的重要性。比如当一个电子在刚性周期结构中运动时，可以推断它的动量变化由一组倒格矢确定。此外，引入倒格子，可以把坐标空间的物理量转化为波矢空间；可以方便画出布里渊区，进而讨论能带结构；有利于理解 X 射线衍射。**8. 在晶体衍射中，几何结构因子与坐标原点的选取有关。证明，谱线的衍射强度和坐标系无关。**

证明：与原子数目有关的晶体的几何结构因子为：

$$S_{\bar{G}_h} = \sum_j f_j(\bar{G}_h) e^{-i\bar{G}_h \cdot \bar{d}_j}$$

式中 $f_j(\bar{G}_h) = \int n_j(\bar{r}) e^{-i\bar{G}_h \cdot \bar{r}} d\bar{r}$ ，为与某一倒格矢相联系的原子形状因子， $d_j (j=1, 2, 3, \dots, p)$ 是原胞里第 j 个原子的位矢。如果新的坐标系相对于原来的坐标系有一位移 r ，显然：

$$S'_{\bar{G}_h} = \sum_j f_j(\bar{G}_h) e^{-i\bar{G}_h \cdot (\bar{d}_j + \bar{r})} = e^{-i\bar{G}_h \cdot \bar{r}} \cdot S_{\bar{G}_h}$$

所以，几何结构因子与坐标原点的选取有关。

衍射束的相对强度比例于晶体的几何结构因子的平方：

$$\text{旧坐标系: } I \propto \left| S_{\bar{G}_h} \right|^2 = S_{\bar{G}_h}^* \cdot S_{\bar{G}_h}$$

$$\text{新坐标系: } I' \propto \left| S'_{\bar{G}_h} \right|^2 = S'_{\bar{G}_h}^* \cdot S'_{\bar{G}_h} = e^{i\bar{G}_h \cdot \bar{r}} S_{\bar{G}_h}^* \cdot e^{-i\bar{G}_h \cdot \bar{r}} S_{\bar{G}_h} = S_{\bar{G}_h}^* \cdot S_{\bar{G}_h}$$

因此谱线强度和坐标原点的选取无关。

9. 试计算 sc、bcc、fcc 和金刚石结构元素晶体的配位数、密堆积时的原子半径、晶胞中的原子数目和堆积密度。

解：sc 结构中，配位数为 6，晶胞只含 1 个原子球，原子球半径为 $a/2$ ，容易计算其致密度为：

$$\rho_{sc} = 1 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2} \right)^3 / a^3 = \frac{\pi}{6} \approx 0.52$$

bcc 结构中, 配位数为 8, 晶胞含 2 个原子球, 原子球半径为立方体空间对角线的 $1/4$, 等于 $\sqrt{3}a/4$, 其致密度为:

$$\rho_{bcc} = 2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}a}{4} \right)^3 / a^3 = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 0.68$$

fcc 结构中, 配位数为 12, 晶胞含 4 个原子球, 球半径为立方体表面对角线的 $1/4$, 等于 $\sqrt{2}a/4$, 其致密度为:

$$\rho_{fcc} = 4 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4} \right)^3 / a^3 = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \approx 0.74$$

对于金刚石结构, 金刚石的晶胞由 18 个碳原子以共价键结合而成, 其中 8 个分布在立方体的 8 个顶角上, 6 个分布在 6 个面心上, 还有 4 个分布在 4 条体对角线的 $1/4$ 长度处。顶角上的原子和体对角线 $1/4$ 处的原子不等价(共价键的空间取向不同), 它们各自组成 fcc 结构。所以, 每个晶胞包含 4 个基元、8 个原子, 每个原子有 4 个最近邻, 形成正四面体配置, 配位数为 4。由顶角上的原子和体对角线 $1/4$ 处的原子之间的距离可知球半径为立方体空间对角线的 $1/8$, 等于 $\sqrt{3}a/8$, 从而致密度为:

$$\rho_{dia} = 8 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}a}{8} \right)^3 / a^3 = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} \approx 0.34$$

10. 对金刚石结构, 说明金刚石结构是一个复式格子, 由两个面心立方的布拉维格子沿其空间对角线位移 $1/4$ 长度套构而成; 计算金刚石结构的四面体键角。

答: 对于金刚石结构, 金刚石的晶胞由 18 个碳原子以共价键结合而成, 其中 8 个分布在立方体的 8 个顶角上, 6 个分布在 6 个面心上, 还有 4 个分布在 4 条体对角线的 $1/4$ 长度处。晶胞内的原子在纸面上的投影如图所示, 圆圈内的数字表示该原子离纸面的高度分布。顶角上的原子和体对角线 $1/4$ 处的原子不等价(共价键的空间取向不同), 它们各自组成 fcc 结构。在顶角和面心上的原子同分布在体对角线 $1/4$ 长度处的原子是两类不同的原子, 因为它们的共价键取向不同。如果一个指向右下方, 则另一个指向左下方, 故金刚石结构是复式格子。

如图 AFGH 构成四面体, 这四个 C 原子分别与正四面体中心位置的 C 原子成键。依题意, 求出 BA, BF 或 BA, BH 之间的夹角即可。其 A、B、H、F 的坐标分别为 $(0,0,0)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/2, 1/2, 0)$ 和 $(0, 1/2, 1/2)$ 。所以

$$\begin{cases} \overline{BA} = -\frac{1}{4}\hat{i} - \frac{1}{4}\hat{j} - \frac{1}{4}\hat{k} \\ \overline{BF} = -\frac{1}{4}\hat{i} + \frac{1}{4}\hat{j} + \frac{1}{4}\hat{k} \end{cases}$$

$$\overrightarrow{BA} \cdot \overrightarrow{BF} = |\overrightarrow{BA}| |\overrightarrow{BF}| \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\overrightarrow{BA} \cdot \overrightarrow{BF}}{|\overrightarrow{BA}| |\overrightarrow{BF}|} = -\frac{1}{3}$$

所以，金刚石结构的四面体键角为 $\theta = 109^\circ 28'$ 。

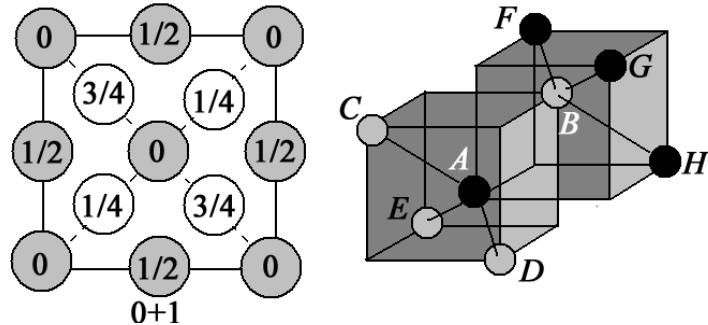
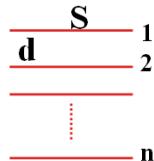


图 2.10 金刚石结构

11. 证明点阵平面上的阵点密度为 d/V_c ，其中 V_c 是原胞的体积， d 是该点阵平面所属的平面族中相邻两个平面的面间距。并由此分析指出体心立方和面心立方结构中，格点最密的面。

证明：设点阵平面上的阵点密度为 σ ，点阵平面的面积为 S ，在该晶体内任取一体积 V ，设体积 V 包含 n 个点阵平面。

依题意有： $V = S(n-1)d$



由于每一个初级晶胞(原胞)对应一个格点，且每个格点对应的体积为 V_c ，因而，体积 V 内包含的格点数为：

$$\frac{V}{V_c} = \frac{S(n-1)d}{V_c}$$

又，按照假设，体积 V 内包含 n 个面积为 S 的点阵平面，且阵点密度为 σ ，此外，考虑到第一个和第 n 个点阵平面上的阵点各有 $1/2$ 属于体积 V ，所以，体积 V 内包含的格点数又可以表示为：

$$\sigma \cdot S \cdot (n-2) + \sigma \cdot S \cdot (1+1) \cdot 1/2 = \sigma \cdot S \cdot (n-1)$$

由上述两式可以得出

$$\frac{S(n-1)d}{V_c} = \sigma S(n-1)$$

所以

$$\sigma = \frac{d}{V_c} \quad \text{得证。}$$

从上式可知，面间距越大的晶面，格点越密。体心立方的倒格子是边长为 $4\pi/a$ 的面心立方，其倒格矢为

$$\begin{cases} \bar{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{j} + \hat{k}) \\ \bar{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{i} + \hat{k}) \\ \bar{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{i} + \hat{j}) \end{cases}$$

所以，倒格矢为

$$\vec{G}_h = h_1 \bar{b}_1 + h_2 \bar{b}_2 + h_3 \bar{b}_3 = \frac{2\pi}{a} [(h_2 + h_3)\hat{i} + (h_1 + h_3)\hat{j} + (h_1 + h_2)\hat{k}]$$

从而可得面指数为 $(h_1 h_2 h_3)$ 的晶面的面间距为

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

所以，体心立方格点最密的面的晶面指数为

$$\{001\}; \{01\bar{1}\}$$

相应的密勒指数为 $\{110\}$ 。

同理，面心立方的倒格子是体心立方，

$$\begin{cases} \bar{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \\ \bar{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{i} - \hat{j} + \hat{k}) \\ \bar{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}) \end{cases}$$

倒格矢为

$$\vec{G}_h = h_1 \bar{b}_1 + h_2 \bar{b}_2 + h_3 \bar{b}_3 = \frac{2\pi}{a} [(-h_1 + h_2 + h_3)\hat{i} + (h_1 - h_2 + h_3)\hat{j} + (h_1 + h_2 - h_3)\hat{k}]$$

从而可得面指数为 $(h_1 h_2 h_3)$ 的晶面的面间距为

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{a}{\sqrt{(-h_1 + h_2 + h_3)^2 + (h_1 - h_2 + h_3)^2 + (h_1 + h_2 - h_3)^2}}$$

所以，面心立方格点最密的面的晶面指数为 $\{100\}$ 、 $\{111\}$ ，相应的密勒指数为 $\{111\}$ 。

12. 证明二维布拉维格子的 WS 原胞只能是矩形或六角形。

证明：由于布拉维格子周期性的限制，二维布拉维格子绕垂直于该二维平面的轴的转动操作角只能是 $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$ 中的一个。而 WS 原胞所具有的转动对称操作也只能是这几种。显然， $\theta = 60^\circ, 120^\circ$ 时是六角形； $\theta = 90^\circ, 180^\circ$ 时是矩形。

13. 什么是布拉格反射？为什么布拉格条件和劳厄条件等价？什么是反射球？晶体衍射中为什么不能用可见光？温度升高时，晶体 X 射线衍射角如何变化？X 光波长变化时又如何？

答：连接原点和某一倒格点的倒格矢 \mathbf{G}_h 的垂直平分面称为布拉格平面。由于满足相长干涉的劳厄条件为 $\bar{k} \bullet \hat{\bar{G}}_h = \frac{1}{2} G_h$ ，或 $G_h = 2k \sin \theta$ ，所以，相干散射可看作正格子中与倒格矢 \mathbf{G}_h 垂直的一组晶面对 X 射线的反射，即布拉格反射。

假定 \mathbf{G}_h 方向的最短倒格矢为 \mathbf{G}_0 ， d 为布拉格平面之间的面间距。由于 X 射线散射发生在实际的点阵平面上，而倒格矢 \mathbf{G}_h 恰好代表正格子空间中的一族晶面。所以，布拉格平面实际上和正格子空间中的这一族晶面对应。倒格矢 \mathbf{G}_0 和布拉格平面之间的面间距 d 之间的关系满足

$$|\bar{G}_0| = \frac{2\pi}{d}$$

另外，倒格子是倒易空间的布拉维格子，满足平移对称性。所以

$$|\bar{G}_h| = n |\bar{G}_0|$$

式中 n 为整数。考虑到波矢的大小 $k = 2\pi/\lambda$ ，所以：

$$|\bar{G}_h| = 2k \sin \theta = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = n |\bar{G}_0| = n \cdot \frac{2\pi}{d}$$

整理得

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

上式就是布拉格条件(Bragg condition)，或布拉格方程。式中 θ 为布拉格角(入射角)，实际应用中衍射束方向常用入射波波矢 \mathbf{k} 和散射波波矢 \mathbf{k}' 之间的夹角 2θ 来确定； n 称为整数，对应 X 射线的衍射级数，它表示同一族晶面在不同入射角下的衍射； d 为点阵平面(或布拉格平面)之间的面间距； λ 为入射 X 射线的波长。

从推导过程可以看出劳厄条件和布拉格条件是一致的。一个由倒格矢 \mathbf{G}_h 确定的劳厄衍射峰对应于一族正点阵平面的一个布拉格反射，该族晶面垂直于 \mathbf{G}_h ，布拉格反射的级数恰好等于 \mathbf{G}_h 的长度与该方向最短倒格矢 \mathbf{G}_0 的长度之比。

如图所示，在倒空间取一倒格点为原点 O，以入射波矢 \mathbf{k} 的起点 C 为球心，入射波矢 \mathbf{k} 的大小为半径画一个球，要求入射波矢 \mathbf{k} 的顶端落在原点 O 上，则

当倒格子和入射波矢 \mathbf{k} 一定时, 只能画出唯一的一个球, 称为厄瓦尔球(Ewald sphere), 也叫厄瓦尔反射球(Ewald reflection sphere)。

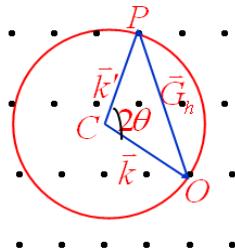


图 厄瓦尔(Ewald)球

由布拉格条件可知, 布拉格角 θ 受到严格的限制。此外, 由于布拉格条件左边最大为 $2d$, 所以对于 $\lambda >> d$ 的电磁波是不合适的。比如可见光的波长就不满足布拉格条件。晶体中原子间距的数量级为 10^{-10} 米, 要使原子晶格成为光波的衍射光栅, 光波的波长应小于 10^{-10} 米。但可见光的波长为 $7.6 \sim 4.0 \times 10^{-7}$ 米, 是晶体中原子间距的 1000 倍。因此, 在晶体衍射中, 不能用可见光。

温度升高时, 由于热膨胀, 布拉格平面之间的面间距变大, 所以晶体 X 射线衍射角将变小; X 光波长变大时, 假定布拉格平面之间的面间距不变, 则晶体 X 射线衍射角将变大。

14. 已知某立方晶系的 X 射线衍射粉末相中, 观察到的前 8 个衍射峰对应的角度满足如下关系:

$$\begin{aligned} \sin \theta_1 : \sin \theta_2 : \sin \theta_3 : \sin \theta_4 : \sin \theta_5 : \sin \theta_6 : \sin \theta_7 : \sin \theta_8 \\ = \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{8} : \sqrt{11} : \sqrt{12} : \sqrt{16} : \sqrt{19} : \sqrt{20} \end{aligned}$$

(1) 试确定 8 个衍射峰对应的衍射面指数;

(2) 试指出该立方晶系的具体结构类型;

(3) 使用波长等于 1.54 埃的 X 射线照射铜晶体(晶胞参数 $a = 3.61$ 埃), 说明其 X 射线衍射图中为什么不出现(100)、(110)、(422)和(511)衍射线的原因。

解: (1) 当 h, k, l 全为偶数或全为奇数时, fcc 格子的几何结构因子等于 $4f$, 当 h, k, l 奇、偶混合时, fcc 格子的几何结构因子为零。所以, 面心立方结构具有衍射峰的衍射面指数按 $h^2+k^2+l^2$ 排成的数列为: 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 亦即 8 个衍射峰对应的衍射面指数为(111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420);

(2) 该立方晶系的具体结构类型为 fcc 格子;

(3) 铜为面心立方结构, 面心立方结构的消光条件不允许出现奇偶混杂的面指数, 所以(100), (110)衍射线不会出现; 又因为衍射条件 $2d_{uvw} \sin \theta = \lambda$, 从而 $d_{uvw} = \lambda / 2 \sin \theta \geq \lambda / 2$, 所以只有晶面间距大于半波长的那些晶面才能产生衍射斑点。而 $d_{422} = 0.737 \text{ \AA}$, $d_{511} = 0.695 \text{ \AA}$, 不符合衍射条件, 从而图中不出现 (422) 和 (511) 衍射线。

15. 铁在 20 °C 时, X 射线衍射得到最小的三个衍射角分别为 8°12'、11°38'、14°18'，当在 1000 °C 时，最小的三个衍射角分别变成 7°55'、9°9'、12°59'，已知在上述温度范围，铁金属为立方结构。

(1) 试分析在 20 °C 和 1000 °C 下，铁各属于何种立方结构？

(2) 在 20 °C 下，铁的密度为 7860 Kg/m³，求其晶格常数；

解：(1) 对于立方晶体，晶面族 (hkl) 的面间距为：

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

布拉格条件：

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

所以

$$\frac{\sin \theta}{\sqrt{(h)^2 + (k)^2 + (l)^2}} = \frac{\lambda}{2a}$$

可见

$$\sin \theta \propto \sqrt{(h)^2 + (k)^2 + (l)^2}$$

对于体心立方晶体，衍射面指数的和为奇数时，衍射消光；衍射面指数的和为偶数时，出现衍射极大。因此，对应最小的三个衍射角的衍射面指数依次为：(110)、(200)、(211)。由于：

$$\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2} : \sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2} : \sqrt{2^2 + 1^2 + 1^2} = \sqrt{2} : 2 : \sqrt{6} = 1 : 1.41421 : 1.73205$$

$\sin 8°12' : \sin 11°38' : \sin 14°18' = 0.142628 : 0.201591 : 0.246999 = 1 : 1.41340 : 1.73177$
二者近似相等，故铁在 20 °C 时属于体心立方结构。

对于面心立方晶体，衍射面指数全为奇数或全为偶数时，出现衍射极大。因此，对应最小的三个衍射角的衍射面指数依次为：(111)、(200)、(220)。由于：

$$\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} : \sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2} : \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2} = \sqrt{3} : 2 : 2\sqrt{2} = 1 : 1.5470 : 1.63299$$

$\sin 7°55' : \sin 9°9' : \sin 12°59' = 0.137733 : 0.159020 : 0.224668 = 1 : 1.5455 : 1.63118$
二者近似相等，故铁在 1000 °C 时属于面心立方结构。

(2) 铁在 20 °C 时为体心立方结构，一个晶胞内有两个原子，设一个原子质量为 m ，晶格常数为 a ，则质量密度为：

$$\rho = \frac{2m}{a^3}$$

所以

$$a = \sqrt[3]{\frac{2m}{\rho}}$$

一个铁原子质量 m 为：

$$m = \frac{55.847 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ kg}$$

铁在 20 ° C 时晶格常数为

$$a = \sqrt[3]{\frac{2m}{\rho}} \approx 2.855 \text{ \AA}$$

16. 金属具有 fcc 结构，质量密度 $\rho = 19300 \text{ Kg/m}^3$ ，原子量为 197，试计算密排面间的距离；假如原子为刚性球且在密排方向相切，试求原子半径。

解：fcc 结构，一个晶胞内有 4 个原子，设一个原子质量为 m ，晶格常数为 a ，则质量密度为：

$$\rho = \frac{4m}{a^3}$$

所以

$$a = \sqrt[3]{\frac{4m}{\rho}}$$

一个原子质量 m 为：

$$m = \frac{197 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ kg}$$

所以晶格常数为

$$a = \sqrt[3]{\frac{4m}{\rho}} \approx 4.078 \text{ \AA}$$

fcc 结构的最密排面为 (111) 面，所以，其间距为：

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \approx 2.35 \text{ \AA}$$

假如原子为刚性球且在密排方向相切，则原子半径为面对角线的 $1/4$ ，所以原子半径为：

$$R = \frac{\sqrt{2}a}{4} \approx 1.441 \text{ \AA}$$

17. 对于简谐晶体而言，X 射线衍射强度可以表示为：

$$I(hkl) = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G_{hkl}^2\right)$$

式中： I_0 是来自刚性点阵的散射强度，指数因子 $\exp\left(-\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G_{hkl}^2\right)$ 称为德拜-沃

勒因子(Debye-Waller factor), $\langle u^2 \rangle$ 是一个原子的均方位移, G_{hkl} 是倒格矢。

试解释为什么温度越高固体的 X 射线衍射强度越小? 或德拜沃勒因子(无反冲因子)也越小?

解: 对于简谐晶体而言, X 射线衍射强度可以表示为: $I(hkl) = I_0 \exp(-\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G_{hkl}^2)$

三维经典谐振子的热平均势能为:

$$\langle U \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

所以:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} \beta \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

式中: M 是一个原子的质量, ω 是振子的频率。由此可以推出:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3k_B T}{M \omega^2}$$

所以 X 射线散射强度变为:

$$I(hkl) = I_0 \exp(-k_B T G_{hkl}^2 / M \omega^2)$$

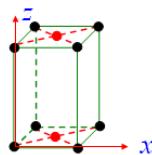
这个结果对于高温下是个很好的近似。由此可以看出温度越高, 固体的 X 射线衍射强度越小, 德拜沃勒因子也越小。

18. 正格子和倒格子之间关系的证明。

- (1) 证明底心正交点阵的倒易点阵仍是底心正交点阵。若正点阵的点阵常数为 a, a, c , 试求出倒易点阵的点阵常数;
- (2) 简单六角布拉维格子的倒格子仍为简单六角布拉维格子;
- (3) 体心立方布拉维格子的倒格子为面心立方布拉维格子, 面心立方布拉维格子的倒格子为体心立方布拉维格子;
- (4) 正格子和倒格子之间的几何关系及其证明(即体积关系和倒格矢与晶面的关系)。

证明: (1) 如图, 简单六角布拉维格子的正格子的三个基矢可以取为

$$\bar{a}_1 = a\hat{i}, \bar{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j}), \bar{a}_3 = c\hat{k}$$



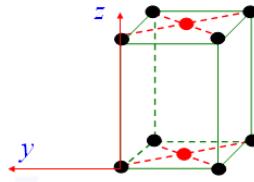
$$\text{原胞的体积为 } \Omega = \bar{a}_1 \bullet (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) = \frac{1}{2} a^2 c, \text{ 代入倒格子的定义式, } \begin{cases} \bar{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) \\ \bar{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\bar{a}_3 \times \bar{a}_1) \\ \bar{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\bar{a}_1 \times \bar{a}_2) \end{cases}$$

得相应的倒格子的三个基矢

$$\bar{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{i} - \hat{j}), \bar{b}_2 = \frac{4\pi}{a} \hat{j}, \bar{b}_3 = \frac{2\pi}{c} \hat{k}$$

显然,取如下图坐标系时,底心正交点阵的三个基矢为:

$$\bar{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{i} - \hat{j}), \bar{a}_2 = a \hat{j}, \bar{a}_3 = c \hat{k}$$



所以,底心正交点阵的倒格子基矢与正格子基矢形式一样,只是晶格常数不同.所以,底心正交点阵的倒易点阵仍是底心正交点阵.相应的晶格常数为:

$$\frac{4\pi}{a}, \frac{4\pi}{a}, \frac{2\pi}{c}$$

(2) 简单六角布拉维格子的正格子的三个基矢可以取为

$$\begin{cases} \bar{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{i} + \frac{a}{2} \hat{j} \\ \bar{a}_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{i} + \frac{a}{2} \hat{j} \\ \bar{a}_3 = c \hat{k} \end{cases}$$

$$\text{原胞的体积为 } \Omega = \bar{a}_1 \bullet (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c, \text{ 代入倒格子的定义式, } \begin{cases} \bar{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) \\ \bar{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\bar{a}_3 \times \bar{a}_1) \\ \bar{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\bar{a}_1 \times \bar{a}_2) \end{cases}$$

得相应的倒格子的三个基矢

$$\begin{cases} \bar{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \hat{i} + \frac{2\pi}{a} \hat{j} \\ \bar{b}_2 = -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \hat{i} + \frac{2\pi}{a} \hat{j} \\ \bar{b}_3 = \frac{2\pi}{c} \hat{k} \end{cases}$$

所以，简单六角结构的倒格子还是简单六角格子，简单六角布拉维格子的倒格子的晶格常数变为 $4\pi/\sqrt{3}a$ 和 $2\pi/c$ ，分别对应简单六角正格子的晶格常数 a 和 c 。

(3) 体心立方的原胞基矢

$$\begin{cases} \bar{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \\ \bar{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{i} - \hat{j} + \hat{k}) \\ \bar{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j} - \hat{k}) \end{cases}$$

原胞体积

$$\Omega = \bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) = \frac{1}{2}a^3$$

所以有

$$\begin{cases} \bar{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}(\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) = \frac{2\pi}{a}(\hat{j} + \hat{k}) \\ \bar{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega}(\bar{a}_3 \times \bar{a}_1) = \frac{2\pi}{a}(\hat{i} + \hat{k}) \\ \bar{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega}(\bar{a}_1 \times \bar{a}_2) = \frac{2\pi}{a}(\hat{i} + \hat{j}) \end{cases}$$

这恰好是面心立方格子。所以体心立方的倒格子是边长为 $4\pi/a$ 的面心立方。同法可证面心立方的倒格子是边长为 $4\pi/a$ 体心立方。面心立方的倒格子的三个基矢为

$$\begin{cases} \bar{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}(\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) = \frac{2\pi}{a}(-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \\ \bar{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega}(\bar{a}_3 \times \bar{a}_1) = \frac{2\pi}{a}(\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \\ \bar{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega}(\bar{a}_1 \times \bar{a}_2) = \frac{2\pi}{a}(\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \end{cases}$$

这恰好是体心立方格子。所以面心立方的倒格子是边长为 $4\pi/a$ 的体心立方。

(4) 1. 体积关系

正格子原胞体积 Ω 和倒格子原胞体积 Ω^* 之间的关系为：

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

由于倒格子原胞体积 Ω^*

$$\Omega^* = \vec{b}_1 \bullet (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$$

且

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

所以

$$\Omega^* = \left(\frac{2\pi}{\Omega} \right)^3 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \bullet [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)]$$

利用

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = (\vec{A} \bullet \vec{C}) \vec{B} - (\vec{A} \bullet \vec{B}) \vec{C}$$

则

$$(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \bullet \vec{a}_2] \vec{a}_1 - [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \bullet \vec{a}_1] \vec{a}_2 = \Omega \vec{a}_1$$

因而

$$\Omega^* = \left(\frac{2\pi}{\Omega} \right)^3 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \bullet \Omega \vec{a}_1 = \left(\frac{2\pi}{\Omega} \right)^3 \Omega^2 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

2. 倒格矢与晶面

倒格矢 $\vec{G}_n = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$ 和正格子中晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 正交，且其倒格矢长度为 $|\vec{G}_n| = \frac{2\pi}{d_{h_1 h_2 h_3}}$

其中 $d_{h_1 h_2 h_3}$ 是正格子晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距。

首先我们证明倒格矢 $\vec{G}_n = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$ 和正格子中晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 正交。

设平面 ABC 为晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 中离原点最近的晶面，则平面 ABC 在基矢 \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 、 \vec{a}_3 上的截距分别为 a_1/h_1 、 a_2/h_2 、 a_3/h_3

由图可知

$$\begin{cases} \overline{CA} = \overline{OA} - \overline{OC} = \frac{\vec{a}_1}{h_1} - \frac{\vec{a}_3}{h_3} \\ \overline{CB} = \overline{OB} - \overline{OC} = \frac{\vec{a}_2}{h_2} - \frac{\vec{a}_3}{h_3} \end{cases}$$

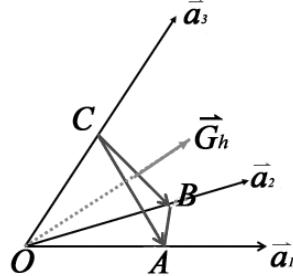


图 倒格矢与晶面

由于

$$\begin{cases} \vec{G}_h \cdot \overline{CA} = (h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3) \cdot \left(\frac{\vec{a}_1}{h_1} - \frac{\vec{a}_3}{h_3} \right) = 2\pi - 2\pi = 0 \\ \vec{G}_h \cdot \overline{CB} = (h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3) \cdot \left(\frac{\vec{a}_2}{h_2} - \frac{\vec{a}_3}{h_3} \right) = 2\pi - 2\pi = 0 \end{cases}$$

所以倒格矢 $\vec{G}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$ 和正格子中晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 正交。

接着我们再证明倒格矢长度为 $|\vec{G}_h| = 2\pi / d_{h_1 h_2 h_3}$ 。

由于倒格矢 $\vec{G}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$ 与晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 正交，因而，晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的法线方向为 \vec{G}_h ，则法线方向的单位矢量为

$$\hat{n} = \vec{G}_h / |\vec{G}_h|$$

因而面间距

$$\begin{aligned} d_{h_1 h_2 h_3} &= \frac{\vec{a}_1}{h_1} \bullet \hat{n} = \frac{\vec{a}_2}{h_2} \bullet \hat{n} = \frac{\vec{a}_3}{h_3} \bullet \hat{n} \\ &= \frac{\vec{a}_1}{h_1} \bullet \frac{\vec{G}_h}{|\vec{G}_h|} = \frac{2\pi h_1}{h_1 |\vec{G}_h|} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_h|} \end{aligned}$$

上式表明，对任一倒格矢 $\vec{G}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$ ，以其在倒易空间的坐标 (h_1, h_2, h_3) 表征的正格子空间中的晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ ，一定以倒格矢为法线方向，且面间距为 2π 除以倒格矢的长度。

19. 证明晶体不可能有多于一条的 6 次轴，也不可能有一条 6 次轴和一条 4 次轴相交。

证明：如图设晶体有一条 n 次轴和一条 m 次轴相交于 O 点。先绕 n 次轴操作，则从

m 次轴上的一点 B 可得到一正 n 边形. 正 n 边形的顶角为:

$$\theta = \frac{n\pi - 2\pi}{n} = \frac{n-2}{n}\pi$$

再绕 m 次轴操作可得到一凸多面体, 顶角在 B 点. m 个顶角之和为:

$$m\theta = m \frac{n-2}{n}\pi \leq 2\pi$$

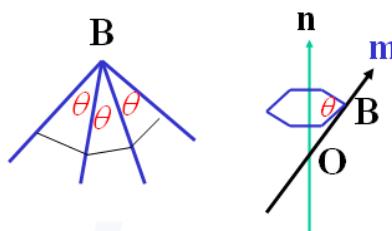
如果是两条 6 次轴相交, 则 $m=6$, $n=6$, 则

$$m\theta = 6 \times \frac{6-2}{6}\pi = 4\pi > 2\pi$$

因此, 不可能有两条 6 次轴相交。同理, 如果有一条 6 次轴和一条 4 次轴相交, 则 $m=6$, $n=4$,

$$m\theta = 6 \times \frac{4-2}{4}\pi = 3\pi > 2\pi$$

也是不可能相交的.



20. 什么是布里渊区? 一个二维简单正交晶格的基矢为 $a_1 = ai$, $a_2 = (a/2)j$, 求出倒格子基矢和第一布里渊区体积; 画出倒格子点阵及第一、二布里渊区。

解: 在倒格子空间中以任意一个倒格点为原点, 做原点和其它所有倒格点连线的中垂面(或中垂线), 这些中垂面(或中垂线)将倒格子空间分割成许多区域, 这些区域称为布里渊区(Brillouin zone); 把连接两个倒格点连线之间的垂直平分面称为布拉格平面。

在倒格子空间中, 以一个倒格点为原点, 从原点出发, 不经过任何布拉格平面所能到达的所有点的集合, 称为第 1 布里渊区(first Brillouin zone), 也叫简约布里渊区。显然, 它是围绕原点的最小闭合区域。

由布里渊区的定义我们容易看出, 第 1 布里渊区和前面所讲的魏格纳-塞茨(Wigner-Seitz)原胞的取法一样, 所以通常人们把第 1 布里渊区定义为倒格子空间中的魏格纳-塞茨原胞。

除第 1 布里渊区外, 还有第 2, 第 3, ..., 等所谓高布里渊区。从第 $n-1$ 个布里渊区出发, 只经过一个布拉格平面所能到达的所有点的集合, 称为第 n 布里渊区。或者说, 从原点出发经过 $n-1$ 个中垂面(或中垂线)才能到达的区域(n 为正整数)称为第 n 布里渊区。

二维简单正交晶格的基矢为 $a_1 = ai$, $a_2 = (a/2)j$, 容易求出倒格基矢 b_1 、 b_2 的长度分别为 $2\pi/a$ 和 $4\pi/a$ 。其倒格子仍然是二维长方晶格, 布里渊区的体积(或面积)等于相应的倒格子原胞的体积(或面积), 所以, $\Omega^* = 8\pi^2/a^2$

布里渊区如图所示, 图中给出了两个布里渊区和其简约区图。

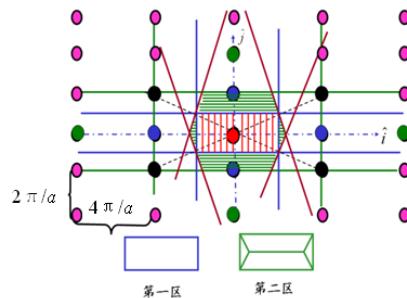


图 二维长方晶格布里渊区及其简约区图

21. 证明对于六角密堆积结构, 理想的 c/a 比约为 1.633。又: 金属 Na 在 273 K 因马氏体相变从体心立方转变为六角密堆积结构, 假定相变时金属的密度维持不变, 已知立方相的晶格常数 $a = 0.423 \text{ nm}$, 设六角密堆积结构相的 c/a 维持理想值, 试求其晶格常数。

解: (1) 六角密堆积结构, 基元由两个原子组成, 一个位于 $(0,0,0)$, 另一个原子位于 $(2/3, 1/3, 1/2)$, 即

$$\bar{r} = \frac{2}{3}\bar{a} + \frac{1}{3}\bar{b} + \frac{1}{2}\bar{c}$$

球半径为 $a/2$, 等原子球模型下, 如图所示, 三角形中, 边长 AF 为 A 层和 B 层相邻原子之间的球心距离, 显然为 a ; E 为球心 F 在 A 层的投影, 是 A 层边长为 a 的等边三角形的重心, 所以边长 AE 长度为:

$$\overline{AE} = \frac{2}{3} \times \frac{\sqrt{3}a}{2} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

边长 EF 长度为 $c/2$, 利用勾股定理很容易得出如下关系:

$$\frac{c}{2} = \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2} = \frac{\sqrt{6}a}{3}$$

所以

$$\frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{6}}{3} \approx 1.633$$

(2) 设钠在 bcc 相的点阵常数为 $a' = 0.423 \text{ nm}$, 原胞体积为 $V_c' = \frac{1}{2}a'^3$, 在 hcp 相, 原胞

体积为

$$V_c = a^2 c \sin 60^\circ = a^2 \left(2\sqrt{\frac{2}{3}}a \right) \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right) = \sqrt{2}a^3$$

因为 bcc 相的每个初基晶胞中包含一个钠原子,而 hcp 相的每个初基晶胞中包含两个钠原子. 由相变过程中密度不变的假定,得

$$\frac{1}{V_{c'}} = \frac{2}{V_c}$$

所以

$$\frac{2}{a'^3} = \frac{2}{\sqrt{2}a^3}$$

从而

$$a = (2)^{-\frac{1}{6}} a' \approx 3.77 \text{ \AA}, \quad c = 1.633a = 6.16 \text{ \AA}$$

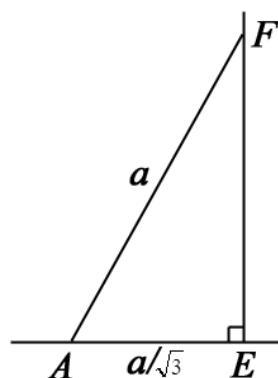


图 理想六角密堆积下的 c/a 的关系

22. (1)如果电子浓度是 n , 用自由电子模型证明 k 空间中费米球的半径

$$k_F^3 = 3\pi^2 n$$

(2)当电子浓度增加时, 费米球随之增大。证明, 当 $n/n_a = 1.36$ 时, 费米球和面心立方晶格的第一布里渊区边界相切, 其中 n_a 是原子密度;

(3)设 Cu 晶体中的一些 Cu 原子由 Zn 原子所代替而形成 Cu-Zn 合金, 求费米球和面心立方晶格的第一布里渊区边界相切时, Zn 原子和 Cu 原子数之比。

Cu 原子具有面心立方结构;

(4) 求体心立方结构中, 第一布里渊区的内切球和外接球分别为费米球时, 它们各自所对应的平均每个原子的自由电子数?

解: (1)根据自由电子模型, k 空间中的状态密度等于 $V/8\pi^3$, 每个状态可容纳自旋相反的两个电子. 如果费米球的半径为 k_F , 则总电子数 N 为:

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

解得: $k_F^3 = 3\pi^2 n$, 其中: $n = N/V$.

(2) 面心立方晶格的原子数密度: $n_a = 4/a^3$, 面心立方晶格的倒格子是边长为 $4\pi/a$ 的体心立方, k 空间原点到第一布里渊区边界的最近距离(等于体对角线的 $1/4$):

$$k_m = \frac{4\pi}{a} \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} = \sqrt{3} \frac{\pi}{a}$$

当半径为 k_F 的费米球与布里渊区边界相切时, 应有

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = k_m = \sqrt{3} \frac{\pi}{a}$$

所以

$$n = \sqrt{3} \frac{\pi}{a^3}$$

又由于原子数密度: $n_a = 4/a^3$, 所以

$$\frac{n}{n_a} = \frac{\sqrt{3} \frac{\pi}{a^3}}{4/a^3} = \sqrt{3} \frac{\pi}{4} = 1.36$$

注: 等价于平均每个原子拥有的自由电子数目.

(3) Zn 是二价的, Cu 是一价的, 因此每个 Zn 原子提供两个自由电子, 每个 Cu 原子提供一个自由电子. 设

$$\frac{n_{Zn}}{n_{Cu}} = x$$

则由(2)的结果:

$$\frac{n}{n_a} = \frac{2n_{Zn} + n_{Cu}}{n_a} = 1.36$$

所以

$$\frac{(2x+1)n_{Cu}}{n_a} = 1.36$$

考虑到

$$n_a = n_{Zn} + n_{Cu} = (1+x)n_{Cu}$$

所以

$$\frac{2x+1}{1+x} = 1.36, \quad x = \frac{9}{16}$$

这一浓度比是 CuZn 产生结构相变的临界值.

(4) 体心立方的倒格子是边长为 $4\pi/a$ 的面心立方，其第一布里渊区为正十二面体，它的内切球半径是原点到第一布里渊区边界的最近距离，即面心立方倒格子面对角线的 $1/4$ ，所以

$$k_n = \frac{1}{4} \left[\sqrt{2} \left(\frac{4\pi}{a} \right) \right] = \frac{\sqrt{2}\pi}{a} \approx 0.707 \left(\frac{2\pi}{a} \right)$$

令其等于费米半径得：

$$k_F^3 = k_n^3 = \left(\frac{\sqrt{2}\pi}{a} \right)^3 = 3\pi^2 n$$

所以，电子密度为：

$$n = \frac{2\sqrt{2}\pi}{3a^3}$$

由于体心立方的原子密度为

$$n_a = \frac{2}{a^3}$$

所以有

$$\frac{n}{n_a} = \frac{2\sqrt{2}\pi}{3a^3} / \frac{2}{a^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{3} \approx 1.48$$

同理，它的外接球半径是原点到第一布里渊区顶角的距离，即面心立方倒格子体对角线的 $1/4$ ，所以

$$k_w = \frac{1}{4} \left[\sqrt{3} \left(\frac{4\pi}{a} \right) \right] = \frac{\sqrt{3}\pi}{a} \approx 0.866 \left(\frac{2\pi}{a} \right)$$

令其等于费米半径得：

$$k_F^3 = k_n^3 = \left(\frac{\sqrt{3}\pi}{a} \right)^3 = 3\pi^2 n$$

所以，电子密度为：

$$n = \frac{\sqrt{3}\pi}{a^3}$$

由于体心立方的原子密度为

$$n_a = \frac{2}{a^3}$$

所以有

$$\frac{n}{n_a} = \frac{\sqrt{3}\pi}{a^3} / \frac{2}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{2} \approx 2.72$$

23. 证明：如果一个布拉菲格子(或点阵)有一个对称平面，则存在平行该对称面的点阵平面系。

答：如果一个布拉菲格子(或点阵)有一个对称平面,则其倒格子也有该对称面,此面之外的一倒格点经此面反映得另一倒格点,由对称性,它与原倒格点的连线构成的倒格矢垂直对称面.此倒格矢一定有一垂直它的正格子的点阵平面系.

24. Al 单晶的 X 射线($\lambda = 1.54 \times 10^{-10} \text{ m}$)衍射结果中, 第一个衍射峰与 X 射线入射方向的夹角为 38.47° , 试求其晶胞长度。

解：Al 单晶为面心立方，第一个衍射峰应为 (111) 晶面，其面间距为：

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}}, \text{ 其中 } a \text{ 为晶格常数}$$

第一个衍射峰与 X 射线入射方向的夹角为 38.47° , 意味着 $2\theta = 38.47^\circ$, 所以, $\theta = 19.235^\circ$ 。由布拉格定律

$$2d \sin \theta = \lambda$$

可得晶胞长度

$$a = \frac{\sqrt{3}\lambda}{2 \sin \theta} = 4.05 \times 10^{-10} \text{ m}$$

25. CuCl 为闪锌矿结构, 其密度 $\rho = 4.315 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$, 从(111)面反射来的布拉格角是 6.5° , 求入射 X 射线的波长。(铜和氯的原子量分别为 63.55 和 35.45)。

解：CuCl 为闪锌矿结构, 一个晶胞内有 4 个 CuCl, 设一个 CuCl 质量为 m, 晶格常数为 a, 则质量密度为：

$$\rho = \frac{4m}{a^3}$$

所以, 一个 CuCl 质量 m 为：

$$m = \frac{(63.55 + 35.45) \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} = 1.64 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

所以

$$a^3 = \frac{4m}{\rho} = \frac{4 \times 1.64 \times 10^{-25}}{4.315 \times 10^3} = 1.59 \times 10^{-28} \text{ m}^3$$

所以

$$a = 0.54 \times 10^{-9} \text{ m}$$

闪锌矿结构：

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{0.54 \times 10^{-9}}{\sqrt{3}} = 0.312 \times 10^{-9} \text{ m}$$

由布拉格条件：

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

所以

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta = 2 \times 0.312 \times 10^{-9} \times \sin 6.5 = 0.706 \times 10^{-10} \text{ m}$$

26. 计算晶格常数为 a 、 b 、 c 的晶体中, 密勒指数为 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 的两个晶面之间的夹角 β ; 计算一个晶向 $\mathbf{R}=u\mathbf{a}+v\mathbf{b}+w\mathbf{c}$ 与密勒指数为 (hkl) 的晶面之间的夹角 γ 。

解: 密勒指数为 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 的两个晶面之间的夹角 β , 实际上就是求两个倒格矢

$$\bar{G}_{h_1 k_1 l_1} = h_1 \bar{a}^* + k_1 \bar{b}^* + l_1 \bar{c}^* \text{ 和 } \bar{G}_{h_2 k_2 l_2} = h_2 \bar{a}^* + k_2 \bar{b}^* + l_2 \bar{c}^*$$

之间的夹角。利用两个矢量的点乘, 很容易得到

$$\cos \beta = \frac{(h_1 \bar{a}^* + k_1 \bar{b}^* + l_1 \bar{c}^*) \cdot (h_2 \bar{a}^* + k_2 \bar{b}^* + l_2 \bar{c}^*)}{|\bar{G}_{h_1 k_1 l_1}| |\bar{G}_{h_2 k_2 l_2}|}$$

而正格子中的一个晶向 $\mathbf{R}=u\mathbf{a}+v\mathbf{b}+w\mathbf{c}$ 与密勒指数为 (hkl) 的晶面之间的夹角 γ , 则等于 $\pi/2$ 角减去该晶向与倒格矢 \mathbf{G}_{hkl} 间的夹角 β , 即 $\gamma=\pi/2-\beta$ 。所以

$$\bar{R} \cdot \bar{G}_{hkl} = (u\bar{a} + v\bar{b} + w\bar{c}) \cdot (h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*) = |\bar{R}| |\bar{G}_{hkl}| \cos \beta$$

所以

$$\sin \gamma = \cos \beta = \frac{2\pi(uh + vk + wl)}{|\bar{R}| |\bar{G}_{hkl}|}$$

27. 计算 bcc、fcc 和金刚石结构元素晶体的几何结构因子, 解释什么是点阵系统消光? 什么是结构消光?

解: 对于边长为 a 的 bcc 格子, 可看成简单格子加基元, 晶胞中的原子数 $n=2$, 坐标分别为 $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$, 假定是同种原子, 令原子形状因子 $f_1=f_2=f$, 代入几何结构因子公式, 得 bcc 格子晶体的几何结构因子为:

$$\begin{aligned} S_{\bar{G}_h} &= \sum_j f_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = fe^0 + fe^{-i\pi(h+k+l)} \\ &= f[1 + (-1)^{(h+k+l)}] = \begin{cases} 2f & h+k+l = \text{even number} \\ 0 & h+k+l = \text{odd number} \end{cases} \end{aligned}$$

说明对于体心立方点阵, 当衍射面指数之和 $h+k+l$ 为奇数时, 由于几何结构因子为零, 导致该衍射峰不出现, 这种现象称为点阵系统消光。

对于边长为 a 的 fcc 格子, 晶胞中的原子数 $n=4$, 位置分别为: $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$, 令 4 个原子的形状因子 f 都相同, 代入几何结构因子公式得 fcc 格子的几何结构因子

$$\begin{aligned} S_{\bar{G}_h} &= fe^0 + fe^{-i\pi(h+k)} + fe^{-i\pi(k+l)} + fe^{-i\pi(h+l)} \\ &= f[1 + (-1)^{(h+k)} + (-1)^{(k+l)} + (-1)^{(h+l)}] \end{aligned}$$

显然, 当 h 、 k 、 l 全为偶数或全为奇数时, fcc 格子的几何结构因子等于 $4f$, 当 h 、 k 、 l 奇、偶混合时, fcc 格子的几何结构因子为零。

金刚石结构平均每个布拉维原胞包含 8 个原子, 它具有面心立方点阵, 是由两套面心立方相距 $1/4$ 体对角线套构而成。其坐标为 $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$; 考虑同种原子的情形, 8 个原子的形状因子 f 都相同, 则由几何结构因子公式得金刚石结构的几何结构因子为

$$\begin{aligned} S_{\bar{G}_h} &= f[1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)} + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} + \\ &\quad e^{-i\frac{\pi}{2}(3h+3k+l)} + e^{-i\frac{\pi}{2}(3h+k+3l)} + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+3k+3l)}] \\ &= f[1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}] + \\ &\quad e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} f[1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}] \\ &= (S_{\bar{G}_h})_{fcc} (1 + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)}) \end{aligned}$$

从上式可以看出, 对于金刚石结构, 除了要满足面心点阵的点阵消光规律以外, 还多出了一项因子, 它是因为原子不等价导致的。如果这项因子为零, 也会引起衍射消光, 称为结构消光。显然, 当 h 、 k 、 l 全为偶数且满足 $h+k+l=4n$ 时, 金刚石结构的几何结构因子为 $8f$; 当 h 、 k 、 l 全为偶数且满足 $h+k+l=2(2n+1)$ 时, 金刚石结构的几何结构因子为零; 当 h 、 k 、 l 全为奇数时, 金刚石结构的几何结构因子为 $4f(1\pm i)$; 当 h 、 k 、 l 奇、偶混合时, 金刚石结构的几何结构因子为零。所以, 对于金刚石结构, 除了满足面心点阵的点阵消光规律以外, 还有因为原子的排列规律引起的结构消光。

简单的点阵没有点阵消光现象; 而带心的点阵, 使得某些面, 如 (100) 面的相邻原子面之间插入了排列有结点的平面, 引起散射波的相互干涉而造成消光, 这种消光称为点阵系统消光。在实际晶体结构中, 一个单胞内可能包含两个或两个以上不等价的原子, 它们会造成更复杂的消光规律, 称为结构系统消光。它可以存在于各种类型的点阵中, 如简单点阵、带心点阵。具体的例子如: 金刚石结构、氯化铯结构等。

第三章 能带论

1. 什么叫能带论? 说明晶体大小的差别并不影响能带的基本情况。

答: 固体能带理论是一个固体量子理论, 它是在用量子力学研究金属电导理论的过程中开始发展起来的, 它为阐明许多晶体的物理特性提供了基础, 成为固体电子理

论的重要部分.能带理论是一个近似的理论,主要采用了绝热近似或称为玻恩—奥本海默(Born-Oppenheimer)近似、单电子近似(平均场近似或哈特里-福克近似)和周期势近似. 固体能带论的主要任务是确定固体电子能级,也就是能带.

晶体大小并不影响其晶格势场,所以不影响能带的基本情况. (此外, 能量本征值其实是对应一个原胞内的解.)

2. 能带论的三个基本假定是什么? 简要阐述固体物理中的 Born-Oppenheimer 近似(或绝热近似), 并定性说明该近似的物理依据。

答: 能带理论的三个基本假定是绝热近似或称为玻恩—奥本海默(Born-Oppenheimer)近似、单电子近似(平均场近似或哈特里-福克近似)和周期势近似。

绝热近似是指在处理固体中电子的运动时,认为离子实固定在其瞬时位置上,只关注电子体系的运动。

绝热近似成立的物理基础是基于晶体中电子和离子实(原子核)的质量相差很大, 离子实(原子核)的质量比电子大上千倍, 电子的速度远远大于离子实(原子核)的速度, 离子实(原子核)只在它们的平衡位置附近振动。在讨论快速运动的电子时, 认为电子能绝热于离子实(原子核)运动, 而离子实(原子核)只能缓慢地跟上电子分布的变化, 所以可认为离子实固定在其瞬时位置上。

当然, 如果我们是处理晶格振动问题, 则绝热近似可以忽略电子的动能项和电子之间的库仑势。也就是说不考虑电子在空间的具体分布。所以绝热近似实际上把整个问题简化为相对较简单的电子体系运动和离子实体系运动, 也就是把电子的运动和离子实(原子核)的运动分开了, 这种绝热近似的设想最早是由玻恩(M.Born)和奥本海默(J.E.Oppenheimer)提出的, 所以又称为玻恩—奥本海默(Born-Oppenheimer)近似。

3. 什么是布洛赫定理? 证明一维晶格的布洛赫定理。

答: 对于周期性势场, 即 $V(r) = V(r + R_n)$, 其中 R_n 取布拉维格子的任意格矢, 则单电子薛定谔方程(波动方程)

$$\hat{H}\psi(\bar{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\bar{r}) \right] \psi(\bar{r}) = \varepsilon \psi(\bar{r})$$

的本征函数是按布拉维格子周期性调幅的平面波, 即

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\bar{k}}(\bar{r}) &= e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} u_{\bar{k}}(\bar{r}) \\ u_{\bar{k}}(\bar{r}) &= u_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{R}_n) \end{aligned} \right\}$$

且对 R_n 取布拉维格子的所有格矢成立, 这就是布洛赫定理。

布洛赫定理也可以表述为: 在以布拉维格子原胞为周期的势场中运动的电子, 当平移晶格矢量 R_n 时, 单电子态波函数只增加一个相位因子 $e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n}$, 亦即满足

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi(\vec{r})$$

且对属于布拉维格子的所有格矢 R_n 成立。

下面一维晶格的布洛赫定理：

为了证明一维点阵的布洛赫定理，只要证得 $\psi(x + na) = e^{ikna} \psi(x)$ 即可。其中 a 晶格常数。证明思路：首先引入平移算符 \hat{T} ；然后证明平移算符和哈密顿算符 \hat{H} 对易；最后，求出平移算符 \hat{T} 的本征值，利用对易的算符有共同的本征函数来证得上式成立。

定义平移算符 $\hat{T}(na)$ ，它作用在任意函数 $f(x)$ 上使空间平移晶格矢量 na

$$\hat{T}(na)f(x) = f(x + na)$$

平移算符与哈密顿算符的对易性。因为

$$\begin{aligned} \hat{T}(na)\hat{H}(x)\psi(x) &= \hat{T}(na)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right\}\psi(x) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial(x+na)^2} + V(x+na)\right]\psi(x+na) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\psi(x+na) \\ &= \hat{H}\hat{T}(na)\psi(x) \end{aligned}$$

所以，平移算符与哈密顿算符的对易，即

$$[\hat{T}(na), \hat{H}] = 0$$

由于对易的算符有共同的本征函数，所以如果波函数 $\psi(x)$ 是 \hat{H} 的本征函数，那么 $\psi(x)$ 也一定是算符 $\hat{T}(na)$ 的本征函数。

设 $\hat{T}(na)$ 对应的本征值为 $\lambda(na)$ ，波函数 $\psi(x)$ 是 \hat{H} 和 $\hat{T}(na)$ 的共同本征函数，则有

$$\begin{cases} \hat{T}(na)\psi(x) = \psi(x + na) = \lambda(na)\psi(x) \\ \hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \end{cases}$$

利用对易性，则有

$$\hat{H}\hat{T}(na)\psi(x) = \hat{T}(na)\hat{H}(x)\psi(x) = E\hat{T}(na)\psi(x)$$

所以，波函数 $\psi(x)$ 和 $\hat{T}(na)\psi(x)$ 或 $\psi(x + na)$ 是哈密顿算符 \hat{H} 的同一能量本征值的本征函数，它们只能相差一个常数。根据波函数的归一性：

$$\int |\psi(x)|^2 dx = \int |\hat{T}(na)\psi(x)|^2 dx = \int |\lambda(na)\psi(x)|^2 dx = 1$$

但是

$$\lambda(na)\psi(x) \neq \psi(x)$$

所以只能有

$$|\lambda(na)|^2 = 1$$

从而 $\lambda(na)$ 可以写成如下形式

$$\lambda(na) = e^{i\beta(na)}$$

从 $\psi(x+na) = \lambda(na)\psi(x)$ 可以看出， $\psi(x+na)$ 和 $\psi(x)$ 仅差一个相位因子。另外，根据平移算符的性质，则有

$$\hat{T}(na)\hat{T}(ma)\psi = \hat{T}(na)\lambda(ma)\psi = \lambda(ma)\lambda(na)\psi = \lambda(ma+na)\psi$$

所以

$$\lambda(ma+na) = \lambda(ma)\lambda(na)$$

从而

$$e^{i\beta(ma+na)} = e^{i\beta(ma)} e^{i\beta(na)}$$

两边取对数得

$$\beta(ma+na) = \beta(ma) + \beta(na)$$

上式仅当 β 与 na 呈线性关系才能得到满足，所以，可取

$$\beta(na) = kna$$

从而，平移算符的本征值变为

$$\lambda(na) = e^{ikna}$$

因此

$$\psi(x+na) = e^{ikna}\psi(x)$$

布洛赫定理得证。

4. 布洛赫波函数中的波矢 k ，在布洛赫定理的证明中是以一个比例因子的身份出现的，你是如何理解它的波矢身份的？ k 的取值由什么来确定？在周期性边界条件下 k 的取值如何？如何理解它相当于倒格子空间中的一个布拉维格子的格矢？此时的基矢是什么？

答：由证明过程我们知道，矢量 k 只是作为比例系数引入的，它是平移算符本征值对应的量子数。但是如果我们把自由电子的平面波

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

中的电子位矢平移布拉维格矢 R_n 可得：

$$\psi(\bar{r} + \bar{R}_n) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{r} + \bar{R}_n)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n} e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} = e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n} \psi(\bar{r})$$

满足布洛赫定理，因此矢量 k 具有波矢的意义。把 k 理解为标志电子在具有平移对称性的周期场中不同状态的量子数。它的取值由边界条件来确定。

设晶体在三个基矢 a_1, a_2, a_3 方向各有 N_1, N_2, N_3 个原胞，选取周期性边界条件（波恩-卡门边条件），则波函数应满足：

$$\begin{cases} \psi(\bar{r}) = \psi(\bar{r} + N_1 \bar{a}_1) \\ \psi(\bar{r}) = \psi(\bar{r} + N_2 \bar{a}_2) \\ \psi(\bar{r}) = \psi(\bar{r} + N_3 \bar{a}_3) \end{cases}$$

将布洛赫定理用于周期性边条件：

$$\psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = \psi_{\bar{k}}(\bar{r} + N_i \bar{a}_i) = e^{i\bar{k} \cdot (\bar{r} + N_i \bar{a}_i)} u_{\bar{k}}(\bar{r} + N_i \bar{a}_i)$$

$$= e^{i\bar{k} \cdot N_i \bar{a}_i} e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} u_{\bar{k}}(\bar{r}) = e^{i\bar{k} \cdot N_i \bar{a}_i} \psi_{\bar{k}}(\bar{r})$$

从而有

$$e^{i\bar{k} \cdot N_i \bar{a}_i} = 1$$

亦即

$$N_i \bar{k} \cdot \bar{a}_i = 2\pi l_i$$

式中: $i = 1, 2, 3$; l_1, l_2, l_3 为整数。

前面我们已知, 波矢 k 空间为倒格子空间, 因而, 波矢 k 可用相应的倒格子基矢 \bar{b}_i 表示, 即:

$$\bar{k} = k_1 \bar{b}_1 + k_2 \bar{b}_2 + k_3 \bar{b}_3$$

考虑到

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

得波矢 k :

$$\bar{k} = l_1 \frac{\bar{b}_1}{N_1} + l_2 \frac{\bar{b}_2}{N_2} + l_3 \frac{\bar{b}_3}{N_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{l_i}{N_i} \bar{b}_i = \sum_{i=1}^3 k_i \bar{b}_i$$

其中

$$k_i = \frac{l_i}{N_i}, \quad (i=1, 2, 3)$$

只能取一些分立的值。从上面的表达式易知, 布洛赫波的波矢 k 相当于是在倒格子空间中以 $b_i/N_i (i=1, 2, 3)$ 为基矢的布拉维格子的格矢, 取值是量子化的。

5. 解释布洛赫电子及布洛赫波, 如何理解布洛赫电子的公有化运动?

答: 把遵从周期势单电子薛定谔方程的电子, 或用布洛赫波函数描述的电子称为布洛赫电子(Bloch electron); 与自由电子相比, 晶体周期势场的作用只是用一个调幅平面波取代了平面波, 这种德布罗意波称为布洛赫波。显然, 它是一个无衰减的在晶体中传播的波, 不再受到晶格势场的散射。因此可以认为布洛赫电子在整个晶体中自由运动。亦即布洛赫电子做的是公有化运动。

6. 你是如何理解布洛赫电子的能谱呈现能带结构的?

答: 布洛赫电子满足

$$\begin{cases} \psi_{n,\bar{k}}(\bar{r}) = \psi_{n,\bar{k} + \bar{G}_h}(\bar{r}) \\ \epsilon_n(\bar{k}) = \epsilon_n(\bar{k} + \bar{G}_h) \end{cases}$$

\bar{G}_h 为倒格矢。所以, 对于一个确定的量子数 n 来说, $\epsilon_n(k)$ 是 k 的周期函数, 只能在一定的范围内变化, 必然有能量的上、下界, 由于波矢 k 的取值是准连续的,

所以能量本征值构成一能带(energy band)。从而, 对于每一个 n 对应一个能带(energy band), n 称为能带指标。

能带是描述晶体中电子能量状态的一个物理概念。以紧束缚近似为例, 晶体是由大量原子规则排列组成的, 在晶体中原子的外层电子运动已不再局限在该原子附近, 而是可以在整个晶体中运动。这种情况称为电子运动的共有化。其结果是: N 个孤立原子有 N 个相同的能级, 在晶体中, 由于其它原子势的微扰, 简并解除, 对应孤立原子的每一个能级变成 N 个能量略有差别的不同等级。因 N 的数量级极大所以这些密集程度很高的能级, 基本上可以看成是连续的, 称为能带。电子可以具有能带内的任何能量值。

7. 能带的对称性有哪些? 并证明等能面垂直于布里渊区界面。

答: 能带对称性有: 周期性, 即对于一个确定的能带指标 n , $\varepsilon_n(\vec{k})$ 是 \vec{k} 的周期函数。该特点表明: $\varepsilon_n(\vec{k})$ 在 \vec{k} 空间中平移一个倒格矢 G_h 后保持不变。即 $\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k} + \vec{G}_h)$; 点群对称性, 对晶体所属点群中的任一操作 α , 满足 $\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(\alpha\vec{k})$; 反演对称性, $\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(-\vec{k})$ 。

等能面定义为在 k 空间中, 所有能量相等的 k 构成的曲面。由于布里渊区界面是倒格矢 G_h 的垂直平分面, 因此对应于 G_h 和 $-G_h$ 的一对布里渊区界面具有镜面反演对称。

如图所示, 设 A 、 B 为布里渊区的两个界面, m 为镜面反演面。 a 、 b 为布里渊区界面上关于 m 对称的两个点, 显然它们相距一个倒格矢 G_h 。过 a 、 b 两点等能面的法线方向应和等能面的梯度方向平行, 所以有

$$\begin{cases} \hat{n}_a \parallel \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})|_a \\ \hat{n}_b \parallel \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})|_b \end{cases}$$

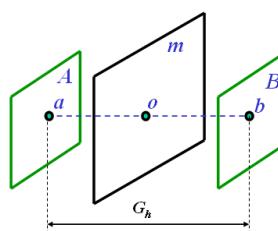


图 布里渊区的对称面

根据能谱对称性:

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k} + \vec{G}_h)$$

所以, 过 a 、 b 两点等能面法线相对于各自布里渊区界面 A 、 B 的垂直分量和平行分量应该严格相等, 亦即:

$$\begin{cases} \nabla_{\bar{k}} \mathcal{E}_n(\bar{k})_{\perp} \Big|_a = \nabla_{\bar{k}} \mathcal{E}_n(\bar{k})_{\perp} \Big|_b \\ \nabla_{\bar{k}} \mathcal{E}_n(\bar{k})_{\parallel} \Big|_a = \nabla_{\bar{k}} \mathcal{E}_n(\bar{k})_{\parallel} \Big|_b \end{cases}$$

但是, 由于 a 、 b 两点关于 m 镜面反演对称, 必须满足:

$$\begin{cases} \nabla_{\bar{k}} \mathcal{E}_n(\bar{k})_{\perp} \Big|_a = -\nabla_{\bar{k}} \mathcal{E}_n(\bar{k})_{\perp} \Big|_b \\ \nabla_{\bar{k}} \mathcal{E}_n(\bar{k})_{\parallel} \Big|_a = \nabla_{\bar{k}} \mathcal{E}_n(\bar{k})_{\parallel} \Big|_b \end{cases}$$

所以

$$\nabla_{\bar{k}} \mathcal{E}_n(\bar{k})_{\perp} \Big|_a = \nabla_{\bar{k}} \mathcal{E}_n(\bar{k})_{\perp} \Big|_b = 0$$

即等能面法线在布里渊区界面上的垂直分量为零, 亦即, 等能面的法线方向只能平行布里渊区界面, 因此等能面必定垂直于布里渊区界面。

8. 什么是近自由电子近似? 以一维情况的近自由电子近似为例, 说明能隙形成的物理机制。

答: 近自由电子近似, 也称为弱周期场近似。它的基本思想是假定周期势场的空间变化十分微弱, 用势能的平均值 V_0 作为周期势 $V(r)$ 的零级近似, 把 $V(r)$ 的周期性起伏部分 $\Delta V = V(r) - V_0$ 作为微扰来处理, 这就是近自由电子近似的方法。

我们知道当波矢 k 落在布拉格平面时, 存在一个和它相差一个倒格矢的状态 $k' = k + G_n$, 它们的能量相等。所以满足

$$\begin{cases} \bar{k}' - \bar{k} = \bar{G}_n \\ (k')^2 = k^2 \end{cases}$$

显然, 上式和布拉格反射条件等价。我们知道在布里渊区界面上波函数取

$$\psi(x) = A\psi_k^{(0)}(x) + B\psi_{k'}^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}[Ae^{ikx} + Be^{ik'x}]$$

A 、 B 满足

$$\begin{cases} (\mathcal{E}_k^{(0)} - \varepsilon)A + V_n^* B = 0 \\ V_n A + (\mathcal{E}_{k'}^{(0)} - \varepsilon)B = 0 \end{cases}$$

将方程的解

$$\begin{cases} \mathcal{E}_+ = T_n + |V_n| \\ \mathcal{E}_- = T_n - |V_n| \end{cases}$$

代入齐次线性方程组得

$$\begin{cases} \left(\frac{A}{B}\right)_+ = \frac{V_n^*}{|V_n|} \\ \left(\frac{A}{B}\right)_- = -\frac{V_n^*}{|V_n|} \end{cases}$$

假定 $V_n < 0$, 则有

$$\left(\frac{A}{B}\right)_\pm = \mp 1$$

因此在布里渊区边界(或布拉格平面)上, 相当于沿一个方向行进的平面波, 当行进到布拉格平面时, 受到无衰减的反射—即布拉格反射, 然后, 向相反方向传播。能隙的形成来源于这两个波的等量叠加—相加或相减, 构成两个不同的驻波:

$$\begin{cases} \psi(+) = \frac{A}{\sqrt{L}} [e^{i\frac{n\pi}{a}x} - e^{-i\frac{n\pi}{a}x}] = \sqrt{\frac{2}{L}} i \sin \frac{n\pi x}{a} \\ \psi(-) = \frac{A}{\sqrt{L}} [e^{i\frac{n\pi}{a}x} + e^{-i\frac{n\pi}{a}x}] = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi x}{a} \end{cases}$$

式中波函数已归一化。相应于两种驻波的电子概率密度分别为

$$\begin{cases} \rho(+) = |\psi(+)|^2 = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} \\ \rho(-) = |\psi(-)|^2 = \frac{2}{L} \cos^2 \frac{n\pi x}{a} \end{cases}$$

两种驻波描述了两种不同的电子状态, 使得电子倾向于聚集在晶体中不同的空间区域, 具有不同的势能。比如, 我们取 $n=1$, 则当 $x = \pm 0, \pm a, \pm 2a, \dots$ (即离子实位置)时, 由上述式子可知, $\rho(+) = 0$; 而当 $x = \pm a/2, \pm 3a/2, \dots$ (即离子实中间位置)时, $\rho(+) \neq 0$, 因而 $\psi(+)$ 倾向于将电子聚集在相邻离子实的中点处, 使其势能高于行波的平均势能。同理, $\psi(-)$ 倾向于将电子聚集在离子实处, 使其势能低于行波的平均势能。也就是说由于布拉格反射产生的两个驻波使电子聚集在不同的区域内, 从而使这两个波具有不同的势能, 这就是产生能隙的原因。

9. 什么是紧束缚近似? 写出紧束缚近似下的布洛赫波函数? 以紧束缚近似为例说明能带的形成。紧束缚近似下内层电子的能带宽度与外层电子的能带宽度相比哪一个更宽? 为什么? 比较宽度不同的两个能带说明宽能带中的电子共有化运动程度高?

答: 紧束缚近似认为晶体中的电子态与组成晶体的原子在其自由原子态时差别不大, 晶体电子的波函数可以用原子轨道线性组合来构成, 认为晶体中的电子在某个原子 R_n 附近时主要受该原子势场 $V_{at}(r-R_n)$ 的作用, 以孤立原子的电子态作为零级近似, 其它原子的作用是次要的, 被看作微扰。

设简单晶体是由 N 个原子组成, 则 N 个原子构成晶体前有 N 个类似的波函数 φ_i 对应同一个能级 ε_i^{at} , 因而是 N 重简并的。构成晶体后, 原子相互靠近, 有了相互作用, 简并解除, 晶体中电子作共有化运动。如果把原子之间的相互作用看成微扰, 则晶体中的单电子波函数看成是 N 个简并的原子轨道波函数的线性组合, 即

$$\psi(\bar{r}) = \sum_{\bar{R}_n} a_n \varphi_i(\bar{r} - \bar{R}_n)$$

且近似认为不同原子的轨道交叠甚小而正交, 同一原子的轨道波函数归一, 即

$$\int \varphi_i^*(\bar{r} - \bar{R}_n) \varphi_i(\bar{r} - \bar{R}_m) d\bar{r} = \delta_{mn}$$

$\psi(\bar{r})$ 的上述取法称为原子轨道线性组合法(LCAO), 即晶体中的电子作共有化运动, 其共有化轨道由原子轨道 $\varphi_i(\bar{r} - \bar{R}_n)$ 的线性组合构成。

由布洛赫定理组合后的波函数应为布洛赫函数, 为此取

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n}$$

则晶体中的单电子波函数变为

$$\psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{R}_n} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n} \varphi_i(\bar{r} - \bar{R}_n)$$

紧束缚近似下晶体电子的能量本征值为

$$\varepsilon_i(\bar{k}) = \varepsilon_i^{at} - J_{ss} - \sum_{\bar{R}_n} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{R}_n - \bar{R}_s)} J_{sn}$$

其中 i 表示原子中的某一量子态, 表示所处能级 $1s, 2s, 2p, \dots$ 等。波矢 k 在第一布里渊区共有 N 个值。由上式可以看出, 对应孤立原子的一个能级 ε_i^{at} , 由于 k 的取值有 N 个, 晶体电子的能量展宽为由 N 个准连续的能量本征值形成的一个能带。亦即, 晶体中的电子能带与孤立原子的能级相对应, 如 $2s, 2p$ 等能带。可见, 能带从原子能级演化而来, 能带宽度取决于交叠积分的大小和近邻原子数目。对于能量较低的原子的内层电子, 电子轨道很小, 不同原子间很少相互重叠, 因此与之相应的能带较窄; 能量较高的外层电子, 则不同原子间将有较多的轨道重叠, 因此与之相应的能带较宽。

由于布洛赫电子的运动速度都等于它的表象点在 k 空间中该点上的能量梯度的 $1/\hbar$ 倍, 所以, 能带宽的相应速度大, 亦即宽能带中的电子共有化运动程度高。

10. 什么是万尼尔函数? 它的特点有哪些?

答: 布洛赫波函数是倒空间的周期函数, 所以可以将布洛赫波函数按正格矢作傅里叶展开

$$\psi_{n,\bar{k}}(\bar{r}) = \psi_{n,\bar{k}+\bar{G}_n}(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{R}_m} a_n(\bar{R}_m, \bar{r}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_m}$$

把展开系数中的 $a_n(\bar{R}_m, \bar{r})$ 称为万尼尔函数(Wannier function)

$$a_n(\bar{R}_m, \bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{k}} e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}_m} \psi_{n,\bar{k}}(\bar{r})$$

波矢的取值限制在第一布里渊区。由布洛赫定理

$$\psi_{n,\bar{k}}(\bar{r}) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} u_{\bar{k}}(\bar{r}), \quad u_{\bar{k}}(\bar{r}) = u_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{R}_n)$$

所以，万尼尔函数变为

$$\begin{aligned} a_n(\bar{R}_m, \bar{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{k}} e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}_m} e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} u_{\bar{k}}(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{k}} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{r} - \bar{R}_m)} u_{\bar{k}}(\bar{r} - \bar{R}_m) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{k}} \psi_{n,\bar{k}}(\bar{r} - \bar{R}_m) = a_n(\bar{r} - \bar{R}_m) \end{aligned}$$

上式表明万尼尔函数仅依赖于 $\bar{r} - \bar{R}_m$ ，亦即是以格点 \bar{R}_m 为中心的波包，因而具有定域的特性。不同能带 n 、不同格点 \bar{R}_m 的万尼尔函数是由不同能带 n 、不同波矢 \bar{k} 的布洛赫波函数定义的，也就是说布洛赫波函数的线性叠加可得到定域的万尼尔函数。反之，万尼尔函数线性叠加可得到布洛赫波函数。所以，万尼尔函数一定构成一组正交、完备的函数集。

11. 你所知道的能带的计算方法有哪些？如何理解赝势的存在正是弱周期势近似(近自由电子模型)成立的物理基础？

答：固体能带理论除了弱周期势近似、紧束缚近似和平面波法以外，涉及的主要计算方法有：密度泛函理论、原子轨道线性组合理论、正交化平面波方法和赝势方法、原子球近似、有效质量理论等等。

在正交化平面波法中，我们可以得到一个有效势 U

$$U = V + \sum_i^M [\epsilon(\bar{k}) - \epsilon_i] |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

有效势 U 的第一项来源于真实势 V ，是负值，第二项来源于正交化手续，它是正的。正交化手续要求价电子波函数必须与内层电子波函数正交，它在离子实附近激烈振荡，等价于价电子受到一排斥势的影响，很大程度上抵消了离子实区的吸引作用。离子实带正电，本来对价电子有强的吸引势，而正交化平面波法中的正交化项使得价电子又受到一强的排斥势的影响。这种吸引势和排斥势总的作用效果，使价电子受到的势场等价于一弱的平滑势—赝势(pseudopotential，简称PP)。赝势的存在正是弱周期势近似(近自由电子模型)成立的物理基础，赝势方法的基本精神是适当选取一个平滑势，波函数用少数平面波展开，使算出的能带结构与真实接近。

12. 什么是空晶格模型？它有什么意义？

答：用简约波矢表述自由电子的能量称为空晶格模型(empty-lattice model)。在空晶格近似中，由于对称性，许多状态是高度简并的。在计入周期场起伏的微扰作用后，某些简并性要解除(可能不会全部解除)。因此，在讨论金属和半导体的能带结构时，可以用空晶格近似作为参照。尤其对于金属来说，只在布里渊边界处由于晶格周期场作用使某些简并解除，从而导致偏离空晶格近似的能带结构。

13. 写出能态密度的一般表达式； X 射线发射谱能够比较直观地反映了价带的能态密度，指出金属、非金属 X 射线发射谱的特征。

答：三维下，单位体积的能态密度为

$$g_n(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{ds_n}{|\nabla_{\vec{k}}\varepsilon_n(\vec{k})|}$$

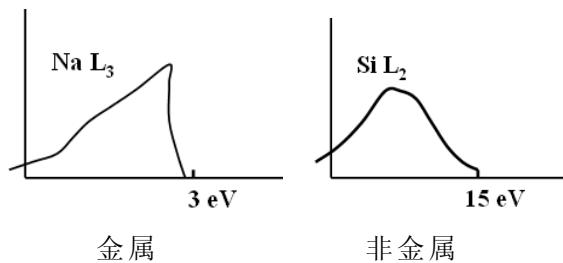
对于二维情况，等能面退化为等能线，则单位面积的能态密度为

$$g_n(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^2} \int \frac{dl_n}{|\nabla_{\vec{k}}\varepsilon_n(\vec{k})|}$$

对于一维情况，等能面退化为两个等能点，则单位长度的能态密度为

$$g_n(\varepsilon) = \frac{2}{2\pi} \frac{2}{|d\varepsilon_n(\vec{k})/dk|}$$

X 射线发射谱强度主要取决于能态密度、电子占有能态的几率和发射几率三者的乘积，所以 X 射线发射谱比较直观地反映了价带的能态密度。在低能端，无论是金属还是非金属，谱的强度都随能量的增加而逐渐增强，反映出能态密度都从价带底起随能量的上升而增大；在高能端，金属的谱是陡然下降的，反映出金属价带是部分填充的，电子占据高于某一能级状态的几率急剧降为零(费米面)；非金属的谱是逐渐下降的，反映出非金属价带的满带特征。



14. 布洛赫电子的准经典模型的内容有哪些？从中你可以看出布洛赫电子的哪些运动特点？

答：布洛赫电子的准经典模型的内容为：假设每个电子具有确定的位置 r ，波矢 k 和能带指标 n ，对于给定的 $\varepsilon_n(k)$ ，在外电场 $E(r, t)$ 和外磁场 $B(r, t)$ 的作用下，位置、波矢、能带指标随时间的变化遵从如下规则：

- (1) 能带指标 n 是运动常数，电子总呆在同一能带中，忽略带间跃迁的可能

性；

(2) 电子的速度满足

$$\dot{\vec{r}} = v_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k})$$

(3) 波矢随时间的变化满足

$$\dot{\vec{k}} = -e[\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t)]$$

从运动方程我们可以直接得到：

当没有外场时，在理想的周期势场中，布洛赫电子处在确定的本征态，它在 k 空间的代表点是静止的，在实空间(即 r 空间)以速度 $v(k)$ 作匀速直线运动。

如果晶体处在恒定的电场中，在电场力的作用下，状态不断发生变化，代表点在 k 空间作匀速直线运动，从简约布里渊区来看，相当于电子在 k 空间作循环运动。它将穿越各种能量的等能面，能量梯度的大小和方向都不断变化，即电子在 r 空间的速度和位置将不断变化。由于一个电子载有的电流比例于它的速度，意味着直流的外加电场将产生交变的电流，这种效应称为布洛赫振荡(Bloch oscillation)。

如果晶体处在恒定的磁场中，布洛赫电子在 k 空间总是沿着垂直于磁场的平面和等能面的交线运动，其速度的方向在 k 空间从低能量指向高能量方向。

15. 什么是有效质量？有效质量和电子的实际质量有什么区别？有效质量可以取负值，还可以是无穷大，其物理机制是什么？

答：按照准经典模型，对外电场、磁场采用经典的处理方式，对晶格周期场沿用

能带论量子力学的处理方式，则布洛赫电子的运动方程为： $\ddot{\vec{a}} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} [\nabla_{\vec{k}} \epsilon] \cdot \vec{F}$

该式与 $\ddot{\vec{a}} = \frac{1}{m} \vec{F}$ 形式类似，只是现在一个二阶张量代替了 $1/m$ ，令：

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} [\nabla_{\vec{k}} \epsilon] = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_z^2} \end{bmatrix},$$

则 m^* 称为电子的有效质量，它是一个张量。可见，有效质量不是电子的真实质量，而是在能量周期场中电子受外力作用时，在外力与加速度的关系上相当于牛顿力学中的惯性质量。电子的有效质量 m^* 本身已概括了晶格的作用。有效质量

m^* 可以是正值，也可以是负值，甚至还会变成无穷大。特别是在能带底附近， m^* 总是正值；在能带顶附近， m^* 总是负的。

当电子从外场获得的动量大于电子传递给晶格的动量时，有效质量 $m^* > 0$ ；当电子从外场获得的动量小于电子传递给晶格的动量时， $m^* < 0$ ；当电子从外场获得的动量全部交给晶格时， m^* 趋于无穷，此时电子的平均加速度为零。

16. 什么是布洛赫振荡？

答：如果晶体处在恒定的电场中，在电场力的作用下，状态不断发生变化，代表点在 k 空间作匀速直线运动，从简约布里渊区来看，相当于电子在 k 空间作循环运动。它将穿越各种能量的等能面，能量梯度的大小和方向都不断变化，即电子在 r 空间的速度和位置将不断变化。由于一个电子载有的电流比例于它的速度，意味着直流的外加电场将产生交变的电流，这种效应称为布洛赫振荡 (Bloch oscillation)。

17. 什么是空穴？如何理解导带、价带、满带、空带等概念？

答：近满带的电流如同一个带有 $+e$ 的粒子所荷载的，它具有逸失 k_e 态电子相同的速度，把这个假想的粒子称为空穴(hole)。

导带和价带的定义则与电子填充能带的情况有关。在晶体周期场中运动的 N 个电子，分成一系列能带， N 个电子按能量最低原理来填充。电子的填充情况有两类：第一类情形是电子恰好填满最低的一系列能带，再高的各带全都是空的。最高的满带称为价带，最低的空带称为导带，价带最高能级(价带顶)与导带最低能级(导带底)之间的能量范围称为带隙。

除去完全被电子填满的一系列能带外，还有只是部分地被电子填充的能带，则部分地被电子填充的能带即导带，同时也是价带。

满带是指能带中所有电子状态都被电子占据的能带。而空带指能带中所有电子状态都没有被电子占据的能带。

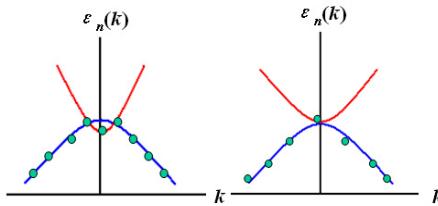
18. 从能带的填充特点来分固体材料可以分为几类？试用能带论阐述导体、绝缘体、半导体以及类金属中电子在能带中填充的特点。

答：我们可以从电子填充能带的情况对导体、半导体和绝缘体进行分类。在晶体周期场中运动的 N 个电子，它们的单电子能级用 $\epsilon_n(k)$ 表示，分成一系列能带， N 个电子按能量最低原理来填充。电子的填充情况有两类：第一类情形是电子恰好填满最低的一系列能带，再高的各带全都是空的。最高的满带称为价带，最低的空带称为导带，价带最高能级(价带顶)与导带最低能级(导带底)之间的能量范围称为带隙。与这种情况相对应的就是绝缘体和半导体。带隙宽度大的为绝缘体(如 10 eV)，带隙宽度小的为半导体(如 1 eV)。

除去完全被电子填满的一系列能带外，还有只是部分地被电子填充的能带，后者即所谓的导带。这时最高占据能级为费米能级，它位于一个或几个能带的能

量范围之内。在每一个部分占据的能带中， k 空间都有一个占有电子与不占有电子区域的分界面，所有这些表面的集合就是费米面，与这种情况相对应的就是金属导体。

在金属和半导体之间存在一种称为类金属(Semi-metal)的中间情况，亦即导带底与价带顶具有相同的能量(零带隙宽度)或导带与价带发生少量交叠(负带隙宽度)，从而导致导带中存在一定数量的电子(其浓度远小于典型的金属，但远大于典型的半导体)，其价带中存在一定数量的空穴。如石墨(C)、砷(As)、锑(Sb)、铋(Bi)等，均为类金属，其电子密度比金属小几个数量级，但是远大于半导体。



19. 由 N 个原子组成的半导体材料硅晶体，试问该晶体中一个能带最多可以填充多少个电子？为什么说晶体原胞中电子数目若为奇数，相应的晶体具有金属导电性？

答：由于硅晶体为金刚石结构，每个原胞包含 2 个不等价的原子。所以由 N 个原子组成的半导体材料硅晶体，共有 $N/2$ 个原胞。则一个能带允许有 $N/2$ 个波矢，从而该晶体中一个能带最多可以填充 N 个电子。由于一个能带允许填充电子的数目为原胞数目的 2 倍，所以，晶体原胞中电子数目若为奇数，则一定存在部分填充的能带，从而具有金属导电性。

20. 在恒定磁场中，电子在实空间的轨道和在 k 空间的轨道的关系如何？

答：在恒定磁场中，电子在实空间的轨道和在 k 空间的轨道的关系为

$$\vec{r}_\perp(t) - \vec{r}_\perp(0) = -\frac{\hbar}{eB} \hat{\vec{B}} \times [\vec{k}(t) - \vec{k}(0)]$$

上式表明，电子在实空间的轨道可由在 k 空间的轨道绕磁场轴旋转 90 度，并乘以因子 \hbar/eB 得到。

21. 什么是朗道能级？朗道能级的简并度如何随磁场而变化？

答：在垂直磁场的 $x-y$ 平面上，电子的运动是量子化的。从准连续的能量 $\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$ ，变成量子化能级 $\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c$ 。所以，在与磁场垂直的 k_z 等于常数的平面内，轨道是量子化的，这些量子化的能级称为朗道能级。磁场增大，朗道能级的简并度增加。

22. 费米面的物理意义，怎样从实验上研究费米面？简述德哈斯-范阿尔芬效应产

生的原因及用途。当磁场方向沿[111]方向时，银的 de Hass-Van Alphen 效应中磁化率振荡出现两个周期，其原因是什么？

答：费米面是与金属中传导电子的动力学性质相关的一个数学结构。在 k 空间中，能量 $\varepsilon(k)$ 为常数的点构成等能面。能量等于费米能级 ε_F 的等能面称为费米面。在绝对零度时，电子将填满费米能级以下所有能量状态，此时费米面是电子的占据态与未占据态的分界面。金属材料的各种物理过程，大部分都与费米面附近的电子行为有关，所以，从实验上测出费米面就很重要了。目前，用得最多的实验是德哈斯-范阿尔芬效应和回旋共振法。不过，这些效应仅仅对闭合轨道有效。对于一个多连通的费米面，还存在开轨道，开轨道的信息可由高场磁致电阻效应的测量来判断。

德哈斯-范阿尔芬效应(de Hass-Van Alphen effect)，是 1930 年 de Hass 和 Van Alphen 在低温、强磁场中研究铋单晶的磁化率时发现的。他们发现，低温下强磁场中金属的磁化率随磁场倒数($1/B$)周期性振荡，人们把这种现象称为德哈斯-范阿尔芬效应。在磁场中，电子的能级形成一系列高度简并的分立能级，类似于简谐振动的能量量子化，使得电子气系统能量随磁感应强度发生变化，从而导致磁化率随磁场的振荡。这就是产生德哈斯-范阿尔芬效应的原因。

当磁场方向沿[111]方向时，银的 de Hass-Van Alphen 效应中磁化率振荡出现两个周期，其原因是存在两个极值截面。

23. 近自由电子近似下金属费米面的哈里森构图法的内容有哪些(或如何从自由电子费米圆得到近自由电子近似下金属费米面)？

答：从自由电子费米面过渡到近自由电子费米面的方法，称为哈里森(W.A. Harrison)构图法。哈里森构图法的基本步骤可归纳为

- 1) . 画出布里渊区的广延区图形；
- 2) . 画出自由电子费米面(费米面的广延区图)；
- 3) . 将落在各个布里渊区的费米球片断平移适当的倒格矢进入简约布里渊区中等价部位；
- 4) . 对自由电子费米面加以修正，即费米面同布里渊区边界垂直相交，尖角处要钝化。

24. 解释布里渊区的物理意义，在布里渊区边界上能带有何特点？计算简单立方点阵的单价金属第一布里渊区中被电子填充的状态所占比例。

答：在倒格子空间中以任意一个倒格点为原点，做原点和其他所有倒格点连线的中垂面(或中垂线)，这些中垂面(或中垂线)将倒格子空间分割成许多区域，这些区域称为布里渊区。把倒格子空间中的 WS 原胞称为第 1 布里渊区，或简约布里渊区，亦即在倒格子空间中，从 $K=0$ 的原点出发，不经过任何布拉格平面所能到达的所有点的集合。

布里渊区的引入,对于能带的讨论具有重要意义,可以方便画出能带图像. 简约布里渊区代表 K 空间中标志全部电子波矢态的区域,在这个区域中,每一个 K 与一个电子态相对应. 从能带图像来看,每个能带包含 N 个状态,每个状态与简约布里渊区中的一个状态点 K 相对应. 由于 N 的数目很大,在每一个布里渊区内,能态的本征值是准连续的. 所以,布里渊区的引入,便于给出 $E(K)$ 与 K 的关系,而且简约区包含了晶体的所有对称性. 此外,布里渊区的引入,对于费米面的讨论也变得容易起来.

电子的能带依赖于波矢的方向,在任一方向上,在布里渊区边界上,近自由电子的能带一般会出现禁带. 若电子所处的边界与倒格矢 \mathbf{G}_h 正交,边界是 \mathbf{G}_h 的中垂面,则禁带的宽度 $E_g = 2|V(\bar{\mathbf{G}}_h)|$, 其中 $V(\bar{\mathbf{G}}_h)$ 是周期势场的付里叶级数的系数. 不论何种电子,在布里渊区边界上,其等能面在垂直于布里渊区边界的方向上的斜率为零,即电子的等能面与布里渊区边界正交.

对简单立方点阵电子密度

$$n = \frac{1}{a^3}$$

所以, 费米波矢满足:

$$k_F^3 = 3\pi^2 n = \frac{3\pi^2}{a^3}$$

又第一布里渊区体积为:

$$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{a^3} = \frac{8\pi^3}{a^3}$$

电子填充的体积为:

$$\frac{4}{3}\pi k_F^3 = \frac{4}{3}\pi \frac{3\pi^2}{a^3} = \frac{4\pi^3}{a^3}$$

所以

$$\frac{4}{3}\pi k_F^3 / \Omega^* = \frac{4\pi^3}{a^3} / \frac{8\pi^3}{a^3} = 1/2$$

25. 设一维晶格中电子能带可以写成 $E(k) = (\hbar^2/ma^2)[(7/8) - (1/4)\cos ka + (1/8)\cos 2ka]$, 其中 a 为晶格常数, m 是电子的质量, 求

(1)能带的宽度;

(2)电子的平均速度;

(3)能带底部和顶部的电子有效质量。

(4)如果电子能带变成 $E(k) = (\hbar^2/ma^2)[(7/8) - \cos ka + (1/8)\cos 2ka]$, 结果又如何?

解: (1) 能带的宽度为: $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$

由极值条件 $dE/dk=0$ 得: $\sin ka - \sin 2ka = 0$, 即: $\sin ka(1 - 2\cos ka) = 0$

所以, 在第一布里渊区: $k=0, \pi/a, \pi/3a, -\pi/3a$,

$E(0) = 3\hbar^2/4ma^2$; $E(\pi/a) = 5\hbar^2/4ma^2$ (带顶); $E(\pm\pi/3a) = 11\hbar^2/16ma^2$ (带底);

能带的宽度为: $\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = 9\hbar^2/16ma^2$

(2) 电子的平均速度

$$V(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{\hbar^2}{m a^2} \left(\frac{a}{4} \sin ka - \frac{a}{4} \sin 2ka \right)$$

$$= \frac{\hbar}{4ma} \sin ka (1 - 2 \cos ka)$$

(3) 能带底的有效质量:

$$m_{\text{底}}^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)_{\text{底}}} = \frac{\hbar^2}{\frac{\hbar^2}{4m} (\cos ka - 2 \cos 2ka)} \Bigg|_{\pm \frac{\pi}{3a}} = 8m/3$$

能带顶的有效质量:

$$m_{\text{顶}}^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)_{\text{顶}}} = \frac{\hbar^2}{\frac{\hbar^2}{4m} (\cos ka - 2 \cos 2ka)} \Bigg|_{\pm \frac{\pi}{a}} = -4m/3$$

(4) 能带的宽度为: $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$

由极值条件 $dE/dk=0$ 得: $\sin ka - (1/4)\sin 2ka = 0$, 即: $\sin ka - (1/2) \sin ka \cos ka = 0$

所以, 在第一布里渊区: $k=0, \pi/a$,

$$E_{\min} = E(0) = 0;$$

$$E_{\max} = E(\pi/a) = 2\hbar^2/ma^2$$

能带的宽度为: $\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = 2\hbar^2/ma^2$

电子的平均速度

$$V(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar}{ma} \left(\sin ka - \frac{1}{4} \sin 2ka \right)$$

能带底的有效质量:

$$m_{\text{底}}^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)_{\text{底}}} = m \left(\cos ka - \frac{1}{2} \cos 2ka \right)^{-1} \Big|_{k=0} = 2m$$

能带顶的有效质量:

$$m_{\text{顶}}^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)_{\text{顶}}} = m \left(\cos ka - \frac{1}{2} \cos 2ka \right)^{-1} \Big|_{k=\pm\frac{\pi}{a}} = -\frac{2}{3} m$$

26. 对于二维正方点阵，画出近自由电子的能量等值线。对于每个初基晶胞内含有两个价电子的二价金属，画出费米面。选择使电子费密面闭合的区域图，指出费密面属于电子型还是空穴型。

解：在二维正方点阵的第一布里渊区中，画出自由电子费密圆[图 1]。考虑到弱周期势的影响，注意区边界出现能隙，并且近自由电子的能量等值线在区边界附近和区边界正交。修正后的近自由电子能量等值线如图 2 所示。

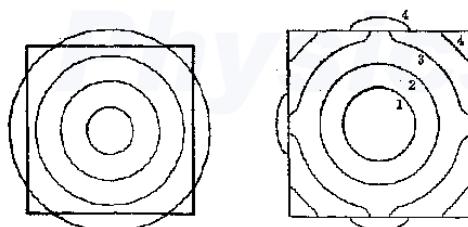


图1：自由电子费密圆

图2：修正后的近自由电子能量等值线

对于每个初基晶胞内含有两个价电子的二价金属，费密面如图 2 中的 4 所示。自由电子的费米波矢为：

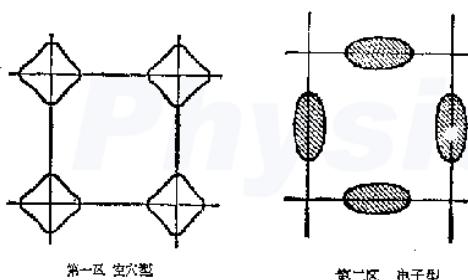
$$k_F = (2\pi n)^{1/2} = (2\pi \frac{Z}{a^2})^{1/2}$$

其中 Z 是每一个初基晶胞中的价电子数，这里 $Z=2$ ，故：

$$k_F = (2\pi \frac{2}{a^2})^{1/2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\pi}{a} \approx 1.13 \frac{\pi}{a}$$

故费密面进入第二布里渊区。

每个初基晶胞内含有两个价电子的二价金属。第一区费米面是空穴型(对应极大值附近)，第二区是电子型。如下图所示。



27. 用紧束缚近似写出二维正方点阵最近邻近似下的 s 电子能带，在第一布里渊

区中画出能量等值线并计算带底电子和带顶空穴的有效质量。

解:由于s态波函数是球对称的,因而重叠积分仅与原子间距有关,只要原子间距相等,重叠积分就相等.对于二维正方点阵最近邻原子有4个,以 $R_s=0$ 处原子为参考原子,4个最近邻原子的坐标为: $(\pm a, 0), (0, \pm a)$. 对4个最近邻原子, J_{sn} 具有相同的值, 不妨用 γ 表示, 并用 β 表示 J_{ss} , 这样得能量函数为:

$$\begin{aligned}\varepsilon_s(\vec{k}) &= \varepsilon_s^{at} - \beta - \gamma \sum_{\text{近邻}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_s)} = \varepsilon_s^{at} - \beta - \gamma(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}) \\ &= \varepsilon_s^{at} - \beta - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a)\end{aligned}$$

在简约布里渊区中心 $k_x = k_y = 0$ 处, 能量有最小值, 称为能带底:

$$(\varepsilon_s)_{\min} = \varepsilon_s^{at} - \beta - 4\gamma$$

在简约布里渊区边界 $k_x, k_y = \pm\pi/a$ 处, 能量有最大值:

$$(\varepsilon_s)_{\max} = \varepsilon_s^{at} - \beta + 4\gamma$$

能带的宽度:

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_s)_{\max} - (\varepsilon_s)_{\min} = 8\gamma$$

画出第一布里渊区中能量等值线, 如图1所示. 显然ABCD是一条能量等值线. 这可以如下证明; 写出A,B,C,D四点的坐标为:

$$A : \frac{\pi}{a}(0, 1), B : \frac{\pi}{a}(-1, 0), C : \frac{\pi}{a}(0, -1), D : \frac{\pi}{a}(1, 0)$$

将上述k值代入能量表式中, 显然有

$$\varepsilon_A = \varepsilon_B = \varepsilon_C = \varepsilon_D = \varepsilon_s^{at} - \beta$$

故上式满足的能量等值线方程为:

$$\begin{cases} \varepsilon = \varepsilon_s^{at} - \beta \\ \varepsilon(k) = \varepsilon_s^{at} - \beta - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a) \end{cases}$$

两式比较得:

$$\cos k_x a + \cos k_y a = 0$$

即

$$\cos\left(\frac{k_x + k_y}{2}a\right) \cos\left(\frac{k_x - k_y}{2}a\right) = 0$$

所以

$$k_x \pm k_y = \pm \frac{\pi}{a}$$

此方程给出第一布里渊区中的四条直线AB, BC, CD, DA.

为了计算带底电子的有效质量, 利用 $ka \ll 1$, 将余弦函数作泰勒级数展开, 取一级近似, 于是有:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(k) &= \varepsilon_s^{at} - \beta - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a) \\
 &\approx \varepsilon_s^{at} - \beta - 4\gamma + \gamma a^2 (k_x^2 + k_y^2) \\
 &= \varepsilon_s^{at} - \beta - 4\gamma + \gamma a^2 k^2
 \end{aligned}$$

所以，带底附近能量等值线为圆。相应的有效质量为：

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \right)^{-1} = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}$$

带顶空穴的有效质量可以用同样方法计算。只是引入从布里渊区角隅 $\pi/a (1,1)$ 计算起的波矢

$$\tilde{k}_x = \frac{\pi}{a} - k_x, \tilde{k}_y = \frac{\pi}{a} - k_y$$

利用带顶附近 $\tilde{k}_x a \ll 1, \tilde{k}_y a \ll 1$ ，将余弦函数作泰勒级数展开，取一级近似，于

是在带顶 $\pi/a (1,1)$ 附近的能量为：

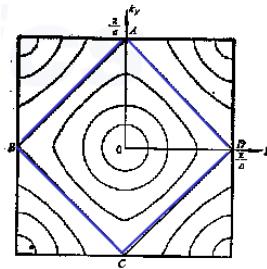
$$\begin{aligned}
 \varepsilon(\tilde{k}) &= \varepsilon_s^{at} - \beta + 2\gamma(\cos \tilde{k}_x a + \cos \tilde{k}_y a) \\
 &\approx \varepsilon_s^{at} - \beta + 4\gamma - \gamma a^2 \tilde{k}^2
 \end{aligned}$$

带顶附近能量等值线仍是以 $\pi/a (1,1)$ 为中心的圆。于是带顶附近电子的有效质量为：

$$m_e^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 \varepsilon}{d\tilde{k}^2} \right)^{-1} = -\frac{\hbar^2}{2\gamma a^2} = -m_h^*$$

空穴有效质量为：

$$m_h^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}$$

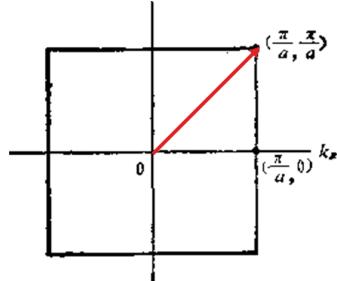


28. 对于二维简单正方点阵，证明第一布里渊区角隅上的点 $(\pi/a, \pi/a)$ 的自由电子动能是区边中心点 $(\pi/a, 0)$ 的二倍。对简单立方点阵相应的倍数又是多少？并由此解释对二价金属的电导率有什么影响。

解：二维正方点阵第一布里渊区点 $(\pi/a, \pi/a)$ 的自由电子动能为：

$$\epsilon_1^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\sqrt{2}\pi}{a}\right)^2$$

区边中心点 $(\pi/a, 0)$ 的自由电子动能为：



$$\epsilon_2^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

所以：

$$\frac{\epsilon_1^0}{\epsilon_2^0} = 2$$

简单立方点阵第一布里渊区角隅 $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ 的自由电子动能为：

$$\epsilon_1^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\sqrt{3}\pi}{a}\right)^2$$

侧面中点 $(\pi/a, 0, 0)$ 的自由电子动能为：

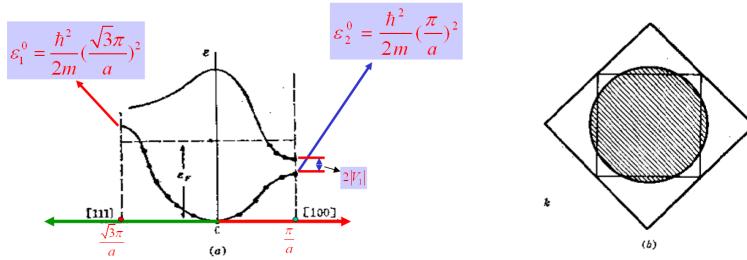
区边中心点的自由电子动能为：

$$\epsilon_2^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

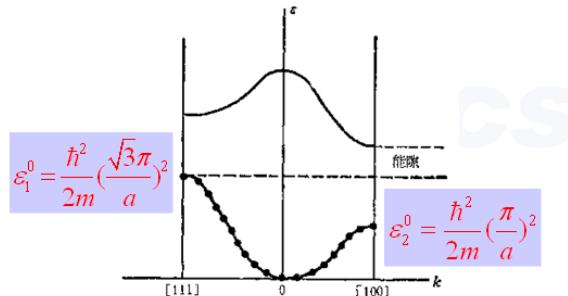
所以：

$$\frac{\epsilon_1^0}{\epsilon_2^0} = 3$$

由上述结果可推知,如果能隙很小,简单立方点阵[100]方向和[111]方向能带是互相交迭的[如图(a)]. [100]方向第二带带底的能量比[111]方向第一带带顶的能量要低. 于是, 二价金属(每个初基晶胞含有二个价电子)本可以填满第一布里渊区中的所有状态(即各方向的第一能带), 但由于不同方向能带交迭, 结果[100]方向第二能带已部分填充, 而[111]方向的第一能带尚未填满, 形成两个部分填充的能带[图(b)]. 于是在外加电场下可以导电. 虽然电导率不如单价金属好, 但不会形成绝缘体.



如果区边界上能隙较宽，能带交迭不发生，则二价元素将形成绝缘体(图). 电导率很小。



29. 一维周期场中电子的波函数应当满足布洛赫定理。若晶格常数为 a ，电子波函数为

$$(1) \psi_k(x) = \sin \frac{\pi}{a} x; (2) \psi_k(x) = i \cos \frac{3\pi}{a} x; (3) \psi_k(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (-i)^m f(x - ma)$$

试求电子在这些状态的波矢，所确定波矢值是否唯一？为什么？

解：一维周期场中电子的布洛赫波函数可以写成：

$$\psi_k(x+a) = e^{ika} \psi_k(x)$$

所以当：

(1) $\psi_k(x) = \sin \frac{\pi}{a} x$ 时，有：

$$\psi_k(x+a) = \sin \frac{x+a}{a} \pi = -\sin \frac{x}{a} \pi = -\psi_k(x)$$

$$\therefore e^{ika} = -1 \Rightarrow k = \frac{\pi}{a}$$

同理当 (2) $\psi_k(x) = i \cos \frac{3\pi}{a} x$ 时，有

$$\psi_k(x+a) = i \cos \frac{3(x+a)}{a} \pi = -i \cos \frac{3x}{a} \pi = -\psi_k(x)$$

$$\therefore e^{ika} = -1 \Rightarrow k = \frac{\pi}{a}$$

当(3) $\psi_k(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (-i)^m f(x-ma)$ 时, 有

$$\begin{aligned}\psi_k(x+a) &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} (-i)^m f(x+a-ma) = -i \sum_{m=-\infty}^{\infty} (-i)^{m-1} f[x-(m-1)a] \\ &= -i \sum_{l=-\infty}^{\infty} (-i)^l f(x-la) = -i\psi_k(x) \\ \therefore e^{ika} &= -i \Rightarrow k = -\frac{\pi}{2a}\end{aligned}$$

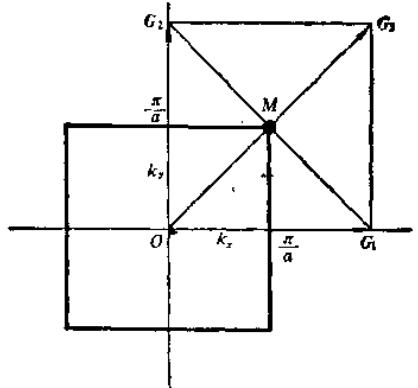
上述所确定的 k 并不是唯一的. 这些 k 值加上任一倒格矢都是所需的解. 因为 k 空间中相差任一倒格矢的两个 k 值所描述的状态是一样的.

30. 设有二维正方晶格, 其晶格势场为

$$V(x, y) = -4U \cos(2\pi x/a) \cos(2\pi y/a)$$

其中, a 为晶格常数, 按弱周期场处理, 求出势场 $V(x, y)$ 按照倒格矢 G_n 展开的傅立叶系数 V_n 以及布里渊区角处 $(\pi/a, \pi/a)$ 的能隙。

解: 如图:M 点即布里渊区角处 $(\pi/a, \pi/a)$ 点, 它是三个布喇格平面 $(10), (01), (11)$ 的交点。



题中给出的周期性势能可改写成:

$$V(x, y) = -4U \cos(2\pi x/a) \cos(2\pi y/a)$$

$$= -U(e^{i\frac{2\pi}{a}x} + e^{-i\frac{2\pi}{a}x})(e^{i\frac{2\pi}{a}y} + e^{-i\frac{2\pi}{a}y})$$

$$= -U\left\{e^{i\left(\frac{2\pi}{a}x + \frac{2\pi}{a}y\right)} + e^{i\left(\frac{2\pi}{a}x - \frac{2\pi}{a}y\right)} + e^{i\left(-\frac{2\pi}{a}x + \frac{2\pi}{a}y\right)} + e^{i\left(-\frac{2\pi}{a}x - \frac{2\pi}{a}y\right)}\right\}$$

$$= -U\left\{e^{ik_{(1,1)}} + e^{ik_{(1,\bar{1})}} + e^{ik_{(\bar{1},1)}} + e^{ik_{(\bar{1},\bar{1})}}\right\}$$

所以上式给出的周期性势能只有下面四个傅氏分量不为零:

$$V(k_{(1,1)}) = V(k_{(1,\bar{1})}) = V(k_{(\bar{1},1)}) = V(k_{(\bar{1},\bar{1})}) = -U$$

而布里渊区角处($\pi/a, \pi/a$)点正好处在 $\bar{k}(1,1)=\bar{b}_1+\bar{b}_2$ 的垂直平分线上,因此,电子能量在那里分裂,其能隙大小为:

$$E_g = 2|V(k_{(1,1)})| = 2U$$

31. 考虑晶格常数为 a 和 c 的三维简单六角晶体的第一布里渊区,令 \mathbf{G}_c 为平行于晶格 c 轴的最短倒格矢。

(1) 证明对于六角密堆积结构,晶体势场 $V(\mathbf{r})$ 的傅立叶分量 $V(\mathbf{G}_c)$ 为零; $V(2\mathbf{G}_c)$ 是否也为零?

(2) 为什么二价原子构成的简单六角晶格在原则上有可能是绝缘体?

(3) 为什么不可能得到由单价原子六角密堆积形成的绝缘体?

解: (1) 晶体的 X 射线衍射结果分析中,一般采用单胞中简单格子作为基础. 原子数 $n=2$,位置分别为:

$$d_1 = 0, d_2 = \frac{2}{3}\bar{a} + \frac{1}{3}\bar{b} + \frac{1}{2}\bar{c}$$

对晶格常数为 a 和 c 的三维简单六角晶体:

$$\bar{G}_{hkl} = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*$$

晶体的几何结构因子(考虑同种原子 $f_1=f_2=f$)

$$\begin{aligned} S_{\bar{G}_h} &= \sum_j f_j (\bar{G}_h) e^{-i\bar{G}_h \cdot \bar{d}_j} = f_1 e^{-i\bar{G}_h \cdot \mathbf{0}} + f_2 e^{-i2\pi(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l)} \\ &= f + f e^{-i2\pi(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l)} \end{aligned}$$

因为 \mathbf{G}_c 为平行于晶格 c 轴的最短倒格矢,所以:

$$\begin{aligned} \bar{G}_c &= \bar{c}^* \\ \therefore h &= 0, k = 0, l = 1 \end{aligned}$$

$$S_{\bar{G}_h} = f + f e^{-i2\pi(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l)} = f + f e^{-i\pi} = 0$$

从而

$$V(\bar{G}_c) = V_1(\bar{G}_c) S_{\bar{G}_c} / f = 0$$

所以对于六角密堆积结构,晶体势场 $V(\mathbf{r})$ 的傅立叶分量 $V(\mathbf{G}_c)$ 为零.

对于 $V(2\mathbf{G}_c)$ 来说, $2\bar{G}_c = 2\bar{c}^*$

$$\therefore h = 0, k = 0, l = 2$$

$$S_{\bar{G}_h} = f + f e^{-i2\pi(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l)} = f + f e^{-i2\pi} = 2f$$

从而

$$V(\vec{G}_c) = V_1(\vec{G}_c) S_{\vec{G}_c} / f \neq 0$$

所以对于六角密堆积结构,晶体势场 $V(r)$ 的傅立叶分量 $V(2G_c)$ 不为零.

(2) 对于由二价原子构成的简单六角晶格,由于

$$S_{\vec{G}_c} = f$$

所以, $V(G_c)$ 不等于零, 第一、二能带间存在带隙. 对于由二价原子构成的简单六角晶格, 每个原胞提供 2 个价电子, 则 N 个原胞构成的简单六角晶格其第一布里渊区共有 $2N$ 个价电子; 从而可以填满简单六角晶格第一布里渊区, 满带不导电, 所以, 在原则上由二价原子构成的简单六角晶格有可能是绝缘体.

(3) 单价原子形成的六角密堆积, 每原胞有 2 个不等价原子, 则其第一布里渊区仍有 $2N$ 个价电子 (N 为原胞数目); 但是, 由(1)我们可知, 第一、二能带之间没有带隙存在, 所以, $2N$ 个电子虽然可填满第一能带, 但零带隙的存在, 不会形成绝缘体.

32. 一个晶格常数为 a 的一维晶体电子势能 $V(x)$ 的傅立叶展开式前几项(单位为 eV)为

$$V(x) = V_0 + 2 \exp(i \frac{2\pi}{a} x) + i \exp(i \frac{4\pi}{a} x) - i 2 \exp(i \frac{6\pi}{a} x) + \frac{1}{2} \exp(i \frac{8\pi}{a} x)$$

在近自由电子近似下, 求前三个禁带宽度.

$$\text{解: 由于: } V(x) = \sum_n V_n e^{\frac{i 2\pi n x}{a}} = V_0 + 2 \exp(i \frac{2\pi}{a} x) + i \exp(i \frac{4\pi}{a} x) - i 2 \exp(i \frac{6\pi}{a} x) + \frac{1}{2} \exp(i \frac{8\pi}{a} x)$$

在近自由电子近似下, 禁带宽度 $E_{gn} = 2|V_n|$

$$\text{所以: } E_{g1} = 2|V_1| = 4eV, \quad E_{g2} = 2|V_2| = 2eV, \quad E_{g3} = 2|V_3| = 4eV$$

33. 简单立方晶格中, 每个原胞有一个原子, 每个原子只有一个价电子, 使用紧束缚近似, 只计入近邻相互作用。

(1)写出 s 态晶体电子状态波函数 Bloch 和;

(2)求出 s 态组成的 s 能带的 $E(k)$ 函数;

(3)求出 s 能带带顶和带底的位置和能量值;

(4)求出 s 能带带顶和带底的有效质量;

(5)求出电子运动的速度。

解: (1)紧束缚近似的出发点是将晶体中的单电子波函数看成是 N 个简并的原子波函数的线性组合, 设 s 态波函数为 $\varphi_s(\vec{r})$, 则有:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_m} a_m \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

组合后的波函数应为布洛赫函数, 所以要求

$$a_m = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$$

R_m 为晶格格矢. 所以, s 态晶体电子状态波函数 Bloch 和为

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

(2) 由于 s 态波函数是球对称的, 因而 J_{sn} 仅与 \vec{R}_s 、 \vec{R}_n 原子间距有关, 只要原子间距相等, 重叠积分就相等. 对于简单立方晶格最近邻原子有 6 个, 以 $\vec{R}_s = \mathbf{0}$ 处原子为参考原子, 6 个最近邻原子的坐标为:

$(\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$ (其中 a 为晶格常量) 对 6 个最近邻原子, J_{sn} 具有相同的值, 不妨用 β 表示, 并用 α 表示 J_{ss} , 这样得能量函数 $\epsilon_s(\vec{k})$ 为:

$$\begin{aligned} \epsilon_s(\vec{k}) &= \epsilon_s^{at} - \alpha - \beta \sum_{\vec{R}_n}^{\text{近邻}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_s)} \\ &= \epsilon_s^{at} - \alpha - \beta(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}) \\ &= \epsilon_s^{at} - \alpha - 2\beta(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \end{aligned}$$

(3) 在简约布里渊区中心 $k_x = k_y = k_z = 0$ 处, 能量有最小值, $(\epsilon_s)_{\min} = \epsilon_s^{at} - \alpha - 6\beta$, 称为能带底.

在简约布里渊区边界 $k_x, k_y, k_z = \pm \frac{\pi}{a}$ 处, 能量有最大值: $(\epsilon_s)_{\max} = \epsilon_s^{at} - \alpha + 6\beta$

称为能带顶.(4) 有效质量分量满足: $\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j}$

$$\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i^2} = 2\beta a^2 \cos ak_i, \quad i = x, y, z, \text{其它二阶导数为零}$$

能带底 $k_x = k_y = k_z = 0$ 处的有效质量: $m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$

能带顶 $(\pm \frac{\pi}{a}, 0, 0), (0, \pm \frac{\pi}{a}, 0), (0, 0, \pm \frac{\pi}{a})$ 处, $m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = m^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2 J}$

(5) 电子运动的速度: $\dot{\vec{r}} = v_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k})$

$$\epsilon_s(k) = \epsilon_s^{at} - \alpha - 2\beta(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$\dot{\vec{r}} = v_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}) = \frac{2\beta a}{\hbar} (\sin k_x a \hat{k}_x + \sin k_y a \hat{k}_y + \sin k_z a \hat{k}_z)$$

34. 换成体心或面心立方晶格，重新求解上题的结果。

解：对于体心立方：

(1) 紧束缚近似 s 态晶体电子状态波函数 Bloch 和仍为

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

(2) 对于体心立方晶格最近邻原子有 8 个, 以 $\vec{R}_s = \mathbf{0}$ 处原子为参考原子, 8 个最近邻

$$(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}); \quad (-\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}); \quad (\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}); \quad (-\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, \frac{a}{2});$$

原子的坐标为： 对 8 个最近

$$(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, \frac{a}{2}); \quad (-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}); \quad (-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}); \quad (\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}).$$

邻原子, J_{Sn} 具有相同的值, 不妨用 β 表示, 并用 α 表示 J_{ss} , 这样得能量函数 $\varepsilon_s(\vec{k})$ 为：

$$\begin{aligned} \varepsilon_s(\vec{k}) &= \varepsilon_s^{at} - \alpha - \beta \sum_{\vec{R}_n}^{\text{近邻}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_s)} \\ &= \varepsilon_i - \alpha - \beta \left\{ [e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y+k_z)} + e^{-i\frac{a}{2}(k_x+k_y+k_z)}] + [e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y-k_z)} + e^{-i\frac{a}{2}(k_x+k_y-k_z)}] \right. \\ &\quad \left. + [e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_y+k_z)} + e^{-i\frac{a}{2}(k_x-k_y+k_z)}] + [e^{i\frac{a}{2}(-k_x+k_y+k_z)} + e^{-i\frac{a}{2}(-k_x+k_y+k_z)}] \right\} \\ &= \varepsilon_i - \alpha - 2\beta \left\{ [e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y)} \cos \frac{k_z a}{2} + e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_y)} \cos \frac{k_z a}{2}] \right. \\ &\quad \left. + [e^{-i\frac{a}{2}(k_x-k_y)} \cos \frac{k_z a}{2} + e^{-i\frac{a}{2}(k_x+k_y)} \cos \frac{k_z a}{2}] \right\} \\ &= \varepsilon_i - \alpha - 4\beta [e^{\frac{i a}{2} k_x} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + e^{-\frac{i a}{2} k_x} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2}] \\ &= \varepsilon_i - \alpha - 8\beta \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \end{aligned}$$

(3) 在简约布里渊区中心 $k_x = k_y = k_z = 0$ 处, 能量有最小值, $(\varepsilon_s)_{\min} = \varepsilon_s^{at} - \alpha - 8\beta$, 称为能带底.

带顶在 $(\pm 2\pi/a, 0, 0); (0, \pm 2\pi/a, 0); (0, 0, \pm 2\pi/a)$ 处: $(\varepsilon_s)_{\max} = \varepsilon_s^{at} - \alpha + 8\beta$

(4) 有效质量分量满足: $\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j}$

$$m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2 \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2}}$$

$$m_{xy}^* = -\frac{\hbar^2}{2\beta a^2 \sin \frac{ak_x}{2} \sin \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2}}$$

显然, 此时 k_x, k_y, k_z 并非张量主轴坐标, 因为交叉项不为零。但在能带底部, $k_x = k_y = k_z = 0$ 处, 却只有对角项存在, 即

$$m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2\beta}$$

在能带顶部($\pm 2\pi/a, 0, 0$); $(0, \pm 2\pi/a, 0)$; $(0, 0, \pm 2\pi/a)$ 处, 也只有对角项存在

$$m_{\text{带顶}}^* = m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2\beta} < 0$$

(5) 电子运动的速度: $\dot{\vec{r}} = v_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \mathcal{E}_n(\vec{k})$

$$\begin{cases} v_x(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_x} = \frac{4\beta a}{\hbar} \sin \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} \\ v_y(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_y} = \frac{4\beta a}{\hbar} \cos \frac{ak_x}{2} \sin \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} \\ v_z(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_z} = \frac{4\beta a}{\hbar} \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \sin \frac{ak_z}{2} \end{cases}$$

对于面心立方:

(1) 紧束缚近似 s 态晶体电子状态波函数 Bloch 和仍为

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

(2) 对于面心立方晶格最近邻原子有 12 个, 以 $\vec{R}_s = \mathbf{0}$ 处原子为参考原子, 12 个最近

$$\begin{array}{ccc} \pm \frac{a}{2} (1, 1, 0) & \pm \frac{a}{2} (1, -1, 0) & \pm \frac{a}{2} (1, 0, 1) \\ \text{邻原子的坐标为:} & & \text{对 12 个最近邻原子, } J_{Sn} \\ \pm \frac{a}{2} (1, 0, -1) & \pm \frac{a}{2} (0, 1, 1) & \pm \frac{a}{2} (0, 1, -1) \end{array}$$

具有相同的值, 不妨用 β 表示, 并用 α 表示 J_{ss} , 这样得能量函数 $\mathcal{E}_s(\vec{k})$ 为:

$$\mathcal{E}_s(\vec{k}) = \mathcal{E}_s^{at} - \alpha - \beta \sum_{\vec{R}_n}^{\text{近邻}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_s)}$$

$$\begin{aligned}
&= \varepsilon_s^{at} - \alpha - \beta \left\{ \left[e^{\frac{i\alpha}{2}(k_x+k_y)} + e^{-\frac{i\alpha}{2}(k_x+k_y)} + e^{\frac{i\alpha}{2}(k_x-k_y)} + e^{-\frac{i\alpha}{2}(k_x-k_y)} \right] \right. \\
&\quad + \left[e^{\frac{i\alpha}{2}(k_x+k_z)} + e^{-\frac{i\alpha}{2}(k_x+k_z)} + e^{\frac{i\alpha}{2}(k_x-k_z)} + e^{-\frac{i\alpha}{2}(k_x-k_z)} \right] \\
&\quad \left. + \left[e^{\frac{i\alpha}{2}(k_y+k_z)} + e^{-\frac{i\alpha}{2}(k_y+k_z)} + e^{\frac{i\alpha}{2}(k_y-k_z)} + e^{-\frac{i\alpha}{2}(k_y-k_z)} \right] \right\} \\
&= \varepsilon_s^{at} - \alpha - 2\beta [\cos \frac{\alpha}{2}(k_x+k_y) + \cos \frac{\alpha}{2}(k_x-k_y) + \cos \frac{\alpha}{2}(k_x+k_z) \\
&\quad + \cos \frac{\alpha}{2}(k_x-k_z) + \cos \frac{\alpha}{2}(k_y+k_z) + \cos \frac{\alpha}{2}(k_y-k_z)] \\
&= \varepsilon_s^{at} - \alpha - 4\beta [\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2}]
\end{aligned}$$

(3) 在简约布里渊区中心 $k_x = k_y = k_z = 0$ 处, 能量有最小值, $(\varepsilon_s)_{\min} = \varepsilon_s^{at} - \alpha - 12\beta$, 称为能带底.

带顶在 $(\pm 2\pi/a, 0, 0); (0, \pm 2\pi/a, 0); (0, 0, \pm 2\pi/a)$ 处: $(\varepsilon_s)_{\max} = \varepsilon_s^{at} - \alpha + 4\beta$

(4) 和 (5) 略

35. 设晶格常数为 a 的一维晶体, 其价带顶和导带底附近的色散关系分别为

$$\begin{cases} \varepsilon_v(k) = \frac{\hbar^2 k_0^2}{6m} - \frac{3\hbar^2 k^2}{m} \\ \varepsilon_c(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{3m} + \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{m} \end{cases}$$

其中 $k_0 = \pi/a$, m 是电子的质量, 求

(1) 禁带的宽度;

(2) 导带底电子的有效质量和价带顶空穴的有效质量;

(3) 电子由价带顶激发到导带底时, 准动量的变化;

(4) 在外电场作用下, 导带底的电子和价带顶空穴的加速度;

(5) 设晶格常数 $a = 0.25\text{nm}$, 外电场 $E = 100\text{V/m}$, 请求出空穴自价带顶漂移到 k_0 处所需的时间。

解:

(1) 禁带的宽度: $\varepsilon_g = \varepsilon_{c\min} - \varepsilon_{v\max}$

由极值条件 $dE/dk = 0$ 得:

$$\text{导带底 } \frac{d\varepsilon_c}{dk} = 0, \quad k_c = \frac{3}{4}k_0 = \frac{3\pi}{4a}, \quad \varepsilon_{c\min} = \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2;$$

$$\text{价带顶 } \frac{d\varepsilon_v}{dk} = 0, \quad k_v = 0, \quad \varepsilon_{v\max} = \frac{\hbar^2}{6m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2$$

$$\text{禁带的宽度为: } \varepsilon_g = \varepsilon_{c\min} - \varepsilon_{v\max} = \frac{\hbar^2}{12m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2$$

(2) 导带底电子的有效质量:

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \right)_{k_c} = \frac{8}{3m}, \quad m_e^* = \frac{3m}{8}$$

价带顶空穴的有效质量:

$$\frac{1}{m_h^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \right)_{k_v} = -\frac{6}{m}, \quad m_h^* = -\frac{m}{6},$$

所以, 价带顶空穴的有效质量为: $m_h^* = -m_e^* = \frac{m}{6}$

(3) 电子由价带顶激发到导带底时, 准动量的变化

$$\Delta p = \hbar k_c - \hbar k_v = \hbar \frac{3}{4} \left(\frac{\pi}{a} \right)$$

(4) 在外电场作用下, 导带底的电子和价带顶空穴的加速度

$$\bar{F} = m^* \bar{a}, \quad -eE = m_e^* a_e$$

导带底的电子的加速度: $a_e = -\frac{eE}{m_e^*} = -\frac{8eE}{3m}$ 价带顶空穴的加速度:

$$a_h = \frac{eE}{m_h^*} = \frac{6eE}{m}$$

(5) 设 $a=0.25\text{nm}$, $E=100\text{V/m}$, 请求出空穴自价带顶漂移到 k_0 处所需的时间。

$$\frac{d(\hbar k_h)}{dt} = eE$$

$$dt = \frac{\hbar}{eE} dk_h \quad \Delta t = \int_0^{\frac{\pi}{a}} \frac{\hbar}{eE} dk_h = \frac{\hbar}{eE} \frac{\pi}{a}$$

36. 类金属交叠的能带为

$$\begin{cases} E_1(k) = E_1(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1}, & m_1 = 0.18m \\ E_2(k) = E_2(k_0) + \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{2m_2}, & m_2 = 0.06m \end{cases}$$

其中, $E_1(0)$ 为带 1 的带顶, $E_2(k_0)$ 为带 2 的带底, m 为电子的静止质量。交叠部分 $E_1(0) - E_2(k_0) = 0.1\text{ eV}$ 。由于能带交叠, 能带 1 中的部分电子转移到能带 2, 而在能带 1 中形成空穴, 计算 $T = 0\text{ K}$ 时费米能级的位置。

解: 依题意, 可令单位体积的能量密度为:

$$g(E) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} [2(m^*)^3]^{1/2} E^{1/2}$$

假设能带 1 中空穴距费米面为 δ_p , 形成空穴数目为 p , 则:

$$p = \int_0^{\delta_p} g(E_1) dE_1 = \int_0^{\delta_p} \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} (2m_1^3)^{1/2} E_1^{1/2} dE_1 = k(m_1)^{3/2} \delta_p^{3/2}$$

同理, 假设能带 2 中电子距费米面为 δ_n , 电子数目为 n , 则:

$$n = \int_0^{\delta_n} g(E_2) dE_2 = \int_0^{\delta_n} \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} (2m_2^3)^{1/2} E_2^{1/2} dE_2 = k(m_2)^{3/2} \delta_n^{3/2}$$

空穴数目 p 等于电子数目 n , 则:

$$k(m_1)^{3/2} \delta_p^{3/2} = k(m_2)^{3/2} \delta_n^{3/2}$$

又因为

$$\delta_n + \delta_p = 0.1 eV$$

联立得:

$$\delta_n = 0.075 eV, \delta_p = 0.025 eV$$

37. 由二价原子组成的二维晶体, 原胞基矢分别为 $a = ai$, $b = bj$, 如果晶格周期势

$$\text{为: } V(x, y) = -2V_0 \left[\cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi y}{b}\right) \right]$$

(1)求倒格子原胞的基矢、画出第一布里渊区和第二布里渊区;

(2)在近自由电子模型下,给出沿 k_x 方向的第一能带和沿 k_y 方向的第二能带交叠的条件。

解: (1)由正、倒格子原胞基矢的关系:

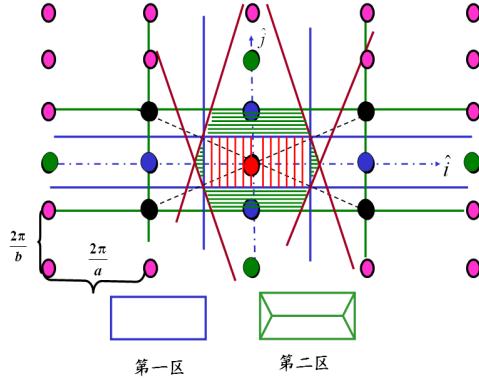
$$\bar{a}_i \cdot \bar{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

可得倒格子原胞的基矢为:

$$\bar{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \bar{i}, \bar{b}_2 = \frac{2\pi}{b} \bar{j}$$

所以倒格子仍是二维矩形格子。

在倒格子空间中以任意一个倒格点为原点, 做原点和其他所有倒格点连线的中垂面(或中垂线), 这些中垂面(或中垂线)将倒格子空间分割成许多区域, 这些区域称为布里渊区。由此可画出第一布里渊区和第二布里渊区。



(2)

$$\begin{aligned}
 V(x, y) &= -2V_0[\cos(\frac{2\pi x}{a}) + \cos(\frac{2\pi y}{b})] \\
 &= -V_0[e^{\frac{i2\pi\bar{i}\bullet\bar{r}}{a}} + e^{-\frac{i2\pi\bar{i}\bullet\bar{r}}{a}} + e^{\frac{i2\pi\bar{j}\bullet\bar{r}}{b}} + e^{-\frac{i2\pi\bar{j}\bullet\bar{r}}{b}}] \\
 &= -V_0[e^{\frac{i2\pi x}{a}} + e^{-\frac{i2\pi x}{a}} + e^{\frac{i2\pi y}{b}} + e^{-\frac{i2\pi y}{b}}]
 \end{aligned}$$

由此可知在近自由电子模型下, 沿 k_x 方向的第一能带带隙为:

$$E_{ga} = 2|V_0|$$

沿 k_y 方向的第一能带带隙为:

$$E_{gb} = 2|V_0|$$

在近自由电子模型下, 沿 k_x 方向的第一能带带顶的能量为:

$$E_a = \frac{\hbar^2(\frac{\pi}{a})^2}{2m} - \frac{E_{ga}}{2} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} - |V_0|$$

沿 k_y 方向的第二能带带底的能量为:

$$E_b = \frac{\hbar^2(\frac{\pi}{b})^2}{2m} + \frac{E_{gb}}{2} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mb^2} + |V_0|$$

所以在近自由电子模型下, 给出沿 k_x 方向的第一能带和沿 k_y 方向的第二能带交叠的条件是:

$$\begin{aligned}
 E_a - E_b &= \left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} - |V_0| \right) - \left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2mb^2} + |V_0| \right) > 0 \\
 &\Rightarrow \frac{\hbar^2\pi^2(b^2 - a^2)}{2ma^2b^2} - 2|V_0| > 0
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{b^2 - a^2}{a^2 b^2} > \frac{4m|V_0|}{\hbar^2 \pi^2}$$

38. 证明如下关系

$$\frac{1}{N} \sum_{\bar{k}} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{R}_m - \bar{R}_l)} = \delta_{m,l}$$

证明：显然，如果 $m = l$ ，则因为波矢的取值在第一布里渊区和原胞数目 N 相同，上式显然成立，即

$$\frac{1}{N} \sum_{\bar{k}} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{R}_m - \bar{R}_l)} = 1$$

如果 $m \neq l$ ，则令布拉维格矢

$$\bar{R}_m - \bar{R}_l = \bar{R}_s = s_1 \bar{a}_1 + s_2 \bar{a}_2 + s_3 \bar{a}_3$$

因为波矢

$$\bar{k} = \frac{l_1}{N_1} \bar{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \bar{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \bar{b}_3$$

所以

$$\bar{k} \cdot (\bar{R}_m - \bar{R}_l) = \bar{k} \cdot \bar{R}_s = \frac{2\pi l_1 s_1}{N_1} + \frac{2\pi l_2 s_2}{N_2} + \frac{2\pi l_3 s_3}{N_3}$$

因而

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\bar{k}} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{R}_m - \bar{R}_l)} &= \frac{1}{N} \sum_{l_1=1}^{N_1} e^{i\frac{2\pi l_1 s_1}{N_1}} \cdot \sum_{l_2=1}^{N_2} e^{i\frac{2\pi l_2 s_2}{N_2}} \cdot \sum_{l_3=1}^{N_3} e^{i\frac{2\pi l_3 s_3}{N_3}} \\ &= \frac{1}{N} \frac{1 - e^{i\frac{2\pi s_1}{N_1} \cdot N_1}}{1 - e^{i\frac{2\pi s_1}{N_1}}} \frac{1 - e^{i\frac{2\pi s_2}{N_2} \cdot N_2}}{1 - e^{i\frac{2\pi s_2}{N_2}}} \frac{1 - e^{i\frac{2\pi s_3}{N_3} \cdot N_3}}{1 - e^{i\frac{2\pi s_3}{N_3}}} = 0 \end{aligned}$$

得证。

39. 试证明，在用 δ 函数所描述的一维周期势场 $V(x) = aV_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na)$ 中，单电

子的能量由克龙尼克-潘纳(Kronig-Penney)关系决定，即

$$\cos ka = \frac{ma^2 V_0 \sin \alpha a}{\hbar^2 \alpha a} + \cos \alpha a$$

其中， $\alpha = \sqrt{2m\varepsilon/\hbar^2}$ ， a 为晶格常数， k 为波矢。

证明：由题意可知，布洛赫电子的薛定谔方程可以写成

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + aV_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na) \right] \psi(x) = E\psi(x)$$

将方程在区间 $[-\delta, \delta]$ 上求积，并令 δ 趋于零。由于能量 E 和波函数 $\Psi(x)$ 都是有限的，方程变为

$$\Psi'(0) - \Psi'(-0) = \frac{2maV_0}{\hbar^2} \Psi(0) \quad (1)$$

由于，我们取的势能 $V(x)$ 具有反演对称性，因此，如果 $\Psi(x)$ 是方程的解， $\Psi(-x)$ 也是方程的解。用 $\Psi(x)$ ， $\Psi(-x)$ 的和与差，我们可以构成对称的和反对称的波函数 $f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 。

在势阱内部 $V=0$ ，因此有 $\varphi(x)=A\sin\alpha x+B\cos\alpha x$ 形式的解，其中

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

由于势垒的厚度为零， $\varphi(x)$ 也是整个方程的解。这样，方程的对称和反对称的特解可选为

$$f_1(x) = \begin{cases} \cos\alpha(x+c) & 0 \leq x \leq a/2 \\ \cos\alpha(-x+c) & -a/2 \leq x \leq 0 \end{cases}$$

$$f_2(x) = \sin\alpha x$$

$f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 都应满足方程(1)。将 $f_1(x)$ 代入方程(1)可得常数 c 应满足

$$\operatorname{tg}\alpha c = -\frac{maV_0}{\alpha\hbar^2} \quad (2)$$

$f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 是线性独立的，因此布洛赫电子的任一波函数可写成

$$\Psi(x) = Af_1(x) + Bf_2(x)$$

根据布洛赫定理，波函数应满足边界条件

$$\Psi\left(\frac{a}{2}\right) = e^{ika} \Psi\left(-\frac{a}{2}\right)$$

$$\Psi'\left(\frac{a}{2}\right) = e^{ika} \Psi'\left(-\frac{a}{2}\right)$$

由于 $f_1(x)$ 是偶函数， $f_2(x)$ 是奇函数，所以有

$$\begin{cases} Af_1\left(\frac{a}{2}\right) + Bf_2\left(\frac{a}{2}\right) = e^{ika} \left[Af_1\left(\frac{a}{2}\right) - Bf_2\left(\frac{a}{2}\right) \right] \\ Af_1'\left(\frac{a}{2}\right) + Bf_2'\left(\frac{a}{2}\right) = e^{ika} \left[-Af_1'\left(\frac{a}{2}\right) + Bf_2'\left(\frac{a}{2}\right) \right] \end{cases}$$

化简得

$$\begin{cases} Bf_2\left(\frac{a}{2}\right) \left[1 + e^{ika} \right] = Af_1\left(\frac{a}{2}\right) \left[e^{ika} - 1 \right] \\ Af_1'\left(\frac{a}{2}\right) \left[1 + e^{ika} \right] = Bf_2'\left(\frac{a}{2}\right) \left[e^{ika} - 1 \right] \end{cases} \quad (3)$$

两式相乘得

$$\left(1-e^{ika}\right)^2 f_1\left(\frac{a}{2}\right) f_2'\left(\frac{a}{2}\right) = \left(1+e^{ika}\right)^2 f_2\left(\frac{a}{2}\right) f_1'\left(\frac{a}{2}\right)$$

两边同时除以 e^{ika} ，并将 $f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 代入 (3) 式得

$$\left(e^{-\frac{ika}{2}} - e^{\frac{ika}{2}}\right)^2 \cos \alpha \left(\frac{a}{2} + c\right) \cos \frac{\alpha a}{2} = -\left(e^{-\frac{ika}{2}} + e^{\frac{ika}{2}}\right)^2 \sin \alpha \left(\frac{a}{2} + c\right) \sin \frac{\alpha a}{2}$$

化简得

$$\cos ka = \frac{\cos \alpha(a+c)}{\cos \alpha c}$$

利用 (2) 式可得

$$\cos ka = \frac{ma^2 V_0 \sin \alpha a}{\hbar^2 \alpha a} + \cos \alpha a$$

得证。

第四章 晶格振动和晶体的热学性质

1. 什么是简谐近似？试写出一维单原子链晶格振动波的色散关系并证明之。采用周期性边界条件讨论波矢 q 的取值，并说明它和介质弹性波波矢取值的差异。

答：离子实之间的关联作用，使晶格的薛定谔方程变成多体问题。对于这样的多体问题，利用离子实对平衡位置偏离很小这一事实，对这种偏离作级数展开。级数展开后，只保留到第一个非零项(2 次项)，即简谐近似(harmonic approximation)，相应的晶体称为简谐晶体。

设一维单原子链中，原子间距(晶格常量)为 a ，布拉维格子的格矢 $\mathbf{R}_n = na$ ，总长为 $L = Na$ ， N 为原子总数，原子质量为 M 。则一维单原子链晶格振动波的色散关系为

$$\omega(q) = 2 \sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} qa \right|$$

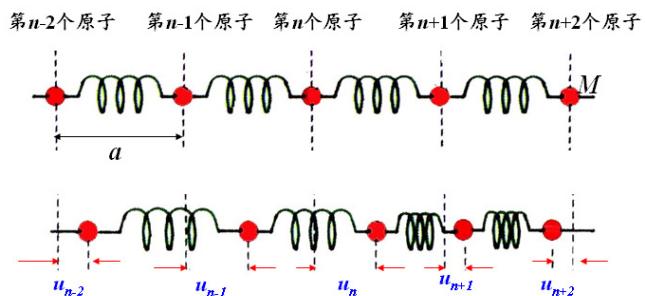


图 一维单原子链的平衡位置和瞬时位置

在简谐近似下，并且只考虑最近邻原子间的相互作用，则运动方程为：

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

方程的解应有波的形式。设解为

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

代入运动方程，得

$$-M\omega^2 A e^{i(qna - \omega t)} = -\beta \left\{ 2A e^{i(qna - \omega t)} - A e^{i[q(n-1)a - \omega t]} - A e^{i[q(n+1)a - \omega t]} \right\}$$

整理得

$$M\omega^2 = \beta(2 - e^{-iaq} - e^{iaq})$$

即

$$M\omega^2 = 2\beta(1 - \cos qa) = 4\beta \sin^2 \frac{qa}{2}$$

解得

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{1}{2}qa \right|$$

此即为色散关系。

波矢 q 的取值由边界条件来定。采用周期性边界条件或波恩-卡门 (Born-Karman) 边条件，因而有

$$u_n(na) = u_{n+N}(na + Na)$$

因而

$$A e^{i(qna - \omega t)} = A e^{i[q(na + Na) - \omega t]}$$

亦即

$$e^{iqNa} = 1 \Rightarrow \cos(qNa) = 1 \Rightarrow qNa = 2\pi l$$

所以波矢 q 的取值为

$$q = \frac{2\pi l}{Na} = \frac{b}{N}l$$

这里 l 为整数， $b = 2\pi/a$ 为一维单原子链的倒格子基矢。可见在周期性边界条件下，波矢的取值是量子化的。我们知道弹性波在介质中的波矢是连续的，因而，波矢取值的这种差异是格波和弹性波的区别之一。

为了保证 q 取值的单值性应将 q 的取值限制在简约布里渊区内，即

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

在这范围之外的波矢，可以通过平移一定的倒格矢移入第一布里渊区内，但不再

提供任何新的晶格振动模。因此，有物理意义的波矢 q 的取值是有范围的，这是格波和介质弹性波的又一个差异。通常把第一布里渊区内的波矢称为简约波矢。

2. 什么是声学支？什么是光学支？它们是如何命名的？声学支和光学支中原子振动各有什么特点？出现光学支的条件是什么？

答：设三维无限大的晶体，每个原胞(含一个格点)中有 p 个原子，当波矢 $q \rightarrow 0$ 时， $\omega_{Ai} = v_{Ai}(q)q, (i=1,2,3)$ ，这 3 支格波称为声学支格波，描述原胞的整体振动，与弹性波一致；其余的 $(3p-3)$ 支格波称之为光学支格波，它们在长波近似下，描写 p 个子晶格的相对振动，且原胞的质心保持不动。显然，对于 $p=1$ 的简单晶格，只存在声学支。

由于长波极限下，波长 $\lambda = 2\pi/q$ 远大于晶格常数 a ，此时，分立的格点可近似为连续分布，所以导致频率 ω 与波矢 q 的关系和声波在介质中的传播类似，从而把长波极限称为声学支(acoustic branch)，每一组 (ω, q) 所对应的振动模式也相应的称为声学模(acoustic mode)。

光学支名字的由来，是由于对于离子晶体来说，长波极限下，与 ω_+ 对应的两种原子的振动方向相反，出现极化现象，所以，这种振动类似于振荡电偶极矩，可以和同频率的电磁波相互作用，引起共振吸收。在实际的离子晶体中，会导致强烈的远红外吸收，因而，称 ω_+ 为光学支。

对于长声学波，相邻的两个轻、重原子的位移相同，原胞内的不同原子以相同的振幅和位相作整体运动。因此，可以说，长声学波代表了原胞质心的运动。而对于长光学波，相邻的两个轻、重原子的位移相反， $MA + mB = 0$ ，所以原胞的质心保持不动，亦即长光学波代表原胞中两个原子的相对振动。

只有复式晶格才可能出现光学支。

3. 三维晶体中包含有 N 个原胞，每个原胞有 n 个原子，该晶体晶格振动的格波简正模式总数是多少？其中声学波和光学波各有多少？

答：晶体中包含有 N 个原胞，每个原胞有 n 个原子，该晶体晶格振动的格波简正模式总数是 $3nN$ ，其中声学波有 $3N$ ，光学波有 $(3n-3)N$

4. 金刚石结构有几支格波？几支声学波？几支光学波？设晶体有 N 个原胞，晶格振动模式数为多少？

答：对于金刚石结构的三维晶体，由于金刚石结构为复式格子，每个原胞有 2 个原子，所以晶体中格波的支数等于原胞内原子的自由度数为 6，其中 3 支声学波，3 支光学波。晶体有 N 个原胞，晶格振动模式数为 $6N$ 。

5. 以一维连续介质为例，说明长声学波与弹性波的一致性。

解：对于一维连续介质，设 x 点的位移为 $u(x)$ ； $(x+dx)$ 点的位移为 $u(x+dx)$ ，因此，连续介质因位移而引起的形变(应变)为

$$\frac{u(x+dx)-u(x)}{dx} = \frac{du(x)}{dx}$$

设介质的弹性模量为 c , 则因形变而产生的恢复力为

$$F(x) = c \frac{du(x)}{dx}$$

同理在 $(x-dx)$ 点, 因形变而产生的恢复力为

$$F(x-dx) = c \frac{du(x-dx)}{dx}$$

考虑介质中 x 点与 $(x+dx)$ 点间长度为 dx 的一段。设一维介质的质量线密度为 ρ , 则长度为 dx 的一段介质的质量为 ρdx , 而作用在长度为 dx 的一段介质上有两个方向相反的恢复力 $F(x)$ 及 $F(x-dx)$, 因此这段介质的运动方程为

$$\rho dx \frac{d^2 u(x,t)}{dt^2} = F(x) - F(x-dx)$$

从而

$$\rho dx \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = c \left[\frac{\partial u(x,t)}{\partial x} - \frac{\partial u(x-dx,t)}{\partial x} \right]$$

亦即

$$\rho \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = c \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}$$

这是标准的波动方程。其解为

$$u(x,t) = u_0 e^{i(qx-\omega t)}$$

式中 ω 及 q 分别为介质弹性波的圆频率和波矢。把它代入波动方程可得

$$\omega^2 = \frac{c}{\rho} q^2$$

由此可得弹性波的传播相速度

$$v_{\text{弹}} = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{c}{\rho}}$$

对于简单情形, 介质的弹性模量 c 相当于杨氏模量。

把上述的讨论用于原子间距为 $a/2$ 的一维复式格子, 应变为

$$\frac{du(x)}{dx} = \frac{u_{m+1} - u_m}{a/2}$$

式中 u_{m+1} 及 u_m 分别为第 $m+1$ 个和第 m 个原子的位移, a 是晶格常数。因此恢复力可写为

$$F = c \frac{u_{m+1} - u_m}{a/2}$$

此外, 因第 $m+1$ 个原子的位移而引起的对第 m 个原子产生的恢复力可写为

$$F = \beta(u_{m+1} - u_m)$$

两式比较可得弹性模量 c 与恢复力常数 β 之间的关系

$$c = \beta a / 2$$

对于一维复式格子, 质量密度为

$$\rho = \frac{m+M}{a}$$

所以, 一维复式格子弹性波的传播相速度

$$v_{\text{弹}} = \sqrt{\frac{c}{\rho}} = \left(\frac{\beta}{2(m+M)} \right)^{\frac{1}{2}} a$$

和一维复式格子长声学波的波速完全一致。因而对于长声学波, 晶格可以看作连续介质。

6. 试解释离子晶体中的长光学波又称为极化波的原因。

答: 在离子晶体中, 由于光学波中描述的是原胞内的正、负离子之间的相对运动, 所以当波长很长时, 在半个波长内就已经包含了许多原胞。在两个波节之间同种电荷的离子位移方向相同, 异性电荷离子位移方向相反, 因此波节面就将晶体分成许多薄层, 在每个薄层里由于异性电荷离子位移方向相反而形成了退极化场, 这样晶体中出现宏观极化, 所以, 离子晶体的长光学波又称为极化波。

7. 写出黄昆方程并说明各个符号的意义; 指出黄昆方程的意义。

答: 黄昆方程为

$$\begin{cases} \ddot{W} = b_{11}\bar{W} + b_{12}\bar{E} \\ \ddot{P} = b_{21}\bar{W} + b_{22}\bar{E} \end{cases}$$

方程中, \mathbf{P} 代表晶体的极化强度, \mathbf{E} 为宏观电场, \mathbf{W} 为折合位移(与正、负离子的相对位移有关), b_{ij} 为待定系数。

黄昆方程的物理意义很明显, 方程中的第一式代表振动方程, $b_{11}\mathbf{W}$ 为准弹性恢复力, b_{11} 相当于离子本征振动频率平方的负值, $b_{12}\mathbf{E}$ 表示电场 \mathbf{E} 附加了恢复力。方程中的第二式代表极化方程, $b_{21}\mathbf{W}$ 表示离子位移引起了极化, $b_{22}\mathbf{E}$ 表示电场 \mathbf{E} 附加了极化。

8. 什么是 LST(Lyddane-Sachs-Teller)关系, 由该关系可以解释哪些现象?

答: LST(Lyddane-Sachs-Teller)关系为

$$\frac{\omega_{T0}^2}{\omega_{L0}^2} = \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_r}$$

由 LST 关系, 可得如下结论:

(1) 由于静电介电常数 ϵ_r 恒大于光频介电常数 ϵ_{∞} , 所以, 长光学纵波的频率 ω_{L0}

恒大于长光学横波的频率 ω_{T0} 。这是由于长光学纵波伴随着一个宏观电场，增加了纵向振动的恢复力，因此提高了纵光学波的频率 ω_{L0} 。同时，这意味着在长光学纵波的频率 ω_{L0} 和长光学横波的频率 ω_{T0} 之间形成一个频率禁区，在 $\omega_{T0} < \omega < \omega_{L0}$ 频率范围内的电磁波不能在晶体中传播，几乎全部被晶体表面反射掉，因而在反射率和波长的关系上出现反射峰。例如，实验发现在 NaCl 晶体对红外光的反射率与波长关系曲线中就出现了一个平缓的峰值区，如图所示，证明了上述分析的合理性。不过，对于实际晶体，由于总存在耗散，并且随温度升高，其耗散变大，所以一般不会出现百分之百的反射率。

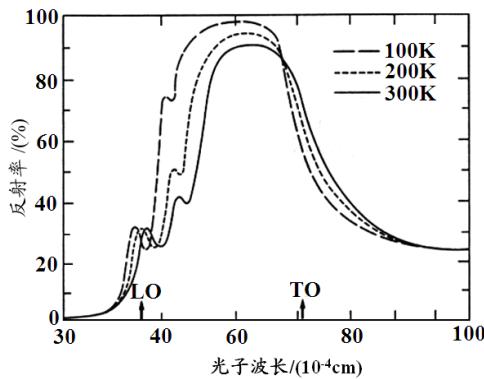


图 氯化钠晶体的反射率与波长的关系

(2) 当 $\omega_{T0} \rightarrow 0$, $\varepsilon_r \rightarrow \infty$, 而 $\varepsilon_r \rightarrow \infty$ 意味着晶体内部出现自发极化, 所以把趋于零的 ω_{T0} 称为光学软模。由 LST 关系发展出来的自发极化理论, 现在叫做铁电的软模理论。由于长光学波是极化波, 所以长光学波声子称为极化声子。此外, 只有长光学纵波才伴随着一个宏观的极化电场, 因此极化声子主要是指纵光学声子。

9. 为什么 NaCl 晶体对红外光的反射率与波长关系曲线中会出现一个平缓的峰值区?

答: 由于静电介电常数 ε_r 恒大于光频介电常数 ε_∞ , 所以, 长光学纵波的频率 ω_{L0} 恒大于长光学横波的频率 ω_{T0} 。这是由于长光学纵波伴随着一个宏观电场, 增加了纵向振动的恢复力, 因此提高了纵光学波的频率 ω_{L0} 。同时, 这意味着在长光学纵波的频率 ω_{L0} 和长光学横波的频率 ω_{T0} 之间形成一个频率禁区, 在 $\omega_{T0} < \omega < \omega_{L0}$ 频率范围内的电磁波不能在晶体中传播, 几乎全部被晶体表面反射掉, 因而在反射率和波长的关系上出现反射峰。例如, 实验发现在 NaCl 晶体对红外光的反射率与波长关系曲线中就出现了一个平缓的峰值区, 如图所示, 证明了上述分析的合理性。不过, 对于实际晶体, 由于总存在耗散, 并且随温度升高, 其耗散变大, 所以一般不会出现百分之百的反射率。

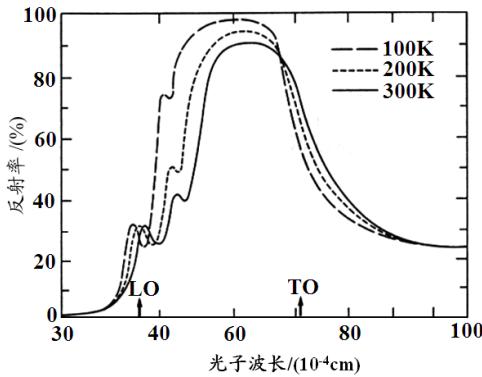


图 氯化钠晶体的反射率与波长的关系

(长光学波与红外光发生共振吸收, 不应该出现反射峰, 反射峰的出现显然是由于没有吸收, 而此时只能是对应长光学波的纵波与横波之间的禁带中。)

10. 简述简正坐标及其作用。

答: 由于原子坐标描写的运动是相互耦合的, 不便于量子化处理。为此要寻求一个适当的正交变换(使得相互关联的交叉项为零), 将原子坐标转换为一组新的坐标 Q_j , $j = 1, 2, \dots, 3N$, 使得动能和势能函数同时对角化。这组新的坐标就称为简正坐标。

$$H = \sum_{j=1}^{3N} H(Q_j) = \frac{1}{2} \sum_j (\dot{Q}_j^2 + \omega_j^2 Q_j^2)$$

也就是经过简正坐标变换后, 可使得哈密顿矩阵元对角化, 从而使问题简化。

11. 什么是简正模? 什么是格波? 格波和弹性波之间有什么区别?

答: 每个谐振子以特定的频率 ω_j 振动, 它描述体系的集体振动, 是 $3N$ 个原子坐标 η_j 同时参与的振动, 常称为体系的一个简正模。由于晶格的不连续性, 波的振幅只在格点的原子上有定义, 称为格波。

在固体中晶格振动波的波矢只能取分立的值, 而介质弹性波的波矢是连续的, 这是两者的差异之一。有物理意义的格波波矢 q 的取值是有范围的, 常限制在第一布里渊区内, 这是和介质弹性波的差异之二。

12. 什么是声子? 它与光子有什么相似之处与不同之处? 声子有没有物理动量?

答: 声子是晶格振动的能量量子, 模的角频率为 $\omega_s(q)$ 的声子能量为 $\hbar\omega_s(q)$, 波矢为 q 的声子的准动量(或称晶体动量)为 $\hbar q$ 。声子和光子都遵从玻色统计, 属于玻色子, 它们所携带的能量均可用 $\hbar\omega$ 表示, 没有静止质量, 这是它们的相似之处。

声子和光子描述的对象不同。光子是用来描述电磁波的, 在电磁场理论中, 正则模为 ω 的电磁辐射, 其能量是 $(n+1/2) \hbar\omega$, 把角频率为 ω 的能量量子称为光子, n 可以认为是光子数。

声子是描述晶格振动的能量量子, 是晶格集体激发的玻色型准粒子。声子只能存在于晶体中; 而光子可在真空中传播。光子与晶体的非弹性散射可以看成是光子与声子的相互作用, 因而, 可以利用光子与晶体的非弹性散射测定声子谱。

由于声子代表的是晶格振动的一种力学状态,声子坐标涉及到的只是原子的相对坐标,所以,声子并不携带物理动量. 声子的动量 $\hbar\mathbf{q}$ 应指准动量. 声子代表的状态其平均的质量迁移等于零.

拿一维单原子链来说, 与平移自由度有关的物理动量是

$$P = M \frac{d}{dt} \sum_n u_n(t)$$

M 为原子质量, u_n 为第 n 格点上的原子相对平衡位置的位移。

当一维单原子链载有一种波矢为 q 的声子时, 其系统单模激发的原子位移是

$$u_n(t) = A e^{i[qna - \omega t]} = u(t) e^{iqna}$$

从而晶体的物理动量

$$P = M \frac{du(t)}{dt} \sum_n e^{iqna} = M \frac{du(t)}{dt} N \delta_{q,0}$$

其中, 利用了关系式

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{i(q-q')na} = \delta_{q,q'}$$

所以, 一维单原子链晶体的全部物理动量来源于 $q = 0$ 的这一模式, 其它所有声子模式对物理动量没有贡献。而 $q = 0$ 对应的模式是没有声子的情形, 所以, 声子并不携带物理动量。

13. 简述晶体比热的德拜模型和爱因斯坦模型。

答: 德拜模型的主要思想是把晶体视为各向同性的连续弹性介质, 格波视为弹性波, 所以频率和波矢之间的色散关系应是线性关系, 即 $\omega = cq$; 有一支纵波两支横波; 晶格振动频率在 $0 \sim \omega_D$ 之间(ω_D 为德拜频率)。

爱因斯坦模型认为晶体中原子的振动是相互独立的, 所有原子都具有同一频率 ω_E 。设晶体由 N 个原子组成, 因为每个原子可以沿三个方向振动, 共有 $3N$ 个频率为 ω_E 的振动。 ω_E 称为爱因斯坦频率。

14. 什么是德拜球? 试给出德拜模型下晶格振动色散关系的表达式, 说明德拜模型在解释晶格比热温度关系上有哪些成功和不足, 并说明其原因。

答: 晶格振动频率在 $0 \sim \omega_D$ 之间的假设, 亦即截止频率的假设, 实际上是把对第一布里渊区的积分改成对半径为

$$q_D = \omega_D / c$$

的球的积分。球的半径为最大波矢, 球体积应该与第一布里渊区体积相等, 包含 N 个许可的波矢, 称为德拜球。德拜模型下的色散关系应是 $\omega = cq$ 。

低温时德拜模型下晶格比热与 T^3 成正比, 这个规律称为德拜 T^3 定律(Debye's T^3 -law)。温度越低, 理论与实验吻合的越好。所以德拜模型成功解释了极低温下晶

格比热温度关系(T^3 定律), 极低温下只有长波声子被激发, 所以符合弹性波近似条件. 而在解释较高温度下晶格比热温度关系上并不够严格.

15. 什么是声子态密度? 写出声子态密度的一般表达式。求出一维单原子链晶格振动波的声子态密度函数，并作图表示出它和频率的关系。

答: 定义单位频率间隔内的振动模的数目, 即

$$g(\omega) = \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta n}{\Delta\omega} \right)$$

为晶格振动的模式密度, 或频率分布函数, 也称为声子态密度。其中 Δn 为 $\omega \sim \omega$ 间隔内晶格振动模的数目。声子态密度可以表示为

$$g(\omega) = \begin{cases} \sum_{\alpha=1}^{3p} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_{s_\alpha} \frac{ds}{|\nabla_q \omega_\alpha(q)|} & (3D) \\ \sum_{\alpha=1}^{2p} \frac{S}{(2\pi)^2} \int_{s_\alpha} \frac{dl_\omega}{|\nabla_q \omega_\alpha(q)|} & (2D) \\ \sum_{\alpha=1}^p \frac{L}{2\pi} \frac{2}{|d\omega_\alpha(q)/dq|} & (1D) \end{cases}$$

一维单原子链晶格振动波的声子态密度函数为

$$g(\omega) = \sum_{\alpha=1}^p \frac{L}{2\pi} \frac{2}{|d\omega_\alpha(q)/dq|} = \frac{L}{\pi c}$$

16. 晶格振动与晶体的哪些宏观物理性质有关, 研究晶格振动的实验方法有哪些?

答: 晶格振动与晶体的热学性质(热容、热传导和热膨胀等)、光学性质(晶体的光吸收和光发射等)、电学性质(电导、霍尔效应和超导等)等宏观物理性质有关, 研究晶格振动的实验方法有中子的非弹性散射、光子散射、X射线散射等.

17. 什么是N过程? 什么是U过程? 简述晶格中不同简正模的格波之间达到热平衡的物理原因。

答: 设两个相互碰撞的声子的频率和波矢分别为 ω_1, q_1 和 ω_2, q_2 ; 而第三个声子的频率和波矢为 ω_3, q_3 , 对于该三声子过程, 则有

$$\begin{cases} \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \\ \hbar\bar{q}_1 + \hbar\bar{q}_2 = \hbar\bar{q}_3 \Rightarrow \bar{q}_1 + \bar{q}_2 = \bar{q}_3 \end{cases} \quad (1)$$

由于晶格振动的状态是波矢的周期函数, 即 q 态和 $q + \mathbf{G}_h$ 态等价。因此还有如下等效关系

$$\begin{cases} \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \\ \hbar\bar{q}_1 + \hbar\bar{q}_2 = \hbar\bar{q}_3 + \hbar\bar{G}_h \Rightarrow \bar{q}_1 + \bar{q}_2 = \bar{q}_3 + \bar{G}_h \end{cases} \quad (2)$$

实际情况确实存在上述两种对应关系，比如在研究热阻时，发现两个同向运动的声子相互碰撞，产生的第三个声子的运动方向与它们相反，即运动方向发生倒转。因此两个声子的碰撞过程可以满足(1)式，也可以满足(2)式。前者称为正常过程(normal process)或 N 过程；后者称为倒逆过程(Umldapp process)或 U 过程，也叫反转过程。

晶格中不同简正模的格波之间达到热平衡的物理原因主要是由于非简谐相互作用项的存在，将不同格波模耦合在一起，交换能量。亦即声子、声子之间出现相互作用。倒格矢不为零的 U 过程，会使得两个声子耦合成的第三个声子与原来声子的运动方向相反，从而阻碍热流。

18. 晶体热导率随温度变化关系曲线上的峰值反映了哪些信息？

答：晶体热导率随温度变化曲线上的峰值对应德拜温度 Θ_D ，标志着 N 过程向 U 过程的过渡。

19. 写出格律乃森方程，说明各个量的含义。其中格律乃森常数与什么因素有关？与什么因素无关？

答：格律乃森方程为

$$P = - \left(\frac{\partial U^{equ}}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{V} \sum_{qs} \varepsilon_{qs} \gamma = - \left(\frac{\partial U^{equ}}{\partial V} \right)_T + \gamma \frac{\varepsilon}{V}$$

也称为晶体的状态方程。其中 P 是压强， V 是晶体体积， $U^{equ}(V)$ 是 $T = 0\text{K}$ 时晶格的内能， $\varepsilon = \sum_{qs} \varepsilon_{qs}$ 为晶格振动总能量。 γ 是格律乃森常数，它与晶格的非线性振动有关，与 ω_s 无关。

20. 写出格律乃森定律，说明各个量的含义。试由格律乃森定律解释晶体的热膨胀系数 α 与温度的关系？

答：格律乃森定律为

$$\alpha = \frac{\gamma}{VK} C_V$$

其中， α 是热膨胀系数， γ 是格律乃森常数， C_V 是晶体比热， V 是晶体体积， K 是晶体体积弹性模量。

对于简谐近似来说，格律乃森常数 $\gamma = 0$ 。导致热膨胀系数 α 为零，所以晶体无热膨胀现象。热膨胀是非简谐效应，热膨胀系数 α 可作为检验非简谐效应大小的尺度，同样格律乃森常数 γ 也可用作检验非简谐效应的尺度。由格律乃森定律可知热膨胀系数 α 与晶格比热 C_V 成正比，所以高温下，当 $T \gg \Theta_D$ 时，晶体比热 C_V 为常数，导致热膨胀系数 α 为常数；在很低温度下， $T \ll \Theta_D$ 时，晶格比热 $C_V \propto T^3$ ，所以热膨胀系数 $\alpha \propto T^3$ ；在更低温度(10K 左右)，对于金属，由于电子气的作用，热膨胀系数 $\alpha \propto T$ 。

21. 一维无限长双原子链，原子质量为 m 和 M ，且 $m < M$ 。原胞长为 a ，恢复力系数为 β 。试写出一维双原子链晶格振动波的色散关系，标出光学支和声学支，并给出证明。说明当 $m = M$ 时，色散关系回到一维单原子链情况。

解：质量为 M 的原子编号为 $\cdots, n-1, 1, n, 1, n+1, 1, \cdots$ 质量为 m 的原子编号为 $\cdots, n-1, 2, n, 2, n+1, 2, \cdots$ 设 $u_{n,1}, u_{n,2}$ 是相应于原子 M, m 在沿链方向对其平衡位置的偏离

只考虑最近邻原子的相互作用，则有： $M\ddot{u}_{n,1} = \beta(u_{n,2} + u_{n-1,2} - 2u_{n,1})$

$m\ddot{u}_{n,2} = \beta(u_{n+1,1} + u_{n,1} - 2u_{n,2})$ 取解的形式为

$$\begin{cases} u_{n,1} = Ae^{i(qna - \omega t)} \\ u_{n,2} = Be^{i(qna - \omega t)} \end{cases}$$

入运动方程得：
$$\begin{cases} (M\omega^2 - 2\beta)A + \beta(1 + e^{-iqa})B = 0 \\ \beta(1 + e^{iqa})A + (m\omega^2 - 2\beta)B = 0 \end{cases}$$
 上式看成是以 A, B 为未知数的

线性齐次方程。有非零解的条件为系数行列式为零：
$$\begin{vmatrix} M\omega^2 - 2\beta & \beta(1 + e^{-iqa}) \\ \beta(1 + e^{iqa}) & (m\omega^2 - 2\beta) \end{vmatrix} = 0$$

$$Mm\omega^4 - 2\beta(M+m)\omega^2 + 4\beta^2 \sin^2\left(\frac{1}{2}qa\right) = 0$$

解关于 ω^2 的一元二次方程得：

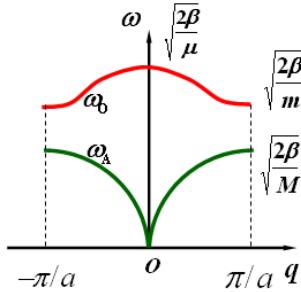
$$\omega_{\pm}^2(q) = \beta \frac{m+M}{mM} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}qa\right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$
 这就是所求的色散关系。

ω_+ 对应光学支， ω_- 对应声学支。当 $m = M$ 时，色散关系变成：

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

$$\omega_+^2 \approx \frac{4\beta}{M} \cos^2 \frac{qa}{4}, \quad \omega_-^2 \approx \frac{4\beta}{M} \sin^2 \frac{qa}{4}$$

这与点阵常数为 $a/2$ 的一维单原子链的色散关系一致。



22. 一维单原子链，原子质量为 m ，原子间距为 a ，最近邻和次近邻原子间的相互作用力常数分别为 α 和 β ，计算声子的色散关系以及模式密度。

解：依题意可写出运动方程：

$$m\ddot{x}_n = -\alpha(x_n - x_{n+1}) - \alpha(x_n - x_{n-1}) - \beta(x_n - x_{n+2}) - \beta(x_n - x_{n-2})$$

即：

$$m\ddot{x}_n = \alpha(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) + \beta(x_{n+2} + x_{n-2} - 2x_n)$$

选取简正模式解：

$$x_n = A e^{i(nqa - \omega t)}$$

代入方程整理得到：

$$-m\omega^2 = \alpha(e^{iqa} + e^{-iqa} - 2) + \beta(e^{i2qa} + e^{-i2qa} - 2)$$

$$m\omega^2 = 2\alpha(1 - \cos qa) + 2\beta(1 - \cos 2qa)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2\alpha(1 - \cos qa) + 2\beta(1 - \cos 2qa)}{m}}$$

这就是本问题的色散关系。

一维单原子链情况声子态密度：

$$g(\omega) = \frac{L}{2\pi} \frac{2}{|d\omega(q)/dq|}$$

因为

$$L = Na; \quad |d\omega(q)/dq| = \frac{a}{m\omega} (\alpha \sin qa + 2\beta \sin 2qa)$$

所以

$$g(\omega) = \frac{L}{2\pi} \frac{2}{|d\omega(q)/dq|} = \frac{m\omega L}{a\pi(\alpha \sin qa + 2\beta \sin 2qa)}$$

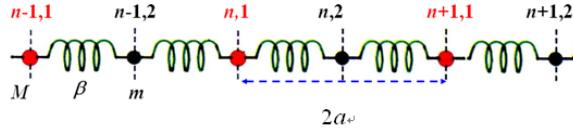
23. 有一维双原子链，两种原子的质量分别为 M 和 m ，且 $M > m$ ，相邻原子间的平衡间距为 a ，作用力常数为 β ，考虑原子与链的一维振动：

(1)求格波简正模的频率与波矢间的关系；

(2)证明波矢 q 和 $q + (m\pi/a)$ (其中 m 为整数)描述的格波是全同的。

解：(1) 如图，链上的原子由其所属原胞数 n 及基元中的序号 $p=1,2$ 来标记。其

中, 质量为 M 的原子编号为 $\cdots, n-1, 1, n, 1, n+1, 1, \cdots$; 质量为 m 的原子编号为 $\cdots, n-1, 2, n, 2, n+1, 2, \cdots$ 。设 $u_{n,1}, u_{n,2}$ 是相应于原子 M, m 在沿链方向对其平衡位置的偏离。



若只考虑最近邻原子的相互作用, 则运动方程为

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

取解的形式为

$$\begin{cases} u_{n,1} = A e^{i(qna - \omega t)} \\ u_{n,2} = B e^{i(qna - \omega t)} \end{cases}$$

代入运动方程得

$$\begin{cases} (M\omega^2 - 2\beta)A + \beta(1 + e^{-i2qa})B = 0 \\ \beta(1 + e^{i2qa})A + (m\omega^2 - 2\beta)B = 0 \end{cases}$$

上式看成是以 A, B 为未知数的线性齐次方程, 有非零解的条件为系数行列式为零, 即

$$\begin{vmatrix} M\omega^2 - 2\beta & \beta(1 + e^{-i2qa}) \\ \beta(1 + e^{i2qa}) & (m\omega^2 - 2\beta) \end{vmatrix} = 0$$

整理得

$$Mm\omega^4 - 2\beta(M+m)\omega^2 + 4\beta^2 \sin^2(qa) = 0$$

所以一维双原子链的 ω 与 q 满足

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

这就是格波简正模的频率与波矢间的关系 $\omega(q)$

(2) 由格波简正模的频率与波矢间的关系 $\omega(q)$ 可得:

$$\omega_{\pm}^2(q + \frac{\pi}{a}m) = \omega_{\pm}^2(q)$$

又, 相因子:

$$e^{i2na(q+\frac{\pi}{a}m)} = e^{i2naq} e^{i2nm\pi} = e^{i2naq}$$

显然相因子是 π/a 的周期函数, 得证.

24. 常用热中子与晶格振动的非弹性相互作用来研究晶格振动的色散关系 $\omega(q)$,

请简要叙述其基本原理, 并明确说明实验中测量哪些量, 以及如何由此得出色散关系 $\omega(q)$ 。

解: 把晶格振动用准粒子—声子来描述, 外部粒子和晶格相互作用后的能量和动量的变化传递给了声子, 则外部粒子和声子之间满足能量和动量守恒(下面为简单, 仅考虑一个声子的情况)。

中子与晶体的非弹性散射作用, 可以看成是中子与晶体中声子的相互作用, 对应中子吸收或发射声子的过程。且中子与声子之间的散射过程满足能量守恒和准动量守恒。

设入射中子流的动量为 P , 能量为 $\epsilon = P^2/2M_n$; M_n 为中子质量。从晶体中出射的中子流动量为 P' , 能量为 $\epsilon' = (P')^2/2M_n$ 。则由能量守恒和准动量守恒得

$$\begin{cases} \frac{P'^2}{2M_n} - \frac{P^2}{2M_n} = \pm \hbar \omega_s(\bar{q}) \\ \bar{P}' - \bar{P} = \pm \hbar \bar{q} + \hbar \bar{G}_h \end{cases}$$

其中, “+”号表示吸收一个声子, “-”号表示发射一个声子。

由于

$$\omega_s(\bar{q}) = \omega_s(\bar{q} \pm \bar{G}_h)$$

且由动量守恒得

$$\bar{q} \pm \bar{G}_h = \frac{\pm(\bar{p}' - \bar{p})}{\hbar}$$

所以有

$$\frac{P'^2}{2M_n} = \frac{P^2}{2M_n} \pm \hbar \omega_s \left(\frac{\pm(\bar{P}' - \bar{P})}{\hbar} \right)$$

实验中, 固定入射中子流的动量 P , 则相应的能量 $\epsilon = P^2/2M_n$ 已知, 然后测出某一散射方向上的动量 P' , 对应的能量为 $\epsilon' = (P')^2/2M_n$ 可求, 从而可得到一组频率 $\omega(q)$ 和波矢 q 。即得到了晶体声子谱中的一个点 $(\omega_s(q), q)$, 改变入射中子流的动量大小 P , 可测出多个 $(\omega_s(q), q)$, 从而得到该方向的谱线。改变晶体的取向, 探测的方向, 最后可测出晶体的整个声子谱。

25. 考虑一双原子链的晶格振动, 链上最近邻原子间的力常数交替地等于 β 和 2β , 令原子质量相等, 并且最近邻的间距是 $a/2$, 试求在 $q = 0$ 和 $q = \pi/a$ 处的 $\omega(q)$, 并粗略的画出色散关系。

解：设原子质量为 m ，则振动方程为

$$\begin{cases} m\ddot{x}_{2n} = 2\beta(x_{2n+1} - x_{2n}) - \beta(x_{2n} - x_{2n-1}) \\ m\ddot{x}_{2n+1} = \beta(x_{2n+2} - x_{2n+1}) - 2\beta(x_{2n+1} - x_{2n}) \end{cases}$$

整理得

$$\begin{cases} m\ddot{x}_{2n} = \beta(2x_{2n+1} + x_{2n-1} - 3x_{2n}) \\ m\ddot{x}_{2n+1} = \beta(x_{2n+2} + 2x_{2n} - 3x_{2n+1}) \end{cases}$$

设试探解为

$$\begin{cases} x_{2n} = Ae^{i(2n\frac{qa}{2} - \omega t)} \\ x_{2n+1} = Be^{i[(2n+1)\frac{qa}{2} - \omega t]} \end{cases}$$

代入运动方程，可得

$$\begin{cases} \left(\frac{3\beta}{m} - \omega^2\right)A - \frac{\beta}{m}[2e^{i\frac{qa}{2}} + e^{-i\frac{qa}{2}}]B = 0 \\ -\frac{\beta}{m}[e^{i\frac{qa}{2}} + 2e^{-i\frac{qa}{2}}]A + \left(\frac{3\beta}{m} - \omega^2\right)B = 0 \end{cases}$$

令 $\omega_0^2 = \frac{\beta}{m}$ ，从 A 、 B 有非零解的系数行列式等于零的条件可得

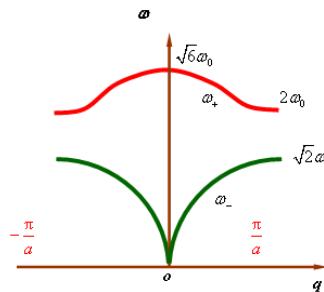
$$(3\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \omega_0^4 [2e^{i\frac{qa}{2}} + e^{-i\frac{qa}{2}}][e^{i\frac{qa}{2}} + 2e^{-i\frac{qa}{2}}] = 0$$

解得

$$\omega^2 = \omega_0^2 \{3 \pm [(9 + 4(\cos qa - 1)]^{\frac{1}{2}}\}$$

$$q = 0 \text{ 时, } \omega_+ = \sqrt{6}\omega_0; \omega_- = 0$$

$$q = \frac{\pi}{a} \text{ 时, } \omega_+ = 2\omega_0, \quad \omega_- = \sqrt{2}\omega_0$$



26. 对于原子间距为 a ，由 N 个原子组成的一维单原子链，在德拜近似下

(1) 计算晶格振动频谱;

(2) 证明低温极限下, 比热正比于温度 T 。

解: (1) 按照德拜模型, 晶格振动频谱即格波的色散关系为

$$\omega = cq$$

由于德拜模型是一个连续弹性介质模型, 有无穷个自由度, 波矢取值可以没有限制; 但是对于晶体来说, 由于自由度数目的限制, 波矢取值应该存在一个最大波矢 q_D , 称为德拜波矢. 且德拜波矢满足:

$$\frac{4}{3}\pi q_D^3 = \Omega^* \text{ (3 维情形)}$$

对于一维情形

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

所以, 德拜波矢为

$$q_D = \frac{\pi}{a}$$

所以德拜截止频率为:

$$\omega_D = cq_D = \frac{c\pi}{a}$$

所以, 一维单原子链在德拜近似下晶格振动频谱为: $\omega = cq$, 其中波矢取值为:

$$0 \sim \pi/a$$

一维下, c 为长波长的纵波波速

$$c = a\sqrt{\beta/M}$$

(2) 一维情况下模式密度为:

$$g(\omega) = \sum_{\alpha=1}^p \frac{L}{2\pi} \frac{2}{|d\omega_{\alpha}(q)/dq|} = \frac{L}{\pi c}$$

其能量为:

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega \right) g(\omega) d\omega$$

热容量:

$$C_V = \left. \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right|_V = \int_0^{\omega_D} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T} g(\omega) d\omega}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

作变量变换, 令:

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

则有

$$C_V = \frac{Lk_B^2 T}{\pi \hbar c} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^2 dx}{(e^x - 1)^2}$$

其中

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

在低温极限下, $(\Theta_D/T) \rightarrow \infty$, C_V 中的被积函数按二项式定理展成级数:

$$\frac{e^x x^2}{(e^x - 1)^2} = x^2 e^x (1 - e^{-x})^{-2} = x^2 \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nx}$$

则积分:

$$\int_0^{\infty} \frac{e^x x^2 dx}{(e^x - 1)^2} = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} n e^{-nx} x^2 dx = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{3}$$

由此得到低温时晶格的热容量:

$$C_V = \frac{L\pi k_B^2 T}{3\hbar c}$$

得证。

27. 有 N 个原子组成的体积为 V 的晶体, 在德拜近似下, 设其声速为 v , 试求出

- (1) 晶格振动态密度函数 $g(\omega)$, 并绘出 $g(\omega)$ 和 q 的关系曲线;
- (2) 德拜频率和德拜温度, 并简述其意义。

解: (1) 晶格振动态密度函数 $g(\omega)$

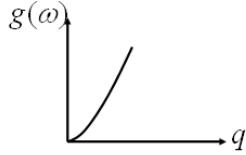
$$g(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{3p} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_{s_{\alpha}} \frac{ds}{|\nabla_q \omega_{\alpha}(q)|}$$

按照德拜模型, $\omega = vq$, 三支声学波, 对应德拜球. 利用

$$\begin{cases} q = \omega/v \\ \nabla_q \omega = d\omega/dq = v \\ s_{\omega} = 4\pi q^2 = \frac{4\pi\omega^2}{v^2} \end{cases}$$

可得

$$g(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{3p} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_{s_\alpha} \frac{ds}{|\nabla_q \omega_\alpha(q)|} = 3 \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_{s_\alpha} \frac{ds}{v} = \frac{3V_c}{2\pi^2 v^3} \omega^2$$



(2) 德拜频率是德拜模型中的最高频率

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \Rightarrow \omega_D = \left(\frac{6\pi^2 v^3 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

德拜温度

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 v^3 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

德拜温度是一个温度标准,反映了经典统计和量子统计适用的温度界限,低于德拜温度,必须使用量子统计.

28. 对于金属铝,计算在什么温度晶格比热和电子比热相等。

解: 若晶格比热和电子比热相等则必须在低温下才可以.我们知道低温下

$$\begin{cases} c_{V\text{晶格}} = \frac{12}{5} \pi^4 n_{\text{原子}} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \\ c_{V\text{电子}} = \frac{\pi^2}{2} n_{\text{电子}} k_B \frac{T}{T_F} \end{cases}$$

所以二者相等时则有

$$T = \left(\frac{5\Theta_D^3 n_{\text{电子}}}{24\pi^2 T_F n_{\text{原子}}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

对于金属铝 $n_{\text{电子}}/n_{\text{原子}} = 3$, 所以:

$$T = 0.252 \left(\frac{\Theta_D}{T_F} \right)^{\frac{1}{2}} \Theta_D$$

29. 考虑一个全同原子组成的平面方格子,用 $u_{l,m}$ 记第 l 列、第 m 行的原子垂直于格平面的位移,每个原子质量为 M ,最近邻原子的力常数为 β 。

(1) 证明格点的运动方程为

$$M(d^2 u_{l,m} / dt^2) = \beta [(u_{l+1,m} + u_{l-1,m} - 2u_{l,m}) + (u_{l,m+1} + u_{l,m-1} - 2u_{l,m})]$$

(2) 设解的形式为

$$u_{l,m} = u(0) \exp[i(lq_x a + mq_y a - \omega t)]$$

这里 a 是最近邻原子的间距, 证明运动方程是可以满足的, 如果

$$\omega^2 M = 2\beta(2 - \cos q_x a - \cos q_y a)$$

这就是问题的色散关系;

(3) 证明独立解存在的波矢 q 空间区域是一个边长为 $2\pi/a$ 的正方形, 这是平面方格子的第一布里渊区。画出 $q = q_x$ 、 $q_y = 0$ 时和 $q_x = q_y$ 时的 $\omega(q)$ 图;

(4) 对于 $qa \ll 1$, 证明

$$\omega = \left(\frac{\beta a^2}{M}\right)^{\frac{1}{2}} (q_x^2 + q_y^2)^{\frac{1}{2}} = (\beta a^2/M)^{\frac{1}{2}} q$$

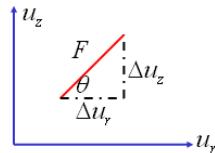
(5) 在第一布里渊区中画出一些等 ω 线, 其中包括通过点 $q_x = \pi/a$ 、 $q_y = 0$ 的; 并请标出 $\omega(q)$ 的极大点、极小点和鞍点。

解:(1)对于如图所示的两个原子来说, 它们之间的作用力为 $F = \beta \sqrt{(\Delta u_r)^2 + (\Delta u_z)^2}$,

因此对于原子 M 来说, 在 u_z 方向的运动方程为:

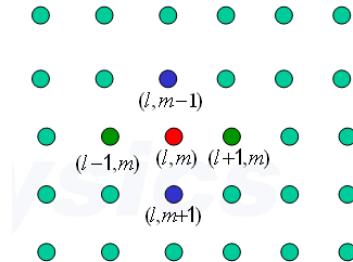
$$\begin{aligned} M \frac{d^2 u_z}{dt^2} &= F \sin \theta = \beta \sqrt{(\Delta u_r)^2 + (\Delta u_z)^2} \cdot \frac{\Delta u_z}{\sqrt{(\Delta u_r)^2 + (\Delta u_z)^2}} \\ &= \beta \cdot \Delta u_z = \beta (u_z' - u_z) \end{aligned}$$

U_r 代表 xy 平面内的一段位移, u_z 代表垂直于 xy 平面方向的一段位移.



如图所示,对于平面点阵原子 $M_{(l,m)}$ 来说,按照前面的分析,其运动方程应是:

$$\begin{aligned} M \left(\frac{d^2 u_{l,m}}{dt^2} \right) &= [\beta(u_{l+1,m} - u_{l,m}) - \beta(u_{l,m} - u_{l-1,m})] + [\beta(u_{l,m+1} - u_{l,m}) - \beta(u_{l,m} - u_{l,m-1})] \\ &= \beta[(u_{l+1,m} + u_{l-1,m} - 2u_{l,m}) + (u_{l,m+1} + u_{l,m-1} - 2u_{l,m})] \end{aligned}$$



(2) 设解的形式为:

$$u_{l,m} = u(0) \exp[i(lq_x a + mq_y a - \omega t)]$$

代入运动方程后, 这时方程左边为:

$$\text{左边} = -M\omega^2 u_{l,m}$$

$$\begin{aligned}\text{右边} &= \beta[u_{l,m}(e^{iq_x a} + e^{-iq_x a} - 2) + u_{l,m}(e^{iq_y a} + e^{-iq_y a} - 2)] \\ &= -2\beta[(1 - \cos q_x a) + (1 - \cos q_y a)]u_{l,m} \\ &= -2\beta(2 - \cos q_x a - \cos q_y a)u_{l,m}\end{aligned}$$

显然,如果

$$\omega^2 M = 2\beta(2 - \cos q_x a - \cos q_y a)$$

则方程左边等于右边,且上式即为色散关系.

(3) 在表达式 $u_{l,m} = u(0)\exp[i(lq_x a + mq_y a - \omega t)]$ 中, 由于:

$$\begin{aligned}u(0)\exp\left\{i[l(q_x + \frac{2\pi}{a}n_1)a + m(q_y + \frac{2\pi}{a}n_2)a - \omega t]\right\} \\ = u(0)\exp[i(lq_x a + mq_y a - \omega t)]\exp[i(2\pi l n_1 + 2\pi m n_2)] \\ = u(0)\exp[i(lq_x a + mq_y a - \omega t)] = u_{l,m}\end{aligned}$$

这表明 q_x 、 q_y 的取值可以限制在 $2\pi/a$ 以内.

由此我们可以取:

$$-\frac{\pi}{a} < q_x \leq \frac{\pi}{a}; -\frac{\pi}{a} < q_y \leq \frac{\pi}{a}$$

也就是说,全部独立的解都落在 K 空间中一个边长为 $2\pi/a$ 的正方形区域内,这就是二维正方格子的第一布里渊区. 令 $\mathbf{q} = q_x \mathbf{i} + q_y \mathbf{j}$, $q_y = 0$, 色散关系变成:

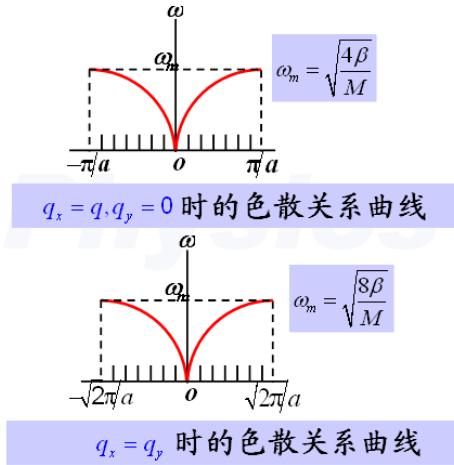
$$\omega^2 = \frac{2\beta}{M}(1 - \cos qa) = \frac{4\beta}{M} \sin^2 \frac{qa}{2}$$

令 $q_x = q_y$, 色散关系变成:

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{M}(1 - \cos q_x a) = \frac{8\beta}{M} \sin^2 \frac{\sqrt{2}}{4} qa$$

其中

$$q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$$



(4)

利用当 x 很小时, $\cos x \approx 1 - \frac{x^2}{2}$

$$\therefore qa \ll 1 \text{ 时}$$

$$\begin{aligned}\omega^2 &\approx \frac{2\beta}{M} \left[2 - \left(1 - \frac{(q_x a)^2}{2} \right) - \left(1 - \frac{(q_y a)^2}{2} \right) \right] \\ &= \frac{\beta}{M} [(q_x a)^2 + (q_y a)^2] = \frac{\beta a^2}{M} [(q_x)^2 + (q_y)^2] \\ &= \frac{\beta a^2}{M} q^2\end{aligned}$$

$$\therefore \omega = \sqrt{\frac{\beta a^2}{M}} q \Rightarrow \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{\beta a^2}{M}}$$

这样在 $qa \ll 1$ 即振动的波长 $\lambda \gg a$ 的极限情况下, 群速度是与 q 无关的常数.

(5)

当 $(q_x = \pi/a, q_y = 0)$ 时, $\omega^2 = 4\beta/M$

$$\cos q_x a + \cos q_y a = 0$$

即

$$\cos\left(\frac{q_x + q_y}{2}a\right) \cos\left(\frac{q_x - q_y}{2}a\right) = 0$$

所以

$$q_x \pm q_y = \pm \frac{\pi}{a}$$

此方程给出第一布里渊区中的四条直线 AB, BC, CD, DA. 对应等频线。由(4)可知对于 $qa \ll 1$,

$$\omega^2 = \frac{\beta a^2}{M} q^2$$

对应等频线为圆.

在布里渊区角隅 $\pm \frac{\pi}{a}(1,1)$, 我们引入 \tilde{q} , 且

$$\tilde{q}_x = \pm \frac{\pi}{a} \mp q_x; \tilde{q}_y = \pm \frac{\pi}{a} \mp q_y$$

这相当于是以 $\pm \frac{\pi}{a}(1,1)$ 为圆心计算的波矢, 则满足:

$$\tilde{q}_x a \ll 1, \tilde{q}_y a \ll 1$$

$$\therefore \omega^2 = \frac{2\beta}{M} (2 + \cos \tilde{q}_x a + \cos \tilde{q}_y a)$$

$$\begin{aligned} &\approx \frac{2\beta}{M} \left[2 + \left(1 - \frac{(\tilde{q}_x a)^2}{2}\right) + \left(1 - \frac{(\tilde{q}_y a)^2}{2}\right) \right] \\ &= \frac{8\beta}{M} - \frac{\beta a^2}{M} [(\tilde{q}_x)^2 + (\tilde{q}_y)^2] \end{aligned}$$

这表明在布里渊区角隅, 仍是以角隅为中心的圆. 由:

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{M} (2 - \cos q_x a - \cos q_y a)$$

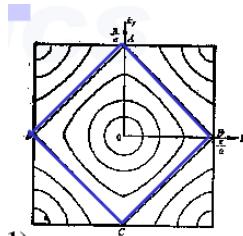
可知, ω 极大点在布里渊区角隅 $\pm \frac{\pi}{a}(1,1)$ 。 $\omega_m = \sqrt{\frac{8\beta}{M}}$

极小点在中心 $(0,0)$: $\omega = 0$

鞍点位于:

$$\pm \frac{\pi}{a}(1,0); \pm \frac{\pi}{a}(0,1);$$

$$\omega^2 = 4\beta/M$$



30. 有一简单立方晶体, 晶格常数为 0.12 nm , 弹性波速 $C_l = C_t = 900 \text{ m/s}$, 求其德拜频率。

解: 按照德拜模型, $\omega = cq$, 三支声学波, 对应德拜球. 利用

$$\begin{cases} q = \omega/c \\ \nabla_q \omega = d\omega/dq = c \\ s_\omega = 4\pi q^2 = \frac{4\pi\omega^2}{c^2} \end{cases}$$

可得

$$g(\omega) = \sum_{\alpha=1}^{3p} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_{s_\alpha} \frac{ds}{|\nabla_q \omega_\alpha(q)|} = 3 \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_{s_\alpha} \frac{ds}{c} = \frac{3V_c}{2\pi^2 c^3} \omega^2$$

德拜频率是德拜模型中的最高频率

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \Rightarrow \omega_D = \left(\frac{6\pi^2 c^3 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

德拜频率 $\omega_D = cq_D$ 中的 c 实际上应该对应一支纵波波速 c_L 和两支横波 c_T . 为此常取为平均声速.

$$\frac{3}{c^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}$$

所以

$$c = C_l = C_t = 900 \text{ m/s}$$

对晶格常数为 0.12 nm 的简单立方晶体：

$$\frac{N}{V_c} = \frac{1}{a^3} = 5.787 \times 10^{29} / \text{m}^3$$

所以

$$\therefore \omega_D = \left(\frac{6N\pi^2}{V_c} \right)^{\frac{1}{3}} c = \left(6 \times 5.787 \times 10^{29} \times 3.14^2 \right)^{\frac{1}{3}} \times 900 = 2.9 \times 10^{13} / \text{s}$$

此即为所求德拜频率.

31. 对一体积为 V 的晶体, 求周期性边界条件允许的格波波矢 q 在 q 空间的分布密度, 以及在第一布里渊区 q 的取值总数; 若为电子波, 结果将如何? 用德拜近似求一维单原子链的热容 $C_V(T)$ 的表达式, 并证明在低温极限下, 它与温度 T 成正比。

解: 设晶体有 N 个原胞, 原胞的基矢为: $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, 沿基矢方向各有 N_1, N_2, N_3 个原胞。 $u_\alpha \begin{pmatrix} n \\ s \end{pmatrix}$ 表示顶点位矢为 \bar{R}_n 的原胞内第 s 个原子离开平衡位置在 α 方向的位移。

$$u_\alpha \begin{pmatrix} n \\ s \end{pmatrix} = A'_{\alpha s} e^{i[(\bar{R}_n + \bar{r}_s) \cdot \bar{q} - \omega_{\alpha s} t]} = A_{\alpha s} e^{i(\bar{R}_n \cdot \bar{q} - \omega_{\alpha s} t)}$$

采用周期性边界条件,

$$\begin{cases} u_\alpha \binom{n}{s} = u_\alpha \binom{n_1, n_2, n_3}{s} = u_\alpha \binom{n_1 + N_1, n_2, n_3}{s} \\ u_\alpha \binom{n}{s} = u_\alpha \binom{n_1, n_2, n_3}{s} = u_\alpha \binom{n_1, n_2 + N_2, n_3}{s} \\ u_\alpha \binom{n}{s} = u_\alpha \binom{n_1, n_2, n_3}{s} = u_\alpha \binom{n_1, n_2, n_3 + N_3}{s} \end{cases}$$

所以, 有

$$\begin{cases} e^{i(\bar{R}_n \cdot \bar{q} - \omega t)} = e^{i(\bar{R}_n \cdot \bar{q} + N_1 \bar{q} \cdot \bar{a}_1 - \omega t)} \\ e^{i(\bar{R}_n \cdot \bar{q} - \omega t)} = e^{i(\bar{R}_n \cdot \bar{q} + N_2 \bar{q} \cdot \bar{a}_2 - \omega t)} \\ e^{i(\bar{R}_n \cdot \bar{q} - \omega t)} = e^{i(\bar{R}_n \cdot \bar{q} + N_3 \bar{q} \cdot \bar{a}_3 - \omega t)} \end{cases}$$

从而有

$$\begin{cases} \bar{q} \cdot \bar{a}_1 = \frac{2\pi l_1}{N_1} \\ N_1 \bar{q} \cdot \bar{a}_1 = 2\pi l_1 \\ N_2 \bar{q} \cdot \bar{a}_2 = 2\pi l_2 \\ N_3 \bar{q} \cdot \bar{a}_3 = 2\pi l_3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \bar{q} \cdot \bar{a}_1 = \frac{2\pi l_1}{N_1} \\ \bar{q} \cdot \bar{a}_2 = \frac{2\pi l_2}{N_2} \\ \bar{q} \cdot \bar{a}_3 = \frac{2\pi l_3}{N_3} \end{cases} \quad (l_1, l_2, l_3 \text{ 为整数})$$

波矢 \mathbf{q} 具有倒格矢的量纲, 由上述关系可令

$$\bar{q} = \frac{l_1}{N_1} \bar{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \bar{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \bar{b}_3 \quad (l_1, l_2, l_3 \text{ 为整数})$$

\mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 、 \mathbf{b}_3 为倒格子基矢。可见三维格波的波矢不是连续的, 而是取分立的值。

波矢可看成是以 $\mathbf{b}_i/N_i (i=1, 2, 3)$ 为基矢的倒格子空间的布拉维格子的格矢。

在 \mathbf{q} 空间, 允许的波矢代表点均匀分布, 每个波矢代表点占有的体积为

$$\frac{\bar{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\bar{b}_2}{N_2} \times \frac{\bar{b}_3}{N_3} \right) = \frac{\Omega^*}{N_1 N_2 N_3} = \frac{(2\pi)^3}{N \Omega} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

由此可得波矢代表点的密度为

$$\frac{1}{(2\pi)^3 / V} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

简约波矢的数目为倒格子原胞的体积乘以波矢密度, 即

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

在第一布里渊区, 波矢 \mathbf{q} 的取值有 N 个。

和能带论电子比较,我们发现晶格振动格波波矢的取值和电子的布洛赫波波矢的取值情况完全相同。所以,上述结果对于电子也适用。

晶体的定容比热为:

$$C_V = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_V$$

按照德拜模型中格波视为弹性波的假设,则频率和波矢之间的色散关系应是线性关系,即:

$$\omega = cq$$

晶格振动频率在 $0 \sim \omega_D$ 之间(ω_D 为德拜频率)。所以一维单原子链的晶体的定容比热为:

$$C_V = 2 \frac{k_B L}{2\pi} \int_0^{q_D} \frac{e^{\hbar cq / k_B T}}{\left(e^{\hbar cq / k_B T} - 1 \right)^2} \left(\frac{\hbar cq}{k_B T} \right)^2 dq$$

令 $x = \hbar cq / k_B T$, 并定义一个德拜温度 Θ_D , 即

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D = \hbar c q_D$$

则积分上下限变为

$$\begin{cases} q = 0 \Rightarrow x = 0 \\ q = q_D \Rightarrow x = \frac{\hbar c q_D}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T} \end{cases}$$

所以

$$C_V = \frac{k_B L}{\pi} \int_0^{\Theta_D / T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^2 \frac{k_B T}{\hbar c} dx = \frac{k_B L}{\pi} \frac{k_B T}{\hbar c} \int_0^{\Theta_D / T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^2 dx$$

低温时 $x = \Theta_D / T \rightarrow \infty$,

$$\int_0^{\infty} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^2 dx = \text{常数}$$

所以,在低温极限下, $C_V(T)$ 与温度 T 成正比.

32. 对于一维双原子点阵, 已知其中一种原子的质量 $m = 5 \times 1.67 \times 10^{-27}$ Kg, 另一种原子的质量 $M = 4m$, 力常数 $C = 15$ N/m, 求:

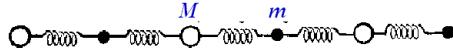
(1)光学波的最大频率和最小频率 $\omega_{O,max}$ 和 $\omega_{O,min}$;

(2)声学波的最大频率 $\omega_{A,max}$;

(3)相应的声子能量是多少电子伏?

(4)在 300K 时, 可以激发多少个频率为 $\omega_{O,max}$ 、 $\omega_{O,min}$ 和 $\omega_{A,max}$ 的声子。

解：(1)用 u_n , v_n 分别表示第 n 个初基晶胞中质量为 M 和 m 的原子相对于平衡位置的位移. 参照下图, 写出运动方程:



$$\begin{cases} M\ddot{u}_n = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ m\ddot{v}_n = C(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \end{cases}$$

选取简正模式解:

$$\begin{cases} u_n = ue^{i(qna - \omega t)} \\ v_n = ve^{i(qna - \omega t)} \end{cases}$$

u 、 v 是两个待定系数, 表明初基晶胞中两个原子振动的相对振幅和位相关系. 将解代入方程, 得到:

$$\begin{cases} -M\omega^2 u = Cv(1 + e^{-iqa}) - 2Cu \\ -m\omega^2 v = Cu(1 + e^{iqa}) - 2Cv \end{cases}$$

整理得:

$$\begin{cases} (2C - M\omega^2)u - C(1 + e^{-iqa})v = 0 \\ -C(1 + e^{iqa})u + (2C - m\omega^2)v = 0 \end{cases}$$

要使上式有非零解, 要求 u 、 v 的系数行列式必须为零, 即

$$\begin{vmatrix} 2C - M\omega^2 & -C(1 + e^{-iqa}) \\ -C(1 + e^{iqa}) & 2C - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

整理得:

$$\begin{aligned} (2C - M\omega^2)(2C - m\omega^2) - C^2(1 + e^{-iqa})(1 + e^{iqa}) &= 0 \\ Mm\omega^4 - 2C(M + m)\omega^2 + 2C^2 - 2C^2 \cos qa &= 0 \end{aligned}$$

解得

$$\omega^2 = \frac{C}{Mm} (M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos qa})$$

这就是本问题的色散关系。色散关系中取+号的对应光学波, 所以光学波的最大频率对应 $q=0$, 最小频率对应 $q=\pm\pi/a$

$$\omega_{\max}^2 = \frac{2C}{Mm} (M + m)$$

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{2C}{Mm} (M + m)} = 6.7 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\omega_{\min}^2 = \frac{2C}{m} \Rightarrow \omega_{\min} = \sqrt{\frac{2C}{m}} = 6 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

(2) 色散关系中取-号的对应声学波

$$\omega_-^2 = \frac{C}{Mm} (M + m - \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos qa})$$

所以声学波的最大频率：

$$\omega_{\max}^2 = \frac{2C}{M}$$

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{2C}{M}} = 3 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

(3) 相应的声子能量是

$$E_{\max} = \hbar \omega_{\max} = \frac{1.0545 \times 10^{-34} \times 6.7 \times 10^{13}}{1.6 \times 10^{-19}} = 0.044 \text{ eV}$$

$$E_{\min} = \hbar \omega_{\min} = \frac{1.0545 \times 10^{-34} \times 6 \times 10^{13}}{1.6 \times 10^{-19}} = 0.040 \text{ eV}$$

$$E_{\text{max}} = \hbar \omega_{\text{max}} = \frac{1.0545 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{13}}{1.6 \times 10^{-19}} = 0.020 \text{ eV}$$

(4) 温度为 T 时, 处在能量为 $\hbar\omega_i$ 的平均声子数为

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

$$n_{\max} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\max}/k_B T} - 1} = \frac{1}{e^{1.0545 \times 10^{-34} \times 6.7 \times 10^{13} / (1.38 \times 10^{-23} \times 300)} - 1} = 0.22$$

$$n_{\min} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\min}/k_B T} - 1} = \frac{1}{e^{1.0545 \times 10^{-34} \times 6 \times 10^{13} / (1.38 \times 10^{-23} \times 300)} - 1} = 0.28$$

$$n_{\text{max}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\text{max}}/k_B T} - 1} = \frac{1}{e^{1.0545 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{13} / (1.38 \times 10^{-23} \times 300)} - 1} = 0.87$$

33. 对于长度为 L , 原子数为 N 的一维晶体, 晶格常数为 a , 按照德拜模型求出晶格热容, 并讨论高低温极限。

解 1: 晶格振动频率在 $0 \sim \omega_D$ 之间 (ω_D 为德拜频率)。所以一维单原子链的晶体的定容比热为:

$$C_V = 2 \frac{k_B L}{2\pi} \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\hbar c q / k_B T}}{\left(e^{\hbar c q / k_B T} - 1 \right)^2} \left(\frac{\hbar c q}{k_B T} \right)^2 dq$$

令 $x = \hbar c q / k_B T$, 并定义一个德拜温度 Θ_D , 即

$$k_B\Theta_D = \hbar\omega_D = \hbar c q_D$$

则积分上下限变为

$$\begin{cases} q = 0 \Rightarrow x = 0 \\ q = q_D \Rightarrow x = \frac{\hbar c q_D}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T} \end{cases}$$

所以

$$C_V = \frac{k_B L}{\pi} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^2 \frac{k_B T}{\hbar c} dx = \frac{k_B L}{\pi} \frac{k_B T}{\hbar c} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^2 dx$$

低温时 $x = \Theta_D/T \rightarrow \infty$,

$$\int_0^{\infty} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^2 dx = \frac{\pi^2}{3}$$

$$C_V = \frac{L \pi k_B^2 T}{3 \hbar c}$$

所以, 在低温极限下, $C_V(T)$ 与温度 T 成正比.

高温时, $x = \Theta_D/T \rightarrow 0$,

$$\int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^2 dx = \int_0^{\Theta_D/T} \frac{1}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} x^2 dx \approx \int_0^{\Theta_D/T} \frac{1}{\left(\frac{x}{2} + \frac{x}{2}\right)^2} x^2 dx = \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = \frac{\Theta_D}{T}$$

所以高温时德拜模型下晶格比热为

$$C_V = \frac{k_B L}{\pi} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^2 \frac{k_B T}{\hbar c} dx = \frac{k_B L}{\pi} \frac{k_B T}{\hbar c} \frac{\Theta_D}{T} = N k_B$$

解 2: 对于一维情形

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

所以, 德拜波矢为

$$q_D = \frac{\pi}{a}$$

一维情况下模式密度为:

$$g(\omega) = \sum_{\alpha=1}^p \frac{L}{2\pi} \frac{2}{|d\omega_{\alpha}(q)/dq|} = \frac{L}{\pi c}$$

其能量为:

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \hbar\omega \right) g(\omega) d\omega$$

热容量：

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \Big|_V = \int_0^{\omega_D} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T} g(\omega) d\omega}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

作变量变换，令：

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

则有

$$C_V = \frac{L k_B^2 T}{\pi \hbar c} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^2 dx}{(e^x - 1)^2}$$

其中

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

在低温极限下， $(\Theta_D/T) \rightarrow \infty$, C_V 中的被积函数按二项式定理展成级数：

$$\frac{e^x x^2}{(e^x - 1)^2} = x^2 e^x (1 - e^x)^{-2} = x^2 \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nx}$$

则积分：

$$\int_0^{\infty} \frac{e^x x^2 dx}{(e^x - 1)^2} = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} n e^{-nx} x^2 dx = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{3}$$

由此得到低温时晶格的热容量：

$$C_V = \frac{L \pi k_B^2 T}{3 \hbar c}$$

高温的讨论同上。

第五章 固体的输运现象

1. 什么是输运现象？什么是非平衡分布函数？

答：输运现象就是当系统中存在像温度、浓度、电势等强度量的不均匀性时

而导致的像能量、粒子数、电荷数等广延量的流动。输运理论的任务就是要从微观上揭示这些唯象系数与内禀性质的关系。

非平衡分布函数 $f_n(r, k, t)$ 的定义是在 t 时刻, 在单位体积晶体内位置 r 附近找到一个波矢为 k 的电子的几率。也就是说, 对于单位体积的样品, $f_n(r, k, t)drdk/8\pi^3$ 为时刻 t , 在第 n 个能带中, 在 r, k 处 $drdk$ 相空间体积内一种自旋的平均电子数。

2. 简述玻尔兹曼方程及其作用。

答: 玻尔兹曼方程是用来研究非平衡状态下电子的分布函数的方程。在电子的等能面是球面, 且电子所经历的碰撞为弹性散射(散射前后能量相等, 仅波矢的方向有所改变)以及弱场的情况下, 玻尔兹曼方程可以表示为

$$f = f_0 - \tau \left(\dot{\bar{r}} \cdot \nabla_{\bar{r}} f \right) - \tau \left(\dot{\bar{k}} \cdot \nabla_{\bar{k}} f \right)$$

对于所有的实际情况, 外界影响给占据几率带来的变化都很小, 所以可近似用非微扰占据几率的梯度替换方程右边。从而玻尔兹曼方程可分别变为

$$-\frac{f_1}{\tau} - \left(\dot{\bar{r}} \cdot \nabla_{\bar{r}} f_0 \right) - \left(\dot{\bar{k}} \cdot \nabla_{\bar{k}} f_0 \right) = 0$$

在电场、磁场和温度梯度都存在时的玻尔兹曼方程为

$$-\frac{f_1}{\tau} - \dot{\bar{r}} \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \nabla \mu \right) + \frac{e \bar{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \bar{k}} + \frac{e}{\hbar} (\bar{v}_{\bar{k}} \times \bar{B}) \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \bar{k}} = 0$$

由此方程可得分布函数, 从而可以进一步讨论金属电导率随温度的变化, 以及热导率、热电效应、霍尔效应和磁电阻效应等。玻尔兹曼方程是所有输运现象的基本方程。

3. 什么是电子-声子散射选择定则?

答: 对于象纯金属这样的结构完整的理想晶体来说, 由于杂质和缺陷可以忽略不计, 电导率主要来自晶格振动(也就是声子)对电子的散射作用。散射矩阵元不为零的条件为:

$$\bar{k} - \bar{k}' \pm \bar{q} = \bar{G}_h$$

这就是电子-声子散射选择定则. 其中: \bar{k}, \bar{k}' 分别为电子散射前后的波矢, \bar{q} 为声子的波矢,+号对应吸收一个声子,-号对应放出一个声子, \bar{G}_h 为倒格矢. $\bar{G}_h = 0$ 对应 N 过程, $\bar{G}_h \neq 0$ 对应 U 过程, 上式也称为电子和声子散射的跃迁定则。

4. 晶体中电子遭受散射的物理实质是什么? 如何说明晶体电子具有相当长(大约几百埃)的自由程?

答: 理想金属的电导率应为无穷大, 电阻率应为零。电阻是由在能带理论所作的几步近似中被忽略的因素引起的。绝热近似中, 认为离子实在格点上固定不动, 忽略了晶格振动, 这样在导电问题上忽略了声子与布洛赫电子的作用; 周期

场近似中, 认为晶格势能函数 $V(r)$ 处处符合晶格的严格周期性, 忽略了晶体中的杂质和缺陷, 这样在导电问题上忽略了布洛赫电子与这些杂质和缺陷的作用。所以晶体中电子遭受散射的物理实质是晶格周期势场遭受破坏。在严格的周期势下, 晶体中电子不受散射, 其自由程为无穷大。但实际上由于原子振动或杂质、缺陷等其他原因会导致晶格周期势场的破坏, 其自由程不会为无穷大。但这种破坏仅仅是一个微扰, 所以晶体电子具有相当长的自由程, 大约几百埃。

5. 晶体中电阻产生的原因是什么? 纯金属的电阻率随温度的变化规律如何? 试给出相应的物理解释。

答: 理想金属的电导率应为无穷大, 电阻率应为零。电阻是由在能带理论所作的几步近似中被忽略的因素引起的。绝热近似中, 认为离子实在格点上固定不动, 忽略了晶格振动, 这样在导电问题上忽略了声子与布洛赫电子的作用; 周期场近似中, 认为晶格势能函数 $V(r)$ 处处符合晶格的严格周期性, 忽略了晶体中的杂质和缺陷, 这样在导电问题上忽略了布洛赫电子与这些杂质和缺陷的作用。所以晶体中电子遭受散射的物理实质是晶格周期势场遭受破坏。

纯净金属的电阻率高温时满足 $\rho \propto T$; 低温时满足 $\rho \propto T^5$ 。

对于纯净的金属, 杂质和缺陷可以忽略不计, 只考虑晶格振动对电子的散射作用。假设声子系统由所谓的平均声子所构成, 在这个系统中每个声子的动量等于原声子系统中声子的平均动量。此外, 我们已知虽然金属中存在大量的电子, 但参与导电的仅仅是费米面附近的电子。考虑到前面我们已经得到金属的电阻率正比于弛豫时间的倒数 $1/\tau_F$, 不仅与电子从 k 到 k' 的跃迁几率有关, 还有一个权重因子 $(1-\cos\theta)$ 。若散射是小角度的, 即 k 与 k' 接近, θ 角很小, $(1-\cos\theta)$ 值也很小, 因此在积分中的贡献很小; 相反若散射角很大, 如 $\theta = \pi$, 即 k 在散射中几乎是反向的, 这时的 $(1-\cos\theta)$ 值最大, 因此这样的散射在积分中的贡献也很大。

当温度远小于德拜温度时可以分析得出跃迁几率比例于 T^3 ; 德拜模型中, 当温度远小于德拜温度时, 声子的波矢较小, 所以可以不计倒逆过程, 只讨论声子的正常散射过程, 此时权重因子 $(1-\cos\theta)$ 比例于 T^2 , 所以低温时满足 $\rho \propto T^5$ 。

在高温下 $T \gg \Theta_D$ 时, 晶体中的总声子数满足

$$n_{qs} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{qs}}{k_B T}} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_{qs}}$$

即高温下晶体中的总声子数比例于温度 T 。而声子的波矢约为德拜波矢 q_D , 是一个与温度无关的量。所以高温下的权重因子

$$1 - \cos\theta = 2\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{(\hbar q_D)^2}{2(\hbar k_F)^2}$$

与温度无关。从而高温下纯金属的电阻率

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau_F} \propto T$$

6. 什么是剩余电阻？

答：实际材料中存在的杂质与缺陷，它将破坏周期性势场，引起电子的散射。在金属中杂质与缺陷的影响一般来说是不依赖于温度 T 的，而与杂质、缺陷的浓度成正比，与此相关的电阻称为剩余电阻。

7. 什么是近藤效应(Kondo effect)？出现该效应的原因是什么？

答：实际金属的电阻率随温度的下降而单调下降，最后过渡到常数的剩余电阻率。但是，当杂质原子具有局域磁矩，也就是说当杂质原子是磁性杂质时，却不满足上述规律。比如在非磁性的简单金属或贵金属(如 Cu、Ag、Au、Mg、Zn 等)中掺入少量过渡族或稀土元素磁性杂质原子(如 Fe、Mn、V、Mo 等)而形成的稀磁合金，它们的电阻率随温度的变化曲线表现为：在低温端(10~20k 温区)出现极小值，此后，温度下降时电阻率按对数规律比例于 $\ln T$ 上升，因而不满足单调下降的规律，最初人们无法对此作出解释，就称之为电阻反常现象。

1964 年，近藤(Kondo)首先对稀磁合金的电阻率极小给出了正确的理论解释，从此，人们把稀磁合金中电阻率极小，以及与此关联的一系列低温反常现象，通称为近藤效应(Kondo effect)。

近藤效应出现的原因主要是由于磁性杂质原子除了它们作为杂质破坏周期势场而引起的电子的散射外，由于磁性的存在，电子的自旋状态将发生变化，同时杂质本身的自旋状态也将发生相应变化之故。

8. 什么是本征半导体？什么是非本征半导体？

答：半导体的导电性往往由于存在杂质而有很大的改变(如通过掺杂形成 P 型或 N 型半导体)。如果构成半导体的材料很纯，杂质的贡献可以忽略，这种半导体称为本征半导体(intrinsic semiconductor)；反之，如杂质贡献明显，称为非本征半导体(extrinsic semiconductor)或杂质半导体(impurity semiconductor)。

9. 对于金属和半导体来说，电阻的温度系数各有什么特点？

答：对于金属而言，电阻随温度的降低而迅速减小，电阻的温度系数 $dR/dT > 0$ ；而对于半导体来说，其电阻随温度的降低而升高，电阻的温度系数 $dR/dT < 0$ 。

10. 对于半导体来说，带隙宽度是如何定义的？

答：半导体的能带结构和绝缘体类似。把能量最高的满带称为价带，能量最低的空带称为导带。价带顶和导带底都称为带边。导带边和价带边的能量差，称为带隙宽度，常表示为

$$\epsilon_g = \epsilon_C - \epsilon_V$$

其中， ϵ_g 、 ϵ_C 和 ϵ_V 分别对应带隙宽度、导带底能量和价带顶的能量。

11. 对于半导体材料，人们也定义了一个费米能级，它和金属的费米能级有什么区别？本征半导体的费米能级位于哪里？

答：对于本征半导体而言，体系的化学势 μ 为：

$$\mu = \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_v}{2} + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{P_v}{N_c}$$

习惯上，也把半导体的化学势 μ 称为费米能级，记为 ε_F 。显然绝对零度时，费米能级位于禁带的中间位置。由于 $k_B T$ 相对于费米能级来说很小，所以对于本征半导体来说，即使温度不为零，其费米能级也基本上位于禁带的中间位置。此处半导体的 ε_F 与金属的费米能级有区别，对于半导体并没有单电子能级在费米能级上（禁带中），它也不是将占据态和非占据态分开的唯一能量。

12. 什么是施主(donor)？什么是受主(acceptor)？什么是 N 型半导体？什么是 P 型半导体？

答：在非本征半导体中，能向导带提供电子的杂质原子称为施主(donor)。如在锗和硅中加入 5 价元素磷、砷、锑等，磷、砷、锑称为施主。其定域能级 ε_D 位于禁带中但靠近导带边 ε_C ，由于热激发，这类杂质能向导带提供电子。定义施主电离能为 $\varepsilon_C - \varepsilon_D$ ，它是一个比本征激发能量低得多的能量。通常把含有施主杂质的半导体称为 N 型半导体，显然，在这种半导体中，导带中电子的浓度高于价带中空穴的浓度。

如在锗和硅加入 3 价元素铝、镓、铟等，等效于杂质处多了一个负电荷，电子感受的附加势大于零。定域能级 ε_A 在价带顶上但靠近价带边 ε_v ，相当于束缚了一个空穴，易于接受从价带顶激发的电子。或说成束缚的空穴易于电离到价带中，能向价带提供空穴的杂质原子称为受主(acceptor)。定义受主电离能为 $\varepsilon_A - \varepsilon_v$ ，它也比本征激发能量低得多。通常把含有受主杂质的半导体称为 P 型半导体，显然，在这种半导体中，价带中空穴的浓度高于导带中电子的浓度。

13. 说出几种典型的元素半导体和化合物半导体的名称以及它们的结构类型。

答：典型的元素半导体主要来自 IV 族元素，如硅、锗和灰锡，都具有金刚石结构；化合物半导体来自 III-V 族和 II-VI 族化合物。III-V 族化合物半导体一般具有类金刚石的闪锌矿结构(B_3 型结构)，如砷化镓(GaAs)、锑化镓(GaSb)、锑化铟(InSb)等；II-VI 族化合物半导体是具有离子结合倾向的共价晶体，因此被称为极化半导体，如硫化锌(ZnS)、氧化锌(ZnO)等，具有纤锌矿结构也叫六方硫化锌(ZnS)结构(B_4 型结构)。

14. 什么是载流子的迁移率？其物理意义是什么？

答：对于半导体材料，其电导率可习惯上表示为

$$\sigma = ne\mu_e$$

其中

$$\mu_e = e\tau / m^*$$

称为载流子的迁移率(mobility)。由于

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} = ne\mu_e \vec{E} = -nev_d$$

所以，迁移率表示单位电场下载流子的平均漂移速度。对于半导体同时有电子和空穴两种载流子，所以

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$$

其中 n 、 p 、 μ_e 和 μ_h 分别为电子、空穴的浓度和迁移率。

15. 半导体的电阻率随温度变化的曲线主要分为三个区，试说出这三个区的名称；画出示意图；以 N 型半导体为例对这三个区出现的原因加以解释。

答：半导体电阻率随温度的变化与金属很不一样。下图画出了半导体典型的电阻率随温度变化的曲线。主要分为三个区：低温区、饱和区和本征区。以 N 型半导体为例，各变化区域的主要物理机制为：低温区，施主还没有全部电离。于是随着温度的上升，电离施主增多，使得导带电子浓度上升；同时在此温度范围内晶格振动还不显著，散射主要由电离杂质决定，迁移率随温度的上升而增高。尽管电离施主数量的增多也要在一定程度上限制迁移率增加，但总的效果仍是使得电阻率随温度的升高而下降。饱和区，杂质全部电离。由于本征激发还不显著，故载流子浓度基本保持一定。然而此时晶格振动散射已起主要作用，使迁移率下降，导致电阻率随温度的升高而增加。本征区，由于本征激发载流子浓度随温度的上升而增加的作用远远超过迁移率下降的影响，所以在本征区电阻率随温度的升高而下降。

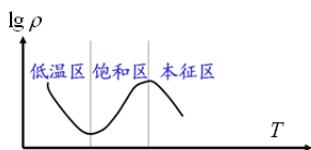


图 半导体典型的电阻率随温度变化的曲线

16. 什么是直接带隙半导体？什么是间接带隙半导体？半导体带隙的最佳测量方法是什么？

答：在跃迁过程中电子的波矢不变，在 $\varepsilon(k)$ 图上初态和终态几乎在同一竖直线上，通常称这种跃迁为直接跃迁或竖直跃迁。能够发生带边直接跃迁的半导体称为直接带隙半导体。其导带边和价带边位于同一 k 值处。不过，由于受到动量守恒条件的限制，不是所有半导体都能发生带边直接跃迁，它取决于半导体的能带结构。III-V 族化合物如砷化镓(GaAs)、锑化铟(InSb)以及 II-VI 族化合物半导体如氧化锌(ZnO)等都是直接带隙半导体。

然而,对于Ge、Si等半导体,导带边和价带边不位于同一 k 值处,亦即导带最低能量的 k 值和价带最高能量的 k 值不相同。它们之间相隔一个相当大的波矢 $k_c=k'-k$ 。在这种情况下,带边之间的光致直接跃迁不满足动量守恒条件,因为光子不能提供足够大的波矢。但是,如果该过程中有声子参加,即产生或湮灭一个声子的话,则可使得能量和动量守恒。通常把这种有声子参与的带边跃迁称为间接跃迁或非竖直跃迁。相应的半导体称为间接带隙半导体。可以认为间接跃迁是通过一个寿命很短的虚态进行的。即电子通过吸收一个光子直接跃迁到一个虚态,再由虚态过渡到终态,发射或湮没一个波矢 $q=k_c$ 的声子。因为虚态寿命极短,故按照不确定性原理,虚态能量是不确定的,能量守恒只能应用于完整的跃迁过程。

本征光吸收是半导体带隙的最佳测量方法。在绝对零度下,直接带隙半导体的阈值频率确定半导体的带边最小能隙能量。可是对于间接带隙半导体,在绝对零度下的直接跃迁不能确定最小带隙。只有当温度高到足以在晶体中激发带边间接跃迁所需波矢的声子时,才可以产生伴随声子湮没的光吸收过程。因而间接带隙半导体在吸收阈值附近的光吸收比直接带隙半导体的弱。因此,光学测量不仅可以确定带隙,还可以区分究竟是直接带隙还是间接带隙半导体。

17. 高、低温下维德曼—弗兰兹定律成立的物理机制一样吗?为什么?

答:在高温下,由于电子主要受声子散射,此时,电导率比利于 $1/T$ 变化,热导率不随温度变化,维德曼—弗兰兹定律成立;低温下,电子主要受杂质原子散射,也满足弹性散射的条件,不过此时电导率不随温度变化(剩余电阻率),热导率比利于 $1/T$ 变化;在中间温度(10到数百K),可出现对维德曼—弗兰兹定律的偏离。所以,高、低温下维德曼—弗兰兹定律成立的物理机制不一样。

18. 解释霍尔效应,它的用途是什么?说明霍尔系数与载流子浓度的关系。

答:当电流垂直于外磁场方向通过导体(或半导体)时,在垂直于电流和磁场方向,该导体(或半导体)两侧产生电势差.这一现象称为霍尔效应.

利用霍尔效应可以作成传感器,用来测量磁场,测量霍尔系数可以得到载流子的浓度,并且由其符号可以确定半导体的类型.

对于自由电子气体,霍尔系数仅依赖于自由电子气体的电子浓度 n :

$$R_H = -\frac{1}{ne}$$

此时霍尔系数与载流子浓度成反比关系。对于半导体,在高磁场下,霍尔系数依赖于电子浓度 n 和空穴浓度 p :

$$R_H = \frac{1}{(p-n)e}$$

此时霍尔系数与空穴浓度 p 和电子浓度 n 之差成反比关系.由于半导体中空穴浓

度 p 和电子浓度 n 都远小于导体中的电子浓度, 所以半导体霍尔系数远比导体霍尔系数大, 且可以出现正值.

19. 描述测量霍尔效应的实验, 并说明观测霍尔效应是金属样品容易还是半导体样品容易?

答: 霍尔效应从本质上讲是运动的带电粒子在磁场中受洛伦兹力 作用而引起的偏转。当带电粒子 (电子或空穴) 被约束在固体材料中, 这种偏转就导致在垂直于电流和磁场的方向上产生正负电荷的聚积, 从而形成附加的横向电场。半导体样品, 若在 x 方向通以电流, 在 z 方向加磁场, 则在 y 方向即样品 A 、 A' 电极两侧就开始聚积异号电荷而产生相应的电场, 电场的指向取决于样品的导电类型。显然, 当载流子所受的横向电场力 时电荷不断聚积, 电场不断加强, 直到样品两侧电荷的积累就达到平衡, 即样品 A 、 A' 间形成了稳定的电势差 (霍尔电压)。由于半导体中空穴浓度 p 和电子浓度 n 都远小于导体中的电子浓度, 所以半导体霍尔系数远比导体霍尔系数大, 且可以出现正值. 所以, 观测霍尔效应半导体样品容易。

20. 铜的密度为 $8.3 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$, 其电阻率为 $\rho = 1.56 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 原子量为 63, 假定一个铜原子放出一个价电子构成自由传导电子, 试求其平均自由时间, 迁移率以及在 1.0 V/cm 电场作用下的平均漂移速度。

解: 依题意, 可得其电子密度:

$$n = \frac{8.3}{63} \times 6.02 \times 10^{23} = 7.93 \times 10^{22} / \text{cm}^3$$

由电导率公式可计算弛豫时间:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \Rightarrow \tau = \frac{m\sigma}{ne^2} = \frac{m}{ne^2\rho} = 2.87 \times 10^{-14} \text{ s}$$

迁移率:

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} = \frac{1}{\rho ne} = 50.5 \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V}$$

在 1.0 V/cm 电场作用下的平均漂移速度:

$$\bar{v}_d = \mu E = 50.5 \text{ cm/s}$$

21. 由玻尔兹曼方程推导金属的直流电导率。

解: 设均匀金属, 无温度梯度和磁场, 即 $B = 0$, $\Delta T = 0$, 只有恒定的弱电场。这时玻尔兹曼方程变为

$$f = f_0 + \frac{e\tau}{\hbar} \bar{E} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \bar{k}}$$

根据泰勒定理, 上式可以看成是

$$f(\bar{k}) = f_0(\bar{k} + \frac{e\tau}{\hbar} \bar{E}) = f_0(\bar{k} - \frac{-e\tau}{\hbar} \bar{E})$$

泰勒展开的结果。当施加电场后，波矢空间内稳定态的电子分布波函数，是平衡态分布函数 $f_0(k)$ 发生刚性平移产生的。如果平衡态 $f_0(k)$ 对应一个费米球分布，则稳定态 $f(k)$ 也对应一个费米球分布，球心沿电场相反的方向刚性移动 $e\tau E/\hbar$ 。因为

$$\frac{\partial f_0}{\partial \bar{k}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \nabla_{\bar{k}} \varepsilon = \hbar \bar{v}_{\bar{k}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$$

所以

$$f = f_0 + e\tau(\bar{E} \cdot \bar{v}_{\bar{k}}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$$

代入电流密度公式可得

$$\bar{J} = -\frac{1}{4\pi^3} \int e \bar{v} f(\bar{k}) d\bar{k} = -\frac{e}{4\pi^3} \int \bar{v} \left[f_0 + e\tau(\bar{E} \cdot \bar{v}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right] d\bar{k}$$

由于 $f_0(k)$ 是波矢的偶函数，电子速度 $v(k)$ 是波矢的奇函数，所以上式积分中的第一部分为零。从而有

$$\bar{J} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau \bar{v} (\bar{E} \cdot \bar{v}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\bar{k} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau \bar{v} (\bar{E} \cdot \bar{v}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{dS d\varepsilon}{|\nabla_{\bar{k}} \varepsilon|}$$

其中， dS 是等能面上的面元。由于

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$$

所以积分的贡献主要来自 $\varepsilon = \varepsilon_F$ 附近，这样上述积分简化为在费米面 S_F 上的面积分。即

$$\bar{J} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{S_F} \tau \bar{v} (\bar{E} \cdot \bar{v}) \frac{dS_F}{|\nabla_{\bar{k}} \varepsilon|}$$

又由于

$$\nabla_{\bar{k}} \varepsilon = \hbar \bar{v}_{\bar{k}}$$

所以

$$\bar{J} = \left[\frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int_{S_F} \tau \frac{\bar{v}_{\bar{k}} \bar{v}_{\bar{k}}}{v_{\bar{k}}} dS_F \right] \bullet \bar{E}$$

从而电导率为

$$\sigma = \left[\frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int_{S_F} \tau \frac{\bar{v}_{\bar{k}} \bar{v}_{\bar{k}}}{v_{\bar{k}}} dS_F \right]$$

上式表明电导率为张量，其分量形式为

$$\sigma_{\alpha\beta} = \left[\frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int_{s_F} \tau \frac{\bar{v}_{\bar{k}_\alpha} \bar{v}_{\bar{k}_\beta}}{v_k} dS_F \right]$$

如果外电场沿 x 轴方向，则上式变为

$$J_x = \left[\frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int_{s_F} \tau \frac{v_{k_x}^2}{v_k} dS_F \right] E_x = \sigma_{xx} E_x$$

因而沿 x 轴方向的电导率为

$$\sigma_{xx} = \left[\frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int_{s_F} \tau \frac{v_{k_x}^2}{v_k} dS_F \right]$$

对于立方晶系金属中电流与电场的关系式

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

即

$$J_x = \sigma E_x$$

所以立方结构金属的电导率

$$\sigma = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xx} = \left[\frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int_{s_F} \tau \frac{v_x^2}{v_k} dS_F \right]$$

由此可见，对金属电导有贡献的只是费米面附近的电子，这一点与电子对比热的贡献类似。

如果金属电子的等能面是球面，则由于

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} m^* (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2} m^* v^2$$

从而，在费米面上有

$$v_x^2 = \frac{1}{3} v_F^2$$

所以对等能面是球面的金属，电导率为

$$\begin{aligned} \sigma &= \left[\frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int_{s_F} \tau \frac{v_x^2}{v_k} dS_F \right] = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \tau_F \frac{1}{3} v_F^2 \frac{1}{v_F} 4\pi k_F^2 \\ &= \frac{e^2 \tau_F k_F^2}{3\pi^2 \hbar} v_F = \frac{e^2 \tau_F k_F^3}{3\pi^2 m^*} = \frac{n e^2 \tau_F}{m^*} \end{aligned}$$

推导中利用了

$$\begin{cases} k_F^3 = 3\pi^2 n \\ v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*} \end{cases}$$

亦即等能面是球面的金属的电导率为

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_F}{m^*}$$

从而，电阻率为

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2 \tau_F}$$

22. 已知钠晶体是体心立方结构，晶格常数 $a = 4.3$ 埃，若其电阻率为 $\rho = 4.3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，价电子的有效质量为电子静止质量的 1.2 倍，试计算钠晶体电子的驰豫时间 τ 以及费米面上电子的平均自由程。

解：依题意，钠晶体是体心立方结构，可得其电子密度

$$n = \frac{2}{a^3} = 2.5 \times 10^{22} / \text{cm}^3$$

由电导率公式可计算驰豫时间

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m^*} \Rightarrow \tau = \frac{m^* \sigma}{ne^2} = \frac{m^*}{ne^2 \rho}$$

所以

$$\tau = \frac{m^*}{ne^2 \rho} = \frac{1.2 \times 9.1 \times 10^{-35}}{2.5 \times 10^{22} \times (16 \times 10^{-19})^2 \times 4.3 \times 10^{-6}} = 3.6 \times 10^{-14} \text{ s}$$

又

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*}, k_F^3 = 3\pi^2 n$$

所以

$$v_F = \frac{\hbar}{m^*} \bullet (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{1.2 \times 9.1 \times 10^{-35}} \times (3 \times 3.14^2 \times 2.5 \times 10^{22})^{\frac{1}{3}} = 8.75 \times 10^5 \text{ m/s}$$

费米面上电子的平均自由程：

$$\lambda = v_F \tau = 8.75 \times 10^5 \times 3.6 \times 10^{-14} = 315 \text{ \AA}$$

23. 用简单的双带模型解释磁致电阻不为零且大于零这一现象。

解：对于有两个各向同性的未满能带的所谓双带模型，假定存在两种类型的载流子，每种载流子分别具有单一的有效质量 m_1^* 和 m_2^* ，平均驰豫时间分别为 τ_1 和 τ_2 ，此时总电流密度可写为

$$\bar{J} = \bar{J}_1 + \bar{J}_2 = \sigma_1 \bar{D}_1 + \sigma_2 \bar{D}_2$$

即

$$\bar{J}_1 = \sigma_{10} \bar{D}_1 = \frac{\sigma_{10}}{1 + \omega_{c1}^2 \tau_1^2} \bar{E} + \frac{\sigma_{10} e \tau_1 / m_1^*}{1 + \omega_{c1}^2 \tau_1^2} (\bar{B} \times \bar{E})$$

$$\bar{J}_2 = \sigma_{20} \bar{D}_2 = \frac{\sigma_{20}}{1 + \omega_{c2}^2 \tau_2^2} \bar{E} + \frac{\sigma_{20} e \tau_2 / m_2^*}{1 + \omega_{c2}^2 \tau_2^2} (\bar{B} \times \bar{E})$$

所以双带模型下的总电流密度为

$$\bar{J} = \left(\frac{\sigma_{10}}{1 + \omega_{c1}^2 \tau_1^2} + \frac{\sigma_{20}}{1 + \omega_{c2}^2 \tau_2^2} \right) \bar{E} + \left(\frac{\sigma_{10} e \tau_1 / m_1^*}{1 + \omega_{c1}^2 \tau_1^2} + \frac{\sigma_{20} e \tau_2 / m_2^*}{1 + \omega_{c2}^2 \tau_2^2} \right) (\bar{B} \times \bar{E})$$

假定磁场沿 z 轴方向，电场在 x - y 平面内，则有

$$\bar{B} \times \bar{E} = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & B \\ E_x & E_y & E_z \end{vmatrix} = -B E_y \hat{x} + B E_x \hat{y}$$

从而

$$\begin{aligned} J_x &= \left(\frac{\sigma_{10}}{1 + \omega_{c1}^2 \tau_1^2} + \frac{\sigma_{20}}{1 + \omega_{c2}^2 \tau_2^2} \right) E_x - \left(\frac{\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1}{1 + \omega_{c1}^2 \tau_1^2} + \frac{\sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2}{1 + \omega_{c2}^2 \tau_2^2} \right) E_y \\ J_y &= \left(\frac{\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1}{1 + \omega_{c1}^2 \tau_1^2} + \frac{\sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2}{1 + \omega_{c2}^2 \tau_2^2} \right) E_x + \left(\frac{\sigma_{10}}{1 + \omega_{c1}^2 \tau_1^2} + \frac{\sigma_{20}}{1 + \omega_{c2}^2 \tau_2^2} \right) E_y \end{aligned}$$

按照霍尔系数的定义

$$\begin{cases} J_y = 0 \\ R_H = E_y / B J_x \end{cases}$$

并且我们仅讨论低场情形，即

$$\begin{cases} \omega_{c1} \tau_1 \ll 1 \\ \omega_{c2} \tau_2 \ll 1 \end{cases}$$

则令 $J_y = 0$ ，且考虑到上述条件，可得

$$(\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2) E_x + (\sigma_{10} + \sigma_{20}) E_y = 0$$

从而有

$$E_x = -\frac{\sigma_{10} + \sigma_{20}}{\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2} E_y$$

将上式代入 J_x 式，并考虑到低场条件，可得

$$\begin{aligned} J_x &\approx (\sigma_{10} + \sigma_{20}) E_x - (\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2) E_y \\ &= -\frac{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2}{\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2} E_y - (\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2) E_y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2 + (\sigma_{10}\omega_{c1}\tau_1 + \sigma_{20}\omega_{c2}\tau_2)^2}{\sigma_{10}\omega_{c1}\tau_1 + \sigma_{20}\omega_{c2}\tau_2} E_y \\
&\approx -\frac{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2}{\sigma_{10}\omega_{c1}\tau_1 + \sigma_{20}\omega_{c2}\tau_2} E_y
\end{aligned}$$

所以

$$\frac{E_y}{J_x} \approx -\frac{\sigma_{10}\omega_{c1}\tau_1 + \sigma_{20}\omega_{c2}\tau_2}{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2} = -\frac{\sigma_{10}\tau_1 eB/m_1^* + \sigma_{20}\tau_2 eB/m_2^*}{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2}$$

因此双带模型下的霍尔系数为

$$\begin{aligned}
R_H &= \frac{E_y}{BJ_x} = -\frac{\sigma_{10}\tau_1 e/m_1^* + \sigma_{20}\tau_2 e/m_2^*}{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2} \\
&= -\frac{\sigma_{10} \frac{n_i e^2 \tau_i}{m_i^*} \frac{1}{n_i e} + \sigma_{20} \frac{n_i e^2 \tau_i}{m_i^*} \frac{1}{n_i e}}{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2} \\
&= \frac{\sigma_{10}^2 R_{H1} + \sigma_{20}^2 R_{H2}}{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2}
\end{aligned}$$

其中

$$\begin{cases} \sigma_{i0} = \frac{n_i e^2 \tau_i}{m_i^*} & (i=1,2) \\ R_{Hi} = -\frac{1}{n_i e} \end{cases}$$

分别对应各单带中的电导率和霍尔系数。两种载流子如为电子和空穴，则 R_{H1} 和 R_{H2} 有不同的符号。

此外，令 $J_y = 0$ ，还可以得到 E_y 关于 E_x 的表达式。这样，将 E_y 代入 J_x 表达式中，可得 J 与 E_x 的关系式。令 $J_x = \sigma E_x$ ，则系数 σ 即为加磁场以后的电导率。则磁电导定义为

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{\sigma - (\sigma_{10} + \sigma_{20})}{\sigma_{10} + \sigma_{20}}$$

考虑到低场条件，则有

$$J_y \approx (\sigma_{10}\omega_{c1}\tau_1 + \sigma_{20}\omega_{c2}\tau_2) E_x + ((1 - \omega_{c1}^2\tau_1^2)\sigma_{10} + (1 - \omega_{c2}^2\tau_2^2)\sigma_{20}) E_y = 0$$

所以

$$E_y = -\frac{\sigma_{10}\omega_{c1}\tau_1 + \sigma_{20}\omega_{c2}\tau_2}{(1 - \omega_{c1}^2\tau_1^2)\sigma_{10} + (1 - \omega_{c2}^2\tau_2^2)\sigma_{20}} E_x$$

考虑到低场条件，则有

$$J_x \approx \left((1 - \omega_{c1}^2 \tau_1^2) \sigma_{10} + (1 - \omega_{c2}^2 \tau_2^2) \sigma_{20} \right) E_x - \left(\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2 \right) E_y$$

从而

$$\begin{aligned} J_x &\approx \left[(1 - \omega_{c1}^2 \tau_1^2) \sigma_{10} + (1 - \omega_{c2}^2 \tau_2^2) \sigma_{20} \right] E_x + \frac{(\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2)^2}{(1 - \omega_{c1}^2 \tau_1^2) \sigma_{10} + (1 - \omega_{c2}^2 \tau_2^2) \sigma_{20}} E_x \\ &= \frac{\left[(1 - \omega_{c1}^2 \tau_1^2) \sigma_{10} + (1 - \omega_{c2}^2 \tau_2^2) \sigma_{20} \right]^2 + (\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2)^2}{(1 - \omega_{c1}^2 \tau_1^2) \sigma_{10} + (1 - \omega_{c2}^2 \tau_2^2) \sigma_{20}} E_x \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \sigma &\approx \frac{\left[(1 - \omega_{c1}^2 \tau_1^2) \sigma_{10} + (1 - \omega_{c2}^2 \tau_2^2) \sigma_{20} \right]^2 + (\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2)^2}{(1 - \omega_{c1}^2 \tau_1^2) \sigma_{10} + (1 - \omega_{c2}^2 \tau_2^2) \sigma_{20}} \\ &= \frac{\left[(\sigma_{10} + \sigma_{20}) - (\omega_{c1}^2 \tau_1^2 \sigma_{10} + \omega_{c2}^2 \tau_2^2 \sigma_{20}) \right]^2 + (\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2)^2}{(\sigma_{10} + \sigma_{20}) - (\omega_{c1}^2 \tau_1^2 \sigma_{10} + \omega_{c2}^2 \tau_2^2 \sigma_{20})} \\ &\approx \frac{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2 - 2(\sigma_{10} + \sigma_{20})(\omega_{c1}^2 \tau_1^2 \sigma_{10} + \omega_{c2}^2 \tau_2^2 \sigma_{20}) + (\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2)^2}{(\sigma_{10} + \sigma_{20}) - (\omega_{c1}^2 \tau_1^2 \sigma_{10} + \omega_{c2}^2 \tau_2^2 \sigma_{20})} \end{aligned}$$

按照磁电导定义

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{\sigma}{\sigma_{10} + \sigma_{20}} - 1$$

因此，我们有

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} &= \frac{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2 - 2(\sigma_{10} + \sigma_{20})(\omega_{c1}^2 \tau_1^2 \sigma_{10} + \omega_{c2}^2 \tau_2^2 \sigma_{20}) + (\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2)^2}{\left[(\sigma_{10} + \sigma_{20}) - (\omega_{c1}^2 \tau_1^2 \sigma_{10} + \omega_{c2}^2 \tau_2^2 \sigma_{20}) \right] (\sigma_{10} + \sigma_{20})} - 1 \\ &= \frac{-(\sigma_{10} + \sigma_{20})(\omega_{c1}^2 \tau_1^2 \sigma_{10} + \omega_{c2}^2 \tau_2^2 \sigma_{20}) + (\sigma_{10} \omega_{c1} \tau_1 + \sigma_{20} \omega_{c2} \tau_2)^2}{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2 - (\sigma_{10} + \sigma_{20})(\omega_{c1}^2 \tau_1^2 \sigma_{10} + \omega_{c2}^2 \tau_2^2 \sigma_{20})} \\ &\approx \frac{-\sigma_{10} \sigma_{20} (\omega_{c1} \tau_1 - \omega_{c2} \tau_2)^2}{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2} \end{aligned}$$

可见对两个各向同性的未满能带的所谓双带模型的磁电导是小于零的。因为

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{-\sigma_{10} \sigma_{20}}{(\sigma_{10} + \sigma_{20})^2} (\omega_{c1} \tau_1 - \omega_{c2} \tau_2)^2 < 0$$

所以 $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0 < 0$ ，即 $\sigma_0 - \sigma > 0$ 。考虑到磁致电阻

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} = \frac{1/\sigma - 1/\sigma_0}{1/\sigma_0} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma}$$

因此，双带模型的磁致电阻是大于零的。上述模型虽然简单，但是得到的结果却给出了金属正常磁电阻效应的普遍特征，即磁致电阻 MR 总是正值。

第六章 晶体的结合、晶体缺陷和相图

1. 什么是化学键？从化学键的角度，晶体可以分成几类。哪类一般为绝缘体？为什么？

答：在原子结合成固体的过程中，原子内部满壳层的电子(core electrons)基本保持稳定。只是价电子(valence electrons)在实空间的几率分布会随着晶体中原子之间的相互作用重新分布。在原子结合成固体的过程中，原子中价电子几率的重新分布，按照化学语言来描述的话，就是原子之间形成了化学键(chemical bond)。

根据化学键(或结合力)的性质不同，晶体可分为 5 种类型，即共价晶体、离子晶体、金属晶体、分子晶体和氢键晶体。相应的化学键分别为共价键(covalent bond)、离子键(ionic bond)、金属键、分子键(molecular bond)(或范德瓦耳斯键(van der Waals))和氢键(hydrogen bond)。实际上许多晶体可以具有两种结合类型之间的过渡性质或某几种结合类型的综合性质。从导电性来说，分子晶体均为绝缘体。因为分子晶体是由具有稳固的电子结构的原子或分子，靠范德瓦尔斯力结合成的，在晶体中它们基本上保持原有的电子结构。没有自由电子。

2. 简述晶体的结合能及其意义。

答：从能量的角度来看，晶体处于稳定状态时它的总能量 ε_0 比组成该晶体的 N 个原子在自由状态时的总能量 ε_N 要低，两者之差被定义为晶体的结合能(binding energy 或 cohesive energy) U_b 。也就是自由原子(离子或分子)结合成晶体时所释放的能量。所以，晶体的结合能

$$U_b = \varepsilon_N - \varepsilon_0$$

结合能的大小可以反映晶体中组成粒子间相互作用的强弱，并进一步判定结合力或化学键的性质。

3. 从什么现象可以简单看出固体材料中存在吸引力和排斥力？

答：经验告诉我们，一方面，固体材料难以拉伸，将固体离解为自由原子需要很大的能量，这表明固体中原子之间存在吸引力；另一方面，固体也难以压缩，外力需做很大的功才能使固体发生明显的压缩形变，这表明固体中原子之间也存在排斥力。晶体的结构稳定，表明晶体中原子间相互作用势能取最小值。

4. 什么是原子的电离能、亲和能和负电性？

答：使基态原子失去一个电子所必需的能量称为原子的电离能(ionization energy)。电离能越大，原子对价电子的束缚能力越强。中性原子失去 1 个电子成为+1 价离子时所需要的能量为第一电离能，以此类推，从+1 价离子再移去一个电子所需的能量为第二电离能。电离能的大小衡量原子对价电子的束缚强弱，它取决于原子的结构，比如核电荷数、原子半径以及电子的壳层结构。

使一个中性原子获得一个电子成为负离子时所放出的能量,称为原子的亲和能(affinity energy)。亲和能的大小衡量原子俘获外来电子的能力。

原子的负电性(electronegativity)是用来表示原子得失电子能力的物理量,显然它是与原子的电离能和亲和能有关的量。可近似描述为

$$x = 0.18(\mathcal{E}_{\text{电离能}} + \mathcal{E}_{\text{亲和能}})$$

用上述形式给出的原子的负电性是一个没有量纲的量,要求电离能和亲和能的量纲为电子伏特。

5. 什么是共价键? 共价键的特点是什么? 什么是共价晶体? 共价晶体有什么特点? 共价结合的分子一定形成共价晶体吗?

答: 原子之间靠共价键结合而形成的晶体,称为共价晶体(covalent crystal)。形成晶体的两个原子相互接近时,各提供一个或多个电子来共享,它们具有相反的自旋结构,这种为两原子所共有的自旋相反配对的电子结构称为共价键。共价键有两个明显的特点就是具有饱和性和方向性。共价键只能由自旋未配对的电子形成,因此一个原子只能形成一定数目的共价键,这就是共价键的饱和性。比如 H_2 分子、 NH_3 分子和金刚石晶体,分别为单键、三键和四键结合。一般来说,当原子的电子壳层不到半满时,所有的电子自旋都是未配对的,成键数目等于价电子数;当原子的电子壳层等于或超过半满时,成键数目等于未被填充的量子态数目。即价电子态数目 8 减去价电子数 z ,称为 $8-z$ 定则。共价键的方向性是指原子在电子云交叠最大的方向上成键。如 NH_3 分子 3 个键互成 90° , 金刚石 4 个键夹角为 $109^\circ 28'$ 。

共价键结合是比较强的,所以共价晶体的结构稳定,硬度较高,共价键的键能约为 80 kJ/mol,因此共价键晶体具有高熔点、高沸点和低挥发性的特点,导电率和导热率低。成键的电子均被束缚在原子之间,不能自由运动,所以共价晶体一般属于非导体(半导体或绝缘体),这是共价晶体的普遍特征。由于共价键只存在于分子内部,所以共价结合的分子不一定形成共价晶体。这些分子之间可以借助别的作用力形成晶体,如氢键、范德瓦耳斯键等。

6. 什么是离子键? 什么是离子晶体? 离子晶体有什么特点? 写出离子晶体结合能的表达式。

答: 原子获得或失去一个(或几个)电子的过程,称之为原子的电离。失去电子的原子带正电,称为阳离子;得到电子的原子带负电,称为阴离子。它们构成晶体时,主要依靠阳离子和阴离子之间的静电相互吸引作用而结合在一起。我们把阳离子和阴离子之间的这种静电相互作用称为离子键,以离子键结合而形成的晶体就是离子晶体,它是正、负离子的集合体。所以离子晶体中不存在单个分子,离子晶体的化学式只是相应晶体化学组分的反映。

由于正、负离子都分别具有相应的惰性原子的构型，晶体中没有自由运动的电子，所以离子晶体在常温下不导电、不传热。由于紫外光~可见光范围的光子不足以使离子的外层电子激发，因此，通常纯的离子晶体对于紫外光~可见光是透明的。由于离子键键能约为 800 kJ/mol，因此离子晶体熔点较高、硬度也较大。但是，当离子晶体在交变外力、机械力作用时，离子发生位移，且当位移仅为晶胞长度的一半时，原来异性离子的相间排列会变为同性离子的相邻排列，引力变斥力，从而晶体结构遭破坏，导致离子晶体具有比较脆，易破碎的特点。离子晶体的特点要求离子的空间排列要正负相间，并不要求尽可能紧密的近邻排列，所以，离子晶体的配位数均小于密排结构的配位数 12，一般最大为 8。

晶体的结合能

$$U_b = \frac{N\alpha q^2}{8\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

其中，平衡时的离子间距 R_0 可由实验测定，玻恩指数 n 可通过体积弹性模量来求出，马德隆常数 α 可由埃夫琴(H.M.Evjen)等人发展的一种快速收敛方法来计算。

7. 什么是马德隆常数？马德隆常数有什么特点？试计算一维无限长离子链的马德隆常数。

答：马德隆常数(Madelung constant) α 是一个仅与离子晶体的几何结构有关而与离子半径和电荷无关的无量纲的常数。设最近邻离子间的距离为 R ，则 $r_{ij} = P_j R$ ， P_j 是与晶体结构有关的数。则马德隆常数定义为

$$\alpha = -\sum_j^N \left(\pm \frac{1}{P_j} \right)$$

对于相邻离子间距为 R 的一维无限长离子链的马德隆常数的计算，可直接由上式得到。如图所示。

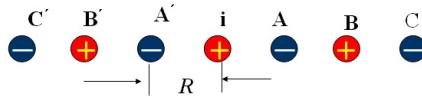


图 一维无限长离子链的马德隆常数计算示意图

选定某一正离子 i 为参考离子，对于负离子取正号，正离子取负号。则

$$\alpha = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right) = 2 \ln 2$$

8. 离子的极化对键型、配位数和晶体结构的形式有什么影响？

答：离子的大小和形状在外电场的作用下发生变形的现象称为离子的极化。在外电场的作用下，离子诱导的偶极矩 μ 和电场强度 E 成正比，即

$$\bar{\mu} = \alpha \bar{E}$$

式中 α 称为离子的极化率，显然它在数值上等于单位电场强度下的偶极矩。

在离子晶体中，正负离子的电子云在其周围异号离子电场的作用下，也会发生变化，而出现不同程度极化的现象。离子极化率表示了在外电场作用下电子云变化的能力。等价的离子中离子半径越大，极化率也越大。负离子的半径一般大于正离子的半径，所以负离子的极化率也较大。正离子价数越高，其极化率越小，而负离子则与此相反。对于含有 d 电子的正离子，其极化率比半径相近的其它正离子的极化率大。所以，离子晶体中被极化的主要是负离子，但是， Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等含有 d^{10} 电子的正离子也容易被极化。如果离子晶体中正负离子都容易被极化，那么电子云就会发生较大的变形而使得离子键转变为共价键，离子晶体也转变为共价晶体。随着离子键中共价键成分的增加，键长逐渐缩短，当共价键成分增加到一定程度时，由于共价键的饱和性和方向性将使配位数减小，从而导致晶体结构发生变化。如 AgF 、 AgCl 、 AgBr 、 AgI 四种晶体， AgF 属于 NaCl 型离子晶体，它的实验测得的键长和离子半径相等； AgCl 、 AgBr 和 AgI 等晶体中负离子可极化，从而离子半径增大，其中 AgCl 和 AgBr 尚属于离子键向共价键的过渡时期，维持 NaCl 型结构不变； AgI 中正负离子半径之比近似等于 0.58，也应该属于配位数为 6 的 NaCl 型结构。但是由于 AgI 中正负离子极化较大，已经属于共价键，从而使得 AgI 已经变成配位数为 4 的 ZnS 型晶体。

离子的极化对键型、配位数和晶体结构的形式均有影响，一般说来晶体的化学组成(如 AA 型、 AB_2 型、 A_mB_n 型、 ABO_3 型等)不同，晶体的结构不同；离子的极化程度或结构单元间的键型不同，晶体的结构也不同。这些规律一般称为戈尔德施密特定律(Goldschmidt's rule)，又称晶体化学第一定律。

9. 什么是金属键？什么是金属？金属有什么特点？

答：由于金属晶体中价电子是公有化的，所以可以认为金属中正的离子实浸泡在自由电子的汪洋大海之中。而正离子组成的晶格和自由电子之间的相互作用使整个金属结合在一起，这种作用就是金属键。由金属键形成的晶体就是金属晶体。在能带论中我们曾定义金属为具有费米面的固体。

由于金属键没有饱和性和方向性，所以金属晶体多采取配位数为 12 的密堆积方式，以保证金属结构最稳定。因此金属大多具有面心立方或六角密堆积结构。由于金属中有大量的自由电子，所以金属具有良好的导电性、导热性和金属光泽；又由于金属键没有确定的方向性，所以金属一般具有较好的延展性。由于不同金属的结合能的变化范围很宽，金属的结合能平均到每个原子在 1~5 eV，所以不同金属的熔点差别很大。

10. 什么是合金？什么是固溶体？什么是金属化合物？金属固溶体和金属化合物的主要区别是什么？ A 、 B 两种原子形成固溶体时，其原子半径差值对于所形成的固溶体有何影响？

答：合金是指两种或两种以上的金属(也包括非金属元素)，经过熔合过程而得到的宏观均匀体系。合金的种类很多，从结构上可以分为金属固溶体和金属化合物两大类。

固溶体是指两种或两种以上的固体物质完全混溶后所形成的新的固态物质，又可进一步分为置换固溶体和间隙固溶体两种。两种金属元素 A 和 B 形成固溶体时，其固溶体的结构仍保持 A 或 B 的原先结构形式，只是一部分金属原子 A(或 B)的位置被另一种金属原子 B(或 A)无规则的取代，这类固溶体称为置换固溶体。在金属的密堆积结构中有很多的八面体和四面体间隙，某些原子半径很小的非金属元素，如 H、B、C、N 等，可以无规则的分布在这些空隙中而形成间隙固溶体。

当 A、B 两种金属的结构类型、原子半径和负电性差别较大时，则在确定的成分形成一种中间相，称为金属化合物。它们以共价键或离子键结合在一起，呈现出明显的非金属性质。例如 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 、III-V 族化合物等都是以共价键结合为主，是重要的半导体材料。

金属化合物的结构特征表现在它的结构类型一般都与其组成金属 A、B 单独存在的结构类型不同，而且 A、B 原子分别占据确定的结构位置。金属固溶体一般为无序结构，而金属化合物为有序结构。

当 A、B 两种金属的结构相同、原子半径相当、原子的价电子层结构和负电性相近时，则 A、B 两种金属可以按照任意比例形成置换固溶体。例如 Cu 和 Au、W 和 Mo 等合金就是典型的置换固溶体。当 A、B 两种金属的上述性质差异较大时，则只能形成部分互溶置换固溶体或根本不能形成置换固溶体。通常当原子半径差大于 15% 时，就不能形成完全置换固溶体，当原子半径差大于 25% 时，就不能形成置换固溶体。

11. 什么是电子化合物？什么是休谟-饶塞里(Hume-Rotery)定则？

答：如果 A、B 两种原子只有有限的相互溶解度，在有些情况下，它们可能在一定的中间比例形成新的固相，称为中间相。中间相可以是金属性结合，也可以是非金属性结合。金属性结合的中间相成分可以有一定的变化范围，而且，A、B 两种原子在格点上的排列是无规则的。如 Cu-Zn 系统(黄铜)，它们的结构依赖于价电子数和原子数之比，也就是说它们的结构依赖于每个原子的平均电子数。当价电子数和原子数之比等于 $3/2$ 时，出现 β 相(体心立方)，化学式为 $CnZn$ ；当价电子数和原子数之比等于 $21/13$ 时，出现 γ 相(复杂立方)，化学式为 Cn_5Zn_8 ；当价电子数和原子数之比等于 $7/4$ 时，出现 ϵ 相(六角密积)，化学式为 $CnZn_3$ 。一般把这种结构与每个原子的平均电子数有关的金属性结合，称为电子化合物。上述规律是休谟-饶塞里(Hume-Rotery)对比许多合金系统发现的，称为休谟-饶塞里定则。用 II、III、IVB 族元素与 Cu、Ag、Au 组合成合金时，都满足休谟-饶塞里定则。休谟-饶塞里定则可由能带论给出很好的解释。

12. 什么是置换固溶体和间隙固溶体？金属密堆积结构中最常见的两种间隙位置是什么？

答：固溶体是指两种或两种以上的固体物质完全混溶后所形成的新的固态物质，又可进一步分为置换固溶体和间隙固溶体两种。两种金属元素 A 和 B 形成固溶体时，其固溶体的结构仍保持 A 或 B 的原先结构形式，只是一部分金属原子 A(或 B)的位置被另一种金属原子 B(或 A)无规则的取代，这类固溶体称为置换固溶体。在金属的密堆积结构中有很多的八面体和四面体间隙，某些原子半径很小的非金属元素，如 H、B、C、N 等，可以无规则的分布在这些空隙中而形成间隙固溶体。

13. 什么是分子晶体？分子晶体有哪些特点？

答：具有稳固的电子结构的原子或分子，靠范德瓦尔斯力结合成的晶体，称为分子晶体，在晶体中它们基本上保持原有的电子结构。比如，像惰性气体 He、Ne、Ar、Kr、Xe 等它们属于具有稳固的电子结构的原子，还有 NH₃、SO₂、HCl 等分子属于价电子已用于形成共价键的具有稳定电子结构的分子。这两种类型均可以在低温下形成分子晶体。

由于分子晶体的结合能小，因而熔点低、硬度比较小、易于压缩；又由于吸引势无方向性，且与间距的负 6 次方成正比(非极性单原子分子晶体)，所以，常取密堆积结构，以使得系统能量最低。从导电性来说，分子晶体均为绝缘体。

14. 什么是雷纳德-琼斯势？指出其中各项的含义？

答：分子晶体中一对原子间的相互作用势可以表示为

$$\phi(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

其中， R 为原子间距。上式称为雷纳德-琼斯势(Lennard-Jones 6-12 potential)。第一项为近距排斥势，方次 12 的选择，主要是为了计算方便，并兼顾到应满足大于长程吸引势的方次的要求；方次 6 是可以严格证明的。从雷纳德-琼斯势我们可以看出，当 $R = \sigma$ 时，雷纳德-琼斯势等于零；当 $R < \sigma$ 时，雷纳德-琼斯势将随 R 的减小很快上升。所以， σ 可以表征近距排斥力作用的范围。 ϵ 可大致表征一对原子间范德瓦尔斯相互作用的强度。对惰性气体约为 0.01 eV。勒纳-琼斯势仅适用于单原子构成的非极性分子晶体结构。

15. 什么是氢键？氢键的特点有哪些？

答：由于氢原子的半径很小(0.3Å)，又没有内层电子，所以它与负电性最强的一些元素 X(如 X=O、F、N 等)结合形成极性共价键时，会出现一种与另一个负电性很大的原子 Y 上的孤对电子相互吸引而形成的另一种键，这种键称为氢键(hydrogen bond)。但只允许一个 Y 原子来键合。此外，为了使键合效应最强，一般要求尽可能呈一条直线，即 X—H…Y 形式。其中，X—H 间是共价键，H…Y

间是氢键。这表明氢键具有饱和性和方向性。 $H \cdots Y$ 间距为 1.7 \AA 左右, 这比通常的共价键长得多($O-H$ 间的共价键是 0.98 \AA), 而比 H 和 Y 的范德瓦尔斯键半径之和(约 $2.8\sim 3.0 \text{ \AA}$)短得多, 这表明氢键的键能较共价键能低, 而比范德瓦尔斯键又强许多。

16. 说出晶体结合的基本类型及结合力的性质, 说明为什么金属结合会导致原子的密堆积排列?

答: 晶体结合的类型有离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体和氢键晶体。离子晶体的结合力是离子键, 即稳定的正、负离子相间排列, 通过库仑静电力互相吸引; 共价晶体的结合力是共价键, 两原子通过共有自旋相反的一对电子相互键合; 金属晶体的结合力是金属键, 价电子离化形成的共有化负电子云与处在其中的正离子实通过库仑作用相互束缚; 分子晶体的结合力是范德瓦尔斯力, 与电子分布起伏有关的瞬时电偶极矩的感应作用使具有球对称电子分布的中性原子或分子聚合; 氢键晶体的结合力是氢键, 即氢原子的电子参与形成共价键后, 裸露的氢核与另一电负性较大的原子通过静电作用相结合。

由于金属键没有饱和性和方向性, 所以金属晶体多采取配位数为 12 的密堆积方式, 以保证金属结构最稳定。因此金属大多具有面心立方或六角密堆积结构。

17. 在金属键、离子键、共价键中, 哪一种键易于具有最少近邻? 哪一种不只包含一种元素? 哪一种易于形成密堆积结构? 哪一种具有明显的电荷转移? 哪一种包含有轨道杂化?

答: 共价键具有最少近邻(饱和性和方向性导致), 共价键不只包含一种, 当正负电性差很多时, 会有离子键的成分; 离子晶体的结合力是离子键, 即稳定的正、负离子相间排列, 通过库仑静电力互相吸引, 因此离子键不只包含一种元素, 且具有明显的电荷转移。金属结合中, 受到最小能量原理的约束, 要求原子实与共有电子电子云间的库仑能要尽可能的低(绝对值尽可能的大)。原子实越紧凑, 原子实与共有电子电子云靠得就越紧密, 库仑能就越低。所以, 金属键易于形成密堆积结构。共价键包含有轨道杂化, 如金刚石的 sp^3 杂化。

18. 在范德瓦尔斯结合、金属结合、离子结合、共价结合中哪些最可能形成绝缘体、导体和半导体?

答: 分子晶体的结合力是范德瓦尔斯力, 与电子分布起伏有关的瞬时电偶极矩的感应作用使具有球对称电子分布的中性原子或分子聚合, 因为所有的电子都局域在分子内, 参与分子内的键合, 所以范德瓦尔斯结合一般都是绝缘体(如惰性气体晶体); 共价晶体的结合力是共价键, 两原子通过共有自旋相反的一对电子相互键合; 共价键是一种强键, 也就是成键的电子很难被激发而游离, 因此共价结合最可能形成绝缘体(如金刚石)和半导体(如锗和硅)。金属晶体的结合力是金属键, 价电子离化形成的共有化负电子云与处在其中的正离子实通过库仑作用相互束缚, 因此金

属结合最可能形成导体。离子晶体的结合力是离子键,即稳定的正、负离子相间排列,通过库仑静电力互相吸引,因此离子结合最可能形成绝缘体,在高温下会形成导体。

19. 给出固体中原子间相互作用的基本方式,石墨晶体的结合方式如何?

答:结合力和化学键本质上是统一的,它们完全归因于遵从薛定谔方程的原子核与核外电子之间的静电相互作用。根据这种静电相互作用的起因和方式的不同,原子间相互作用的基本方式可分为共价键合、离子键合、金属键合、范德瓦尔斯键合和氢键合等五种。

石墨晶体是层状结构,在每一单层是靠共价键结合的,层间是靠范德瓦尔斯力结合的。

20. 什么是晶体缺陷?观察晶体缺陷的方法有哪些?

答:晶体缺陷就是表征对晶体理想的周期结构的任何形式的偏离。按其维度,可分为:零维点缺陷,一维线缺陷,二维面缺陷。

腐蚀(坑)法、位错染色缀饰法、电子显微镜技术、X射线形貌照相术和场致显微镜技术等是人们观测缺陷的常用手段。

腐蚀(坑)法是指对于选定晶面的样品表面进行研磨,抛光处理,再将样品洗净置于适当的腐蚀液中腐蚀一定的时间,清洗后就可以用金相显微镜进行观察或拍照。由于位错、杂质等缺陷所在处的腐蚀速率一般与无缺陷处不同,结果,样品表面缺陷处将出现腐蚀的凹坑或小丘。

位错染色缀饰法是基于杂质原子倾向于在位错附近聚集,故可用特殊的技术(如扩散)使位错带上颜色。如在硅晶体中掺入铜,铜聚集在位错附近,由于铜对红外线不透明而硅透明,用红外显微镜就可以观察。

电子显微镜技术、X射线形貌照相术和场致显微镜技术三者利用的都是直接成像的技术,取决于各自的分辨率。

21. 给出晶体缺陷的基本类型,举例说明什么是点缺陷?线缺陷?面缺陷?

答:所谓缺陷就是表征对晶体理想的周期结构的任何形式的偏离。按其维度,可分为:零维点缺陷,一维线缺陷,二维面缺陷。

晶体中的零维缺陷一点缺陷(point defect)是原子尺度的缺陷。亦即定域在格点附近一个或几个晶格常数范围内偏离周期性的结构称为点缺陷。点缺陷主要有3种:空位或肖脱基缺陷、填隙原子(弗仑克尔缺陷)和杂质,还有所谓的色心和极化子等。

当晶格周期性的破坏是发生在晶体内部一条线的周围近邻,这种缺陷称为线缺陷。位错就是线缺陷。位错:刃型位错,螺旋位错

当晶格周期性的破坏是发生在晶体内部一个面的近邻,这种缺陷称为面缺陷,如晶粒间界、堆垛间界。

22. 解释金属淬火后为什么会变硬？

答：我们已经知道 晶体的一部分相对于另一部分的滑移，实际是位错线的滑移，位错线的移动是逐步进行的，使得滑移的切应力最小。这就是金属一般较软的原因之一。显然，要提高金属的强度和硬度，似乎可以通过消除位错的办法来实现。但事实上位错是很难消除的。相反，要提高金属的强度和硬度，通常采用增加位错的办法来实现。金属淬火就是增加位错的有效办法。将金属加热到一定高温，原子振动的幅度比常温时的幅度大得多，原子脱离正常格点的几率比常温时大得多，晶体中产生大量的空位、填隙缺陷。这些点缺陷容易形成位错。也就是说，在高温时，晶体内的位错缺陷比常温时多得多。高温的晶体在适宜的液体中急冷，高温时新产生的位错来不及恢复和消退，大部分被存留了下来。数目众多的位错相互交织在一起，某一方向的位错的滑移，会受到其它方向位错的牵制，使位错滑移的阻力大大增加，使得金属变硬。

23. 什么是磁畴壁？什么是布洛赫壁？什么是奈尔壁？

答：铁磁材料在中磁畴和磁畴之间的过渡区域称为磁畴壁，根据过渡方式的不同分为布洛赫壁和奈尔壁。布洛赫壁是指在过渡区域内磁矩的转动始终保持与畴壁平行，以避免在畴壁内产生净磁荷，薄膜厚度较厚时大多采用这种方式。奈尔壁是指在过渡区域内磁矩的转动始终保持与薄膜表面平行，薄膜厚度较薄时大多采用这种方式。

24. 晶体中的位错线有几种类型？各有什么特点？

答：晶体中的位错线有两种类型，即刃位错(edge dislocation)和螺位错(screw dislocation)。已滑移区与未滑移区的交界线，称为位错线。我们把这种位错线与滑移方向垂直的位错称为刃型位错。位错线与滑移方向平行的位错称为螺旋位错。

25. 什么是晶界？什么是小角度晶界？什么是大角度晶界？

答：很多固体都是由许多小晶粒组成的多晶材料，分隔这些晶粒的边界称为晶界。晶界的厚度通常只有 2~3 个原子层，因此被看成是具有二维结构的面缺陷。常见类型有小角度晶界(small angle boundary)和大角度晶界(large angle boundary)。

小角度晶界是指两相邻晶粒之间相对取向差的角度较小，一般在 10° 以下，也称为倾侧晶界(tilt boundary)。

大角度晶界是指两相邻晶粒之间相对取向差别在 15° 以上，晶界结构较复杂。

26. 什么是堆垛层错？粗糙转变？

答：我们知道金属晶体常采用立方密积的结构形式，而立方密积是原子球以三层为一组，如果把这样的一组三层记为 ABC ，则晶面的排列形式为

$$\cdots ABCABCABCABC \cdots$$

如果在晶体生长过程中，原来的 A 晶面丢失，于是晶面的排列形式变成

$$\cdots ABCABC\dot{B}CABC\cdots$$

则 \dot{B} 晶面便成为错位的面缺陷。

如从某一晶面开始, 晶体的两部分发生滑移, 比如从某 C 晶面以后整体发生了滑移, B 变成 A , 则晶面的排列形式变成:

$$\cdots ABCABC\dot{C}BACBAC\cdots$$

则 \dot{C} 晶面便成为错位的面缺陷。这一类整个晶面发生错位的缺陷称为堆垛层错 (stacking fault)。

在足够低的温度下, 晶体的平衡表面总是在原子尺度上光滑。温度升高时, 表面缺陷增多, 温度升高到某一临界温度 T_R 时, 表面长程序消失, 发生粗糙转变 (roughening transition), T_R 称为粗糙温度 (roughening temperature)。粗糙转变是一种相变, 在 T_R 附近, 晶体的形状表现出临界行为。

27. 给出晶体中空位浓度与缺陷的关系, 并说明各符号的物理意义。

答: 晶体中空位浓度与缺陷的关系为:

$$n = N e^{-\varepsilon_V / k_B T}$$

其中, N 为理想晶体的原子数目, ε_V 为生成一个空位所需的平均能量, 约为 1 eV, n 为空位浓度, k_B 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度. 上面的结果表明, 在温度不为零的有限温度下, 必定有空位存在。所以, 晶体中的缺陷是不可避免的。

28. 什么是相图? 相图上的一个点或一条线代表什么含义? 相图的研究以什么为基础?

答: 相图就是研究体系的状态如何随着温度 T 、压强 P 、浓度等这些变量的改变而发生变化的几何图形, 相图也叫状态图或相平衡状态图。

从相图中可以看出不同成分的物质在不同温度、压力或其它条件下所含各相的种类和相对数量, 通过相图可以预测出一个混和体系的性质。相图中所示的状态是热力学上的平衡稳定状态, 它不能表示在非平衡条件下的组织结构及其变化规律。所以相图上的一个点代表体系的一个热力学平衡态, 相图上的一条线表示一个准静态过程。

相图的研究以相律为基础, 相律即在平衡体系中, 联系体系内相数、组分数、自由度数及影响物质性质的外界因素之间关系的规律。相律是分析和检验相图的工具。

29. 什么是相律? 如何理解杠杆定则?

答: 相律即在平衡体系中, 联系体系内相数、组分数、自由度数及影响物质性质的外界因素之间关系的规律。它是研究相图的基础。若体系中的相数目为 ϕ , 独立组元数目为 k , 状态参量数为 n , 则体系的自由度数(即独立变量数) f 满足

$$f = k + n - \phi$$

其中, 对于状态参量数 n 来说, 通常选温度与压强作为状态参量, 即 $n = 2$ 。上

式称为相律。

准静态过程中两相平衡共存状态，可以帮助我们求出液相和固相的数量比例。如图中温度降为 T_1 时，相图中我们所讨论的组分为 x 的样品的代表点对应 n ，此时液相和固相共存。其中液相和固相的状态就分别由过 n 的等温线与液相线和固相线的交点 l_1 和 s_1 来决定。设 M_{l1} 和 M_{s1} 分别表示液相和固相的重量，显然固相中金属 B 的重量加上液相中金属 B 的重量应等于凝固前液相中金属 B 的重量，由于凝固前液相中金属 B 的重量为

$$x(M_{l1} + M_{s1})$$

温度降为 T_1 时，固相中金属 B 的重量为

$$M_{s1}(x + \overline{ns_1})$$

温度降为 T_1 时，液相中金属 B 的重量为

$$M_{l1}(x - \overline{nl_1})$$

金属 B 的重量在相变过程中不便，所以

$$M_{l1}(x - \overline{nl_1}) + M_{s1}(x + \overline{ns_1}) = x(M_{l1} + M_{s1})$$

整理得

$$M_{l1}\overline{nl_1} = M_{s1}\overline{ns_1}$$

或写成

$$\frac{M_{s1}}{M_{l1}} = \frac{\overline{nl_1}}{\overline{ns_1}}$$

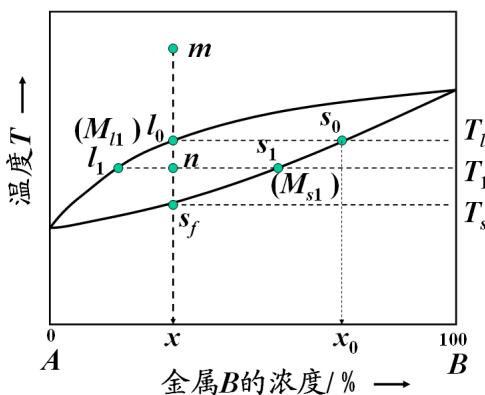


图 连续固溶体相图及其相变过程

这个简单而有重要的结果形象地称为杠杆定则。因为把 l_1 和 s_1 之间的连线看作一个杠杆，支点在 n 处， M_{l1} 和 M_{s1} 分别看作杠杆两端的负荷，上式恰好是杠杆平衡条件。该条件也适用于非连续固溶体中的两相平衡共存区。

30. 什么是共晶转变？包晶转变？共析转变？包析转变？

答：共晶反应是指液相在冷却过程中同时结晶出两个不同结构的固相的过程，也叫共晶转变；包晶反应是指一个液相与一个固相相互作用，生成一个新的固相的过程，也叫包晶转变；共析反应是指从一个固相同时结晶出两个不同结构的固相的恒温转变，也叫共析转变；包析反应是指两个固相相互作用，生成一个新的固相的过程，也叫包析转变。它们都是在恒温下进行的，并且，最多只能有三个相平衡共存。

31. 对于惰性元素晶体，原子间的相互作用常采用勒纳—琼斯势

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

其中 σ 、 ϵ 为待定常数， r 为两原子间的距离。

(1) 试说明式中两项的物理意义以及物理来源；

(2) 证明平衡时 r_0/σ 为一与晶体结构有关的常数，其中 r_0 为最近邻原子间距。

解：(1) 第一项为近距排斥势，当原子间电子云显著重叠时，产生强烈的排斥作用，它起源于泡利原理。方次 12 的选择，主要为计算方便，并兼顾到应满足大于长程吸引势的方次的要求。第二项为范德瓦尔斯相互作用能，它是范德瓦尔斯力的来源，原子靠它相互吸引，它是原子中电荷涨落产生的瞬时电偶极矩所导致的吸引相互作用。

(2) N 个惰性气体分子总的相互作用能为

$$U = \frac{N}{2} \sum_{j=1}^N u(r_j)$$

设 r_0 为最近邻两个原子间的距离，则：

$$r_j = P_j r_0 \quad (\text{以 } j=0 \text{ 为原点})$$

P_j 是仅与晶体结构有关的常数。则平衡时 N 个惰性气体分子总的相互作用能为

$$U(r_0) = \frac{N}{2} \sum_j^N 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{P_j r_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{P_j r_0} \right)^6 \right]$$

令：

$$A_{12} = \sum_j^N \frac{1}{P_j^{12}}; A_6 = \sum_j^N \frac{1}{P_j^6}$$

则 A_6 、 A_{12} 也是仅与晶体结构有关的常数。从而有

$$U(r_0) = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right]$$

由：

$$\frac{dU(r_0)}{dr_0} = 0$$

得：

$$\frac{r_0}{\sigma} = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}}$$

得证。

32. 如果惰性气体晶体氮结晶为体心立方结构，晶体总的势能为：

$$U(R) = 2N\epsilon \left(A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \text{ 且有 } \left(2A_{12} / A_6 \right)^{1/6} = 1.07$$

其中， N 为原子总数， r 为原子间的距离。已知氮的勒纳-琼斯参数为： $\epsilon = 0.01$ eV， $\sigma = 3.65\text{\AA}$ ， $A_6 = 12.25$ ， $A_{12} = 9.11$ ，求

- (1) 平衡时的最近邻距离 r_0 及点阵常数 a ；
- (2) 每个原子的内聚能；
- (3) 平衡时的体弹性模量。

解：(1) 平衡时应满足：

$$\begin{aligned} \frac{dU(r)}{dr} \bigg|_{r_0} &= 0 \\ \therefore -12A_{12}\sigma^{12} \left(\frac{1}{r_0} \right)^{13} + 6A_6\sigma^6 \left(\frac{1}{r_0} \right)^7 &= 0 \\ \therefore r_0 = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma &= 3.905\text{\AA} \end{aligned}$$

体心立方结构原子最近邻满足：

$$2r_0 = \sqrt{3}a$$

$$\therefore a = \frac{2r_0}{\sqrt{3}} = 4.51\text{\AA}$$

(2) 由题意可知，惰性气体晶体氮在平衡时总的势能(即内聚能)为：

$$U(r_0) = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right]$$

所以，每个原子的内聚能为：

$$\frac{U(r_0)}{N} = 2\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right] = -\frac{\epsilon A_6^2}{2A_{12}} = -0.082 eV$$

注：要充分利用

$$r_0 = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma$$

(3) 氖结晶为体心立方结构：

$$2r_0 = \sqrt{3}a$$

$$V_0 = N \frac{a^3}{2} = N \frac{\left(\frac{2\sqrt{3}}{3} r_0 \right)^3}{2} = N \frac{4\sqrt{3}r_0^3}{9}$$

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

$$U(R) = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$\frac{dU}{dr} = 2N\epsilon [6A_6\sigma^6 \frac{1}{r^7} - 12A_{12}\sigma^{12} \frac{1}{r^{13}}]$$

$$\frac{dr}{dV} = \frac{\sqrt{3}}{4Nr^2}$$

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dr} \frac{dr}{dV} = \sqrt{3}\epsilon (3A_6\sigma^6 r^{-9} - 6A_{12}\sigma^{12} r^{-15})$$

$$\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d\{\sqrt{3}\epsilon (3A_6\sigma^6 r^{-9} - 6A_{12}\sigma^{12} r^{-15})\}}{dr} \frac{dr}{dV}$$

$$= \frac{\epsilon}{4N} (270A_{12}\sigma^{12} r^{-18} - 81A_6\sigma^6 r^{-12})$$

所以，平衡时的体弹性模量为

$$K = \left(\frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V_0} V_0 = \frac{\epsilon}{4N} (270A_{12}\sigma^{12} r_0^{-18} - 81A_6\sigma^6 r_0^{-12}) N \frac{4\sqrt{3}r_0^3}{9} = \frac{3\sqrt{3}A_6^2\epsilon}{A_{12}r_0^3}$$

33. NaCl 和 CsCl 是两种典型的离子晶体，但具有不同的晶体结构。试描述或画出两种晶体的原子空间排列情况，分别指出它们每个离子的最近邻数目和

次紧邻数目；指出它们相同的特征对称元素；分别指出它们的点阵类型、倒易点阵类型和第一布里渊区的形状；写出离子结合能的一般表达式，求出平衡态时的离子间距；它们的晶格振动色散曲线各有几只？它们的离子晶体的长光学波有何特点？对它们的红外光学性质有何影响？

解：NaCl 是 fcc 点阵,Na 离子和 Cl 离子各组成一个 fcc 格子, 沿立方轴方向移 $1/2$ 套构而成. 最近邻各有 6 个异性离子, 次近邻各 12 个同性离子. CsCl 是 SC 点阵, Cs 离子和 Cl 离子各组成一个 sc 格子, 沿体对角线方向移 $1/2$ 套构而成. 最近邻各有 8 个异性离子, 次近邻各 6 个同性离子；它们相同的特征对称元素是 4 个 3 次轴.(主轴); NaCl 是 fcc 点阵, 倒易点阵类型为 bcc, 第一布里渊区为截角 8 面体. CsCl 是 sc 点阵, 倒易点阵类型为 sc, 第一布里渊区为简立方体. 离子结合能的一般表达式为

$$\bar{U} = \frac{B}{R^n} - \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

B 和 α 是和晶体结构有关的常数, R 为离子间最短距离. 为求出平衡态时的离子间距令：

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial R} = 0 \Rightarrow R_0 = \left(\frac{4\pi\epsilon_0 n B}{\alpha e^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

它们的原胞都含有 2 个离子, 因此各有 6 支色散关系, 3 支光学支, 3 支声学支。离子晶体的长光学纵波频率 ω_{LO} 总是大于长光学横波频率 ω_{TO} , 它们对红外光不同频率有强烈的反射和吸收.

34. 设两原子间的相互作用能可以表示为

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^2} + \frac{\beta}{r^8}$$

其中 r 是两原子间距, α 、 β 是两个待定系数。当两原子构成一稳定分子时, 其核间距为 3×10^{-10} m, 离解能为 4 eV。试计算

(1) α 、 β 的数值;

(2) 计算使该分子分裂所必须的力和当分裂发生时原子核间的临界间距。

解：(1) 当两原子构成一稳定分子时, 其相互作用势能取极小值, 即：

$$\frac{dU(r)}{dr} = \frac{2\alpha}{r^3} - \frac{8\beta}{r^9} = 0$$

由此得两原子平衡时的间距

$$r_0 = \left(\frac{4\beta}{\alpha} \right)^{\frac{1}{6}}$$

两原子平衡时的能量

$$U(r_0) = -\frac{\alpha}{r_0^2} + \frac{\beta}{r_0^8} = -\frac{3\alpha}{4r_0^2}$$

依题意得：

$$\begin{cases} r_0 = \left(\frac{4\beta}{\alpha}\right)^{\frac{1}{6}} = 3 \times 10^{-10} \\ U(r_0) = -\frac{\alpha}{r_0^2} + \frac{\beta}{r_0^8} = -\frac{3\alpha}{4r_0^2} = 4 \times 1.6 \times 10^{-19} \end{cases}$$

解之得：

$$\begin{cases} \alpha = 7.68 \times 10^{-38} J \cdot m^2 \\ \beta = 1.4 \times 10^{-95} J \cdot m^8 \end{cases}$$

(2) 由：

$$\frac{d^2U(r)}{dr^2} = -\frac{6\alpha}{r^4} + \frac{72\beta}{r^{10}} = 0$$

得两原子引力最大值距离, 即：

$$r_m = \left(\frac{12\beta}{\alpha}\right)^{\frac{1}{6}} = 3.6 \times 10^{-10} m$$

$$F = -\left.\frac{dU(r)}{dr}\right|_{r=r_m} = -\frac{2\alpha}{r_m^3} + \frac{8\beta}{r_m^9} = 4.4 \times 10^{-9} N$$

35. 设 w_F 为弗仑克尔缺陷的形成能, N 为格点总数, N' 是可用间隙位置数, n 为被原子占据的间隙位置数, 即弗仑克尔缺陷数目。推导平衡时弗仑克尔缺陷的浓度。

解: n 个间隙位置可能的排列方式为

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{N'!}{n'!(N'-n)!}$$

这将使系统熵增加

$$\Delta S = k_B \ln W$$

形成 n 个弗仑克尔缺陷, 晶体内能的增加为

$$\Delta U = nW_F$$

从而, 系统自由能的增加为

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = nW_F - Tk_B \ln \left[\frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{N'!}{n'!(N'-n)!} \right]$$

利用斯特林公式 $\ln x! \approx x \ln x - x$, 以及 $n \ll N$, N 和 N' 近似相等和平衡时的条件

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0$$

则有

$$n \approx \sqrt{NN'} e^{-\frac{W_F}{2k_B T}} = Ne^{-\frac{W_F}{2k_B T}}$$

此即为平衡时弗仑克尔缺陷的浓度。