

固体物理总复习

什么是固体物理学?

简单地说, 固体物理学的基本问题有: 固体是由什么原子组成? 它们是怎样排列和结合的? 这种结构是如何形成的? 在特定的固体中, 电子和原子取什么样的具体的运动形态? 它的宏观性质和内部的微观运动形态有什么联系? 各种固体有哪些可能的应用? 探索设计和制备新的固体, 研究其特性, 开发其应用.

通常固体可分为: **晶体、准晶体和非晶体**.

晶体: 晶态的结构特点是组成粒子在空间的排列具有周期性, 表现为既有是长程取向有序又有平移对称性, 这是一种高度长程有序的结构;

准晶体: 组成粒子的排列也呈有序结构, 只是不具有周期性或平移对称性, 而是同时具有长程准周期平移序与晶体学不允许的长程取向序;

非晶体: 非晶体中组成粒子的排列没有一定的规则, 原则上属于无序结构.

第一章 晶体结构

§ 1.1 晶体结构的基本概念

1 晶体结构的基本概念

(1) 晶体和基元

晶体: 晶体是由**完全相同**的原子、分子或原子团在空间有规则地周期性排列构成的固体材料.

基元: 基元是构成晶体的完全相同的原子、分子或原子团. 这里“完全相同”有两方面的含义: 一是原子的化学性质完全相同, 二是原子的几何环境完全相同.

(2) 晶格

晶格: 晶体中的原子是规则排列的. 用几组平行直线连接晶体中原子形成的网格, 称为晶格.

(3) 原胞和原胞基矢

原胞: 构成晶体的最小周期性结构单元称为原胞;

原胞基矢: 原胞的边矢量 \vec{a} 称为原胞基矢, 通常用 \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 、 \vec{a}_3 表示.

通常, 原胞作为最小(体积最小)的周期性结构单元的判据是一个原胞只包含一个基元; 该判据只是原胞的一个必要判据, 如果一个单元含有两个或两个以上的基元, 该单元就肯定不是原胞. 原胞有时称为初基原胞, 相应地原胞基矢称为初基基矢.

简立方: $\vec{a}_1 = a\hat{i}$, $\vec{a}_2 = a\hat{j}$, $\vec{a}_3 = a\hat{k}$

体心立方:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{i} - \hat{j} + \hat{k})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j} - \hat{k})$$

面心立方:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{j} + \hat{k})$$

$$\bar{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{k} + \hat{i})$$

$$\bar{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j})$$

原胞基矢可以计算原胞体积 Ω

$$\Omega = (\bar{a}_1 \times \bar{a}_2) \cdot \bar{a}_3$$

(4) 布拉伐 (Bravais) 格子和晶体周期性的描述

所有的阵点可以用位置矢量

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

表示的空间点阵称为布拉伐点阵, 其中 n_1 、 n_2 、 n_3 取所有整数.

在布拉伐点阵 (格子) 概念的基础上, 晶体结构可以形象地表示为

$$\text{晶体结构} = \text{布拉伐点阵} + \text{基元}$$

晶体周期性可以用布拉伐点阵表征, 也可以等价地用原胞描述.

(5) 单胞和单胞基矢

单胞: 在能够保持晶格对称性的前提下, 构成晶体的最小的周期性结构单元称为晶体的单胞;

单胞基矢: 单胞的边矢量称为单胞基矢, 通常用 \bar{a} 、 \bar{b} 、 \bar{c} 表示.

原胞是晶体最小的周期性结构单元, 利用原胞基矢可以很方便地写出各个格点的位矢; 而单胞直观地反映了晶体的对称性. 晶体的原胞和单胞, 在晶体结构分析和性质研究中, 各有所长.

(6) 维格纳-赛茨原胞

还有另一种外形比较复杂但能反映晶格对称性的原胞, 称为维格纳-赛茨原胞 (简称 WS 原胞). 它是一个阵点与最近邻阵点 (有时也包括次近邻) 的连线中垂面所围成的多面体, 其中只包含一个阵点; 对于晶体, 一个原胞只包含一个基元.

(7) 配位致密度

配位数: 晶体中一个原子的最近邻原子数目称为配位数. 配位数的大小描述晶体中粒子排列的紧密程度, 粒子排列越紧密, 配位数越大.

致密度: 假设晶体由完全相同的一种粒子组成, 而把粒子看作硬球, 硬球之间彼此紧挨相切, 下面计算反映粒子排列紧密程度的致密度, 即单胞内粒子硬球所占的体积与单胞体积之比.

2 典型的晶格结构

(1) **简单立方:** 又称简立方, 自然界中简单立方晶体比较少见. VI A 族元素晶体钋 Po 在室温时是简单立方结构. 简单立方的配位数为 6.

(2) **体心立方:** 碱金属 Li、Na、K 等是体心立方结构. 体心立方的配位数是 8.

(3) **面心立方:** Cu、Ag、Au 等金属晶体的结构是面心立方. 面心立方的配位数为 12, 这是简单晶体可能具有的最高配位数, 面心立方是自然界最密集的堆积方式之一, 称为面心立方密堆积, 简称立方密堆积或立方密积.

(4) **六角密积:** Be、Mg、Zn 等金属晶体的结构是六角密堆积结构, 简称六角密积. 六角密积结构的配位数也是 12, 与面心立方的致密度相同.

(5) **NaCl 结构:** 该结构的基元是 NaCl 分子, 由一个正离子和一个负离子组成; NaCl 结构的布拉伐格子是面心立方. 用子晶格套构的方法来分析, NaCl 晶体结构可以看作是 Na

的面心立方子晶格和Cl的面心立方子晶格套构而成，套构的方式是沿立方体的棱平移1/2棱长。

(6) **CsCl结构**：该结构的基元是CsCl分子，由一个正离子和一个负离子组成，如图1.12所示；CsCl结构的布拉伐格子是简立方。CsCl晶体结构可以看作是Cs的简立方子晶格和Cl的简立方子晶格沿立方体的体对角线平移1/2体对角线长度套构而成。

(7) **金刚石结构**：金刚石是碳的同素异构体，其矿物多为正八面体结晶，纯净的金刚石无色透明、有光泽、有极强的折光力，是已知最硬的物质；用做高级切削和研磨材料；经过琢磨的金刚石又称钻石。

金刚石结构是复式晶格结构，基元中有两个碳原子，布拉伐格子是面心立方。用子晶格套构的方法来分析，金刚石晶格结构是两个面心立方子晶格，沿一个面心立方的体对角线平移1/4体对角线长度套构而成，金刚石、元素半导体Si、Ge等，具有金刚石结构；金刚石晶体的配位数是4。

(8) **闪锌矿结构**：与金刚石结构很相像，金刚石结构的基元是化学性质相同的两个原子，而闪锌矿结构的基元是两个不相同的原子。闪锌矿结构是两个不同原子的面心立方子晶格，沿一个面心立方的体对角线平移1/4体对角线长度套构而成。化合物半导体GaAs、GaP、ZnS等晶体具有闪锌矿结构。

§ 1.2 晶列和晶面及其标志

1 晶列和晶向指数

(1) **晶列**：任意两个格点的连线，构成一个晶列。

(2) **晶向指数**：晶列的取向称为晶向，用晶向指数 $[mnp]$ 来标志，这组数称作物晶向指数。

2 晶面和晶面指数

(1) **晶面**：任意三个不共线的格点，构成一个晶面。

(2) **晶面指数**：一个晶面的标志，就是要指明它的空间方位；一个晶面的空间方位，由该晶面在三个坐标轴上的截距完全确定；与这三个截距的倒数相对应的三个互质整数 $(h_1h_2h_3)$ ，就称为该晶面的晶面指数。

§ 1.4 7大晶系和14种布拉伐格子

自然界中晶体多种多样、千变万化。按晶体点群对称性分类，晶体分为七大类，称为**七大晶系**，分别是三斜晶系、单斜晶系、正交晶系、四角晶系、六角晶系、三角晶系、立方晶系；四角晶系又称四方晶系，六角晶系也称六方晶系。每一个晶系具有一种类型的单胞基矢坐标系，七大晶系对应着七种单胞基矢坐标系。

对称性相同的晶体可以具有不同的布拉伐格子，即一个晶系中可以具有不止一种布拉伐格子。立方晶系有3个布拉伐格子，分别是简立方、体心立方和面心立方；四角晶系有2个布拉伐格子，简单四角和体心四角；正交晶系的布拉伐格子最多，有4个，分别是简单正交、底心正交、体心正交和面心正交。**七大晶系共有14种布拉伐格子**，自然界中的晶体种类繁多，但是这些众多晶体的布拉伐格子只有14种。

§ 1.5 倒易点阵

1 定义

晶体的布拉伐点阵由三个原胞基矢 \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 、 \vec{a}_3 来描述。由原胞基矢 \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 、 \vec{a}_3 定义三个新矢量

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$$

$$\begin{aligned}\bar{b}_2 &= \frac{2\pi}{\Omega} \bar{a}_3 \times \bar{a}_1 \\ \bar{b}_3 &= \frac{2\pi}{\Omega} \bar{a}_1 \times \bar{a}_2\end{aligned}$$

称为倒格子基矢.

对于二维晶格, 利用倒格子基矢的定义计算倒格子基矢时, 取 \bar{a}_3 为 $\bar{a}_1 \times \bar{a}_2$ 方向的单位矢, 即取 $\bar{a}_3 = \hat{k}$ 即可. 这时

$$\begin{aligned}\bar{b}_1 &= \frac{2\pi}{S} \bar{a}_2 \times \hat{k} \\ \bar{b}_2 &= \frac{2\pi}{S} \hat{k} \times \bar{a}_1\end{aligned}$$

其中 S 为二维晶格原胞面积的大小

$$S = |\bar{a}_1 \times \bar{a}_2|$$

2 由倒易点阵的基矢定义, 可得出倒格子的一些基本性质

$$(1) \bar{a}_i \cdot \bar{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

(2) 倒格子原胞体积 Ω^* 与正格子原胞体积 Ω 之间有

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

(3) 倒格矢 $\bar{G}_{h_1 h_2 h_3}$ 垂直于晶面 $(h_1 h_2 h_3)$.

(4) 晶面方程和面间距公式

$$\bar{r} \cdot \frac{\bar{G}_h}{|\bar{G}_h|} = nd$$

该式是晶面上的任一点位置矢量 \bar{r} 满足的方程, 称为晶面方程.

对于, $n=1$, \bar{r} 是距离原点最近的晶面上任一点的位置矢量, 由该式可以计算晶面间距 d , 这时该式称为面间距公式.

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h_1}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{h_2}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{h_3}{a_3}\right)^2}}$$

3 布里渊区

布里渊区是倒格子空间中以原点为中心的部分区域. 从倒格子空间原点, 作与最近邻倒格点、次近邻倒格点、再次近邻倒格点、……的连线, 再画出这些连线的垂直平分面; 包含原点的多面体包围的区域就是第一布里渊区, 与第一布里渊区相邻、且与第一布里渊区体积相等的区域为第二布里渊区, 与第二布里渊区相邻、且与第一布里渊区体积相等的区域为第三布里渊区, …… 第一布里渊区又称为简约布里渊区, 简称布里渊区 (Brillion Zone, 记为 BZ) .

第二章 晶体的结合

晶体的典型结合形式有离子结合、共价结合、金属结合、范德瓦耳斯结合和氢键结合五种形式。

§ 2.1 节 结合力的一般性质和结合能

两个粒子之间的相互作用，都同时具有吸引和排斥两方面的作用：吸引作用在远距离是主要的，排斥作用在近距离是主要的；在某一适当的距离，两种作用相抵消，该距离就是这两个粒子的平衡间距。

1 相互作用势能的一般形式

两个粒子之间的相互作用势能，如果分别用吸引势能和排斥势能来表示，可用幂函数一般表示为

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n}$$

第一项是吸引势能，第二项是排斥势能。式中 α 、 β 分别是吸引势能和排斥势能的比例系数， m 、 n 分别是吸引势能和排斥势能的幂次，通常 $m < n$ 。

对于雷纳德-琼斯 (Lennard-Jones) 势， $m = 6$ 和 $n = 12$ ，通常记为

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

式中 $\sigma = \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^{\frac{1}{n-m}}$, $\varepsilon = \frac{\alpha^2}{4\beta}$

2 结合力的一般性质

两个粒子之间的相互作用力即结合力，等于相互作用势能的负导数

$$f(r) = -\frac{dU(r)}{dr}$$

即

$$f(r) = -\frac{m\alpha}{r^{m+1}} + \frac{n\beta}{r^{n+1}}$$

距离 r 比较大时主要是吸引作用 ($f(r) < 0$)，距离 r 比较小时主要是排斥作用 ($f(r) > 0$)。

平衡间距

满足 $f(r) = 0$ 的两个粒子之间的距离，称为平衡间距，记为 r_0 。

这时

$$\left. \frac{dU(r)}{dr} \right|_{r_0} = 0$$

即

$$\left[\frac{m\alpha}{r_0^{m+1}} - \frac{n\beta}{r_0^{n+1}} \right] = 0$$

得到平衡间距满足

$$(r_0)^{n-m} = \frac{n\beta}{m\alpha}$$

在相互作用势能 $U(r)$ 曲线上, r_0 对应于 $U(r)$ 极小值的两个粒子间距.

3 结合能

设组成晶体的 N 个粒子 (原子、分子或离子) 相互分离即自由时的总能量为 E_N , 这 N 个粒子在结合为晶体的过程中要放出能量, 记晶体的总能量为 E_0 , $E_N > E_0$, 晶体的结合能是组成晶体的粒子彼此自由时的总能量与晶体的总能量之差值, 记为 E_b . 显然

$$E_b = E_N - E_0$$

通常把粒子彼此自由时的总能量 E_N 取为能量零点, 即令 $E_N = 0$. 这时, 结合能表示为

$$E_b = -E_0$$

晶体的结合能是自由粒子结合成晶体过程中释放出来的能量, 或者把晶体拆散成一个个自由粒子所需要的能量.

§ 2.2 节 离子结合

1 离子结合和离子晶体

依靠离子之间的库仑相互作用结合起来的, 称为离子结合. 结合力又称为结合键. 离子结合又称为离子键结合. 结合作用主要是离子结合的晶体就叫做离子晶体. 典型的离子晶体有 NaCl、CsCl、AgBr 等.

离子键是一种强键, 因此, 离子晶体具有相当高的强度和硬度, 具有很高的熔点; 由于离子晶体中没有自由电子, 所以导电和导热性比较差.

2 马德隆常数

马德隆常数的引入, 使晶体中一个离子、一个原胞等的相互作用库仑能的表示很简洁. 马德隆常数的数值, 取决于具体的晶体结构. 对一个晶体结构, 计算马德隆常数是一件很繁的工作, 并且需要精心设计求和的过程, 否则, 级数可能收敛很慢甚至不收敛; 常见晶体结构的马德隆常数, 都有表可查.

§ 2.3 节 共价结合

共价结合和共价晶体

依靠共用电子对而结合起来的, 称为共价结合, 又称为共价键结合. 结合作用主要是共价结合的晶体就叫做共价晶体. 典型的共价晶体有金刚石、Si、Ge 等. 共价键具有饱和性和方向性两个显著的特点.

共价键是一种键能较大的强键, 因此, 共价晶体具有相当高的强度和硬度, 具有很高的熔点, 例如金刚石为 3280K、Si 为 1693K、Ge 为 1209K; 由于共价晶体中没有自由电子, 所以导电和导热性比较差.

§ 2.4 节 金属结合

金属结合和金属晶体

依靠离子实浸没于电子海中而结合起来的, 称为金属结合. 共有化的负电子海与

浸没在负电子海中的正离子实之间的库仑作用，称为金属键。结合作用主要是金属结合的晶体就叫做金属晶体。典型的金属晶体有 Cu、Au、Ag、Na、Mg 等。

金属晶体具有良好的范性。金属晶体的另外一个显著特点就是良好的导电和导热性，这是金属中存在大量共有化的自由电子的结果。金属键也是一种键能较大的键，金属晶体具有比较高的强度和硬度，具有很高的熔点，铜在 1 大气压下的熔点是 1173K，金的熔点是 1337K，钛的熔点是 1933K。

面心立方密积结构的配位数都是 12，金属晶体有 Cu、Ag、Au 等；六角密积结构的金属晶体有 Be、Mg、Zn 等；有些金属的结构是比较密积的体心立方结构，配位数是 8，这些金属有 Li、Na、K 等。

§ 2.5 节 范德瓦尔斯结合

范德瓦尔斯结合和分子晶体

正负电中心重合的原子之间，或正负电中心重合的分子之间，也会产生结合力，在一定条件下可能形成晶体。正负电中心重合是时间平均的结果，在任一时刻，正负电中心有可能不重合，存在瞬时电偶极矩。依靠瞬时电偶极矩之间的有效吸引作用而结合起来的形式，称为范德瓦尔斯结合，又称为分子结合。瞬时电偶极矩之间的有效吸引作用力称为范德瓦尔斯键或分子键。结合作用主要是范德瓦尔斯结合的晶体叫做分子晶体。

范德瓦尔斯键是一种弱键，分子晶体的典型的分子晶体有 Ne、Ar、Kr、Xe 等惰性元素晶体。惰性元素原子具有球对称，Ne、Ar、Kr、Xe 等惰性元素晶体的结构是面心立方，它们是透明的绝缘体。熔点很低，例如标准状态下 Ne 为 24K、Ar 为 84K、Kr 为 117K、Xe 为 161K。

§ 2.6 节 氢键结合

氢原子中只有一个电子，且第一电离能特别大，为 13.6eV，难以形成离子键。同时，氢原子核很小，当唯一的电子与其它电负性大的原子形成共价键后，氢核就暴露在外了，该氢核还可以通过库仑力与另一个电负性较大的原子相结合。一个氢原子可以同时与两个电负性较大的原子相结合，形成一个强的共价键和一个弱的离子键，这就是氢键；可以表示为 X-H...Y。氢键具有饱和性。

冰 (H₂O) 是一种氢键晶体，氢原子不仅与一个氧原子形成共价键，而且，还与另一个氧原子有库仑相互作用，但结合较弱、键较长；氧原子本身组成一个四面体。铁电材料磷酸四二氢钾 (KH₂PO₄) 也具有氢键结构。

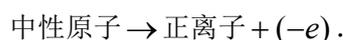
§ 2.7 节 元素和化合物晶体结合的规律性

原子的电负性

原子的电负性是标志原子束缚电子的能力的物理量。原子的电负性有不同的定义方式，常用的有密立根 (Mulliken) 定义、泡令 (Pauling) 定义、菲力普 (Phillips) 定义等，不同定义所得到的电负性数值是不同的。下面只学习密立根定义。

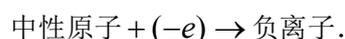
1 原子的电离能

原子的电离能是使原子失去一个电子所必需的能量；用来表征原子对价电子束缚的强弱。需要能量的电离过程可以表示为



2 原子的亲和能

原子的亲和能是一个中性原子获得一个电子成为负离子时所放出的能量；原子的亲和能表征原子束缚其它电子的能力。放出能量的亲和过程可以表示为



3 原子的电负性

原子的电离能和亲和能,是在不同过程中,标志原子束缚电子能力的物理量.密立根综合了电离能和亲和能,定义原子的电负性

$$\text{原子的电负性} = 0.18 (\text{电离能} + \text{亲和能}) \quad (\text{单位 eV})$$

系数 0.18 的选择,是为了使 Li 原子的电负性为 1eV.

4 周期表中原子电负性的变化趋势

周期表中原子电负性的变化,有两个趋势:

- (1) 周期表由上到下,电负性逐渐减弱;
- (2) 周期表由左到右,电负性逐渐增大.

第三章 晶格振动与晶体的热性质

§3-1 节 简谐近似

以一维单原子链为例.一维单原子链的每个原子都相同,原子质量为 m ,原子间平衡距离为 a ,晶格振动在 t 时刻第 n 个原子对平衡位置的偏离为 u_n ,平衡时,两个最近邻原子间势能为 $U(a)$;原子偏离平衡位置时,相邻两原子间距为 $r = a + \delta$,相对位移 $\delta = u_n - u_{n-1}$,势能变为 $U(r) = U(a + \delta)$.把势能 $U(r)$ 在平衡位置 $r = a$ 作泰勒展开

$$U(r) = U(a) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_a \delta + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_a \delta^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_a \delta^3 + \dots$$

其中 $U(a)$ 为常数, $\left(\frac{dU}{dr}\right)_a = 0$.

对于微振动, δ 很小,通常可以忽略 δ^3 项及其更高次项.在晶体原子相互作用势能的泰勒 (Taylor) 展开式中,忽略三次方和三次方以上项的近似,称为简谐近似.在简谐近似下

$$U(r) = U(a) + \frac{1}{2} \beta \delta^2$$

其中 $\beta = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_a$ 称为力常数;相邻原子之间的相互作用力为

$$f = -\frac{dU}{dr} = -\frac{dU}{d\delta} = -\beta\delta$$

这是一个线性回复力.

相互作用势能泰勒展开式中的三次方和三次方以上的项称为非简谐项.与非简谐项有关的物理效应,称为非简谐效应.

§ 3.2 节 一维单原子链的晶格振动

1 简谐近似和最近邻近近似下的运动方程

由 N 个原子构成的、原子质量为 m 、原子平衡间距为 a 的一维单原子链,原子之间的力通常是短程的,只须考虑最近邻原子之间的相互作用.在只考虑最近邻原子相互作用的最近邻近近似下,第 n 个原子的简谐近似下的牛顿运动方程为

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = f_{n,n+1} + f_{n,n-1}$$

其中 $f_{n,n+1}$ 是第 n 个原子受到第 $n+1$ 个原子的作用

$$f_{n,n+1} = -\frac{\partial U}{\partial u_n} = -\frac{dU}{d\delta} \frac{\partial \delta}{\partial u_n} = -\beta(u_{n+1} - u_n) \frac{\partial(u_{n+1} - u_n)}{\partial u_n} = -\beta(u_n - u_{n+1})$$

$f_{n,n-1}$ 是第 n 个原子受到第 $n-1$ 个原子的作用力

$$f_{n,n-1} = -\frac{\partial U}{\partial u_n} = -\frac{dU}{d\delta} \frac{\partial \delta}{\partial u_n} = -\beta(u_n - u_{n-1}) \frac{\partial(u_n - u_{n-1})}{\partial u_n} = -\beta(u_n - u_{n-1})$$

即

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= -\beta(u_n - u_{n+1}) - \beta(u_n - u_{n-1}) \\ &= \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \end{aligned}$$

2 色散关系

上述运动方程有行波解

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

q 是波矢, ω 是圆频率.

得到色散关系

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

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

其中 $\omega_m = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$ 是一维单原子链晶格振动的最大圆频率. 一维单原子链的频率一波矢关系.

波的频率一波矢关系 $\omega = \omega(q)$ 通常称为色散关系, 真空中光波的色散关系为 $\omega = cq$,

或 $V = C/\lambda$, c 是真空中光速; 声波的色散关系为 $\omega = V_s q$, V_s 是声波的波速, 在标准状态

下空气中声速 $V_s = 340m/s$; 上述光波和声波的色散关系比较简单, 圆频率 ω 或频率

$V = \omega/2\pi$ 与波矢 q 成正比, 即真空中光波和空气声波的色散关系是线性的, 而格波的色散关系是非线性的.

3 原子链的分立性与布里渊区

由于格波解和色散关系对于波矢 q 的周期性, 我们可以限制波矢 q 在一个周期的独立取

值范围内，通常选以原点为对称心的一个周期。

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

这就是一维单原子链的布里渊区。晶格振动的所有可能状态都包含在该布里渊区中，这个区域之外的波矢 q 不提供任何新的振动状态。

这是原子链的分立性的结果，由于原子链中的原子是分立的，同一个振动状态 $\{u_n\}$ 可以用不同的波矢或波长来描述；布里渊区的大小与原子间距成反比，若原子间距减小，布里渊区随之增大；对于连续的弦的振动，一个振动状态只能用唯一确定的波矢或波长来描述，不可能用不同的波矢或波长来描述，波矢空间中的任一个波矢都与一个运动状态一一对应。

4 晶体线度的有限性与波矢的分立性

由于实际晶体的长度是有限的，记为 $L = Na$ ，根据玻恩-卡曼边界条件，有

$$u_n = u_{n+N}$$

代入格波解(3.5)，得到

$$e^{jqNa} = 1$$

即

$$qNa = 2\pi l \quad (l \text{ 为整数})$$

再考虑到波矢 q 的取值范围布里渊区，得到波矢 q 的可能取值为 N 个分立的值

$$q_l = \frac{2\pi}{Na} l$$

其中 l 取 $-\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}$ 中的 N 个整数。

§ 3.3 节 一维双原子链的晶格振动

1 一维双原子链的色散关系

在简谐近似和最近邻近近似下，第 n 个原胞原子的牛顿运动方程为

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

$$M \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = -\beta(u_{2n} - u_{2n+1}) - \beta(u_{2n} - u_{2n-1})$$

这是 $2N$ 个方程耦合在一起的联立方程组，该方程组有行波解

$$u_{2n+1} = A e^{j[q(2n+1)a - a\omega t]}$$

$$u_{2n} = B e^{j[q2na - \omega t]}$$

这是 A、B 的线性齐次方程组，A、B 有非零解的条件是系数行列式为零，从而得到一维双原子链晶体振动的色散关系

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

行波解和色散关系是波矢 q 的周期函数。由于周期性，得到波矢 q 的取值范围

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

这就是一维双原子链的布里渊区。晶格振动的所有可能状态都包含在该布里渊区中，这个区域之外的波矢 q 不提供任何新的振动状态。

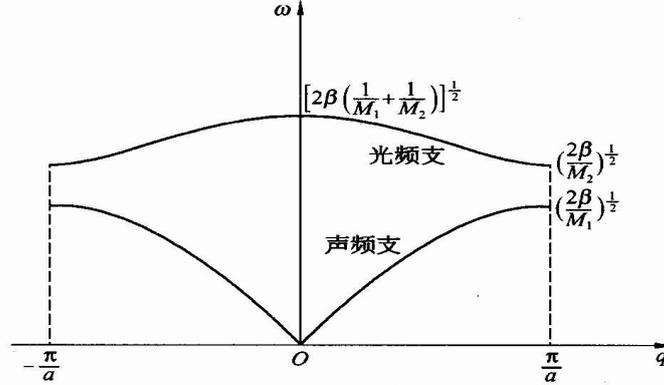


图 3.5 一维双原子链的色散关系

再由于晶体的长度是有限的，为 $L = N2a$ ，根据玻恩-卡曼周期性边界条件，有

$$q = \frac{2\pi}{N2a} l, \quad -\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}$$

由 N 个原胞构成的一维双原子链，其晶格振动波矢 q 的可能取值个数与原胞数相等；每个原胞中有两个原子，系统的自由度数为 $2N$ ，总的格波数目即独立振动模式数，与系统的自由度数相等：这是普遍的结论。

2 声学波和光学波

一维双原子链晶格振动的色散关系有两支，取正号的一支频率比较大，称为光频支，取负号的一支称为声频支； ω_+ 对应的格波称为光学波， ω_- 对应的格波称为声学波。

在长波极限 ($q \rightarrow 0$) 下，对于光学波 ω_+ ，得到

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

即光学波在长波极限下描述原胞质心不动、原子相对于质心的振动；对于声学波 ω_- ，有

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

即声学波在长波极限下描述原胞质心的振动。

在短波极限下，即在布里渊区边界 $q = \frac{\pi}{2a}$ 处，由于 $\cos qa = 0$ ，同样得到：对于光学波 ω_+ ， $B = 0$ ，这是波节在大原子处的驻波；对于声学波 ω_- ， $A = 0$ ，这是波节在小原子处的驻波。在短波极限下，光学波和声学波都是驻波。

§ 3.4 节 三维晶格振动的一般结论

对于 N 原胞组成的三维晶体，设每个原胞中有 g 个原子，该晶体的晶格振动有以下三个一般结论：

- (1) 格波共有 $3g$ 支，其中 3 支声频支，其余 $3(g-1)$ 支为光频支；
- (2) 每支格波有 N 个振动模；
- (3) 共有 $3gN$ 个振动模。

一般地，对于 d 维晶体，上述的三个结论依然成立，只是需将上述三个结论中的 3 改为 d 。

§ 3.5 节 简正坐标和声子

为简明起见，以一维单原子链为例。在简谐近似和最近邻近近似下，原子链的能量为

$$H = T + U = \sum_n \frac{1}{2} m u_n^2 + \sum_n \frac{1}{2} \beta (u_n - u_{n-1})^2$$

晶格振动的哈密顿量可表述为各独立振动模式即格波的能量之和；而每一个独立振动模式的能量

$$h_q = \frac{1}{2} |P_q|^2 + \frac{1}{2} \omega_q^2 |Q_q|^2$$

为正在坐标表达的简谐振子的能量。按照量子力学，一个简谐振子的能量本征值为

$$\varepsilon_q = (n_q + \frac{1}{2}) \hbar \omega_q$$

其中 n_q 取 0、1、2、…等整数值。

晶格振动的能量量子 $\hbar \omega_q$ 称为声子。晶格振动的总能量表示为 $E = \sum_q (n_q + \frac{1}{2}) \hbar \omega_q$

晶格振动的能量是量子化的，晶格振动的能量量子称为声子；整个晶格振动的运动状态可用

声子气体来描述。声子是玻色子，声子数服从玻色统计 $n_q = \frac{1}{e^{\hbar \omega_q / K_B T} - 1}$ ；室温下

$n_q \approx \frac{K_B T}{\hbar \omega_q}$ ，声子数与温度 T 成正比。

声子是固体材料中的一个基本的能量量子，对材料的多方面性质都有着重要的影响。热传导现象就是声子运动和相互作用的结果；声子对材料的电阻有重要的影响，金属电阻随温度升高而增大的现象主要就是声子增多、对电子散射增强的结果；声子还在超导现象中扮演着重要的角色，声子与电子相互作用即电声相互作用，使两个电子结合成库珀（Cooper）对，从而产生超导现象。

§ 3.6 节 固体热容

固体的定容热容量定义为

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

其中 E 是固体的内能。固体的内能 E 包括晶格系统的内能 E_L 和电子系统的内能 E_e ，相应地固体的定容热量可以写为

$$C_v = \left(\frac{\partial(E_L + E_e)}{\partial T} \right)_v = C_{vL} + C_{ve}$$

其中, $C_{vL} = \left(\frac{\partial E_L}{\partial T} \right)_v$ 称为晶格热容量, $C_{ve} = \left(\frac{\partial E_e}{\partial T} \right)_v$ 称为电子系统热容量, 电子系统热容量在低温下比较显著.

1 晶格热容的经典困难

晶格热容量为经典理论中, 由能量均分定理得到, 原子的每一个自由度的平均能量是 $k_B T$, 其中 $\frac{1}{2} k_B T$ 是平均动能, $\frac{1}{2} k_B T$ 是平均势能; 则 N 个原子构成的三维晶体的内能为

$$E = 3Nk_B T$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B$$

这是一个与温度无关的常量. 上式的结果称为杜隆-珀替定律.

经典的杜隆-珀替定律, 在高温下与实验结果符合很好, 但是无法解释晶格热容量在低温下趋于零的实验结果. 这是经典物理理论遇到的一个不能解决的困难问题, 只有晶格振动的量子理论, 才能正确地解释晶格热容量在低温下趋于零的实验结果.

2 晶格振动能量和比热

晶格振动的能量是量子化的, 频率为 ω 的晶格振动能量为 $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, 其中 n 是声子数; 在温度为 T 时, 其平均能量为

$$E(\omega) = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega$$

考虑由 N 个原子构成的三维简单晶格, 该晶体有 3 支声频支格波、共 $3N$ 个振动模. 该晶体总的晶格振动能量为

$$E(T) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega_i \right)$$

其中 ω_i 是第 i 个振动模的振动频率.

由上式得到晶格热容量为

$$C_V = \sum_{i=1}^{3N} k_B \left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_i/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1)^2}$$

这就是晶格热容量的计算公式, 具体将晶格的 $3N$ 个振动模振动频率 ω_i 代入计算求和.

3 爱因斯坦模型

爱因斯坦模型中, 假设 $3N$ 个振动模的振动频率 ω_i 都相同, 记作 ω_E , 称为爱因斯坦频率; 这样, 晶格振动能量和晶格热容量分别为

$$E(T) = 3N \left(\frac{\hbar \omega_E}{e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \hbar \omega_E \right)$$

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_E / k_B T}}{(e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1)^2}$$

该结果在高温下 $C_V \rightarrow 3Nk_B$ ，与实验结果相一致；低温下 $C_V \rightarrow 0$ 。解决了经典理论无法解释的晶格热容量在低温下趋于零的实验结果，这是量子理论成功的体现。爱因斯坦模型虽然得到低温下 $C_V \rightarrow 0$ 的结果，但是，由于该模型过于简单，其结果是低温下晶格热容量随温度以指数方式趋于零，这与实验规律的 T^3 趋于零是不同的。

4 德拜模型

德拜模型把晶体看成是连续介质，对于简单晶格，德拜模型有两点近似：

1、线性色散关系近似

$$\omega = vq$$

其中 v 是格波的波速。

2、球形等频面近似

$$q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 = f(\omega)$$

其中 $f(\omega)$ 是晶格振动频率 ω 的一个函数。

德拜平方态密度：

$$\rho(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}$$

其中 ω_D 称为德拜频率；该态密度与 ω^2 成正比。

由于色散关系是准连续的，晶格热容量计算公式 (3.42) 中的取和可以改用积分表示为

$$C_V = \int_0^{\omega_D} k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / k_B T}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2} \rho(\omega) d\omega$$

将德拜平方态密度代入，为积分方便，令 $\xi = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$, $\xi_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T}$ ，其中 $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$

称为德拜温度；则上式改写为

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\xi_D} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi$$

首先分析高温 ($T \gg \Theta_m$) 情况下的晶格热容，这时，由于 $\xi \ll 1$ ，上式简化为

$$C_V \rightarrow 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\xi_D} \xi^2 d\xi = 3Nk_B$$

在高温时与实验结果符合很好.

在低温情况下, 简化为

$$C_v \rightarrow 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\xi_D} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi$$

$$= 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{4\pi^4}{15} = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \frac{T^3}{\Theta_D^3}$$

得到低温下晶格热容量以 T^3 趋于零, 与实验结果符合很好; 上式常称为德拜 T^3 定律. 德拜模型与实际晶体的差别, 使得在低温下的理论结果与实验结果的数值会有所不同, 这可以通过调节理论表示式中的德拜温度 Θ_D , 使理论与实验尽量符合.

§ 3.7 节 频率分布函数

频率分布函数定义式

$$\rho(\omega) = \lim \frac{\Delta n}{\Delta \omega}$$

$$W(q) = \frac{N_1 a}{2\pi} \frac{N_2 a}{2\pi} \frac{N_3 a}{2\pi} = \frac{V}{(2\pi)^3} \text{ 是波矢空间的态密度.}$$

频率分布函数为

$$\rho(\omega) = \frac{W}{|d\omega/dq|} 4\pi q^2 = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2}{|d\omega/dq|}$$

由频率分布函数定义式, 得到

$$\rho(\omega) = W \int \frac{dS_\omega}{|\nabla_q \omega(q)|} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

§ 3.9 非简谐效应

在晶体原子相互作用势能的泰勒展开式中, 三次方项和三次方以上的项称为非简谐项, 有些物理效应是由非简谐项引起的, 讨论这些物理效应就必须考虑非简谐项.

由非简谐项引起的效应称为非简谐效应. 典型的非简谐效应有热膨胀和热传导, 或者说, 在简谐近似下, 不可能分析普遍熟知的热膨胀现象, 也不可能分析热阻的产生. 非简谐项在这样一些物理现象的分析中, 是必不可少的. 考虑了非简谐项的存在, 晶格振动的运动方程不再是线性方程, 含有与非简谐项对应的非线性作用力. 通常把考虑非简谐效应的晶格称为非线性晶格.

§ 3.10 热膨胀

1 固体热膨胀现象的定性分析

固体的热膨胀现象是非简谐项引起的效应.

在温度不很低时, 原子的振动幅度较大, 原子的左右位移不再具有对称性, 相邻原子之间的距离平均大于 a , 并且, 随着温度增加原子间距也增加, 晶格发生热膨胀. 热膨胀现象在势能 $U(r)$ 泰勒展开式中, 是三次方项和三次方以上项引起的效应, 是一种非简谐效应.

2 晶格的状态方程格林爱森常数

如果已知晶体的自由能函数 $F(T, V)$ ，就可以根据

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

写出晶格的 p 、 V 、 T 之间关系的状态方程，由此讨论晶格的热膨胀现象。

自由能中晶体内能 E_0 是晶体体积的函数，同时，当晶体体积改变时，格波频率也将改变，

即格波频率 ω_j 也是晶体体积的函数。得到

$$\begin{aligned} p &= -\frac{dE_0}{dV} - \sum_j \left(\frac{1}{2} \hbar + \frac{\hbar e^{-\hbar\omega_j/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega_j/k_B T}} \right) \frac{d\omega_j}{dV} \\ &= -\frac{dE_0}{dV} - \sum_j \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_j + \frac{\hbar \omega_j}{e^{-\hbar\omega_j/k_B T} - 1} \right) \frac{d \ln \omega_j}{d \ln V} \end{aligned}$$

其中 $\frac{d \ln \omega_j}{d \ln V}$ 是一个无量纲的量，格林爱森假设该量近似对所有振动频率相同，并记为 γ ，

这样上式简化为格林爱森晶格状态方程

$$p = -\frac{dE_0}{dV} + \gamma \frac{E_L}{V}$$

第一项称为静压强，第二项称为热压强。

其中

$$E_L = \sum_j \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_j + \frac{\hbar \omega_j}{e^{\hbar\omega_j/k_B T} - 1} \right)$$

是温度为 T 时的晶格平均振动能，而

$$\gamma = -\frac{d \ln \omega}{d \ln V}$$

称为格林爱森常数，由于一般 ω 随 V 的增加而减小，所以 γ 具有正的数值，通常 $\gamma = 1 \sim 2$ 。

3 固体热膨胀系数

固体热膨胀是在不施加压力的情况下，体积随温度的变化。在格林爱森晶格状态方程中，令

$p = 0$ ，得到

$$\frac{dE_0}{dV} + \gamma \frac{E_L}{V} = 0$$

得到体积热膨胀系数

$$\alpha = \gamma \frac{C_V}{K_0 V}$$

该式常称为格林爱森定律。格林爱森定律给出热膨胀系数与热容量成正比；同时取决于格林爱森常数的大小，固体材料的格林爱森常数一般在 1 到 2 之间。

§ 3.11 热传导

当温度分布不均匀时，将会有热量从高温处流向低温处，这种现象称为热传导。

1 热传导定律

实验证明，热流密度与温度梯度成正比

$$j = -k \frac{dT}{dx}$$

比例系数 k 称为热传导系数或热导率，这称为热传导定律。其中假设温度只是 x 的函数，负号表示热流方向总是从高温处流向低温处。热传导定律是宏观热传导理论的基础。

热传导定律意味着热量传输过程中声子的运动不是自由运动，声子在运动过程中存在阻力，要受到碰撞作用。因为，如果声子的运动是自由的，热流密度将不是依赖于温度梯度，而是依赖于样品两端的温度差；当样品两端存在温度差时，声子将类似于气体自由膨胀一样迅速自由定向运动，使样品迅速达到温度均匀。温度梯度的客观存在，说明热传导过程中声子的运动不是自由运动，存在热阻。

第四章 能带理论

§ 4-1 布洛赫定理

布洛赫定理指出，当势场具有晶格周期性时，波动方程的解 ψ 具有如下性质：

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

其中 \vec{k} 为一矢量。这表明当平移晶格矢量 \vec{R}_n 时，波函数只增加了相因子 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ 。

根据布洛赫定理可以把波函数写成

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u(\vec{r})$$

这个波函数称为布洛赫函数，它是平面波与周期性函数的乘积。其中 $u(\vec{r})$ 具有与晶格同样的周期性，即

$$u(\vec{r} + \vec{R}_n) = u(\vec{r}).$$

§ 4-2 一维周期场中电子运动的近自由电子近似

1 模型和微扰计算

所谓近自由电子近似是假定周期场的起伏比较小，作为零级近似，可以用势场的平均值代替 $V(x)$ 。把周期起伏 $[V(x) - \bar{V}]$ 做主微扰来处理。

按照一般微扰理论的结果，本征值的一级和二级修正为

$$E_k^{(1)} = \langle k | \Delta V | k \rangle$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'} \frac{|\langle k' | \Delta V | k \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}$$

波函数的一级修正为

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k'} \frac{\langle k' | \Delta V | k \rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0} \psi_{k'}^0$$

$E_k^{(2)}$ 和 $E_k^{(1)}$ 都需计算矩阵元 $\langle k' | \Delta V | k \rangle$ ，由于 k' 和 k 两态之间的正交关系

$$\langle k' | \Delta V | k \rangle = \langle k' | V(x) - \bar{V} | k \rangle = \langle k' | V(x) | k \rangle.$$

上述矩阵元服从严格的选择定则，将

$$\langle k' | \Delta V | k \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-i(k'-k)x} V(x) dx$$

经过计算得到

$$\text{若 } k' = k + \frac{n}{a} 2\pi, \text{ 则 } \langle k' | V | k \rangle = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-i2\pi\frac{n}{a}\zeta} V(\zeta) d\zeta = V_n,$$

$$\text{若 } k' \neq k + \frac{n}{a} 2\pi \quad \langle k' | V | k \rangle = 0$$

根据这个结果，波函数考虑了一级修正后可以写成：

$$\begin{aligned} \psi_k &= \psi_k^0 + \psi_k^{(1)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left\{ 1 + \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[k^2 - \left(k + \frac{n}{a} 2\pi \right)^2 \right]} e^{i2\pi\frac{n}{a}x} \right\} = e^{ikx} u_k(x) \end{aligned}$$

二级微扰能量可以写成

$$E_k^{(2)} = \sum_n \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[k^2 - \left(k + \frac{n}{a} 2\pi \right)^2 \right]}.$$

值得注意的是，当

$$k^2 = \left(k + \frac{n}{a} 2\pi \right)^2$$

也就是

$$k = -\frac{n\pi}{a}$$

时， $E_k^{(2)}$ 趋于 $\pm\infty$ 。n 表示任意一个整数，也就是说，当 k 为 $\frac{\pi}{a}$ 的整数倍时， $E_k^{(2)}$ 趋向 $\pm\infty$ 。

很显然，该结果没有意义的。

针对这种情况，适当的近似处理方法是，忽略所有其它掺入的状态，把波函数写成

$$\psi = a\psi_{k'}^0 + b\psi_k^0$$

这种处理接近 $k = -\frac{n\pi}{a}$ 状态的方法，实际上就是一般简并微扰的方法，在简并微扰的问题中，原来有若干状态能量相同，在零级微扰计算中，正是根据波动方程求得这些简并态之间的适当线性组合，其它能量不同状态的影响，只在进一步近似中才考虑。

由于周期势场的微扰， $E(k)$ 函数将在 k 为 $\frac{\pi}{a}n$ 处断开出现禁带，禁带宽度为 $2|V_n|$ 。

结论：

- (1) 在 $k = \frac{n\pi}{a}$ 处，电子的能量出现禁带，禁带宽度为 $2|V_n|$ ；
- (2) 在 $k = \frac{n\pi}{a}$ 附近，能带底部电子能量与波矢的关系是向上弯曲的抛物线，能带顶部是向下弯曲的抛物线；
- (3) 在 k 远离 $\frac{\pi}{a}n$ 处，电子的能量与自由电子的能量相同。

§ 4-5 紧束缚近似——原子轨道线性组合法

1 模型与微扰计算

原子轨道线性组合法，简称为 LCAO。因此有

$$\psi_\alpha(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \varphi_\alpha^{at}(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

将此波函数代入薛定谔方程

$$\hat{H}\psi_\alpha(\vec{k}, \vec{r}) = E_\alpha(\vec{k})\psi_\alpha(\vec{k}, \vec{r})$$

得到原子的 s 态能带

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

进一步近似可得到原子的 s 态能带

$$E_\alpha(\vec{k}) = E_\alpha^{at} - J_{ss} - \sum_{\vec{R}_n}^{\text{最近邻}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_s)} J_{sn}$$

§ 4-7 能态密度和费米面

1 能态密度函数

能态密度函数定义为

$$N(E) = \lim_{\Delta E} \frac{\Delta Z}{\Delta E}$$

能态密度的一般表达式

$$N(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\vec{\nabla}_k E|}$$

若一固体的 $E(\vec{k})$ 已知，就可以根据上式求出它的能态密度函数。

如果考虑到电子可以取正、负两种自旋状态，则能态密度加倍

$$N(E) = \frac{V}{4\pi^3} \int \frac{dS}{|\vec{\nabla}_k E|}$$

可以看出能态密度函数与晶格振动模式密度函数是相类似的.

若电子可以看成是完全自由的, 则

$$N(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\bar{\nabla}_{\vec{k}} E|} = \frac{V}{4\pi^3} \frac{1}{|\bar{\nabla}_{\vec{k}} E|} \int ds$$

$$= \frac{V}{4\pi^3} \frac{m}{\hbar^2 k} 4\pi k^2 = \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

2 费米面

若固体中有 N 个电子 (这里的 N 不定等于原胞数), 它们的基态是按泡利原理由低到高填充能量尽可能低的 N 个量子态. 假设把电子看成自由电子, 有

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

则 N 个电子 \vec{k} 空间填充半径为 k_F 的球, 球内包含的状态数恰好等于 N , 即

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

$$k_F = 2\pi \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} = 2\pi \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}$$

其中 $n = \frac{N}{V}$ 为电子密度.

一般称这个球为费米球, k_F 为费米球半径, 球的表面为费米面. 费米面的定义是 \vec{k} 空间占有电子与不占有电子区域的分界面. 费米面的能量值为费米能 E_F , 动量 $\vec{p}_F = \hbar \vec{k}_F$ 为费米动量, $\vec{v}_F = \frac{\vec{p}_F}{m}$ 为费米速度.

第五章 晶体中电子在电场和磁场中的运动

§ 5.1 节 晶体电子的准经典运动

1 晶体电子的运动速度

能带 $E(\vec{k})$ 中的晶体电子, 其运动速度为

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}).$$

2 在外力作用下状态的变化和准动量 jingti

晶体电子在稳恒电场 \vec{F} 作用下, 波矢 \vec{k} 满足的准经典运动方程为

$$\frac{d}{dt}(\hbar\bar{k}) = \bar{f}$$

上式与牛顿定律有相似的形式， $\hbar\bar{k}$ 具有动量的量纲、具有类似于动量的性质，但是，由于一个状态的波矢 \bar{k} 具有倒格矢 \bar{G}_h 的不确定性，动量的性质，但是，由于一个状态的波矢 \bar{k} 具有倒格矢 \bar{G}_h 的不确定性，故称 $\hbar\bar{k}$ 为准动量。

3 晶体电子的有效质量

倒有效质量 $\frac{1}{m^*}$ 是一个张量，也记作 $(m^*)^{-1}$

$$(m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\bar{k}} \nabla_{\bar{k}} E(\bar{k})$$

$$(m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$

若 k_x 、 k_y 、 k_z 轴沿着张量的主轴方向，则张量的非对角元为零，倒有效质量张量是对角化的

$$(m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$

这时，有效质量张量为

$$(m^*) = \begin{pmatrix} \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$

注意到晶体中电子受到的合外力，不仅有外加电场力，还有复杂的晶体周期场对电子的作用力，牛顿运动方程应为

$$m_e \bar{a} = \bar{f} + \text{晶体周期场力}$$

晶体电子的有效质量与电子惯性质量的区别，就在于有效质量包含了晶体周期场力的作用。

引入晶体电子有效质量的概念，可以不必分析复杂的晶体周期场力，而方便地分析讨论

晶体电子在外加电场作用下的运动.

§ 5.2 稳恒电场作用下晶体电子的运动布洛赫振荡

以一维晶体为例. 在稳恒电 F 作用下 (电场方向沿负 x 方向), 准动量的运动方程为

$$\frac{d}{dt} \hbar k = eF$$

波矢随时间线性变化

$$k = k_0 + \frac{eFt}{\hbar}$$

其中 k_0 是 $t = 0$ 时的初始波矢 e 是电子电量.

波矢随时间线性变化, 对应着电子速度随时间的变化. 具体地对于一维单原子链, 在紧束缚近似下 s 态能带中 k 态电子的速度为

$$v(t) = \frac{Wa}{2\hbar} \sin\left(\frac{eFa}{\hbar}t + k_0a\right)$$

这是时间 t 的周期振荡函数, 振荡周期为

$$T_B = \frac{h}{eFa}$$

电子速度随时间 t 的周期振荡, 对应着电子在空间的局域振荡.

§ 5.3 导体, 半导体和绝缘体的分类

1 价带和导带

晶体中的电子能带有很多个, 较低电子能带与原子的内层电子能级相对应, 较高的能带与原子的较外层电子能级相对应; 较低电子能带中填满了电子、是满带, 而较高的能带中没有电子、是空带; 其中最高的满带称为价带, 价带上面的那个不满带或空带称为导带.

2 不同能带的导电性

满带电子不导电

满带中的电子波矢状态是正负对称分布的, 状态 \vec{k} 与 $-\vec{k}$ 具有相同的能量

$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$$

且具有大小相等方向相反的速度

$$\vec{v}(\vec{k}) = -\vec{v}(-\vec{k})$$

所以, 满带中的电子电流互相抵消, 无宏观定向流动. 这一性质与是否有外电场作用无关.

3 导体、半导体和绝缘体的能带

在对不同能带导电性的讨论基础上, 注意到实际的晶体都是非理想晶体, 都存在着阻尼, 所以, 导体、半导体和绝缘体用能带分类如下.

导体含有不满带; 只有满带和空带的材料为非导体, 其中禁带宽度大于 $5eV$ 的材料为绝缘体, 禁带宽度为约 1 至 $3eV$ 的材料为半导体.

二价的晶体中, 一般只有满带和空带, 为非导体; 但是, 二价金属材料中, 由于最高的满带与最低的空带发生了交叠, 出现了不满带而成为导体.

四价的金刚石、硅、锗等，应该有不满的 p 能带，应该是导体，但是它们都是非导体，金刚石是绝缘体，硅和锗是半导体。这是电子状态发生了 sp^3 杂化，电子状态重新组合的结果只有满带和空带，成为非导体。

4 近满带和穴

设近满带中的 \bar{k} 态没有电子，近满带中的电子电流为

$$\sum_{\bar{k}_i \neq \bar{k}} (-e)\bar{v}(\bar{k}_i)$$

该电流可以用 \bar{k} 标记为

$$I(\bar{k}) = \sum_{\bar{k}_i \neq \bar{k}} (-e)\bar{v}(\bar{k}_i)$$

如果将一个电子放到 \bar{k} 态中，该近满带就成为了满带。满带中电流为零

$$I(\bar{k}) + (-e)\bar{v}(\bar{k}) = 0$$

所以， \bar{k} 态缺失电子的近满带电子电流为

$$I(\bar{k}) = e\bar{v}(\bar{k})$$

上式表明， \bar{k} 态缺失电子的近满带电子电流，等效于一个正电荷产生的电流，其运动速度等于 \bar{k} 态电子的速度。这种等效粒子称为空穴。

§ 5.4 在恒定磁场中电子的运动

1 恒定磁场中的准经典运动

在恒定磁场中，电子受到洛仑兹力，电子准经典运动的方程为

$$\frac{d}{dt}(\hbar\bar{k}) = -e\bar{v}(\bar{k}) \times \bar{B}$$

取磁场的方向为 z 方向，即 $\bar{B} = B\hat{z}$ ，则

$$\frac{dk_z}{dt} = 0$$

电子在 \bar{k} 空间的运动轨迹是垂直于磁场的平面与等能面的交线，在垂直磁场的平面内做匀速

圆周运动，回旋频率为 $\omega_c = \frac{qB}{m}$ 。

2 自由电子情况的量子理论

恒定磁场作用下，自由电子的定态薛定谔方程为

$$\frac{1}{2m}(\bar{p} + e\bar{A})^2 \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

本征函数 $\varphi(x)$ 是中心位于 x_0 圆频率为 ω_c 的一系列谐振子波函数。相应的能量本征值为

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

这是垂直于磁场的平面内电子运动的量子化能级，称为朗道能级。朗道能级是高度简并化的。朗道能级的简并度 D 为

$$D = \frac{mS}{\pi\hbar^2} \times \hbar\omega_c = \frac{eS}{\pi\hbar} B$$

朗道能级之间的能量间距是

$$\hbar\omega_c = \frac{\hbar e B}{m} = 1.1577 \times 10^{-4} B(\text{eV})$$

3 晶体电子的有效质量近似

晶体电子在恒定磁场中运动的能量本征值

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

其中回旋频率为

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*}$$

在有效质量近似下，前面对自由电子的讨论和结论，可以直接推广到晶体电子，只需要用有效质量 m^* 替代自由电子质量。这时朗道能级的简并度 D 为

$$D = \frac{m^* L^2}{\pi\hbar^2} \times \hbar\omega_c = \frac{eL^2}{\pi\hbar} B$$

朗道能级之间的能量间距为

$$\frac{\hbar e B}{m^*} = 1.1577 \times 10^{-4} \frac{m}{m^*} B(\text{eV})$$

§ 5.6 德哈斯—范阿尔芬效应

1930 年德哈斯(De Hass)和范阿尔芬(Van Alphen),在低温下强磁场中研究铋单晶的磁化率时,发现磁化率随磁场的变化而呈现出振荡现象.后来,在很多金属材料中观察到了类似的现象.进一步分析发现,上述磁化率随磁场变化的振荡现象,对于磁场倒数来说磁化率表现为周期性变化,有时还可能有两个或更多个周期.磁化率随磁场倒数的周期性振荡现象,称为德哈斯——范阿尔芬效应.

- 1、朗道能级及其简并度
- 2、电子系统的能量随磁场的变化
- 3、振荡周期的分析

设磁感应强度为 B_1 时, $\lambda \frac{eS}{\pi\hbar} B_1 = N$ 改写为

$$\frac{1}{B_1} = \lambda \frac{eS}{\pi\hbar N}$$

再设磁感应强度减小为 B_2 时, $\frac{1}{B_2} = (\lambda + 1) \frac{eS}{\pi\hbar N}$

$$\Delta \frac{1}{B} = \frac{2\pi e}{\hbar S_F}$$

确定费米面的面积 S_F 研究费米面的电子系统能量随磁感应强度倒数的增加而周期地变化，变化的周期只取决于费米面的面积 S_F ，与 S_F 成反比；因此，在绝对零度的系统磁矩，随磁感应强度倒数而周期地变化。实验上，通过测定磁矩 M 随磁感应强度倒数变化的周期，可以形状等。

第六章 金属电子运动论

§ 6.1 节 自由电子气的能量状态

自由电子气（自由电子费米气体）：自由的，无相互作用的、遵从论得原理的电子气。

1 模型（索末菲）

- (1) 金属中的价电子彼此之间无相互作用；
- (2) 金属内部势场为性定势场（价电子各自在势能等于平均势能的势场中运动）。
- (3) 价电子速度服从费米—狄拉克分布。

2 薛定谔方程及其解

3 波矢空间和能态密度

(1) **波矢空间**：以波矢 \vec{k} 所分 k_x 、 k_y 、 k_z 为重标轴的空间称为波矢空间或 \vec{k} 空间。

(2) 能态密度

定义：

$$N(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta z}{\Delta E} = \frac{dz}{dE}$$

金属自由电子气的能态密度

$$N(E) = 4\pi V_C \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} = CE^{1/2}$$

4 自由电子气的费米能量

(1) **费米能量**：在热平衡时、能量为 E 的状态被电子占据的概率是

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

(2) $f(E) \sim (E - E_F)$ 图象

(3) 费米面

$E = E_F$ 的等能面称为费米面。在绝对零度时，费米面以内的状态都被电子占据，球外没有电子。 $T \neq 0$ 时、费米球面的半径 k_B 比绝对零度时费米面半径小，此时费米面以内能量离 E_F 约 $k_B T$ 范围的能级范围的能级。

(4) 求 E_F 的表达式

在 $T = 0$ 时,

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3n\pi^2)^{2/3}$$

2、当 $T \neq 0$ 时,

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

当温度外高时, E_F 比 E_F^0 小.

§ 6.2 电子气热容量

1 电子气的摩尔热容量

$$C_V^e = N_0 Z \frac{\pi^2}{2} k_B \frac{k_B T}{E_F^0} = \gamma T$$

N_0 每摩尔的原子数, Z 为每个原子的价电子数, γ 电子热容量数.

$$\gamma = N_0 Z \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2}{E_F^0} = Z \pi^2 \frac{R}{2T_F^0}$$

2 电子气摩尔热容量的讨论

(1) 电子比热与晶格振动比热相比很小, 这是因为尽管金属中有大量的自由电子, 但是有费米面附近 $k_B T$ 范围的电子才能受热激发而跃迁至较高的能级. 所以电子的热容量很小.

(2) 很多金属的基本性质主要取决于能量在附近的电子, 从 k 空间看, 也就是在费米面 $E = E_F$ 附近的电子, 因此研究费米面附近的状况具有重要意义. 根据以上的分析知道电子的热容量可以在按提供对费米面附近能态密度的了解.

3 低温时金属比热

$$C_V^a = \frac{12}{5} k \pi^4 \left(\frac{T}{\theta_0} \right)^3 = b T^3$$

其中 $b = \frac{12}{5} \frac{k \pi^4}{\Theta_D^3}$.

电子气和晶格振动对摩尔热容贡献比为

$$\frac{C_V^e}{C_V^a} = \frac{5Z}{24\pi^2} \frac{k_B T}{E_F^0} \left(\frac{\theta_e}{T} \right)^3$$

在温度基低时, 两者的大小变得可以相比, 晶体的摩尔热容量可以表示为

$$C_V = C_V^e + C_V^a = \gamma T + b T^3.$$

§ 6.3 功函数和接触电势差

接触电势：两块不同的金属 A 和 B 相接触，或用导线连接起来，两块金属就合彼此带电产生不同的电势 V_A 和 V_B ，这称为接触电势。

1 功函数

热电子发射现象的一个基本规律是发射电流随温度按下列指数规律变化

$$e^{-\frac{W}{k_B T}}$$

其中， W 称为功函数。

固体物理思考与复习题

一. 简要回答下列问题

1. 晶体中化学键的类型有哪些？
2. 晶体结构上的拓扑缺陷是位错，那么晶体中的位错线有哪几种类型？各有什么特点？
3. 晶体中的点缺陷的类型有哪些？各有什么特点？
4. 晶体缺陷自扩散系数的大小与哪些因素有关？
5. 替位式杂质原子扩散系数比晶体缺陷自扩散系数大的原因是什么？
6. 晶体结构对缺陷扩散有何影响？
7. 为什么许多金属为密积结构？
8. 晶体的结合能，晶体的内能，原子间的相互作用势能有何区别？
9. 如何理解电负性可用电离能加亲和能来表征？
10. 共价结合为什么有“饱和性”和“方向性”？
11. 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？
12. 简要阐述固体物理中的 Born-Oppenheimer 近似（或绝热近似）的内容及物理依据。
13. 试用能带论简述导体、绝缘体、半导体中电子在能带中填充的特点。
14. 简单解释布洛赫定理（Bloch theorem）。
15. 解释布里渊区和第一布里渊区（Brillouin Zone, First Brillouin Zone）。
16. 解释费米面（Fermi surface）。
17. 解释朗道能级（Landau level）。
18. 解释有效质量（Effective mass）。
19. 长光学支格波与长声学支格波本质上有何区别？
20. 温度一定，一个光学波的声子数目多呢，还是声学波的声子数目多？
21. 爱因斯坦模型在低温下与实验存在偏差的根源是什么？
22. 在甚低温下，德拜模型为什么与实验相符？
23. 在绝对零度时还有格波存在吗？若存在，格波间还有能量交换吗？
24. 温度很低时，声子的自由程很大，当 $T \rightarrow 0$ 时， $\bar{\lambda} \rightarrow \infty$ ，问 $T \rightarrow 0$ 时，对于无限长的晶体是否成为热超导材料？
25. 写出晶体可能有的独立的点对称元素。
26. 按对称类型分类，布喇菲（Bravais）格子的点群类型有几种？空间群类型有几种？晶体结构的点群类型有几种？空间群类型有几种？

27. 某种晶体的倒格子为体心立方结构，该晶体的正格子是什么结构？
28. 晶态，非晶态，准晶态在原子排列上各有什么特点？
29. 以测定晶格振动色散关系的实验方法有哪些（至少回答 3 种）？
30. 简要阐述量子的金属自由电子气体模型（Sommerfeld 模型）？
31. 简单解释电子运动的半（准）经典模型。
32. 以确定晶体结构的实验方法有哪些（至少回答 3 种）？
33. 什么是声子？
34. 简述近自由电子近似模型，方法和所得到的主要结论。
35. 简述紧束缚近似模型的主要思想和主要结论。
36. 什么是空穴？
37. 将粒子看作是经典粒子时，它的速度和运动方程是什么？
38. 简述导体中的电子在外场作用下产生电流的原因。
39. 简述满带中的电子在外场作用下不产生电流的原因。
40. 晶体膨胀时，费米能级如何变化？
41. 对比热和电导有贡献的仅是费米面附近的电子，简要说明二者本质上的联系？
42. 为什么价电子的浓度越高，电导率越高？
43. 磁场与电场，哪一种场对电子分布函数的影响大？为什么？
44. 为什么在开路状态下传导电子能传输热流？
45. 电导大的金属热导系数也大，其本质联系是什么？