

1.1 如果将等体积球分别排成下列结构，证明钢球所占体积与总体积之比

(1) 简立方, $\frac{p}{6}$; (2) 体心立方, $\frac{\sqrt{3}}{8}p$; (3) 面心立方, $\frac{\sqrt{2}}{6}p$;

(4) 六角密积, $\frac{\sqrt{2}}{6}p$; (5) 金刚石结构, $\frac{\sqrt{3}}{16}p$;

解：设想晶体是由刚性原子球堆积而成，一个晶胞中刚性原子球占据的体积与晶胞体积的比值称为结构的致密度，设 n 为一个晶胞中的刚性原子球数, r 表示刚性原子球半径, V 表示晶胞体积，则致密度 $r = \frac{n \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{V}$

(1) 对简立方晶体，任一个原子有 6 个最近邻，若原子以刚性球堆积，如图 1.2 所示，中心在 1, 2, 3,

4 处的原子球将依次相切，因为 $\sqrt{3}a = 4r, V = a^3$, 晶胞内包含 1 个原子，所以 $r = \frac{\frac{4}{3}\pi p (\frac{a}{4})^3}{a^3} = \frac{p}{6}$

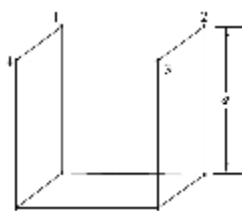


图 1.2 简立方晶胞

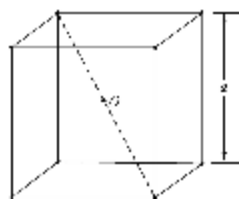


图 1.3 体心立方晶胞

(2) 对体心立方晶体，任一个原子有 8 个最近邻，若原子刚性球堆积，如图 1.3 所示，体心位置 O 的原子 8 个角顶位置的原子球相切，因为晶胞空间对角线的长度为 $\sqrt{3}a = 4r, V = a^3$, 晶胞内包含 2 个原子，所以

$$r = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi p (\frac{\sqrt{3}a}{4})^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{8}p$$

(3) 对面心立方晶体，任一个原子有 12 个最近邻，若原子以刚性球堆积，如图 1.4 所示，中心位于角顶的原子与相邻的 3 个面心原子球相切，因为 $\sqrt{2}a = 4r, V = a^3$, 1 个晶胞内包含 4 个原子，所以

$$r = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi p (\frac{\sqrt{2}a}{4})^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{6}p.$$

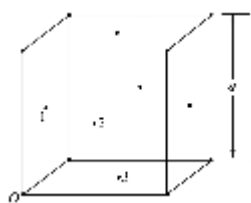


图 1.4 面心立方晶胞

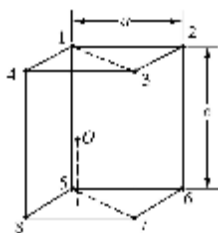


图 1.5 六角晶胞

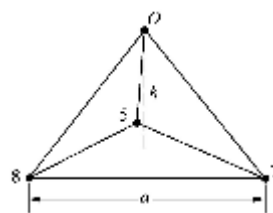


图 1.6 正四面体

(4) 对六角密积结构, 任一个原子有 12 个最近邻, 若原子以刚性球堆积, 如图 1.5 所示, 中心在 1 的原子与中心在 2, 3, 4 的原子相切, 中心在 5 的原子与中心在 6, 7, 8 的原子相切, 晶胞内的原子 O 与中心在 1, 3, 4, 5, 7, 8 处的原子相切, 即 O 点与中心在 5, 7, 8 处的原子分布在正四面体的四个顶上,

因为四面体的高 $h = \sqrt{\frac{2}{3}}a = 2\sqrt{\frac{2}{3}}r = \frac{c}{2}$

晶胞体积 $V = ca^2 \sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}ca^2$

一个晶胞内包含两个原子, 所以 $\rho = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi(\frac{a}{2})^3}{\frac{\sqrt{3}}{2}ca^2} = \frac{\sqrt{2}}{6}\rho$

(5) 对金刚石结构, 任一个原子有 4 个最近邻, 若原子以刚性球堆积, 如图 1.7 所示, 中心在空间对角线四分之一处的 O 原子与中心在 1, 2, 3, 4 处的原子相切, 因为

$\sqrt{3}a = 8r$, 晶胞体积 $V = a^3$

一个晶胞内包含 8 个原子, 所以 $\rho = \frac{8 \cdot \frac{4}{3}\pi(\frac{\sqrt{3}}{8}a)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\rho}{16}$

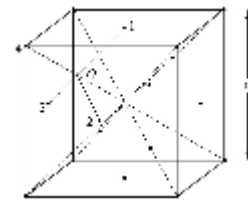


图 1.7 金刚石结构

1.2 试证明六角密堆积结构中 $\frac{c}{a} = (\frac{3}{8})^{\frac{1}{2}} \approx 1.633$

证明: 由 1.1 题, 六角密排中 $h = \sqrt{\frac{2}{3}}a = 2\sqrt{\frac{2}{3}}r = \frac{c}{2}$, 故 $\frac{c}{a} = (\frac{3}{8})^{\frac{1}{2}} \approx 1.633$

1.3 证明: 体心立方晶格的倒格子是面心立方; 面心立方晶格的倒格子是体心立方。

解: 由倒格子定义 $\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$ $\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$ $\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$

体心立方格子原胞基矢 $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$, $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$, $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} - \vec{k})$

倒格子基矢 $\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{v_0} \cdot \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \times \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$
 $= \frac{2\pi}{v_0} \cdot \frac{a^2}{4}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \times (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) = \frac{2\pi}{a}(\vec{j} + \vec{k})$

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

可见由 $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 为基矢构成的格子为面心立方格子

面心立方格子原胞基矢

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a(\vec{j} + \vec{k})/2 \\ \vec{a}_2 &= a(\vec{k} + \vec{i})/2 \\ \vec{a}_3 &= a(\vec{i} + \vec{j})/2\end{aligned}$$

$$\text{倒格子基矢 } \vec{b}_1 = 2p \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_1 = \frac{2p}{a}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

$$\text{同理 } \vec{b}_2 = \frac{2p}{a}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2p}{a}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

可见由 $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 为基矢构成的格子为体心立方格子

1.4 证明倒格子原胞的体积为 $\frac{(2p)^3}{v_0}$ ，其中 v_0 为正格子原胞体积

$$\text{证：倒格子基矢} \quad \vec{b}_1 = 2p \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = 2p \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2p \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

$$\text{倒格子体积 } v_0^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$$

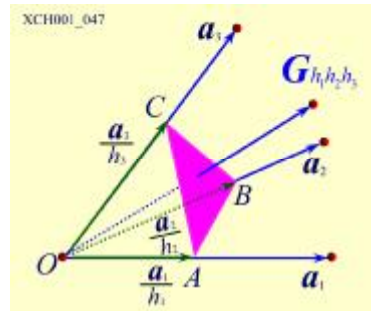
$$v_0^* = \frac{(2p)^3}{v_0^3} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad v_0^* = \frac{(2p)^3}{v_0}$$

1.5 证明：倒格子矢量 $\vec{G} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$ 垂直于密勒指数为 $(h_1 h_2 h_3)$ 的晶面系。

$$\text{证：} \quad \vec{CA} = \frac{\vec{a}_1}{h_1} - \frac{\vec{a}_3}{h_3}, \quad \vec{CB} = \frac{\vec{a}_2}{h_2} - \frac{\vec{a}_3}{h_3}$$

$$\begin{aligned}\text{容易证明 } \vec{G}_{h_1 h_2 h_3} \cdot \vec{CA} &= 0 \\ \vec{G}_{h_1 h_2 h_3} \cdot \vec{CB} &= 0\end{aligned}$$

$$\vec{G} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3 \text{ 与晶面系 } (h_1 h_2 h_3) \text{ 正交。}$$



1.6 如果基矢 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 构成简单正交系，证明晶面族 (hkl) 的面间距为 $d = 1 / \sqrt{(\frac{h}{a})^2 + (\frac{k}{b})^2 + (\frac{l}{c})^2}$ ；说明面

指数低的晶面，其面密度较大，容易解理。

$$\text{证：简单正交系 } \vec{a} \perp \vec{b} \perp \vec{c} \quad \vec{a}_1 = a\vec{i}, \vec{a}_2 = b\vec{j}, \vec{a}_3 = c\vec{k}$$

$$\text{倒格子基矢 } \vec{b}_1 = 2p \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = 2p \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2p \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2p}{a}\vec{i}, \vec{b}_2 = \frac{2p}{b}\vec{j}, \vec{b}_3 = \frac{2p}{c}\vec{k}$$

$$\text{倒格子矢量 } \vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = h\frac{2\pi}{a}\vec{i} + k\frac{2\pi}{b}\vec{j} + l\frac{2\pi}{c}\vec{k}$$

$$\text{晶面族 } (hkl) \text{ 的面间距 } d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

面指数越简单的晶面，其晶面的间距越大，晶面上格点的密度越大，这样的晶面越容易解理。

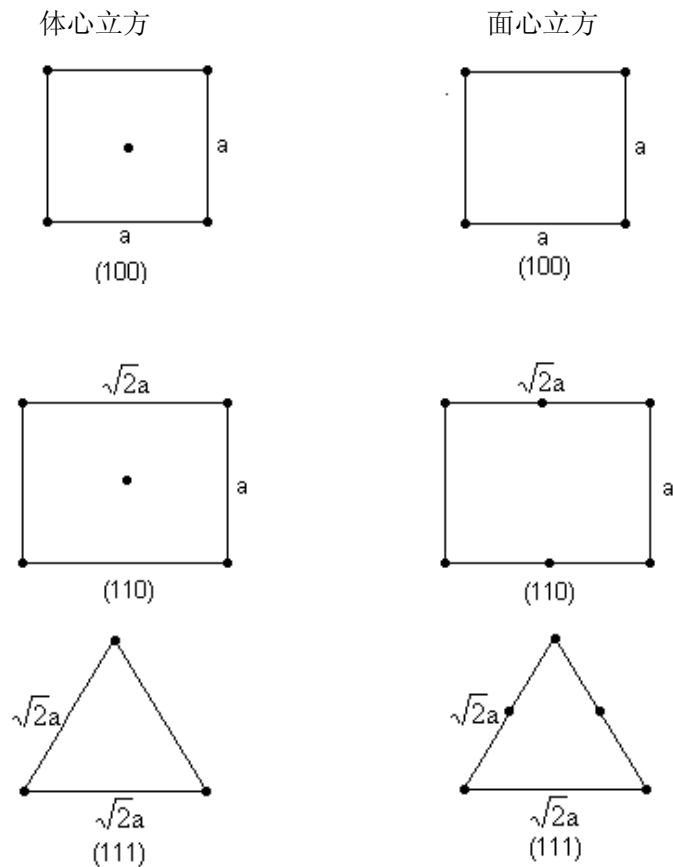
1.7 写出体心立方和面心立方晶格结构中，最近邻和次近邻的原子数，若立方边长为 a ，写出最近邻和次近邻原子间距

解：

	简立方	面心立方	体心立方
最近邻数	6	12	8
最近邻间距	a	$\frac{\sqrt{2}}{2}a$	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$
次近邻数	12	6	6
次近邻间距	$\sqrt{2}a$	a	a

1.8 画体心立方和面心立方晶格结构的金属在(100)，(110)，(111)面上原子排列。

解：



1.9 指出立方晶格(111)面与(100)面, (111)面与(110)面的交线的晶向

解: (111)面与(100)面的交线的 AB—AB 平移,

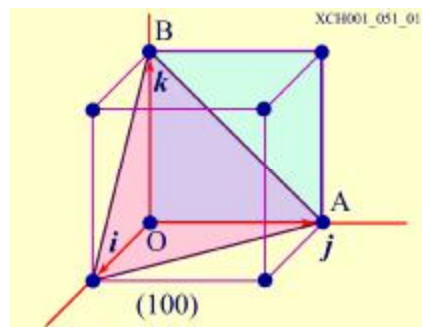
A 与 O 重合。B 点位矢 $\vec{R}_B = -a\vec{j} + a\vec{k}$

(111) 与 (100) 面的交线的晶向 $\vec{AB} = -a\vec{j} + a\vec{k}$ —— 晶向指数 $[0\bar{1}1]$

(111)面与(110)面的交线的 AB—— 将 AB 平移,A 与原点 O 重合,

B 点位矢 $\vec{R}_B = -a\vec{i} + a\vec{j}$

(111)面与(110)面的交线的晶向 $\vec{AB} = -a\vec{i} + a\vec{j}$ ——晶向指数 $[\bar{1}10]$



1.10 找出立方体中保持 x 轴不变的所有对称操作, 并指出他们中任意两个操作乘积的结果

解: 立方体中保持 x 轴不变, 可有绕 x 轴转 $\frac{p}{2}$ 、 p 、 $\frac{3p}{2}$ 加上不动 C_1 , 所有对称操作构成群 C_4

$C_4 = (C_1 C_2 C_3 C_4)$, 群中任意两元素乘积仍是群中元素。

1.11 利用转动对称操作, 证明六角晶系介电常数矩阵为 $\mathbf{e} = \begin{bmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & e_{22} & 0 \\ 0 & 0 & e_{33} \end{bmatrix}$ 。

解: 若 A 是一旋转对称操作, 则晶体的介电常数 \mathbf{e} 满足 $\mathbf{e} = A' \mathbf{e} A$., 对六角晶系, 绕 x (即 a) 轴旋转 180°

和绕 z (即 c) 轴旋转 120° 都是对称操作, 坐标变换矩阵分别为

$$A_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad A_z = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

假设六角晶系的介电常数为 $\mathbf{e} = \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{31} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{bmatrix}$ 。

则由 $\mathbf{e} = A'_x \mathbf{e} A_x$. 得 $\begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{31} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & -e_{12} & -e_{13} \\ -e_{21} & e_{22} & e_{31} \\ -e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{bmatrix}$ 。

可见 $e_{12} = 0, e_{13} = 0, e_{31} = 0$ 。

即
$$\mathbf{e} = \begin{bmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & e_{22} & e_{31} \\ 0 & e_{32} & e_{33} \end{bmatrix}.$$
 将上式代入 $\mathbf{e} = \mathbf{A}'_x \mathbf{e} \mathbf{A}_x$. 得

$$\begin{bmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & e_{22} & e_{31} \\ 0 & e_{32} & e_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{4}e_{11} + \frac{3}{4}e_{22} & -\frac{\sqrt{3}}{4}e_{11} + \frac{\sqrt{3}}{4}e_{22} & -\frac{\sqrt{3}}{2}e_{23} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}e_{11} + \frac{\sqrt{3}}{4}e_{22} & \frac{3}{4}e_{11} + \frac{1}{4}e_{22} & -\frac{1}{2}e_{23} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}e_{32} & -\frac{1}{2}e_{32} & e_{33} \end{bmatrix}$$

由上式可得 $e_{23} = 0, e_{32} = 0, e_{11} = e_{22}.$

于是得到六角晶系的介电常数
$$\mathbf{e} = \begin{bmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & e_{11} & 0 \\ 0 & 0 & e_{33} \end{bmatrix}.$$

附：证明不存在 5 度旋转对称轴。

证：如下面所示，A,B 是同一晶列上 O 格点的两个最近邻格点，如果绕通过 O 点并垂直于纸面的转轴顺时针旋转 q 角，则 A 格点转到 A' 点，若此时晶格自身重合，点处原来必定有一格点，如果再绕通过 O 点的转轴逆时针旋转 q 角，则晶格又恢复到未转动时的状态，但逆时针旋转 q 角，B 格点转到 B' 处，说明 B' 处原来必定有一格点，可以把格点看成分布在一族相互平行的晶列上，由下图可知， $A'B'$ 晶列与 AB 晶列平行。平行的晶列具有相同的周期，若设该周期为 a ，则有

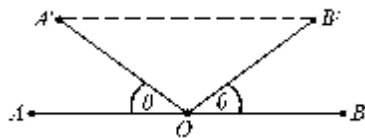


图 晶格的旋转对称性

$$A'B' = 2a|\cos q| = ma,$$

其中 m 为整数，由余弦的取值范围可得 $|\cos q| = \frac{m}{2} \leq 1$. 于是可得

$$m=0: q = \frac{p}{2}, \frac{3p}{2};$$

$$m=1: q = \frac{p}{3}, \frac{2p}{3}, \frac{4p}{3}, \frac{5p}{3};$$

$$m=2: q = p, 2p.$$

因为逆时针旋转 $\frac{3p}{2}, \frac{4p}{3}, \frac{5p}{3}$ 分别等于顺时针旋转 $\frac{p}{2}, \frac{2p}{3}, \frac{p}{3}$,

所以晶格对称转动所允许的独立转角为 $2p, p, \frac{2}{3}p, \frac{p}{2}, \frac{p}{3}.$

上面的转角可统一写成 $\frac{2p}{n}, n=1,2,3,4,6$

称 n 为转轴的度数，由此可知，晶格的周期性不允许有 5 度旋转对称轴。

2.1 证明两种一价离子组成的一维晶格的马德隆常数为 $a = 2 \ln 2$.

证：设想一个由正负两种离子相间排列的无限长的离子键，取任一负离子作参考离子（这样马德隆常数中的正负号可以这样取，即遇正离子取正号，遇负离子取负号），用 r 表示相邻离子间的距离，于是有

$$\frac{a}{r} = \sum_j' \frac{(\pm 1)}{r_{ij}} = 2 \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{2r} + \frac{1}{3r} - \frac{1}{4r} + \dots \right]$$

前边的因子 2 是因为存在着两个相等距离 r_i 的离子，一个在参考离子左面，一个在其右面，故对一边求和后要乘 2，马德隆常数为

$$a = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right]$$

$$Q1_n(1+x) = x - \frac{x^2}{x} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

$$\text{当 } X=1 \text{ 时, 有 } 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots = \ln 2 \quad \therefore a = 2 \ln 2$$

2.2 讨论离子电荷加倍时所引起的对 NaCl 晶格常数及结合能的影响

解：考虑到库伦吸引能和重叠排斥势，为简便起见，可将一个 NaCl 晶体原胞内能写作

$$U(r) = -\frac{aq^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{6b}{r^n} = -\frac{aq^2}{r} + \frac{c}{r^n}$$

$$\text{由平衡条件 } \left. \frac{dU(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{aq^2}{r_0^2} - \frac{nc}{r_0^{n+1}} = 0$$

$$\text{得 } \frac{aq^2}{r_0^2} = \frac{nc}{r_0^{n+1}} \quad r_0(q) = \left(\frac{nc}{aq^2} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad \text{结合能 } U(r_0) = -\frac{aq^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

$$\text{当电荷加倍时, } r_0(2q) = \left(\frac{nc}{4aq^2} \right)^{\frac{1}{n-1}} = 4^{\frac{1}{n-1}} r_0(q)$$

$$\text{结合能 } U(2r_0) = -\frac{a4q^2}{r_0(2q)} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = 4^{\frac{n}{n-1}} U(r_0)$$

2.3 若一晶体的相互作用能可以表示为 $u(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$ ，求（1）平衡间距 r_0 。（2）结合能 W （单个原子的）（3）体弹性模量（4）若取 $m=2, n=10, r_0=0.3 \text{ nm}, W=4 \text{ eV}$ ，计算 a, b 值。

$$\text{解：（1）晶体内能 } U(r) = \frac{N}{2} \left(-\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \right)$$

$$\text{平衡条件} \left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \quad -\frac{ma}{r_0^{m+1}} + \frac{nb}{r_0^{n+1}} = 0 \quad r_0 = \left(\frac{nb}{ma} \right)^{\frac{1}{n-m}}$$

$$(2) \quad \text{单个原子的结合能} W = -\frac{1}{2}u(r_0)$$

$$u(r_0) = \left(-\frac{a}{r_0^m} + \frac{b}{r_0^n} \right) \quad W = \frac{1}{2}a \left(1 - \frac{m}{n} \right) \left(\frac{nb}{ma} \right)^{\frac{-m}{n-m}}$$

$$(3) \quad \text{晶体的体积} \quad V = NAr^3 \quad \text{--- A 为常数, N 为原胞数目}$$

$$\begin{aligned} \text{晶体内能} \quad U(r) &= \frac{N}{2} \left(-\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \right) \\ &= \frac{N}{2} \left(\frac{ma}{r^{m+1}} - \frac{nb}{r^{n+1}} \right) \frac{1}{3NAr^2} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{N}{2} \frac{\partial r}{\partial V} \frac{\partial}{\partial r} \left[\left(\frac{ma}{r^{m+1}} - \frac{nb}{r^{n+1}} \right) \frac{1}{3NAr^2} \right]$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{N}{2} \frac{1}{9V^2} \left(-\frac{3ma^2}{r^m} + \frac{3n^2b}{r^n} - \frac{ma}{r^m} + \frac{nb}{r^n} \right)$$

$$\text{由平衡条件} \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{V=V_0} = \frac{N}{2} \left(\frac{ma}{r_0^{m+1}} - \frac{nb}{r_0^{n+1}} \right) \frac{1}{3NAr_0^2} = 0 \quad \frac{ma}{r_0^m} = \frac{nb}{r_0^n}$$

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{V=V_0} = \frac{N}{2} \frac{1}{9V_0^2} \left[-\frac{m^2a}{r_0^m} + \frac{n^2b}{r_0^n} \right]$$

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{V=V_0} = \frac{N}{2} \frac{1}{9V_0^2} \left[-m \frac{ma}{r_0^m} + n \frac{nb}{r_0^n} \right]$$

$$= -\frac{N}{2} \frac{nm}{9V_0^2} \left[-\frac{a}{r_0^m} + \frac{b}{r_0^n} \right]$$

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{V=V_0} = \frac{mn}{9V_0^2} (-U_0) \quad \text{体弹性模量} \quad K = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} \cdot V_0 \quad K = |U_0| \frac{mn}{9V_0}$$

$$(4) \quad \frac{ma}{r_0^m} = \frac{nb}{r_0^n} \quad r_0 = \left(\frac{nb}{ma} \right)^{\frac{1}{n-m}} \quad W = \frac{1}{2}a \left(1 - \frac{m}{n} \right) \left(\frac{nb}{ma} \right)^{\frac{-m}{n-m}}$$

$$b = \frac{W}{2} r_0^{10} \quad b = 1.18 \times 10^{-95} \text{ eV} \cdot m^{10}$$

$$a = r_0^2 \left[\frac{b}{r_0^{10}} + 2W \right] \quad a = 9.0 \times 10^{-19} \text{ eV} \cdot m^2$$

2.4 经 sp^3 杂化后，形成的共价键，其方向沿立方体的四对角线，求共价键之间的夹角

解：共价键沿立方体四对角线方向，与中心可构成正四面体，易得键角为 $109^\circ 28'$

2.5 假设 III-V 族化合物中, III 族、V 族原子都是电中性的 ($q^* = 0$), 求其电离度 f_i

解: 对 III 族原子, 有效电荷 $q^* = (3 - 8 \frac{I^2}{1 + I^2})$

电中性时有 $q^* = 0$ 故 $I^2 = \frac{3}{5}$

由 Coulson 定义电离度得 III-V 族化合物 ($q^* = 0$) 的电离度为

$$f_i = \frac{p_A - p_B}{p_A + p_B} = \frac{1 - I^2}{1 + I^2} = \frac{1}{4}$$

2.6 用林纳德—琼斯(Lennard—Jones)势计算 Ne 在 bcc (球心立方) 和 fcc (面心立方) 结构中的结合能之比值.

解: $u(r) = 4e \left[\left(\frac{S}{r} \right)^{12} - \left(\frac{S}{r} \right)^6 \right], u(r) = \frac{1}{2} N(4e) \left[A_n \left(\frac{S}{r} \right)^{12} - A_l \left(\frac{S}{r} \right)^6 \right]$

$$\left(\frac{du(r)}{dr} \right)_r = 0 \Rightarrow r_0^6 = 2 \frac{A_{12}}{A_6} S^6 \Rightarrow u_0 = -\frac{1}{2} Ne \frac{A_6^2}{A_{12}}$$

$$\frac{w_{bcc}}{w_{fcc}} = \left| \frac{u(r_0)_{bcc}}{u(r_0)_{fcc}} \right| = \left(\frac{A_6^2}{A_{12}} \right) / \left(\frac{A_6'}{A_{12}'} \right) = \frac{12.25^2 / 9.11}{14.45^2 / 12.13} = 0.957$$

2.7 对于 H_2 , 从气体的测量得到 Lennard—Jones 势参数为 $e = 50 \times 10^{-6} J, S = 2.96 \text{ \AA}$. 计算 H_2 结合成面心立方固体分子氢时的结合能 (以 KJ/mol 单位), 每个氢分子可当做球形来处理. 结合能的实验值为 0.751 kJ / mol, 试与计算值比较.

解: 以 H_2 为基团, 组成 fcc 结构的晶体, 如略去动能, 分子间按 Lennard—Jones 势相互作用, 则晶体的总相互作用能为:

$$U = 2Ne \left[\sum_i 'P_{ij}^{-12} \left(\frac{S}{R} \right)^{12} - \sum_j 'P_{ij}^{-6} \left(\frac{S}{R} \right)^6 \right].$$

$$\sum_j 'P_{ij}^{-6} = 14.45392; \sum_i 'P_{ij}^{-12} = 12.13188, e = 50 \times 10^{-16} \text{ erg}, S = 2.96 \text{ \AA}, N = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}.$$

将 R_0 代入 U 得到平衡时的晶体总能量为

$$U = 2 \times 6.022 \times 10^{23} / \text{mol} \times 50 \times 10^{-16} \text{ erg} \times \left[(12.13) \left(\frac{2.96}{3.16} \right)^{12} - (14.45) \left(\frac{2.96}{3.16} \right)^6 \right] \approx -2.55 \text{ KJ} / \text{mol}.$$

因此, 计算得到的 H_2 晶体的结合能为 2.55 KJ / mol, 远大于实验观察值 0.751 KJ / mol.

对于 H_2 的晶体, 量子修正是很重要的, 我们计算中没有考虑零点能的量子修正, 这正是造成理论和实验

值之间巨大差别的原因。

3.1 已知一维单原子链，其中第 j 个格波，在第 n 个格点引起的位移为， $m_{nj} = a_j \sin(w_j t - naq_j + d_j)$ ， d_j 为任意个相位因子，并已知在较高温度下每个格波的平均能量为 kT ，具体计算每个原子的平方平均位移。

解：任意一个原子的位移是所有格波引起的位移的叠加，即

$$m_n = \sum_j m_{nj} = \sum_j a_j \sin(w_j t + naq_j + d_j) \quad (1)$$

$$\overline{m_n^2} = \overline{\left(\sum_j m_{nj} \right) \left(\sum_j m_{nj}^* \right)} = \sum_j \overline{m_{nj}^2} + \sum_{j \neq j'} \overline{m_{nj} m_{nj'}^*}$$

由于 $m_{nj} \cdot m_{nj'}$ 数目非常大为数量级，而且取正或取负几率相等，因此上式得第 2 项与第一项相比是一小量，可以忽略不计。所以 $\overline{m_n^2} = \sum_j \overline{m_{nj}^2}$

由于 m_{nj} 是时间 t 的周期性函数，其长时间平均等于一个周期内的时间平均值为

$$\overline{m_{nj}^2} = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} a_j^2 \sin^2(w_j t + naq_j + d_j) dt = \frac{1}{2} a_j^2 \quad (2)$$

已知较高温度下的每个格波的能量为 kT ， m_{nj} 的动能时间平均值为

$$\overline{T_{nj}} = \frac{1}{T_0} \int_0^L dx \int_0^{T_0} \left[\frac{1}{2} r \left(\frac{dm_{nj}}{dt} \right)^2 \right] dt = \frac{r w_j^2 a_j^2}{2 T_0} L \int_0^{T_0} \sin^2(w_j t + naq_j + d_j) dt = \frac{1}{4} r w_j^2 L a_j^2$$

其中 L 是原子链的长度， r 是质量密度， T_0 为周期。

$$\text{所以 } \overline{T_{nj}} = \frac{1}{4} r w_j^2 L a_j^2 = \frac{1}{2} kT \quad (3)$$

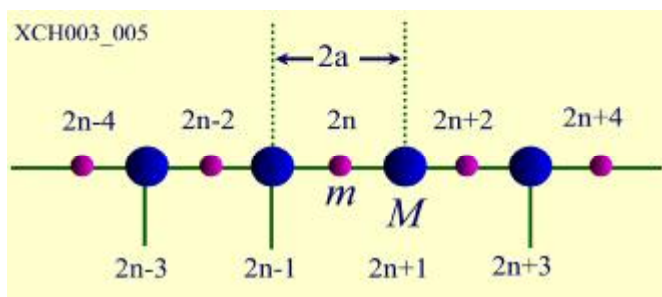
$$\text{因此 将此式代入 (2) 式有 } \overline{m_{nj}^2} = \frac{kT}{PLw_j^2}$$

$$\text{所以每个原子的平均位移为 } \overline{m_n^2} = \sum_j \overline{m_{nj}^2} = \sum_j \frac{kT}{PLw_j^2} = \frac{kT}{PL} \sum_j \frac{1}{w_j^2}$$

3.2 讨论 N 个原胞的一维双原子链(相邻原子间距为 a)，其 $2N$ 个格波解，当 $M=m$ 时与一维单原子链结果一一对应

解：质量为 M 的原子位于 $2n-1, 2n+1, 2n+3 \dots\dots$ 。

质量为 m 的原子位于 $2n, 2n+2, 2n+4 \dots\dots$ 。



牛顿运动方程

$$m \ddot{x}_{2n} = -b(2m_{2n} - m_{2n+1} - m_{2n-1})$$

$$M \ddot{x}_{2n+1} = -b(2m_{2n+1} - m_{2n+2} - m_{2n})$$

体系有 N 个原胞，有 $2N$ 个独立的方程

$$\begin{cases} (2b - m\omega^2)A - (2b \cos aq)B = 0 \\ -(2b \cos aq)A + (2b - M\omega^2)B = 0 \end{cases}$$

方程

$$\begin{aligned} m \ddot{x}_{2n} &= -b(2m_{2n} - m_{2n+1} - m_{2n-1}) \\ M \ddot{x}_{2n+1} &= -b(2m_{2n+1} - m_{2n+2} - m_{2n}) \end{aligned}$$

的解

$$\begin{aligned} m_{2n} &= A e^{i[\omega t - (2na)q]} \\ m_{2n+1} &= B e^{i[\omega t - (2n+1)aq]} \end{aligned}$$

A, B 有非零解

$$\begin{vmatrix} 2b - m\omega^2 & -2b \cos aq \\ -2b \cos aq & 2b - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\omega^2 = b \frac{(m+M)}{mM} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 aq \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

两种不同的格波的色散关系

$$\omega_+^2 = b \frac{(m+M)}{mM} \left\{ 1 + \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 aq \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$\omega_-^2 = b \frac{(m+M)}{mM} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 aq \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

对应一个 q 有两支格波：一支声学波和一支光学波 —— 总的格波数目为 $2N$

$$M=m \quad \omega_+ = \sqrt{\frac{4b}{m}} \cos \frac{aq}{2} \quad \omega_- = \sqrt{\frac{4b}{m}} \sin \frac{aq}{2}$$

长波极限情况下 $q \rightarrow 0$

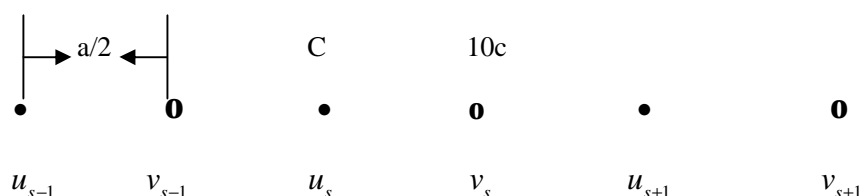
$$\sin\left(\frac{qa}{2}\right) \approx \frac{qa}{2} \quad \omega_- = \left(2\sqrt{\frac{b}{m}}\right)q$$

与一维单原子晶格格波的色散关系一致

3.3 考虑一双原子链的晶格振动，链上最近邻原子间力常数交错的等于 c 和 $10c$ 。令两种原子质量相同，且

最近邻间距为 $\frac{a}{2}$ ，求在 $k=0$ 和 $k=\frac{\pi}{a}$ 处的 $\omega(k)$ 。大略地画出色散关系。本题模拟双原子分子晶体，如 H_2 。

解：



$$\left. \begin{aligned} M \frac{d^2 u_s}{dt^2} &= C(V_{s-1} - u_s) + 10C(V_s - u_s), \\ M \frac{d^2 V_s}{dt^2} &= 10C(u_s - V_s) + C(u_{s+1} - V_s), \end{aligned} \right\}$$

将 $u_s = u e^{isKa} \cdot e^{-i\omega t}$, $V_s = V e^{isKa} \cdot e^{-i\omega t}$ 代入上式有

$$\left. \begin{aligned} -M\omega^2 u &= C(10 + e^{-ika})V - 11Cu, \\ -M\omega^2 V &= C(e^{ika} + 10)u - 11CV, \end{aligned} \right\}$$

是 u, v 的线性齐次方程组，存在非零解的条件为

$$\begin{vmatrix} M\omega^2 - 11C, C(10 + e^{-ika}) \\ C(e^{ika} + 10), M\omega^2 - 11C \end{vmatrix} = 0, \text{ 解出}$$

$$M^2\omega^4 - 22MC\omega^2 + 20C^2(1 - \cos Ka) = 0$$

$$\therefore \omega_{\pm}^2 = \frac{C}{M} \left[11 \pm \sqrt{121 - 20(1 - \cos Ka)} \right].$$

当 $K=0$ 时，

当 $K=p/a$ 时

$$\left. \begin{aligned} \omega_+^2 &= 22C/M, \\ \omega_-^2 &= 0, \end{aligned} \right\} \quad \left. \begin{aligned} \omega_+^2 &= 20C/M, \\ \omega_-^2 &= 2C/M, \end{aligned} \right\}$$

3.4 考虑一个全同粒子组成的平面格子，用 U_{lm} 记第 l 行 m 列的原子垂直于晶格平面的平移，每个原子的质量为 M ，最近邻原子的力常数为 C

$$(1) \text{ 证明运动方程 } M \left(\frac{d^2 U_{lm}}{dt^2} \right) = C[(U_{l+1m} + U_{l-1m} - 2U_{lm}) + (U_{lm+1} + U_{lm-1} - 2U_{lm})]$$

(2) 设解得形式为 $U_{lm} = U(0) \exp[i(lk_x a + mk_y a + \omega t)]$ 这里 a 是最近邻原子间距，证明运动方程是可以满足的，如果 $\omega^2 M = 2C(2 - \cos k_x a - \cos k_y a)$ ，这就是问题的色散关系

(3) 证明独立解存在的 k 空间区域是一个边长为 $2\pi/a$ 的正方形，这就是平方格子的第一布里渊区，给出 $k = k_x$ 而 $k_y = 0$ 时和 $k_x = k_y$ 时的 $\omega - k$ 图

$$(4) \text{ 对于 } ka \ll 1 \text{ 证明 } \omega = \left(\frac{Ca^2}{M} \right)^{\frac{1}{2}} (k_x + k_y)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{Ca^2}{M} \right)^{\frac{1}{2}} k$$

解：（1）对于0原子（ U_{lm} ）考虑左右上下原子与其相对位移有

$$M\ddot{U}_{lm} = C(U_{lm+1} - U_{lm}) - C(U_{lm} - U_{lm-1}) + C(U_{l+1m} - U_{lm}) - C(U_{lm} - U_{l-1m})$$

$$M\ddot{U}_{lm} = C[(U_{lm+1} + U_{lm-1} - 2U_{lm}) + C(U_{l+1m} + U_{l-1m} - 2U_{lm})]$$

（2）由题知 $U_{lm} = U(0)\exp[i(lk_x a + mk_y a + \omega t)]$ 为平面格子运动方程的解，故

$$U_{l+1m} = U(0)\exp[i((l+1)k_x a + mk_y a + \omega t)]$$

$$U_{l-1m} = U(0)\exp[i((l-1)k_x a + mk_y a + \omega t)]$$

$$U_{lm+1} = U(0)\exp[i(lk_x a + (m+1)k_y a + \omega t)]$$

$$U_{lm-1} = U(0)\exp[i(lk_x a + (m-1)k_y a + \omega t)]$$

将各解代入平面运动方程，的色散关系 $\omega^2 M = 2C(2 - \cos k_x a - \cos k_y a)$

（3）有色散关系记周期性边界条件知

$$k_x \in (-\frac{p}{a}, \frac{p}{a}) \quad k_y \in (-\frac{p}{a}, \frac{p}{a})$$

故在独立解存在的 k 空间区域为一边长为 $\frac{2p}{a}$ 的正方形，即二维正方格子的第一布里渊区。

$$k = k_x \text{ 而 } k_y = 0 \text{ 时, } \omega^2 = \frac{2C}{M}(1 - \cos ka)$$

$$k_x = k_y \text{ 时, } \omega^2 = \frac{4C}{M}(1 - \cos k_x a) = \frac{4C}{M}(1 - \cos \frac{k}{\sqrt{2}} a)$$

$$\text{（4）对于 } ka \ll 1, \text{ 由 } \frac{4C}{M}(1 - \cos k_x a) \cos ka = 1 - 2 \sin^2 \frac{ka}{2} \approx 1 - \frac{k^2 a^2}{2}$$

$$\omega^2 \approx \frac{2C}{M}[2 - (1 - \frac{1}{2}k_x^2 a^2) - (1 - \frac{1}{2}k_y^2 a^2)] = \frac{Ca^2}{M}(k_x + k_y)$$

$$\text{即 } \omega = \sqrt{\frac{Ca^2}{M}(k_x + k_y)}^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{Ca^2}{M}}k$$

3.5 已知某离子晶体每对离子平均相互作用能为 $u(r) = -\frac{aq^2}{r} + \frac{b}{r^n}$ 其中马德隆常数 $a = 1.75, n = 9$ ，平衡

离子间距 $r_0 = 2.82 \text{ \AA}$ 。

①试求离子在平衡位置附近的振动频率。

②计算与该频率相当的电磁波的波长，并与 NaCl 红外吸收频率的测量值 61μ 进行比较。

解：①把一对 NaCl 离子看成一对谐振子，其振动势能可表示为

$$u_0 = \frac{1}{2} b r_0^2 \quad (1)$$

其中 b 为力常数。它与振动频率有如下关系

$$w = \sqrt{\frac{2b}{m}} \quad (2)$$

其中,
$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \quad (3)$$

(1)式 u_0 左边为每对离子的平均作用能。

因为
$$\left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \frac{a e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0^2} - \frac{n c}{r_0^{n+1}} = 0$$

所以
$$\frac{c}{r_0^n} = \frac{a e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \cdot \frac{1}{n} \quad (4)$$

$$E_b = |u(r_0)| = + \frac{a e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = 1.27 \times 10^{-18} J$$

由(1)(2)(3)式得

$$w = \sqrt{\frac{2}{m} \frac{2m}{r_0^2}} = \frac{2}{r_0} \sqrt{u \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)}$$

把数值代入得

$$w = 5.25 \times 10^{13}$$

所以
$$\nu = \frac{w}{2\pi} = 8.35 \times 10^{12} s^{-1}$$

② 波长
$$l = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^8}{8.35 \times 10^{12}} = 3.59 \times 10^{-5} m = 36 \mu m$$

与吸收频带的关系值 $l = 61 \mu m$ 很接近。

3.6 计算一维单原子链的频率分布函数 $r(w)$

解：设单原子链长度 $L = Na$

波矢取值 $q = \frac{2\pi}{Na} \times h$ 每个波矢的宽度 $\frac{2\pi}{Na}$

状态密度 $\frac{Na}{2\pi}$ dq 间隔内的状态数 $\frac{Na}{2\pi} dq$

—— 对应 $\pm q$, w 取值相同, dw 间隔内的状态数目

$$r(w)dw = 2 \times \frac{Na}{2p} dq$$

一维单原子链色散关系 $w^2 = \frac{4b}{m} \sin^2\left(\frac{aq}{2}\right)$

令 $w_0 = \sqrt{\frac{4b}{m}}$ $w = w_0 \sin\left(\frac{aq}{2}\right)$

两边微分得到 $dw = w_0 \frac{a}{2} \cos\left(\frac{aq}{2}\right) dq$

$$\cos\left(\frac{aq}{2}\right) = \sqrt{1 - \frac{w^2}{w_0^2}} \quad dw = \frac{a}{2} \sqrt{w_0^2 - w^2} dq$$

$$dw = \frac{a}{2} \sqrt{w_0^2 - w^2} dq \quad dq = \frac{2}{a} \frac{dw}{\sqrt{w_0^2 - w^2}}$$

代入 $r(w)dw = 2 \times \frac{Na}{2p} dq = 2 \times \frac{N}{p} \frac{1}{\sqrt{w_0^2 - w^2}} dw$

一维单原子链的频率分布函数 $r(w) = \frac{2N}{p} \frac{1}{\sqrt{w_0^2 - w^2}}$

3.7 设三维晶格的光学振动在 $q=0$ 附近的长波极限有 $w(q) = w_0 - Aq^2$

求证: 频率分布函数为 $f(w) = \frac{V}{4p^2} \frac{1}{A^{3/2}} (w_0 - w)^{1/2}, w < w_0;$

$$f(w) = 0, \quad w > w_0$$

解: $w > w_0$ 时, $w - w_0 = Aq^2 > 0 \Rightarrow f(w) = 0, w < 0 \Rightarrow w_0 - w = Aq^2 \Rightarrow q = A^{-1/2} (w_0 - w)^{1/2}$

依据 $\nabla_q w(q) = -2Aq, f(w) = \frac{V}{(2p)^3} \int \frac{d\mathbf{s}}{|\nabla_q w(q)|}$, 并带入上边结果有

$$f(w) = \frac{V}{(2p)^3} \cdot \frac{d\mathbf{s}}{|\nabla_q w(q)|} = \frac{V}{(2p)^3} \cdot \frac{1}{2A^2} 4p (w_0 - w) \frac{A^{1/2}}{(w_0 - w)^{1/2}} = \frac{V}{(2p)^2} \cdot \frac{1}{A^{3/2}} (w_0 - w)^{1/2}$$

B点能量 $e_B = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{p}{a}\right)^2 + \left(\frac{p}{a}\right)^2 \right] = \frac{\hbar^2}{2m} \left[2 \left(\frac{p}{a}\right)^2 \right]$, 所以 $e_B / e_A = 2$

3.8 有 N 个相同原子组成的面积为 S 的二维晶格, 在德拜近似下计算比热, 并论述在低温极限比热正比于 T^2 。

证明: 在 k 到 $k+dk$ 间的独立振动模式对应于平面中半径 n 到 $n+dn$ 间圆环的面积 $2\pi n dn$, 且

$$2pndn = \frac{L^2}{2p} kdk = \frac{5}{2p} kdk \text{ 即 } r(w) = \frac{3sw}{2pv_r^2} dw \text{ 则}$$

$$E = \frac{3s}{2pv_r^2} \int_0^{w_m} \frac{\hbar w^2 dw}{e^{\hbar w/k_B T} - 1} + E_0 = \frac{3s(k_B T)^3}{2pv_r^2 \hbar^2} \int_D \frac{\hbar \left(\frac{\hbar w}{k_B T}\right)^2 d\left(\frac{\hbar w}{k_B T}\right)}{e^{\hbar w/k_B T} - 1} = \frac{3s(k_B T)^3}{2pv_r^2 \hbar^2} \int_D \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

$$T \rightarrow 0 \text{ 时, } E \propto T^3, \therefore C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_s \propto T^2$$

3.9 写出量子谐振子系统的自由能，证明在经典极限下，自由能为 $F \cong U_0 + k_B T \sum_q \mathbf{1}_n \left(\frac{\hbar w_q}{k_B T} \right)$

$$\text{证明: 量子谐振子的自由能为 } F = U + k_B T \sum_q \left[\frac{1}{2} \frac{\hbar w_q}{k_B T} + \mathbf{1}_n \left(1 - e^{-\frac{\hbar w_q}{k_B T}} \right) \right]$$

经典极限意味着（温度较高） $k_{BT} \gg \hbar w_q$

应用 $e^x = 1 - x + x^2 + \dots$

$$\text{所以 } e^{-\frac{\hbar w_q}{k_B T}} = 1 - \frac{\hbar w_q}{k_B T} + \left(\frac{\hbar w_q}{k_B T} \right)^2 + \dots$$

$$\text{因此 } F \cong U + \sum_q \frac{1}{2} \hbar w_q + \sum_q k_B T \mathbf{1}_n \left(1 - 1 + \frac{\hbar w_q}{k_B T} \right) \cong U_0 + k_B T \mathbf{1}_n \left(\frac{\hbar w_q}{k_B T} \right)$$

$$\text{其中 } U_0 \cong U + \sum_q \frac{1}{2} \hbar w_q$$

3.10 设晶体中每个振子的零点振动能为 $\frac{1}{2} \hbar w$ ，使用德拜模型求晶体的零点振动能。

证明：根据量子力学零点能是谐振子所固有的，与温度无关，故 $T=0K$ 时振动能 E_0 就是各振动模零点能之。

$$E_0 = \int_0^{w_m} E_0(w) g(w) dw \text{ 将 } E_0(w) = \frac{1}{2} \hbar w \text{ 和 } g(w) = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} w^2 \text{ 代入积分有}$$

$$E_0 = \frac{3V}{16\pi^2 v_s^3} w_m^4 = \frac{9}{8} \hbar N w_m, \text{ 由于 } \hbar w_m = k_B q_D \text{ 得 } E_0 = \frac{9}{8} N k_B q_D$$

一般晶体德拜温度为 $\sim 10^2 K$ ，可见零点振动能是相当大的，其量值可与温升数百度所需热能相比拟。

3.11 一维复式格子 $m = 5 \times 1.67 \times 10^{-24} g, \frac{M}{m} = 4, b = 1.5 \times 10^1 N/m$ (即 $1.51 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$), 求

(1) 光学波 w_{\max}^0, w_{\min}^0 ，声学波 w_{\max}^A 。

(2) 相应声子能量是多少电子伏。

(3) 在 300k 时的平均声子数。

(4) 与 w_{\max}^0 相对应的电磁波波长在什么波段。

解: (1) $w_{\max}^A = \sqrt{\frac{2b}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 1.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}}{4 \times 5 \times 1.67 \times 10^{24}}} = 3.00 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$,

$$w_{\max}^o = \sqrt{\frac{2b(M+m)}{Mm}} = \sqrt{\frac{2 \times 1.5 \times 10^4 \times (4 \times 5 + 5) \times 1.67 \times 10^{24} \text{ dyn/cm}}{4 \times 5 \times 1.67 \times 10^{24} \times 5 \times 1.67 \times 10^{24}}} = 6.70 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$w_{\max}^A = \sqrt{\frac{2b}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 1.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}}{5 \times 1.67 \times 10^{24}}} = 5.99 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\hbar w_{\max}^A = 6.58 \times 10^{-16} \times 5.99 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} = 1.97 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

(2) $\hbar w_{\max}^o = 6.58 \times 10^{-16} \times 6.70 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} = 4.41 \times 10^{-2} \text{ eV}$

$$\hbar w_{\min}^o = 6.58 \times 10^{-16} \times 3.00 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} = 3.95 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

(3) $\overline{n_{\max}^A} = \frac{1}{e^{\hbar w_{\max}^A / k_B T} - 1} = 0.873, \overline{n_{\max}^o} = \frac{1}{e^{\hbar w_{\max}^o / k_B T} - 1} = 0.221$

$$\overline{n_{\min}^o} = \frac{1}{e^{\hbar w_{\min}^o / k_B T} - 1} = 0.276$$

(4) $l = \frac{2pc}{w} = 28.1 \text{ mm}$

4.1 根据 $k = \pm \frac{p}{a}$ 状态简并微扰结果, 求出与 E_- 及 E_+ 相应的波函数 y_- 及 y_+ 。说明它们都代表驻波, 并比较两个电子云分布 (即 $|y|^2$) 说明能隙的来源 (假设 $V_n = V_n^*$)。

解: 令 $k = +\frac{p}{a}$, $k' = -\frac{p}{a}$, 简并微扰波函数为 $y = Ay_k^0(x) + By_k^0(x)$

$$\begin{cases} [E^0(k) - E]A + V_n^* B = 0 \\ V_n A + [E^0(k') - E]B = 0 \end{cases}$$

取 $E = E_+$ 带入上式, 其中 $E_+ = E^0(k) + |V_n|$

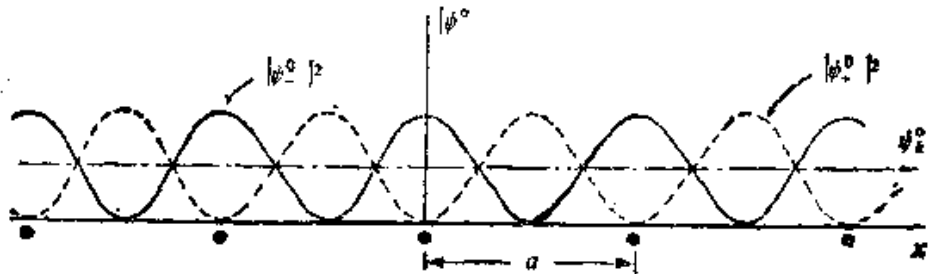
$V(x) < 0, V_n < 0$, 从上式得到 $B = -A$, 于是

$$y_+ = A[y_k^0(x) - y_{k'}^0(x)] = \frac{A}{\sqrt{L}} \left[e^{i\frac{np}{a}x} - e^{-i\frac{np}{a}x} \right] = \frac{2A}{\sqrt{L}} \sin \frac{np}{a}x$$

取 $E = E_-$, $E_- = E^0(k) - |V_n|$ $|V_n|A = -V_n B$, 得到 $A = B$

$$y_- = A[y_k^0(x) + y_{k'}^0(x)] = \frac{A}{\sqrt{L}} \left[e^{i\frac{np}{a}x} + e^{-i\frac{np}{a}x} \right] = \frac{2A}{\sqrt{L}} \cos \frac{np}{a}x$$

由教材可知, Ψ_+ 及 Ψ_- 均为驻波. 在驻波状态下, 电子的平均速度 $\mathbf{n}(k)$ 为零. 产生驻波因为电子波矢 $k = \frac{np}{a}$ 时, 电子波的波长 $\lambda = \frac{2p}{k} = \frac{2a}{n}$, 恰好满足布拉格发射条件, 这时电子波发生全反射, 并与反射波形成驻波. 由于两驻波电子分布不同, 所以对应不同代入能量.



例 2 图 ψ_+ 及 ψ_- 的电子云分布

4.2 写出一维近自由电子近似, 第 n 个能带 ($n=1, 2, 3$) 中, 简约波数 $k = \frac{p}{2a}$ 的 0 级波函数.

$$\text{解: } y_k^*(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{p}{a} x} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{p}{2a} x} \cdot e^{i \frac{2p}{a} mx} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{2p}{a} (m + \frac{1}{4}) x}$$

$$\text{第一能带: } m \cdot \frac{p}{2a} = 0, m=0, y_k^*(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{p}{2a} x}$$

$$\text{第二能带: } b=b' \text{ 则 } b' \rightarrow b, m \cdot \frac{2p}{a} = -\frac{2p}{a}, \text{ 即 } m=-1, (e^{i \frac{2p}{a} x} = e^{i \frac{p}{2a} x}) \therefore y_k^*(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{3p}{2a} x}$$

$$\text{第三能带: } c' \rightarrow c, m \cdot \frac{2p}{a} = \frac{2p}{a}, \text{ 即 } m=1, y_k^*(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{p}{2a} x} \cdot e^{i \frac{2p}{a} x} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{5p}{2a} x}$$

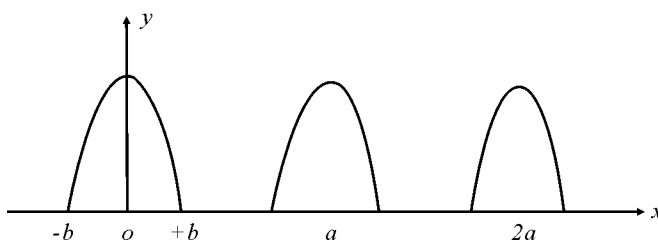
$$4.3 \text{ 电子在周期场中的势能, } V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} m w^2 [b^2 - (x - na)^2] & na - b \leq x \leq na + b \\ 0 & (n+1)a + b \leq x \leq na - b \end{cases}$$

其中 $a = 4b$, w 是常数.

(1) 试画出此势能曲线, 求其平均值.

(2) 用近自由电子近似模型求出晶体的第一个及第二个带隙宽度.

解: (I) 题设势能曲线如下图所示.



(2) 势能的平均值: 由图可见, $V(x)$ 是个以 a 为周期的周期函数, 所以

$$\bar{V}(x) = \frac{1}{L} \int_L V(x) = \frac{1}{a} \int_b^a V(x) dx = \frac{1}{a} \int_{-b}^{a-b} V(x) dx$$

题设 $a = 4b$ ，故积分上限应为 $a - b = 3b$ ，但由于在 $[b, 3b]$ 区间内 $V(x) = 0$ ，故只需在 $[-b, b]$ 区间内积分。这时， $n = 0$ ，于是

$$\bar{V} = \frac{1}{a} \int_{-b}^b V(x) dx = \frac{mW^2}{2a} \int_{-b}^b (b^2 - x^2) dx = \frac{mW^2}{2a} \left[b^2 x \Big|_{-b}^b - \frac{1}{3} x^3 \Big|_{-b}^b \right] = \frac{1}{6} mwb^2。$$

(3)，势能在 $[-2b, 2b]$ 区间是个偶函数，可以展开成傅立叶级数

$$V(x) = V_0 + \sum_{m=-\infty}^{\infty} V_m \cos \frac{mp}{2b} x, V_m = \frac{2}{2b} \int_0^{2b} V(x) \cos \frac{mp}{2b} x dx = \frac{1}{b} \int_0^b V(x) \cos \frac{mp}{2b} x dx$$

$$\text{第一个禁带宽度 } E_{g_1} = 2|V_1|, \text{以 } m=1 \text{ 代入上式, } E_{g_1} = \frac{mW^2}{b} \int_0^b (b^2 - x^2) \cos \frac{px}{2b} dx$$

$$\text{利用积分公式 } \int u^2 \cos mu du = \frac{u}{m^2} [(mu \sin mu + 2 \cos mu)] - \frac{2}{m^3} \sin mu \text{ 得}$$

$$E_{g_1} = \frac{16mW^2}{p^3} b^2 \text{ 第二个禁带宽度 } E_{g_2} = 2|V_2|, \text{以 } m=2 \text{ 代入上式, 代入上式}$$

$$E_{g_2} = \frac{mW^2}{b} \int_0^b (b^2 - x^2) \cos \frac{px}{b} dx \text{ 再次利用积分公式有 } E_{g_2} = \frac{2mW^2}{p^2} b^2$$

4.4 用紧束缚近似求出面心立方晶格和体心立方晶格 s 态原子能级相对应的能带 $E^s(\vec{k})$ 函数

解：面心立方晶格

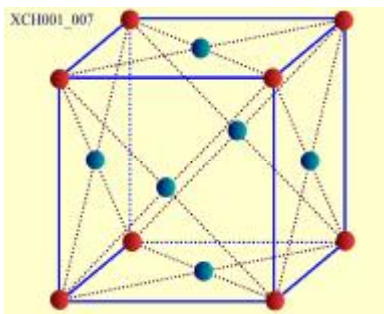
$$s \text{ 态原子能级相对应的能带函数 } E^s(\vec{k}) = e_s - J_0 - \sum_{R_s = \text{Nearest}} J(R_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

s 原子态波函数具有球对称性

$$J_1 = J(\vec{R}_s) = - \int j_i^{0*}(\vec{x} - \vec{R}_s) [U(\vec{x}) - V(\vec{x})] j_i^0(\vec{x}) d\vec{x} > 0$$

$$E^s(\vec{k}) = e_s - J_0 - J_1 \sum_{R_s = \text{Nearest}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

任选取一个格点为原点，最近邻格点有 12 个



12 个最邻近格点的位置

$$\left\{ \begin{array}{ccc} \frac{a}{2}, & \frac{a}{2}, & 0 \\ \frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}, & 0 \\ -\frac{a}{2}, & \frac{a}{2}, & 0 \\ -\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}, & 0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} 0, & \frac{a}{2}, & \frac{a}{2} \\ 0, & \frac{a}{2}, & -\frac{a}{2} \\ 0, & -\frac{a}{2}, & \frac{a}{2} \\ 0, & -\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{a}{2}, & 0, & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2}, & 0, & -\frac{a}{2} \\ -\frac{a}{2}, & 0, & \frac{a}{2} \\ -\frac{a}{2}, & 0, & -\frac{a}{2} \end{array} \right\}$$

$$\mathbf{R}_s = \frac{a}{2}\mathbf{i} + \frac{a}{2}\mathbf{j} + 0\mathbf{k} \quad E^s(\mathbf{k}) = e_s - J_0 - J_1 \sum_{\mathbf{R}_s = \text{Nearest}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s}$$

$$e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} = e^{-i(k_x \frac{a}{2} + k_y \frac{a}{2} + k_z \frac{a}{2}) \cdot (\frac{a}{2}\mathbf{i} + \frac{a}{2}\mathbf{j} + 0\mathbf{k})}$$

$$e^{-i\frac{a}{2}(k_x + k_y)} = (\cos \frac{k_x a}{2} - i \sin \frac{k_x a}{2})(\cos \frac{k_y a}{2} - i \sin \frac{k_y a}{2})$$

类似的表示共有 12 项，归并化简后得到面心立方 s 态原子能级相对应的能带

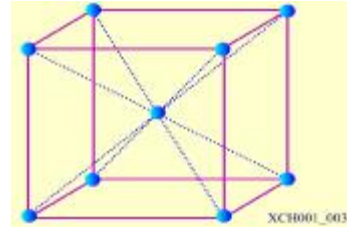
$$E^s(\mathbf{k}) = e_s - J_0 - 4J_1 \left(\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right)$$

对于体心立方格子

任选取一个格点为原点，有 8 个最邻近格点

最近邻格点的位置

$$\left\{ \begin{array}{ccc} \frac{a}{2}, & \frac{a}{2}, & \frac{a}{2} \\ -\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2} \\ \frac{a}{2}, & \frac{a}{2}, & -\frac{a}{2} \\ -\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}, & \frac{a}{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}, & \frac{a}{2} \\ -\frac{a}{2}, & \frac{a}{2}, & -\frac{a}{2} \\ -\frac{a}{2}, & \frac{a}{2}, & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2}, & -\frac{a}{2}, & -\frac{a}{2} \end{array} \right\}$$



$$\mathbf{R}_s = \frac{a}{2}\mathbf{i} + \frac{a}{2}\mathbf{j} + \frac{a}{2}\mathbf{k} \quad E^s(\mathbf{k}) = e_s - J_0 - J_1 \sum_{\mathbf{R}_s = \text{Nearest}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s}$$

$$e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} = e^{-i(k_x \frac{a}{2} + k_y \frac{a}{2} + k_z \frac{a}{2}) \cdot (\frac{a}{2}\mathbf{i} + \frac{a}{2}\mathbf{j} + \frac{a}{2}\mathbf{k})} = e^{-i\frac{a}{2}(k_x + k_y + k_z)}$$

$$= (\cos \frac{k_x a}{2} - i \sin \frac{k_x a}{2})(\cos \frac{k_y a}{2} - i \sin \frac{k_y a}{2})(\cos \frac{k_z a}{2} - i \sin \frac{k_z a}{2})$$

类似的表示共有 8 项，归并化简后得到体心立方 s 态原子能级相对应的能带

$$E^s(\mathbf{k}) = e_s - J_0 - 8J_1 \cos(k_x a / 2) \cos(k_y a / 2) \cos(k_z a / 2)$$

4.5 用 $|n\rangle$ 表示一维晶格的第 n 个格点的 s 态，在只记入近邻作用的紧束缚近似下，写出矩阵元 $\langle m|H|n\rangle$ 的表达式

解：对于 N 个原子组成的相同一维晶格，第 n 个原子的位矢为 \mathbf{x}_n ，当作为孤立原子时，其 s 态电子的球对称性势能函数为 $u(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)$ ，设归一化的波函数为 $f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)$ ，能量为 $E^{(0)}$ ，在晶格中该电子的势能函数为 $v(\mathbf{x})$ ，电子态是 N 度简并的，考虑微扰后的零级近似波函数为 $y_k(\mathbf{x}) = \sum_n C_{nk} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)$

其中 C_{nk} 与 $n\mathbf{k}$ 有关，不是 \mathbf{x} 的函数，根据 Bloch 定理，波函数可以写成

$$y_k(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \sum_n e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)$$

即 $C_{nk} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n}$ 薛定谔方程为 $\hat{H} y_k(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = E y_k(\mathbf{x})$ 其中

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) = [-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)] + [v(\mathbf{r}) - u(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)] = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

其中 $v(\mathbf{r}) - u(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = \hat{H}'$ 为微扰项，在 \mathbf{x}_n 附近 \hat{H}' 非常小，而在离 \mathbf{x}_n 较远处， $f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)$ 又非常小，所

求能量的一级近似为： $E = \frac{\int y_k^*(\mathbf{x}) \hat{H} y_k(\mathbf{x}) dt}{\int y_k^*(\mathbf{x}) y_k(\mathbf{x}) dt}$ 所求矩阵元

$$\begin{aligned} \langle m|H|n\rangle &= \int y_k^*(\mathbf{x}) \hat{H} y_k(\mathbf{x}) dt \\ &= \int y_k^*(\mathbf{x}) (\hat{H}_0 + \hat{H}') y_k(\mathbf{x}) dt \\ &= \int y_k^*(\mathbf{x}) \sum_n (\hat{H}_0 + \hat{H}') e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) dt \\ &= \int y_k^*(\mathbf{x}) [E^{(0)} y_k(\mathbf{x}) + \sum_n \hat{H}' e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)] dt \\ &= E^{(0)} \int y_k^*(\mathbf{x}) y_k(\mathbf{x}) dt + \int [\sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_m} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_m)] [\sum_n \hat{H}' e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_n} f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n)] dt \\ &= NE^{(0)} + \sum_m [\sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m)} \int f^*(\mathbf{x} - \mathbf{x}_m) \hat{H}' f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) dt] \\ &= NE^{(0)} + N \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m)} \int f^*(\mathbf{x} - \mathbf{x}_m) \hat{H}' f(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) dt \end{aligned}$$

4.6 有相同原子组成的一维原子链，每个原胞中有两个原子，原胞长度为 a ，原胞内两个原子相对距离为 b

(1) 根据紧束缚近似，只计入近邻相互作用，写出 s 态对应的晶体波函数形式

(2) 求出相应的 $E(k)$ 函数

解：(1) 将单原子紧束缚态的波函数 $y_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_m} \exp[i\mathbf{k} \cdot R_m] j_i(r - R_m)$ 变为

$$y_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_m} \sum_d \exp[ik \cdot (R_m + d)] j_i(r - R_m - d)$$

其中 d 可以取 0 和 b 两个值，分别表示原胞中两个原子的位置，用 a, b 表示之

$$y_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_m} \exp[ikna] j_i(r - na) + \exp[ik(na + b)] j_i(r - na - b)$$

(2) 相应的能带函数为

$$E(k) = e_i - J_0(0) - \sum_n J(na - a + b) \exp[ik(na - a + b)] + J(na + b) \exp[ik(na + b)]$$

s 态波函数是球对称的，交叠积分相同，取为，同时由于 s 态波函数具有偶宇称， $J_1 > 0$

$$E(k) = e_i - J_0(0) - J_1 \{ \exp[ik(na - a + b)] + \exp[ik(na + b)] \}$$

$$E(k) = e_i - J_0(0) - J_1 \exp[ik(\frac{2n-1}{2}a + b)] \exp[-ik\frac{a}{2}] + \exp[ik\frac{a}{2}]$$

$$E(k) = e_i - J_0(0) - 2J_1 \exp[ik(\frac{2n-1}{2}a + b)] \cos(ik\frac{a}{2})$$

4.7 有一一维单原子链，间距为 a ，总长度为 Na 。

(1) 用紧束缚近似求出原子 s 态能级对应的能带 $E(k)$ 函数。

(2) 求出其能态密度函数的表达式。

(3) 如果每个原子 s 态只有一个电子，求等于 $T=0K$ 的费米能级 E_F^0 及 E_F^0 处的能态密度。

解：(1), $E(k) = e_s - J_0 - J_1(e^{ika} + e^{-ika}) = e_s - J_0 - 2J_1 \cos ka = E_0 - 2J_1 \cos ka$

$$\left[E(k) = E - J_0 - \sum J(p_s) e^{-ik \cdot R_s} \right]$$

$$(2), N(E) = 2 \times \frac{L}{2p} \times 2 \left| \frac{dk}{dE} \right| = \frac{2Na}{p} \times \frac{1}{2J_1 a \sin ka} = \frac{N}{p J_1 \sin ka}$$

$$(3), N = \int_0^{k_F^0} 2r(k) \cdot 2dk = 2 \cdot \frac{Na}{2p} \cdot 2k_F^0 = \frac{2Nak_F^0}{p} \therefore k_F^0 = \frac{p}{2a}$$

$$E_F^0 = E(k_F^0) = E - 2J_1 \cos \frac{p}{2a} \cdot a = E_s, N(E_F^0) = \frac{N}{p J_1 \sin \frac{p}{2a} \cdot a} = \frac{N}{p J_1}$$

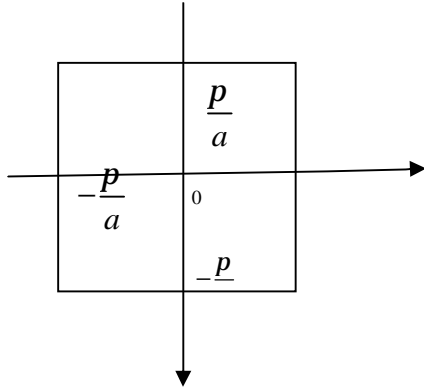
4.8 (1) 证明一个自由简单晶格在第一布里渊区顶角上的一个自由电子动能比该区一边中点大 2 倍。

(2) 对于一个简单立方晶格在第一布里渊区顶角上的一个自由电子动能比该区面心上大多少？

(3) (2) 的结果对于二价金属的电导率可能会产生什么影响

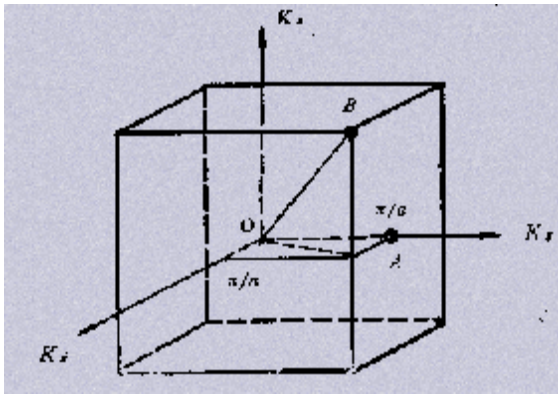
解：(1) 二维简单正方晶格的晶格常数为 a ，倒格子晶格基矢 $A = \frac{2p}{a} \hat{i}, B = \frac{2p}{a} \hat{j}$

第一布里渊区如图所示



区边中点的波矢为 $K_A = \frac{p}{a} \hat{i}$, 角顶 B 点的波矢为 $K_B = \left(\frac{p}{a}\right) \hat{i} + \left(\frac{p}{a}\right) \hat{j}$.

自由电子能量 $e = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2)$,



A点能量 $e_A = \frac{\hbar^2}{2m} K_x^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{p}{a}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{p}{a}\right)^2$,

A点能量 $e_A = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{p}{a}\right)^2$;

B点能量 $e_B = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{p}{a}\right)^2 + \left(\frac{p}{a}\right)^2 + \left(\frac{p}{a}\right)^2 \right] = \frac{\hbar^2}{2m} \left[3 \left(\frac{p}{a}\right)^2 \right]$,

所以 $e_B / e_A = 3$

(3)如果二价金属具有简单立方品格结构, 布里渊区如图 7—2 所示. 根据自由电子理论, 自由电子的能量

为 $e = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2)$, Fermi 面应为球面. 由(2)可知, 内切于 4 点的内切球的体积 $\frac{4p}{3} \left(\frac{p}{a}\right)^3$, 于是

在 K 空间中, 内切球内能容纳的电子数为 $\frac{4p}{3} \left(\frac{p}{a}\right)^3 \cdot 2 \cdot \frac{V}{(2p)^3} = \frac{p}{3} N = 1.047N$ 其中 $V = Na^3$

二价金属每个原子可以提供 2 个自由电子，内切球内只能装下每原子 1.047 个电子，余下的 0.953 个电子可填入其它状态中。如果布里渊区边界上存在大的能量间隙，则余下的电子只能填满第一区内余下的所有状态(包括 B 点)。这样，晶体将只有绝缘体性质。然而由(b)可知，B 点的能比 A 点高很多，从能量上看，这种电子排列是不利的。事实上，对于二价金属，布里渊区边界上的能隙很小，对于三维晶体，可出现一区、二区能带重叠。这样，处于第一区角顶附近的高能态的电子可以“流向”第二区中的能量较低的状态，并形成横跨一、二区的球形费米面。因此，一区中有空态存在，而二区中有电子存在，从而具有导电功能。实际上，多数的二价金属具有六角密堆和面心立方结构，能带出现重叠，所以可以导电。

4.9 半金属交叠的能带

$$E_1(k) = E_1(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1}, \quad m_1 = 0.18 m$$

$$E_2(k) = E_2(k_0) + \frac{\hbar^2}{2m_2} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2, \quad m_2 = 0.06 m$$

其中 $E_1(0)$ 为能带 1 的带顶， $E_2(k_0)$ 为能带 2 的带底 $E_1(0) - E_2(k_0) = 0.1 \text{ eV}$

由于能带的交叠，能带 1 中的部分电子转移到能带 2 中，而在能带 1 中形成空穴，讨论 $T=0\text{K}$ 的费密能级

解：半金属的能带 1 和能带 2

$$E_1(k) = E_1(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1}$$

$$E_2(k) = E_2(k_0) + \frac{\hbar^2}{2m_2} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2$$

能带 1 的能态密度

$$N_1(E) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|} \quad |\nabla_k E| = \frac{\hbar^2 k}{m_1}$$

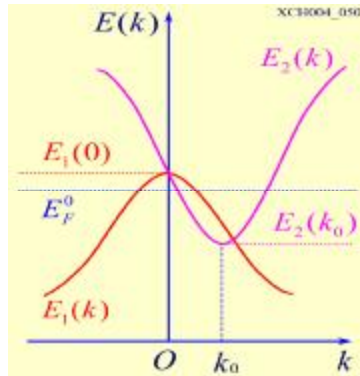
$$|\nabla_k E| = \hbar \sqrt{2[E_1(0) - E_1(k)]/m_1}$$

$$N_1(E) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|}$$

$$N_1(E) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^2}{\hbar \sqrt{2[E_1(0) - E_1(k)]/m_1}}$$

$$N_1(E) = \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m_1}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_1(0) - E_1(k)}$$

同理能带 2 的能态密度



$$N_2(E) = \frac{2V}{(2p)^2} \left(\frac{2m_2}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_2(k) - E_2(k_0)}$$

如果不发生能带重合，电子刚好填满一个能带

由于能带交叠，能带 1 中的电子填充到能带 2 中，满足

$$\int_{E_F^0}^{E_{1(0)}} N_1(E) dE = \int_{E_2(k_0)}^{E_F^0} N_2(E) dE$$

$$\int_{E_F^0}^{E_{1(0)}} \frac{2V}{(2p)^2} \left(\frac{2m_1}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_1(0) - E_1(k)} dE = \int_{E_2(k_0)}^{E_F^0} \frac{2V}{(2p)^2} \left(\frac{2m_2}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_2(k) - E_2(k_0)} dE$$

$$-m_1^{3/2} [E_1(0) - E_1(k)]^{3/2} \Big|_{E_F^0}^{E_{1(0)}} = m_2^{3/2} [E_2(k) - E_2(k_0)]^{3/2} \Big|_{E_2(k_0)}^{E_F^0}$$

$$m_1 [E_1(0) - E_F^0] = m_2 [E_F^0 - E_2(k_0)]$$

$$E_F^0 = \frac{m_1 E_1(0) + m_2 E_2(k_0)}{m_1 + m_2} \quad m_1 = 0.18 m, \quad m_2 = 0.06 m \quad E_1(0) - E_2(k_0) = 0.1 eV$$

$$E_F^0 = E_2(k_0) + 0.075 eV$$

解：利用半金属能带交叠的部分中电子和空穴总数相等这一特点，从自由电子(空穴)能态密度着手来解。

$$\text{自由电子(空穴)单位体积能态密度为 } g(E) = \frac{1}{4p} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

下面我们取能带 1 中 E 轴向下为正， $k = 0$ 处为原点；取能带 2 中 E 轴向上为正， $k = k_0$ 处为原点。另外，

我们设半金属能带交叠的部分中电子能带宽度为 d_n ，空穴能带宽度为 d_p ，则 $d_n + d_p = 0.1 eV$ ，如下图所示。

于是能带 1 中空穴总数为

$$p = \int_0^{d_p} g(E) dE = \int_0^{d_p} \frac{1}{4p} \left(\frac{2m_1^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{1}{6p^2} \left(\frac{2m_1^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} d_p^{\frac{3}{2}}$$

$$\text{同理，能带 2 中电子总数 } n = \frac{1}{6p^2} \left(\frac{2m_2^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} d_n^{\frac{3}{2}}$$

由于 $p = n$ ，我们可以得到

$$m_1 d_p = m_2 d_n \quad 0.18 m d_p = 0.06 m d_n \quad 3 d_p = d_n$$

所以再与 $d_n + d_p = 0.1 eV$ 联立可以得出

$$d_n = 0.075 eV, \quad d_p = 0.025 eV \quad E_F^0 = E_2(k_0) + 0.075 eV$$

4.10 向铜中掺锌，一些铜原子被锌原子取代，用自由电子模型，求锌原子之比为何值时费米球与第一布里渊区相切

解：设锌原子个数与总原子个数之比为 m ，则有 $2 \times \frac{V}{(2p)^3} \cdot \frac{4p}{3} k_F^3 = N$

$$k_F^3 = 3p^2 \frac{N}{V} = \frac{3p^2(4+4m)}{a^3}$$

面心立方到格子为体心立方，格常数为 $\frac{4p}{a}$ ， $[111]$ 方向 $k_{\min} = \frac{2p}{a} \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{a} p$

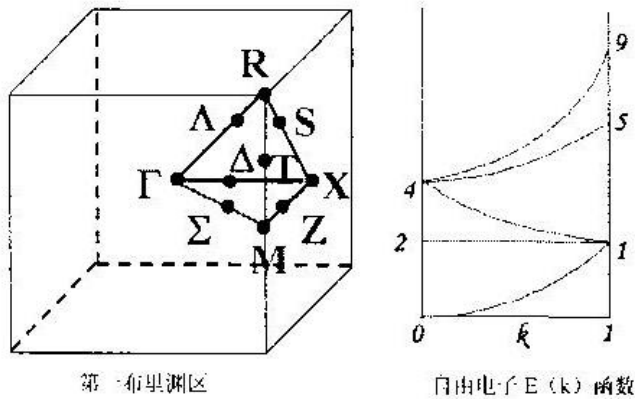
相切时有 $k_F = k_{\min}$ ， $m = \frac{\sqrt{3}}{4} p - 1$

所以锌原子与铜原子之比为 $\frac{m}{1-m} = \frac{\sqrt{3}p-4}{\sqrt{3}p+8}$

4.11 三维简单立方晶格，立方原胞边长为 a ，使用简约布里渊区表示自由电子能量，定性画出 ΓX 轴与六个近邻倒格点的自由电子 $E(k)$ 函数

解：简单立方晶格的晶格常数为 a ，到格子基矢为 $A = \left(\frac{2p}{a}\right)\hat{i}, B = \left(\frac{2p}{a}\right)\hat{j}, C = \left(\frac{2p}{a}\right)\hat{k}$

倒格子仍然是简单立方格子，如下图



自由电子能量为 $E^{(0)}(k') = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}$ ， k' 为广延波矢，不一定在简约区中，但一定可以找到唯一的一个倒格矢 $G_{n'}$ ，使得 $\vec{k} = \vec{k}' - \vec{G}_{n'}$ ， \vec{k} 为简约波矢，则

$$E_n^{(0)}(\vec{k}') = E_n^{(0)}(\vec{k} + \vec{G}_{n'}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}_{n'}|^2$$

对于三维简单立方格子 $E_n^{(0)}(k) = \frac{\hbar^2}{2m}[(k_x + \frac{2p}{a}n_x)^2 + (k_y + \frac{2p}{a}n_y)^2 + (k_z + \frac{2p}{a}n_z)^2]$

k 为简约波矢，为简单起见，取 k 的单位为 $\frac{p}{a}$ ， $E_n^{(0)}(k)$ 的单位为 $\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{p}{a})^2$ ，则

$$E_n^{(0)}(k) = (k_x + 2n_x)^2 + (k_y + 2n_y)^2 + (k_z + 2n_z)^2$$

对于 ΓX 方向： $k_x = k_x, k_y = k_z = 0$ ，且取 $0 < k_x < 1$ 内讨论，则

$$E_n^{(0)}(k) = (k_x + 2n_x)^2 + 4n_y^2 + 4n_z^2$$

所以 $\Gamma(0,0,0)E^{(0)}(0,0,0) = k_x^2$ ，单简并

六个近邻倒格点的自由电子 $E(k)$ 函数：

$$\Gamma(-1,0,0)E^{(0)}(-1,0,0) = (k_x - 2)^2，单简并$$

$$\Gamma(0,1,0)E^{(0)}(0,1,0) = k_x^2 + 4，四重简并$$

$$\Gamma(1,0,0)E^{(0)}(1,0,0) = (k_x + 2)^2，单简并$$

4.12 设有二维正方晶格，晶体势为 $U(x, y) = -4U \cos(\frac{2p}{a}x) \cos(\frac{2p}{a}y)$ ，用近自由电子近似的微扰论，近似求出布里渊区顶角 $(\frac{p}{a}, \frac{p}{a})$ 处的能隙。

$$\text{解： } V_1 = \frac{1}{a^2} \int_0^a \int_0^a [-4U \cos(\frac{2p}{a}x) \cos(\frac{2p}{a}y)] \exp[-i\frac{2p}{a}(x+y)] dx dy$$

$$V_1 = -\frac{U}{a^2} \int_0^a \int_0^a (e^{i2p\frac{x}{a}} + e^{-i2p\frac{x}{a}})(e^{i2p\frac{y}{a}} + e^{-i2p\frac{y}{a}}) \exp[-i\frac{2p}{a}(x+y)] dx dy$$

$$V_1 = -\frac{U}{a^2} \int_0^a \int_0^a (1 + e^{-i4p\frac{x}{a}})(1 + e^{-i4p\frac{y}{a}}) dx dy$$

$$V_1 = -\frac{U}{a^2} \left(x + \frac{e^{-i4p\frac{x}{a}}}{-i\frac{4p}{a}} \right) \bigg|_0^a \left(y + \frac{e^{-i4p\frac{y}{a}}}{-i\frac{4p}{a}} \right) \bigg|_0^a$$

$$= -\frac{U}{a^2} \left[a + \frac{1}{-i\frac{4p}{a}} (\cos 4p - 1) \right]^2$$

$$= -U$$

所以， $2|V_1| = 2U$

4.13 证明面心立方体的 s 带紧束缚近似下的 $E(k)$ 函数，在沿着布里渊区几个主对称轴方向，可以画成

以下形式

$$(1) \text{ 沿 } \Gamma X \text{ 轴 } (k_y = k_z = 0, k_x = m \frac{2p}{a}, 0 \leq m \leq 1) \quad E = e_s - b - 4g(1 + 2 \cos mp)$$

$$(2) \text{ 沿 } \Gamma L \text{ 轴 } (k_x = k_y = k_z = m \frac{2p}{a}, 0 \leq m \leq \frac{1}{2}) \quad E = e_s - b - 12g \cos^2 mp$$

$$(3) \text{ 沿 } \Gamma K \text{ 轴 } (k_z = 0, k_x = k_y = m \frac{2p}{a}, 0 \leq m \leq \frac{3}{4}) \quad E = e_s - b - 4g(\cos^2 mp + 2 \cos mp)$$

$$(4) \text{ 沿 } \Gamma W \text{ 轴 } (k_z = 0, k_x = m \frac{2p}{a}, k_y = \frac{1}{2} m \frac{2p}{a}, 0 \leq m \leq 1)$$

$$E = e_s - b - 4g(\cos mp \cos \frac{1}{2} mp + \cos mp - \cos \frac{1}{2} mp)$$

解：面心立方点阵最紧邻近似下 S 的电子紧束缚近似能带为

$$e(k) = E_s - b - 4g \left(\cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_y a + \cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_z a + \cos \frac{1}{2} k_y a \cos \frac{1}{2} k_z a \right) \quad (1)$$

(1) 沿 ΓX 方向, 将 $k_x = \frac{2p}{a} m$, $k_y = k_z = 0$, 代入 (1) 得

$$\begin{aligned} e(k) &= E_s - b - 4g \left(\cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_y a + \cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_z a + \cos \frac{1}{2} k_y a \cos \frac{1}{2} k_z a \right) \\ &= E_s - b - 4g(1 + 2 \cos mp) \end{aligned}$$

(2) 沿 ΓL 方向, 将 $k_x = \frac{2p}{a} m = k_y = k_z$, 代入 (1) 得

$$\begin{aligned} e(k) &= E_s - b - 4g \left(\cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_y a + \cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_z a + \cos \frac{1}{2} k_y a \cos \frac{1}{2} k_z a \right) \\ &= E_s - b - 12g \cos^2 mp \end{aligned}$$

(3) 沿 ΓK 方向, 将 $k_x = \frac{2p}{a} m = k_y$, $k_z = 0$ 代入 (1) 得

$$\begin{aligned} e(k) &= E_s - b - 4g \left(\cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_y a + \cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_z a + \cos \frac{1}{2} k_y a \cos \frac{1}{2} k_z a \right) \\ &= E_s - b - 4g(\cos^2 mp + 2 \cos mp) \end{aligned}$$

(4) 沿 ΓW 方向, 将 $k_x = \frac{2p}{a} m$, $k_z = 0$, $k_y = \frac{1}{2} m \frac{2p}{a}$ 代入 (1) 得

$$e(k) = E_s - b - 4g \left(\cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_y a + \cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_z a + \cos \frac{1}{2} k_y a \cos \frac{1}{2} k_z a \right)$$

$$= E_s - b - 4g \left(\cos mp \cos \frac{mp}{2} + \cos mp + \cos \frac{mp}{2} \right)$$

5.1 设一维晶体的电子能带可以写成 $E(k) = \frac{\hbar^2}{ma^2} \left(\frac{7}{8} - \cos ka + \frac{1}{8} \cos 2ka \right)$ ，其中 a 为晶格常数，计算

(1) 能带的宽度

(2) 电子在波矢 k 的状态时的速度

(3) 能带底部和能带顶部电子的有效质量

解：(1) 能带的宽度的计算 $E(k) = \frac{\hbar^2}{ma^2} \left(\frac{7}{8} - \cos ka + \frac{1}{8} \cos 2ka \right)$

能带底部 $k = 0$ $E(0) = 0$

能带顶部 $k = \frac{p}{a}$ $E\left(\frac{p}{a}\right) = \frac{2\hbar^2}{ma^2}$

能带宽度 $\Delta E = E\left(\frac{p}{a}\right) - E(0) = \frac{2\hbar^2}{ma^2}$

(2) 电子在波矢 k 的状态时的速度

$E(k) = \frac{\hbar^2}{ma^2} \left(\frac{7}{8} - \cos ka + \frac{1}{8} \cos 2ka \right)$

电子的速度 $v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$
 $v(k) = \frac{\hbar}{ma} \left(\sin ka - \frac{1}{4} \sin 2ka \right)$

(3) 能带底部和能带顶部电子的有效质量 $E(k) = \frac{\hbar^2}{ma^2} \left(\frac{7}{8} - \cos ka + \frac{1}{8} \cos 2ka \right)$

电子的有效质量 $m^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{m}{\cos ka - (1/2) \cos 2ka}$

能带底部 $k = 0$ 有效质量 $m^* = 2m$

能带顶部 $k = \frac{p}{a}$ 有效质量 $m^* = -\frac{2}{3}m$

5.2 晶格常数为 2.5 埃的一维晶体，当外加 10^2V/m 和 10^7V/m 电场时，试分别估算电子自能带底运动到能带顶所需要的时间。

解：对晶体对施加电场，电子在电场作用下不断改变状态，表现为电子在 \vec{k} 空间的运动，由晶体中电子运

动的准经典运动方程 $\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = e\mathbf{E}$

则电子在 \mathbf{k} 空间的速度 $\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{e\mathbf{E}}{\hbar}$

顶与带底相距 $\frac{p}{a}$ 故所需时间 $t = \frac{\frac{p}{a}}{\frac{eE}{\hbar}} = \frac{\hbar p}{eaE}$

$E_1 = 10^2 \text{ V/m}$ 时, $t = 8.3 \times 10^{-8} \text{ s}$

$E_2 = 10^7 \text{ V/m}$ 时, $t = 8.3 \times 10^{-13} \text{ s}$

解法二: 由 5.1 题可以求出:

能带底部: $k = 0$ 时, $E(0) = 0$, 能带顶部: $k = \frac{p}{a}$, $E(\frac{p}{a}) = \frac{2\hbar^2}{ma^2}$ 。

所以电子由能带底运动到能带顶有动量守恒: $P(\frac{p}{a}) - P(0) = -Eq t$ 即 $\sqrt{2mE(\frac{p}{a})} = -Eq t$

电子由能带底运动到能带顶所需时间: $t = -\frac{2\hbar}{Eq a}$

代入数据得: $t_1 = \frac{2 \times 1.055 \times 10^{-34}}{10^2 \times 1.602 \times 10^{-19} \times 2.5 \times 10^{-10}} = 5.27 \times 10^{-8}$

$t_2 = \frac{2 \times 1.055 \times 10^{-34}}{10^7 \times 1.602 \times 10^{-19} \times 2.5 \times 10^{-10}} = 5.27 \times 10^{-13}$

5.3 试证明在磁场中运动的布洛赫电子在 \mathbf{k} 空间中轨迹面积 S_n 和在 \mathbf{r} 空间中轨迹面 A_n 之间的关系为

$$A_n = \left(\frac{\hbar c}{eB}\right)^2 S_n$$

解: 电子在磁场中运动受洛伦兹力作用, 由晶体运动准经典运动方程:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e \frac{1}{c} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) = -e \frac{1}{c} \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{B} \right)$$

对 t 积分 $\hbar c \mathbf{k} = -e \mathbf{r} \times \mathbf{B}$

在垂直于 \mathbf{B} 的平面内 $\Delta \mathbf{r} = \left(\frac{\hbar c}{eB}\right) \Delta \mathbf{k}$

所以, 电子在 \mathbf{k} 空间中的轨道面积和 \mathbf{r} 空间中的轨道面积之间有: $A_n = \left(\frac{\hbar c}{eB}\right)^2 S_n$

5.4 (1) 根据自由电子模型计算钾的德.哈斯-范.阿尔芬效应的周期

(2)对于 $B=1T$,在其真实空间中电子运动轨迹的面积有多大?

解: (1) $\Delta(\frac{1}{B}) = \frac{2pq}{\hbar S_F} \quad S_F = 2p^2 \frac{N}{L^2}$

二维自由电子气费米圆的面积 $S_F = \pi k_F^2$

三维 k 空间形成一系列圆柱面,每当有一个圆柱面恰好与费米球相切时,系统能量增量最大,使得电子系统能量增量 ΔE 随 $1/B$ 呈周期变化,周期取决于最大截面 S_F , 钾的

$$S_F = \pi k_F^2 = \pi (0.602 \times \frac{2p}{a})^2 \quad \Delta(\frac{1}{B}) = \frac{2p \times 1.602 \times 10^{-19}}{1.055 \times 10^{-34} p (0.602 \times \frac{2p}{a})^2}$$

a 为体心立方晶胞的边长

(2) $B = 1T \quad S_F = \frac{2pq}{\hbar} = 90536 \times 10^{15} m^{-2}$

在真空中电子运动轨迹的面积 $S = \pi (\frac{2p}{k_F})^2 = \frac{4p^2}{S_F} = 4.08 \times 10^{-14} m^2$

5.5 设电子等能面为椭球 $E(k) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_2} + \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m_3}$ 外加磁场 B 相对于椭球主轴方向余弦为 a, b, g

(1) 写出电子的准经典运动方程

(2) 证明电子绕磁场回转频率为 $\omega = \frac{qB}{m^*}$ 其中 $m^* = \sqrt{\frac{m_1 m_2 m_3}{m_1 a^2 + m_2 b^2 + m_3 g^2}}$

解: (1) 电子运动方程:

恒定磁场中电子运动的基本方程为 $\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -q\mathbf{v}(k) \times \mathbf{B}$

电子的速度 $\mathbf{v}(k) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(k)$

电子的能量 $E(k) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_2} + \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m_3}$

$\nabla_k E(k) = \frac{\hbar^2 k_1}{m_1} \hat{k}_1 + \frac{\hbar^2 k_2}{m_2} \hat{k}_2 + \frac{\hbar^2 k_3}{m_3} \hat{k}_3$

$\mathbf{v}(k) = \frac{\hbar k_1}{m_1} \hat{k}_1 + \frac{\hbar k_2}{m_2} \hat{k}_2 + \frac{\hbar k_3}{m_3} \hat{k}_3 \quad \mathbf{B} = B(a\hat{k}_1 + b\hat{k}_2 + g\hat{k}_3)$

电子运动方程 $\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -q\mathbf{v}(k) \times \mathbf{B}$ 应用 $\hat{k}_1 \times \hat{k}_2 = \hat{k}_3$

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -qB\left[\frac{k_1}{m_1}\hat{k}_1 + \frac{k_2}{m_2}\hat{k}_2 + \frac{k_3}{m_3}\hat{k}\right] \times (a\hat{k}_1 + b\hat{k}_2 + g\hat{k})$$

$$\begin{cases} \frac{dk_1}{dt} = -qB\left(\frac{k_2}{m_2}g - \frac{k_3}{m_3}b\right) \\ \frac{dk_2}{dt} = -qB\left(\frac{k_3}{m_3}a - \frac{k_1}{m_1}g\right) \\ \frac{dk_3}{dt} = -qB\left(\frac{k_1}{m_1}b - \frac{k_2}{m_2}a\right) \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{dk_1}{dt} + qB\left(\frac{k_2}{m_2}g - \frac{k_3}{m_3}b\right) = 0 \\ \frac{dk_2}{dt} + qB\left(\frac{k_3}{m_3}a - \frac{k_1}{m_1}g\right) = 0 \\ \frac{dk_3}{dt} + qB\left(\frac{k_1}{m_1}b - \frac{k_2}{m_2}a\right) = 0 \end{cases}$$

(2) 回转频率 令 $k_1 = k_1^0 e^{i\omega t}$, $k_2 = k_2^0 e^{i\omega t}$, $k_3 = k_3^0 e^{i\omega t}$ 带入

$$\begin{cases} \frac{dk_1}{dt} + qB\left(\frac{k_2}{m_2}g - \frac{k_3}{m_3}b\right) = 0 \\ \frac{dk_2}{dt} + qB\left(\frac{k_3}{m_3}a - \frac{k_1}{m_1}g\right) = 0 \\ \frac{dk_3}{dt} + qB\left(\frac{k_1}{m_1}b - \frac{k_2}{m_2}a\right) = 0 \end{cases} \quad \text{得} \quad \begin{cases} i\omega k_1^0 + \frac{qBg}{m_2}k_2^0 - \frac{qBb}{m_3}k_3^0 = 0 \\ i\omega k_2^0 + \frac{qBa}{m_3}k_3^0 - \frac{qBg}{m_1}k_1^0 = 0 \\ i\omega k_3^0 + \frac{qBb}{m_1}k_1^0 - \frac{qBa}{m_2}k_2^0 = 0 \end{cases}$$

k_1^0, k_2^0, k_3^0 有非零解, 系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} i\omega & \frac{qBg}{m_2} & -\frac{qBb}{m_3} \\ -\frac{qBg}{m_1} & i\omega & \frac{qBa}{m_3} \\ \frac{qBb}{m_1} & -\frac{qBa}{m_2} & i\omega \end{vmatrix} = 0 \quad i\omega\{-\omega^2 + \frac{(qB)^2}{m_2m_3}a^2 + \frac{(qB)^2}{m_1m_2}g^2 + \frac{(qB)^2}{m_1m_3}b^2\} = 0$$

$$\omega = 0 \text{ 无意义, 回转频率 } \omega = qB \sqrt{\frac{1}{m_2m_3}a^2 + \frac{1}{m_1m_2}g^2 + \frac{1}{m_1m_3}b^2}$$

$$\omega = qB \sqrt{\frac{m_1a^2 + m_2b^2 + m_3g^2}{m_1m_2m_3}} \quad \omega = \frac{qB}{m^*} \quad \text{其中 } m^* = \sqrt{\frac{m_1m_2m_3}{m_1a^2 + m_2b^2 + m_3g^2}}$$

5.6 若已知 $E(\mathbf{k}) = A k^2 + c(k_x k_y + k_y k_z + k_z k_x)$ 导出 $k = 0$ 点上的有效质量张量, 并找出主轴方向。

解: 先求倒有效质量张量:

$$p = \begin{bmatrix} 2A & C & C \\ C & 2A & C \\ C & C & 2A \end{bmatrix} \quad |p - 2A| = \begin{vmatrix} 2A - I & C & C \\ C & 2A - I & C \\ C & C & 2A - I \end{vmatrix} = 0$$

$$I_1 = I_2 = 2A - C \quad I_3 = 2A + 2C$$

故倒有效质量张量为:

$$\frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} 2A-C & 0 & 0 \\ 0 & 2A-C & 0 \\ 0 & 0 & 2A+2C \end{bmatrix}$$

$k=0$ 时的有效质量张量为

$$\hbar^2 \begin{bmatrix} \frac{1}{2A-C} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2A-C} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2A+2C} \end{bmatrix}$$

接着求主轴方向 $(P-IE)X=0$

$$I_1 = I_2 = 2A-C \text{ 时 } \begin{bmatrix} C & C & C \\ C & C & C \\ C & C & C \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = 0 \quad \text{得 } \mathbf{a}_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$I_3 = 2A+2C \text{ 时 同理可得: } \mathbf{a}_3 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \text{但 } \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \text{ 不正交, 故需正交化}$$

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}, \text{ 则 } \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_2 - \frac{(\mathbf{a}_2 \mathbf{b}_1)}{(\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_1)} \mathbf{b}_1 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\text{单位化得 } \mathbf{g}_1 = \frac{\mathbf{b}_1}{|\mathbf{b}_1|} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{g}_2 = \frac{\mathbf{b}_2}{|\mathbf{b}_2|} = \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{g}_3 = \frac{\mathbf{a}_3}{|\mathbf{a}_3|} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

所以主轴方向为 \mathbf{g}_1 、 \mathbf{g}_2 、 \mathbf{g}_3

附：证明德·哈斯—范·阿尔芬效应的周期为 $\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2pe}{\hbar S}$ ，其中 S 是 $k_z=0$ 的平面在费密球上所截出的面积。

解：由热力学可知，当磁感应强度 B 增加 dB 时，磁场 H 所作的功 $dU = V_c H dB$,

$$\text{即系统内能的微分 } \frac{\partial U}{\partial B} = V_c H, \quad (1)$$

其中 V_c 是晶体体积。

$$\text{由电磁学可知, 磁感应强度、磁场和磁化率 } c \text{ 的关系 } 1+c = \frac{B}{m_0 H}. \quad (2)$$

由 (1), (2) 两式可得
$$c = \frac{V_c B}{m_0 \frac{\partial U}{\partial B}} - 1. \quad (3)$$

其中 m_0 是真空中磁导率. 由上式可以看出, 磁化率随磁场的倒数作振荡, 应是系统内能的微商 $\partial U / \partial B$ 随 $1/B$ 作振荡的反映.

我们知道, 当不存在磁场时, 能态在波矢空间分布是均匀的, 当由磁场存在时能, 能态重新分布, 磁场的作用使电子的量子态高度简并, 此时电子的状态密度为

$$N(E) = \sum_{n=0}^l \frac{V_c \hbar \omega_c}{8p^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[E - \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c \right]^{-1/2} \quad (4)$$

$$\text{令 } \frac{V_c \hbar \omega_c}{8p^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} = a, \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c = b_n, \quad (5)$$

则电子系统的能量

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{E_F} E N(E) dE = \sum_{n=0}^l \int_0^{E_F} \frac{a E dE}{[E - b_n]^{1/2}} \\ &= \sum_{n=0}^l \left\{ \frac{2}{3} a [E_F - b_n]^{3/2} - \frac{2}{3} a (b_n)^{3/2} \right\} + \sum_{n=0}^l \left\{ 2 a b_n [E_F - b_n]^{1/2} - 2 a (b_n)^{3/2} \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

对上式求微商

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial B} &= \sum_{n=0}^l \left\{ \frac{2}{3} \left[\frac{\partial a}{\partial B} (E_F - b_n)^{3/2} - \frac{3}{2} a (b_n)^{1/2} \frac{\partial b_n}{\partial B} \right] - \frac{2}{3} \left[\frac{\partial a}{\partial B} (b_n)^{3/2} - \frac{3}{2} a (b_n)^{1/2} \frac{\partial b_n}{\partial B} \right] \right\} \\ &+ \sum_{n=0}^l \left\{ 2 \left[\frac{\partial a}{\partial B} \cdot b_n \cdot \sqrt{E_F - b_n} + a \cdot \frac{\partial b_n}{\partial B} \cdot \sqrt{E_F - b_n} - a \cdot b_n \cdot \frac{\partial b_n / \partial B}{\sqrt{E_F - b_n}} \right] - 2 \left[\frac{\partial a}{\partial B} \cdot (b_n)^{3/2} + \frac{3}{2} a (b_n)^{1/2} \frac{\partial b_n}{\partial B} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

因为
$$b_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c = \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar e B}{m}.$$

所以
$$\frac{\partial b_n}{\partial B} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar e}{m}. \quad (8)$$

(7) 式中有一项为
$$-\sum_{n=0}^l \frac{2 a b_n \partial b_n / \partial B}{\sqrt{E_F - b_n}} = \frac{-2 a b_n \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar e}{m \sqrt{E_F - \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar e B}{m}}} \quad (9)$$

可见, 每当 $\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar e B}{m} = E_F$ 时, $\partial U / \partial B$ 将成为极大值, 磁化率 c 将变成极小值. 设 $B = B_i$ 时

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar e B_i}{m} = E_F \quad (10)$$

对应磁化率的一个极小值，相邻的一个极小值对应 $B = B_{i+1}$ 时

$$\left(n - 1 + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar e B_{i+1}}{m} = E_F \quad (11)$$

其中我们假设 B_{i+1} 大于 B_i 。由以上两式可得

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{1}{B_i} - \frac{1}{B_{i+1}} = \frac{e\hbar}{mE_F}. \quad (12)$$

上式的 $\Delta\left(\frac{1}{B}\right)$ 是一个固定的常量，这说明，每当两个 $\frac{1}{B}$ 的间距（周期）等于这一常量 $\frac{e\hbar}{mE_F}$ 时，磁化率曲

线就多一个极小。也就是说，磁化率以磁场倒数 $\frac{1}{B}$ 作振荡。

因为 $k_z = 0$ 的平面在费密球上截得的圆面积 $S = \pi k_F^2$,

$$\text{费密能 } E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \text{ 所以有 } \Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar S}.$$

6.1 He^3 的自旋为 $1/2$ ，是费米子。液体 He^3 在绝对零度附近的密度为 0.081 g cm^{-3} 。计算费米能 E_F 和费米温度 T_F 。

解：在绝对零度时，近似等触面为球面

$$2 \times \frac{V}{(2\pi)^3} \times \frac{4\pi}{3} k_F^3 = N = \frac{0.081}{3} \times V \times N_A \times 2$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = 0.9545 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$k_F = (0.324 N_A \rho)^{\frac{1}{3}} \approx 1.25 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{0.9545 \times 10^{-18} \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}} = 6.9 \times 10^4 \text{ K}$$

6.2 在低温下金属钾的摩尔热容量的实验结果可写成 $C_e = 2.08T + 2.57T^3 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}$ ，如果一个摩尔的金属钾有 $N = 6 \times 10^{23}$ 个电子，求钾的费米温度 T_F 德拜温度 Q_D 。

$$\text{解：一摩尔的电子对热容的贡献 } C_V = N_0 \frac{p^2}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right) k_B$$

与实验结果比较 $C_e = 2.08T + 2.57T^3 \text{ mJ/mol} \cdot K$

$$N_0 \frac{p^2}{2} \left(\frac{k_B T}{k_B T_F} \right) k_B = 2.08 \times 10^{-3} T J / \text{mol} \cdot K$$

$$\text{费米温度 } T_F = N_0 \frac{p^2 k_B}{2 \times 2.08 \times 10^{-3}} = 19624 \text{ K}$$

在低温下，晶格振动摩尔热容贡献为：

$$C_v^a = \frac{12}{5} k p^4 \left(\frac{T}{Q_D} \right)^3 = b T^3$$

$$\text{所以 } b = 2.57 \quad Q_D = \left[\frac{12}{5} k p^4 \cdot \frac{1}{b} \right]^{\frac{1}{3}} = 91 K$$

6.3 若将银看成具有球形费米面的单价金属，计算以下各量

(1) 费密能量和费密温度

(2) 费米球半径

(3) 费米速度

(4) 费米球面的横截面积

(5) 在室温以及低温时电子的平均自由程

$$\text{解: 1) 费密能量 } E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3p^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad k_F^0 = (3p^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

$$n = \frac{10.5}{107.87} \times 10^6 \times N_A = 0.586 \times 10^{29} \text{ m}^{-3} \quad m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot s \quad E_F^0 = 8.82 \times 10^{-19} \text{ J} = 5.5 \text{ eV}$$

$$\text{费密温度 } T_F = \frac{E_F^0}{k_B} = 6.4 \times 10^4 \text{ K}$$

2) 费密球半径

$$E_F^0 = \frac{(\hbar k_F^0)^2}{2m} \quad k_F^0 = \left(\frac{2mE_F^0}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$E_F^0 = 8.82 \times 10^{-19} \text{ J} \quad k_F^0 = 1.2 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

$$3) \text{ 费密速度 } v_F = \frac{\hbar k_F^0}{m} \quad v_F = 1.38 \times 10^6 \text{ m/s}$$

4) 费密球面的横截面积 $S = p(k_F^0 \sin q)^2$ ，其中 q 是 \vec{k}_F 与 z 轴间夹角

$$k_F^0 = (3p^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad S = p(3p^2 n)^{\frac{1}{3}} \sin^2 q$$

5) 在室温以及低温时电子的平均自由程

$$\text{电导率 } \sigma = \frac{1}{r} \quad \frac{1}{r} = \frac{nq^2 t(E_F^0)}{m}$$

$$\text{驰豫时间 } t(E_F^0) = \frac{m}{nq^2 r}$$

$$\text{平均自由程 } l = v_F t(E_F^0) \quad l = \frac{mv_F}{nq^2 r} = \frac{\hbar k_F}{nq^2 r}$$

0K 到室温之间的费密半径变化很小 $k_F = k_F^0 = 1.2 \times 10^{10} m^{-1}$

将 $q = 1.6 \times 10^{-19} C$ 、 $n = 0.586 \times 10^{29} m^{-3}$ 、 $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} J \cdot s$ 、 $k_F^0 = 1.2 \times 10^{10} m^{-1}$ 、

$$r_{T=295K} = 1.61 \times 10^{-6} \Omega \cdot m, \quad r_{T=20K} = 0.038 \times 10^{-6} \Omega \cdot m \quad \text{代入平均自由程 } l = \frac{\hbar k_F}{nq^2 r} \text{ 得:}$$

$$l_{T=295K} = 5.24 \times 10^{-8} m = 52.4 nm \quad l_{T=20K} = 2.2 \times 10^{-6} m = 2.2 \times 10^3 nm$$

6.4 设 N 个电子组成简并电子气，体积为 V，证明 T=0K 时

$$(1) \text{ 每个电子的平均能量 } \bar{U} = \frac{3}{5} E_F^0$$

$$(2) \text{ 自由电子气的压强满足 } pV = \frac{2}{3} N\bar{U}$$

解：自由电子的能态密度 $N(E) = 4pV \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$

$$T=0 K, \text{ 费米分布函数 } f(E) = \begin{cases} 1 & (E \leq E_F^0) \\ 0 & (E > E_F^0) \end{cases}$$

$$\text{电子总数 } N = \int_0^\infty N(E) f(E) dE$$

$$\text{电子平均能量 } \bar{U} = \frac{\int_0^{E_F^0} EN(E) dE}{\int_0^{E_F^0} 4pV \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE} \quad \bar{U} = \frac{3}{5} E_F^0$$

将电子气看作是理想气体，压强 $p = \frac{2}{3} n\bar{U}$

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{U} \quad pV = \frac{2}{3} N\bar{U}$$

6.5 如果迟豫时间 $r(\vec{k})$ 为一与 \vec{k} 无关的常数，说明在电场中的一级近似解 $f_0 + f_1$ ，实际表明整个平衡分布

在 \vec{k} 空间平移了一定的距离

解:

6.6 考虑球形等能面的一价金属 (布里渊区半满)。假设布里渊区的形状为简单立方, 具体估计, 电子为格波散射, 在多大的散射角内, 选择定则中 $G_n = 0$

解:

6.7 利用玻尔兹曼方程的迟豫时间近似解法:

(1) 证明弱磁场并不改变电子的平衡分布, 并说明其所反映的物理图象

(2) 若电场 $\mathbf{E} = (E_x, E_y, 0)$ 磁场为 $\mathbf{H} = (0, 0, H_0)$ 求出含 \mathbf{E} 一次方程的近似解

解: 在有电场 \mathbf{E} 和磁场 \mathbf{B} 联合作用下, 玻尔兹曼方程写成

$$-\frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

$$\text{即: } f - f_0 = \frac{e\tau}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f \quad (1)$$

在弱场近似下, 既取一级近似, 非平衡的分布函数的偏离不大.

$$\therefore \nabla_{\mathbf{k}} f = \nabla_{\mathbf{k}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar \mathbf{v} \quad \text{代入(1)}$$

$$\frac{e\tau}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 = e\tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \quad [\mathbf{Q}(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{v} = 0]$$

磁场的效应显示不出.

$$\therefore f = f_0 + e\tau \frac{\partial f_0}{\partial E} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}) = f_0 + e\tau \frac{\partial f_0}{\partial E} (E_x v_x + E_y v_y)$$

在一级近似下, 磁场不能改变电子的分布函数, 只有电场对电子的分布起作用。用经典力来解释: 因为磁场对电子的作用力 (洛伦兹力) 只改变电子运动的方向, 而不改变其它速度的大小结果仍然是杂乱无章的, 所以分布不变。

7.1 InSb 电子有效质量 $m_e = 0.015m$, 介电常数 $\epsilon = 18$, 晶格常数 $a = 6.49 \text{ \AA}$ 。试计算: (1) 施主的电离能; (2) 基态的轨道半径; (3) 施主均匀分布, 相邻杂质原子的轨道之间发生交叠时, 掺有的施主杂质浓度应高于多少?

解：（1）由于施主电离能 E_D 是氢原子电离能 E_i 的 $\frac{m^*}{m_0 e^2}$ 倍

$$\therefore E_D = \frac{m^* E_i}{m_0 e^2} = \frac{0.014 \times 13.6}{(17)^2} (eV) = 6.59 \times 10^{-4} (eV)$$

$$(2) a_0 = \frac{4\pi\hbar^2 e_0 e}{m^* e^2} = \frac{m_0 e}{m^*} a_0 = \frac{17 \times 0.52}{0.014} (\text{\AA}) = 6.31 \times 10^2 (\text{\AA}) 6.31 \times 10^{-8} (m)$$

（3）如果施主的电子与类氢基态轨道发生重叠，则均匀分布于 $InSb$ 中施主杂质浓度 N_D 就一定满足

$$(2a)^3 N_D = 1, \therefore N_D = \left(\frac{1}{2a}\right)^3 = \frac{1}{(2 \times 6.31 \times 10^{-8})^3} = 4.98 \times 10^{20} (m^{-2})$$

7.2 设有两个价带，带顶均在 $k=0$ 且能量相等，带顶空穴有效质量有以下关系： $m_1 = 3m_2$ ，定性画出二者的 $E-k$ 关系图

解：

7.3 已知 Si 中只含施主杂质 $N_D = 10^{15} cm^{-3}$ ，现在 $40K$ 下测得电子浓度为 $10^{12} cm^{-3}$ ，试估算施主杂质的电离能

解：我们知道电子的浓度为

$$n_0 = N_C e^{-(E_C - E_F)/(k_B T)} \quad (1)$$

又因为在 $40K$ 的低温下，载流子将主要是由施主激发到导带的电子。在这种情况下，导带中电子数目显然和空的施主能级数目相等。因此

$$n_0 = N_D [1 - f(E_D)] = N_D \left[\frac{1}{1 + e^{(E_F - E_D)/(k_B T)}} \right] \quad (2)$$

联立（1）和（2）式消去 E_F ，有

$$n_0 = \frac{N_D}{1 + \frac{n_0}{N_C} e^{(E_C - E_D)/(k_B T)}} \quad (3)$$

其中（3）式中的 $(E_C - E_D)$ 导带底施主能级的能量差，显然它就是施主的电离能

$$E_i = E_C - E_D \quad (4)$$

将（4）式代入（3）式，并整理即得到

$$E_i = k_B T \ln \frac{(N_D - n_0) N_C}{n_0^2} \quad (5)$$

由于 $N_C \propto T^{3/2}$ ，而又知 $N_C(300\text{ K}) = 2.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ，故有

$$N_C(40\text{ K}) = \left(\frac{40}{300}\right)^{3/2} \times 2.6 \times 10^{19} = 1.266 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

由此可知施主杂质的电离能为

$$E_i = 1.381 \times 10^{-23} \times 40 \ln \frac{(1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{12}) \times 1.226 \times 10^{18}}{(1 \times 10^{12})^2} = 1.156 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.0722 \text{ eV}$$

7.4 某一 N 型半导体电子浓度为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，电子迁移率为 $1000 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 。求其电阻率

解：对于 N 型半导体，其电阻率与电子的数目和电子迁移率的关系式为

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{S} = \frac{1}{nem_e} = \frac{1}{1 \times 10^{15} \times 10^6 \times 1.602 \times 10^{-19} \times 1000 \times 10^{-4}} \\ &= 62.42 \Omega \cdot \text{m} \end{aligned}$$

7.5 已知 $T = 300\text{ K}$ 硅的本征载流子浓度 $n_i = 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 硅的 PN 结 N 区掺杂为 $N_D = 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，

P 区的掺杂为 $N_A = 1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，求平衡时的势垒高度

解： $T = 300\text{ K}$ 时，硅 PN 结的接触电势差为

$$\begin{aligned} V_D(\text{Si}) &= \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{N_D N_A}{n_i^2}\right) \\ &= \frac{1.381 \times 10^{-23} \times 300}{1.602 \times 10^{-19}} \ln\left(\frac{1.5 \times 10^{16} \times 1.5 \times 10^{18}}{(1.5 \times 10^{10})^2}\right) \\ &= 0.18 \text{ eV} \end{aligned}$$