

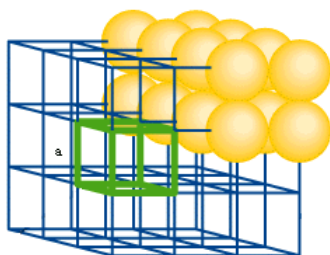
## 第一章、晶体结构

1.1 如果将等体积球分别排列成下列结构，设  $x$  表示钢球所占体积与总体积之比，证明

结构	$x$
简单立方	$\pi/6 \approx 0.52$
体心立方	$\sqrt{3}\pi/8 \approx 0.68$
面心立方	$\sqrt{2}\pi/6 \approx 0.74$
六方密排	$\sqrt{2}\pi/6 \approx 0.74$
金刚石	$\sqrt{3}\pi/16 \approx 0.34$

解：设钢球半径为  $r$ ，根据不同晶体结构原子球的排列，晶格常数  $a$  与  $r$  的关系不同，分别为：

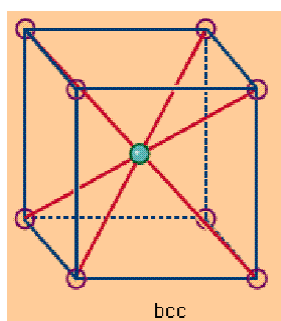
**简单立方：**  $a = 2r$



体积为：  $a^3 = 8r^3$ ，每个晶胞包含一个钢球，体积为：  $4\pi r^3/3$

所以  $x = \pi/6 \approx 0.52$

**体心立方：**  $\sqrt{3}a = 4r$



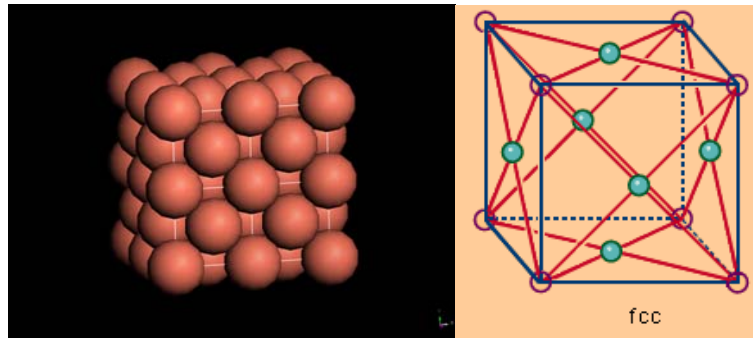
体积为：  $a^3 = (4r/\sqrt{3})^3$ ，每个晶胞包含两个钢球，体积为：  $8\pi r^3/3$

所以  $x = \sqrt{3}\pi/8 \approx 0.68$

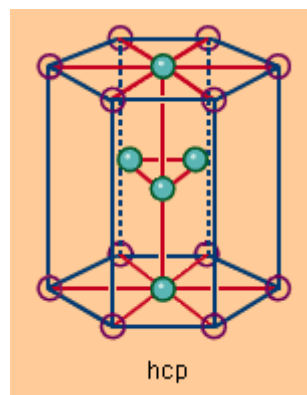
**面心立方：**  $\sqrt{2}a = 4r$

体积为：  $a^3 = (4r/\sqrt{2})^3$ ，每个晶胞包含四个钢球，体积为：  $16\pi r^3/3$

所以  $x = \sqrt{2}\pi/6 \approx 0.74$



**六方密排:**  $a = 2r, c = \sqrt{8/3}a$



体积为:  $8\sqrt{2}r^3$ , 一个元胞内包含两个钢球, 体积为  $8\pi r^3/3$

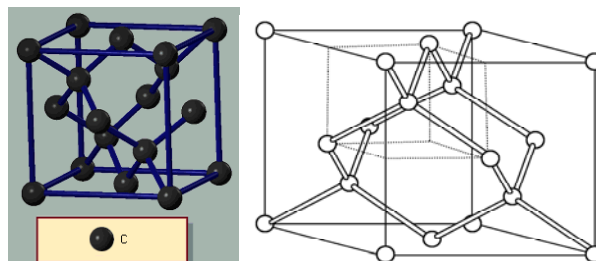
所以  $x = \sqrt{2}\pi/6 \approx 0.74$

**金刚石:**

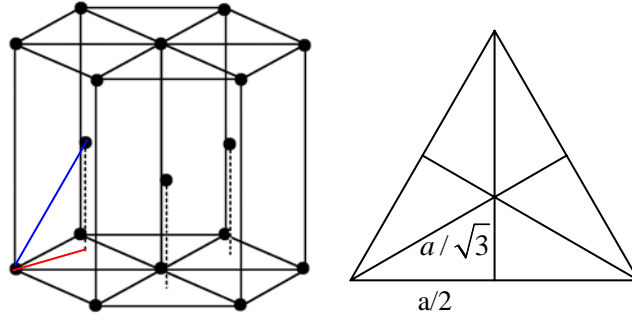
根据金刚石结构的特点, 因为体对角线四分之一处的原子与角上的原子紧贴, 因此有

$\frac{1}{4} \cdot (\sqrt{3}a) = 2r$ , 所以晶胞体积为  $a^3 = \left(\frac{8}{\sqrt{3}}\right)^3 r^3$ , 每个晶胞包含 8 个原子, 体积为  $8 \cdot \frac{4\pi}{3} r^3$ ,

则  $x = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} \approx 0.34$



**1.2** 试证六方密排堆积结构中  $\frac{c}{a} = \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} \approx 1.633$



证明：如图所示，六方密堆结构的两个晶格常数为  $a$  和  $c$ 。  
右边为底面的俯视图。而三个正三角形构成的立体结构，其高度为

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

所以

$$c = 2h = \sqrt{\frac{8}{3}}a \approx 1.633a$$

**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。

证明：体心立方格子的基矢可以写为

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

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

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

面心立方格子的基矢可以写为

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

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

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

根据定义，体心立方晶格的倒格子基矢为

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{V}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \\ &= \frac{2\pi}{(a^3/2)} \left[ \frac{a}{2}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}) \times \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}) \right] \\ &= \frac{\pi}{a}(\mathbf{k} + \mathbf{j} + \mathbf{k} + \mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{i}) \\ &= \frac{2\pi}{a}(\mathbf{j} + \mathbf{k}) \end{aligned}$$

同理

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{k} + \mathbf{i})$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j})$$

与面心立方晶格基矢对比，正是晶格常数为  $4\pi/a$  的面心立方的基矢，说明体心立方晶格的倒格子确实是面心立方。注意，倒格子不是真实空间的几何分布，因此该面心立方只是形式上的，或者说是倒格子空间中的布拉菲格子。

根据定义，面心立方的倒格子基矢为

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{v}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \\ &= \frac{2\pi}{(a^3/4)} \left[ \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i}) \times \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j}) \right] \\ &= \frac{2\pi}{a}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k})\end{aligned}$$

同理

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k})$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k})$$

而把以上结果与体心立方基矢比较，这正是晶格常数为  $4\pi/a$  的体心立方晶格的基矢。

**1.4 证明：倒格子原胞的体积为  $(2\pi)^3/v_c$ ，其中  $v_c$  为正格子原胞的体积。**

证明：如果晶体原胞基矢为  $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$ 、 $\vec{a}_3$ ，则原胞体积为

$$v_c = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

根据定义，倒格子基矢为

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

则倒格子原胞的体积为

$$\begin{aligned}v_c^* &= \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \\ &= \left(\frac{2\pi}{v_c}\right)^3 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)] \\ &= \left(\frac{2\pi}{v_c}\right)^3 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \{[(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_2] \vec{a}_1 - [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_1] \vec{a}_2\} \\ &= \left(\frac{2\pi}{v_c}\right)^3 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_2] \vec{a}_1 \\ &= \frac{(2\pi)^3}{v_c}\end{aligned}$$

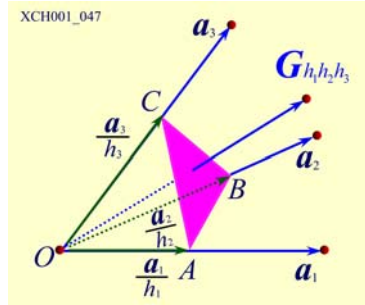
**1.5 证明：倒格子矢量  $\vec{G} = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$  垂直于密勒指数为  $(h_1h_2h_3)$  的晶面系。**

证明：根据定义，密勒指数为  $(h_1h_2h_3)$  的晶面系中距离原点最近的平面  $ABC$  交于基矢的截距分别为

$$\frac{\vec{a}_1}{h_1}, \frac{\vec{a}_2}{h_2}, \frac{\vec{a}_3}{h_3}$$

则

$$\overrightarrow{CA} = \vec{a}_1 / h_1 - \vec{a}_3 / h_3 \quad \overrightarrow{CB} = \vec{a}_2 / h_2 - \vec{a}_3 / h_3$$



如果  $\vec{G} = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$  分别垂直于  $\overrightarrow{CA}$  和  $\overrightarrow{CB}$ ，则该矢量就垂直于平面上所有的直线，即为平面的法线。

1.6 对于简单立方晶格，证明密勒指数为  $(h,k,l)$  的晶面系，面间距  $d$  满足

$$d^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$$

其中  $a$  为立方边长。

解：根据倒格子的特点，倒格子

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

与晶面族  $(h,k,l)$  的面间距有如下关系

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$$

因此只要先求出倒格点  $\vec{G}_{hkl}$ ，求出其大小即可。

由正格子基矢  $\vec{a} = a\vec{i}$ ， $\vec{b} = b\vec{j}$ ， $\vec{c} = c\vec{k}$ ，可以马上求出：

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a}\vec{i}, \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{b}\vec{j}, \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{c}\vec{k}$$

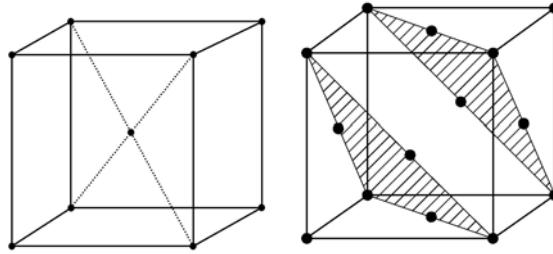
因为倒格子基矢互相正交，因此其大小为

$$|\vec{G}_{hkl}| = \sqrt{(ha^*)^2 + (kb^*)^2 + (lc^*)^2} = 2\pi\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}$$

则带入前边的关系式，即得晶面族的面间距。

1.7 写出体心立方和面心立方晶格结构的金属中，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的原子间距。

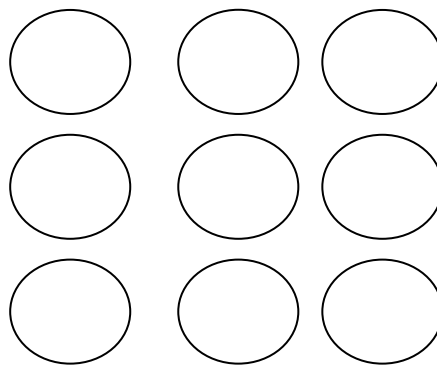
答：体心立方晶格的最近邻原子数（配位数）为 8，最近邻原子间距等于  $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ ，次近邻原子数为 6，次近邻原子间距为  $a$ ；



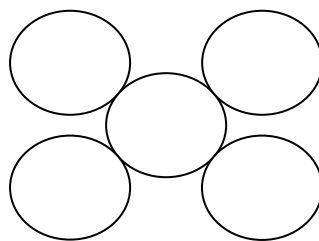
面心立方晶格的最近邻原子数（配位数）为 12，最近邻原子间距等于  $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ ，次近邻原子数为 6，次近邻原子间距为  $a$ 。

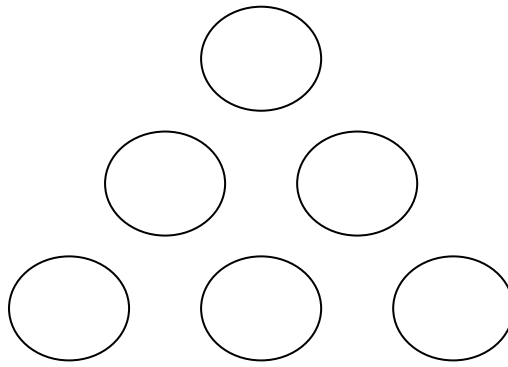
1.8 画出体心立方和面心立方晶格结构的金属在 (100)，(110)，(111) 面上的原子排列。

解：对于体心立方晶格，(100) 面上原子排列方式为



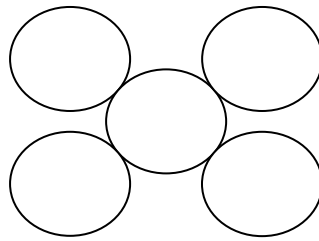
(110) 面上的排列方式为



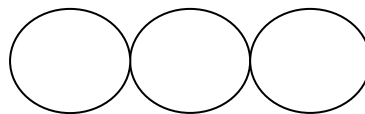
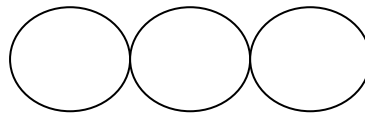


(111) 面上的排列方式如上图。

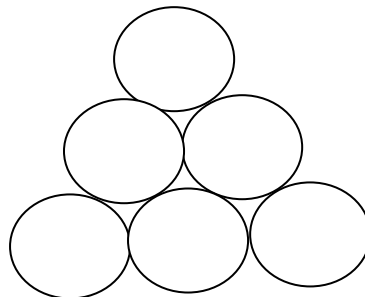
对于面心立方晶格，(100) 面上原子排列方式为



(110) 面上的排列方式为

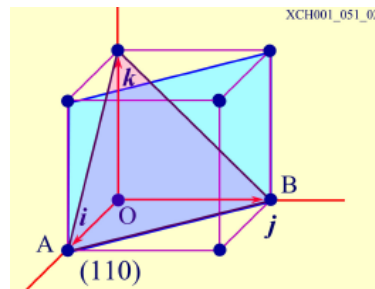


(111) 面上的排列方式如上图。



1.9 指出体心立方晶格 (111) 面与 (100) 面，(111) 面与 (110) 的交线的晶向。

解：如图

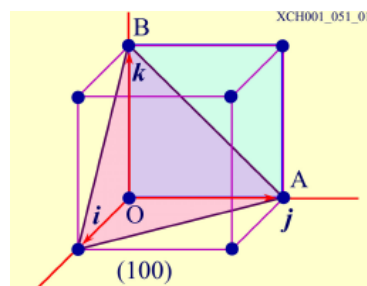


(111) 面与 (110) 的交线的晶向为  $\overrightarrow{AB}$

如果坐标原点在  $A$  点， $B$  点的位置矢量为

$$-a\vec{i} + a\vec{j}$$

所以该晶向为  $[\bar{1}10]$ 。



对 (111) 面与 (100) 面的交线作同样考虑

晶向为  $[0\bar{1}1]$ 。

也可以这样求解，因为 (111) 面与 (100) 面的法线方向分别为  $[111]$  和  $[100]$ ，所以与这两个方向都垂直的方向是：

$$\begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \vec{j} - \vec{k}$$

所以晶向为  $[0\bar{1}1]$  或  $[01\bar{1}]$

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

解：

1.11 证明六方晶体的介电常数张量为

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{bmatrix}$$

证明：

1.12 比较面心立方晶格、金刚石晶格、闪锌矿晶格和  $NaCl$  晶格的晶系、布拉伐格子。



答：以上几种晶格的布拉伐格子都属于立方晶系，为面心立方格子。

## 第二章、固体的结合

### 2.1 证明两种一价离子组成的一维晶格的马德隆常数为

$$\alpha = 2 \ln 2$$

证明：设一个由正负两种离子相间等距排列的无限一维长链，取一负离子作参考离子，用  $r$  表示相邻离子间的距离，于是有

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

根据假设，马德隆常数求和中的正负号这样选取，即遇正离子取正号，遇负离子取负号。

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。

则马德隆常数为

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

因为

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

当  $x=1$  时，有

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

所以

$$\alpha = 2 \ln 2$$

### 2.2 讨论使离子电荷加倍引起的对 $NaCl$ 晶格常数及结合能的影响。（排斥势看作不变）

解：按照与书中同样的思路，系统内能为

$$U = N \left[ -\frac{A'}{r} + \frac{B}{r^n} \right]$$

但是现在

$$A' = \frac{\alpha q'^2}{4\pi\epsilon_0}, \text{ 而 } q' = 2q。$$

同样在平衡位置满足

$$\frac{\partial U}{\partial r} = 0$$

则求得晶格常数为

$$\frac{B}{A'} = \frac{1}{n} r_0'^{n-1}$$

所以

$$r_0' = \left( \frac{B}{A'} n \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

与原来的晶体相比，为

$$\frac{r'_0}{r_0} = \frac{(\frac{B}{A'}n)^{\frac{1}{n-1}}}{(\frac{B}{A}n)^{\frac{1}{n-1}}} = (\frac{A}{A'})^{\frac{1}{n-1}} = 4^{\frac{1}{1-n}}$$

结合能为

$$W' = \frac{N\alpha q'^2}{4\pi\epsilon_0 r'_0} (1 - \frac{1}{n})$$

两者比较为

$$\frac{W'}{W} = \frac{\frac{N\alpha q'^2}{4\pi\epsilon_0 r'_0} (1 - \frac{1}{n})}{\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} (1 - \frac{1}{n})} = \frac{q'^2}{q^2} \frac{r_0}{r'_0} = 4 \cdot 4^{\frac{1}{n-1}} = 4^{\frac{n}{n-1}}$$

2.3 若晶体中平均每对原子的相互作用能表示为

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

试求 (1) 平衡间距

(2) 结合能  $W$  (单个原子)

(3) 体弹性模量

(4) 若取  $m=2, n=10, r_0=3A, W=4eV$

求  $\alpha, \beta$  的值。

解：所有的计算都涉及晶体的总内能  $U(r)$ ，题设所给的为任意两个原子间的相互所用，忽略表面原子的效应，总的内能为

$$U(r) = \frac{N}{2} u(r) = \frac{N}{2} \left[ -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n} \right]$$

(1) 平衡时，有

$$\frac{\partial U}{\partial r} = 0$$

所以

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

得

$$r_0 = \left( \frac{n\beta}{m\alpha} \right)^{\frac{1}{n-m}}$$

(2) 结合能为

$$\begin{aligned}
W = -U(r_0) &= \frac{N}{2} \left[ \frac{\alpha}{r_0^m} - \frac{\beta}{r_0^n} \right] = \frac{N}{2} r_0^{-m} \left( \alpha - \frac{\beta}{r_0^{n-m}} \right) \\
&= \frac{N}{2} r_0^{-m} \left( \alpha - \frac{\beta}{\frac{n\beta}{m\alpha}} \right) = \frac{N\alpha}{2} \left( 1 - \frac{m}{n} \right) r_0^{-m} \\
&= \frac{N\alpha}{2} \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \left( \frac{n\beta}{m\alpha} \right)^{-\frac{m}{n-m}}
\end{aligned}$$

则平均单个原子的结合能为

$$\frac{1}{2} \alpha \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \left( \frac{n\beta}{m\alpha} \right)^{-\frac{m}{n-m}}$$

(3) 体变模量为

$$K = \left( V \frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V_0}$$

以及

$$V = ZNr^3$$

其中  $Z$  为一个与结构有关的常数。

有

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U}{\partial V} &= \frac{\partial r}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial r} \\
\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} &= \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial r}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial r} \right) = \frac{\partial r}{\partial V} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial r}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial r} \right) = \frac{\partial r}{\partial V} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{\frac{\partial V}{\partial r}} \frac{\partial U}{\partial r} \right) \\
&= \frac{\partial r}{\partial V} \left[ -\frac{\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}}{\left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)^2} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{1}{\frac{\partial V}{\partial r}} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right]
\end{aligned}$$

而在  $r = r_0$  时，上式中的第一项为零，所以

$$K = \left[ V \left( \frac{d^2 U}{dV^2} \right) \right]_{V=V_0} = V_0 \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)^{-2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) \right]_{V=V_0}$$

$$\begin{aligned}
\left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} &= \frac{N}{2} \left[ -\frac{m(m+1)\alpha}{r_0^{m+2}} + \frac{n(n+1)\beta}{r_0^{n+2}} \right] \\
&= \frac{N}{2} \left\{ -\frac{1}{r_0^2} \left[ \left( \frac{m^2 \alpha}{r_0^m} - \frac{n^2 \beta}{r_0^n} \right) + \left( \frac{m\alpha}{r_0^m} - \frac{n\beta}{r_0^n} \right) \right] \right\} \\
&= \frac{N}{2} \left[ -\frac{1}{r_0^2} \left( \frac{m^2 \alpha}{r_0^m} - \frac{n^2 \beta}{r_0^n} \right) \right] \\
&= \frac{N}{2} \left[ -\frac{1}{r_0^{m+2}} \left( m^2 \alpha - \frac{n^2 \beta}{n\beta} m\alpha \right) \right] = \frac{1}{r_0^2} mn \left[ \frac{N\alpha}{2} \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \frac{1}{r_0^m} \right]
\end{aligned}$$

$$K = V_0 \frac{1}{(3ZNr_0^2)^2} \frac{1}{r_0^2} mn \left[ \frac{N}{2} \alpha \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \frac{1}{r_0^m} \right]$$

$$= \frac{mn}{9V_0} (-U_0)$$

(4) 有 (1) 和 (2) 两个结果联立, 有

$$3 \times 10^{-10} = \left( \frac{10\beta}{2\alpha} \right)^{\frac{1}{8}}$$

$$4 \times (1.6 \times 10^{-19}) = \frac{\alpha}{2} \left( 1 - \frac{2}{10} \right) (3 \times 10^{-10})^{-2}$$

$$\alpha = 1.44 \times 10^{-37} (J \cdot m^2)$$

$$\beta = 1.89 \times 10^{-114} (J \cdot m^{10})$$

**2.4** 经过  $sp^3$  杂化后形成的共价键, 其方向沿立方体的四条对角线, 求共价键之间的夹角。

解: 如图, 以立方体的三个棱边为

$$\vec{a} = a\vec{i}, \vec{b} = a\vec{j}, \vec{c} = a\vec{k}$$

则

$$\vec{OB} = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{AB} = \frac{a}{2} (\vec{i} - \vec{j} - \vec{k})$$

点乘关系为

$$\vec{OB} \cdot \vec{AB} = |\vec{OB}| |\vec{AB}| \cos \theta = \frac{a^2}{4} (-1)$$

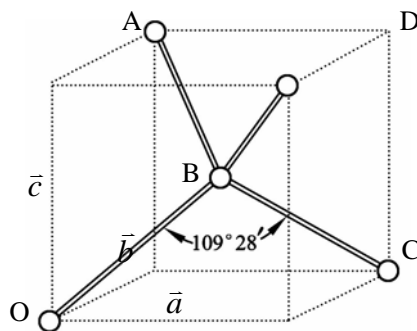
而

$$|\vec{OB}| = |\vec{AB}| = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

得

$$\cos \theta = -\frac{1}{3}$$

$$\theta = \arccos\left(-\frac{1}{3}\right) = 109^\circ 28'$$



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

解: 根据分子轨道的组合系数  $\lambda$  与有效电荷  $q^*$  的关系,

$$q^* = 5 - 8 \frac{1}{1 + \lambda^2} = 0$$

得

$$\lambda^2 = 0.6$$

而卡尔森电离度为

$$f_i = \frac{1-\lambda^2}{1+\lambda^2} = \frac{1-0.6}{1+0.6} = 0.25$$

2.6 *bcc* 和 *fcc* *Ne* 的结合能,用林纳德—琼斯 (Lennard—Jones) 势计算 *Ne* 在 *bcc* 和 *fcc* 结构中的结合能之比值。

解:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$
$$U(r) = \frac{1}{2} N(4\varepsilon) \left[ A_n \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_l \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

在平衡位置, 有

$$\left( \frac{dU(r)}{dr} \right)_r = 0$$

则

$$r_0^6 = 2 \frac{A_{12}}{A_6} \sigma^6$$

得到平衡位置的内能, 即结合能, 为

$$U(r_0) = -\frac{1}{2} N\varepsilon \frac{A_6^2}{A_{12}}$$

所以结合能之比为

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

2.7 对于  $H_2$ , 从气体的测量得到 Lennard—Jones 参数为  $\varepsilon = 50 \times 10^{-23} J, \sigma = 2.96 \text{ \AA}$ 。计算 *fcc* 结构的  $H_2$  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  $0.75 KJ/mol$ , 试与计算值比较。

解:  $H_2$  为基团, 组成 *fcc* 结构的晶体, 则晶体的总相互作用能为:

$$U = 2N\varepsilon \left[ A_{12} \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_6 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

查表 (70 页, 表 2-7) 得:  $A_6 = 14.45; A_{12} = 12.13$

根据平衡条件, 即稳定结合时

$$\frac{\partial U}{\partial R} = 0$$

求得

$$R = 3.23 \text{ \AA}$$

则可以求得每一摩尔氢分子晶体的结合能为

$$U = 2 \times 6.022 \times 10^{23} \times 50 \times 10^{-23} \times \left[ 12.13 \times \left( \frac{2.96}{3.23} \right)^{12} - 14.45 \times \left( \frac{2.96}{3.23} \right)^6 \right] \approx -2.59 \text{ KJ/mol.}$$

计算中没有考虑零点能的量子修正，这是造成理论和实验值之间巨大差别的原因。

### 第三章、晶格振动与晶体的热学性质

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

$$\mu_{nj} = a_j \sin(\omega_j t + naq_j + \delta_j)$$

$\delta_j$  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：每个原子的瞬时位移是不同的，但是平均来讲一定与其振动的振幅成正比，因此以下先求出平方平均位移与振幅的关系，而一个格波的平均能量也应当与振幅成正比，依此可以给出平方平均位移。

任意一个原子的位移是所有格波引起的位移的叠加，即

$$\mu_n = \sum_j \mu_{nj} = \sum_j a_j \sin(\omega_j t + naq_j + \delta_j)$$

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

由于  $\mu_{nj} \cdot \mu_{nj}^*$  数目非常大，而且取正或取负几率相等，因此上式的第 2 项与第一项相比是一小量，可以忽略不计。所以  $\overline{\mu_n^2} = \sum_j \overline{\mu_{nj}^2}$

由于  $\mu_{nj}$  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

$$\overline{\mu_{nj}^2} = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} a_j^2 \sin^2(\omega_j t + naq_j + \sigma_j) dt = \frac{1}{2} a_j^2$$

已知较高温度下的每个格波的能量为  $kT$ ，第  $j$  个格波的动能时间平均值为

$$\overline{T_{nj}} = \frac{1}{T_0} \int_0^L dx \int_0^{T_0} \left[ \frac{1}{2} \rho \left( \frac{d\mu_{nj}}{dt} \right)^2 \right] dt = \frac{\rho \omega_j^2 a_j^2}{2T_0} L \int_0^{T_0} \sin^2(\omega_j t + naq_j + \sigma_j) dt = \frac{1}{4} \rho \omega_j^2 L a_j^2$$

其中  $L$  是原子链的长度， $\rho$  是质量密度， $T_0$  为周期。

所以

$$\overline{T_{nj}} = \frac{1}{4} \rho \omega_j^2 L a_j^2 = k_B T$$

因此，有

$$\overline{\mu_{nj}^2} = \frac{2k_B T}{\rho L \omega_j^2}$$

所以每个原子的平均位移为

$$\overline{\mu_n^2} = \sum_j \overline{\mu_{nj}^2} = \sum_j \frac{2k_B T}{\rho L \omega_j^2} = \frac{2k_B T}{\rho L} \sum_j \frac{1}{\omega_j^2}$$

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  $M = m$  时与一维单原子链的结果一一对应。

解：如图所示，质量为  $M$  的原子位于  $2n-1, 2n+1, 2n+3, \dots$  质量为  $m$  的原子位于  $2n, 2n+2, 2n+4, \dots$

牛顿运动方程为

$$m\ddot{\mu}_{2n} = -\beta(2\mu_{2n} - \mu_{2n+1} - \mu_{2n-1})$$

$$M\ddot{\mu}_{2n+1} = -\beta(2\mu_{2n+1} - \mu_{2n+2} - \mu_{2n})$$

每个原胞有两个，共有  $2N$  个形式相同的独立方程。

形式解为：

$$\begin{aligned}\mu_{2n} &= Ae^{i[\omega t - (2na)q]} \\ \mu_{2n+1} &= Be^{i[\omega t - (2n+1)aq]}\end{aligned}$$

代回运动方程有

$$\left. \begin{aligned} -m\omega^2 A &= \beta(e^{iaq} + e^{-iaq})B - 2\beta A \\ -M\omega^2 B &= \beta(e^{iaq} + e^{-iaq})A - 2\beta B \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} (2\beta - m\omega^2)A - (2\beta \cos aq)B &= 0 \\ -(2\beta \cos aq)A + (2\beta - M\omega^2)B &= 0 \end{aligned} \right\}$$

这是一个以  $A$ 、 $B$  为未知量的齐次线性方程组，有解的条件是系数行列式为零：

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

有两组不同的解：

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

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

$q$  的取值范围是：

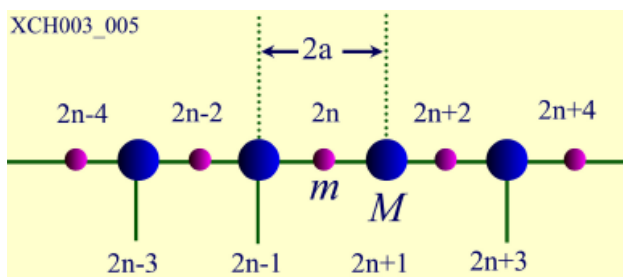
$$-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a}$$

对应于每个  $q$  值，有两个格波，共计  $2N$  个格波。

当  $M = m$  时，两组解变为

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{2\beta}{m} [1 \pm |\cos aq|]$$

初看似乎仍为双值函数，但是由于原来取布里渊区为  $-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a}$ ，为实际区域大小的一



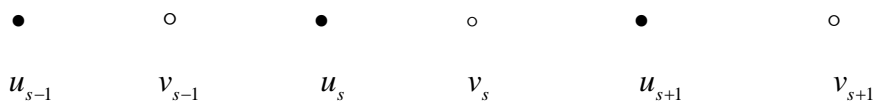
半，所以当我们把布里渊区扩展为  $-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$  时，就不必用双值表示了，变为

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

这时当然就没有光学波了。

**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替为  $c$  和  $10c$ 。令两种原子质量相同，且最近邻间距为  $a/2$ 。求在  $k=0$  和  $k=\pi/a$  处的  $\omega(k)$ 。大略地画出色散关系。此问题模拟如  $H_2$  这样的双原子分子晶体。

解：可以这样考虑这个问题， $H_2$  分子组成一维晶体，分子内部的相互作用较强，力常数为  $10c$ ，相邻的原子间作用较弱，力常数为  $c$ ，第  $s$  个分子中的两个原子的位移分别用  $u_s$  和  $v_s$  表示：



则

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

将试探解

$$u_s = u e^{i(ska - \omega t)}, v_s = v e^{i(ska - \omega t)}$$

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

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

解出

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

所以

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

当  $k=0$  时，

$$\omega_+^2 = 22C/M; \omega_-^2 = 0$$



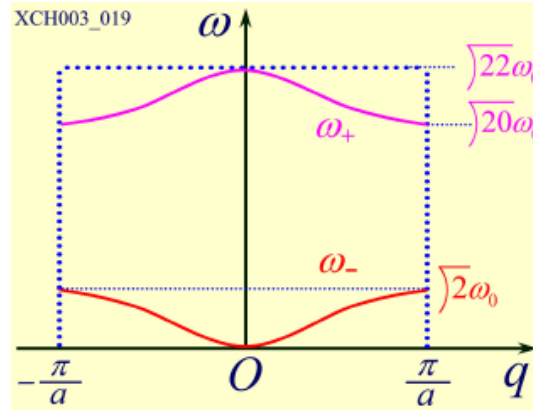
当  $k = \pi/a$  时

$$\omega_+^2 = 20C/M; \omega_-^2 = 2C/M$$

$\omega^2$  与  $k$  的关系如下图所示，这是一个双原子(例如  $H_2$ )晶体。

令

$$\omega_0^2 = C/M$$



3.4 考虑一个全同原子组成的平面方格子，用  $u_{l,m}$  记第  $l$  行、第  $m$  列的原子垂直于平面的位移，每个原子质量为  $M$ ，最近邻原子的力常数为  $\beta$ 。

(a) 证明运动方程为：

$$M \left( \frac{d^2 u_{l,m}}{dt^2} \right) = \beta [(u_{l+1,m} + u_{l-1,m} - 2u_{l,m}) + (u_{l,m+1} + u_{l,m-1} - 2u_{l,m})]$$

(b) 设解的形式为

$$u_{l,m} = u(0) \exp[i(lk_x a + mk_y a - \omega t)]$$

这里  $a$  是最近邻原子的间距，证明运动方程是可以满足的，如果

$$\omega^2 M = 2\beta(2 - \cos k_x a - \cos k_y a)$$

这就是色散关系。

(c) 证明独立解存在的  $\vec{k}$  空间区域是一个边长为  $\frac{2\pi}{a}$  的正方形，这就是平方格子的第一布里渊区。构出  $k = k_x$ ，而  $k_y = 0$  时，和  $k_x = k_y$  时的  $\omega - \vec{k}$  图。

(d) 对于  $ka \ll 1$ ，证明  $\omega = \left(\frac{\beta a^2}{M}\right)^{1/2} (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} = \left(\frac{\beta a^2}{M}\right)^{1/2} k$

证明：

(a)、用  $(l, m)$  表示第  $l$  列、第  $m$  行的原子编号，假设它只受到相邻原子弹性恢复力的作用，

则它分别受到编号为  $(l \pm 1, m)$ 、 $(l, m \pm 1)$  的原子的作用，力的大小与各自的相对位移成正

比，比如  $(l, m)$  原子受  $(l+1, m)$  原子的作用力为

$$F_{(l,m)}(l+1, m) = \beta(u_{l+1,m} - u_{l,m})$$

同理，其它  $(l-1, m)$ 、 $(l, m+1)$ 、 $(l, m-1)$  原子对它的作用力分别为

$$F_{l,m}(l-1, m) = \beta(u_{l-1,m} - u_{l,m})$$

$$F_{l,m}(l, m+1) = \beta(u_{l,m+1} - u_{l,m})$$

$$F_{l,m}(l, m-1) = \beta(u_{l,m-1} - u_{l,m})$$

则  $(l, m)$  原子受力为

$$\begin{aligned} F_{l,m} &= F_{l,m}(l+1, m) + F_{l,m}(l-1, m) \\ &+ F_{l,m}(l, m+1) + F_{l,m}(l, m-1) \\ &= \beta(u_{l+1,m} + u_{l-1,m} + u_{l,m+1} + u_{l,m-1} - 4u_{l,m}) \end{aligned}$$

根据牛顿定律， $(l, m)$  原子的运动方程为

$$M \frac{d^2 u_{l,m}}{dt^2} = \beta[(u_{l+1,m} + u_{l-1,m} - 2u_{l,m}) + (u_{l,m+1} + u_{l,m-1} - 2u_{l,m})]$$

(b)、考虑晶体是理想无限大的，则每个原子的运动方程都是如此，用试探解

$$u_{l,m} = u(0) \exp[i(lk_x a + mk_y a - \omega t)]$$

代入前边的运动方程，有

$$-\omega^2 M u_{l,m} = \beta[(u_{l+1,m} + u_{l-1,m} - 2u_{l,m}) + (u_{l,m+1} + u_{l,m-1} - 2u_{l,m})]$$

由  $u_{l,m}$  的形式，可知

$$\frac{u_{l+1,m}}{u_{l,m}} = e^{ik_x a}, \frac{u_{l-1,m}}{u_{l,m}} = e^{-ik_x a}$$

$$\frac{u_{l,m+1}}{u_{l,m}} = e^{ik_y a}, \frac{u_{l,m-1}}{u_{l,m}} = e^{-ik_y a}$$

前式两边除以  $u_{l,m}$  后，得

$$-\omega^2 M = \beta[(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} - 2) + (e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} - 2)]$$

化简为色散关系

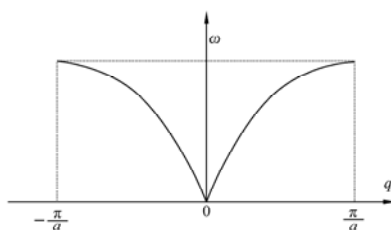
$$\omega^2 = \frac{2\beta}{M} [2 - \cos(k_x a) - \cos(k_y a)]$$

(c) 根据色散关系，每当  $k_x$  和  $k_y$  增大  $\frac{2\pi}{a}$  时， $\omega$  的取值重复，即

$$\omega^2(k_x, k_y) = \omega^2(k_x + \frac{2\pi}{a}, k_y + \frac{2\pi}{a})$$

所以  $k_x$  和  $k_y$  只需取  $(-\frac{\pi}{a} \leq k_x < \frac{\pi}{a})$  及  $(-\frac{\pi}{a} \leq k_y < \frac{\pi}{a})$  范围，即第一布里渊区。

当  $k_y = 0$  时， $\omega^2 = \frac{2\beta}{M}[1 - \cos(k_x a)]$ ，即  $\omega = \pm 2\left(\frac{\beta}{m}\right)^{1/2} \sin(\frac{k_x a}{2})$ ，则  $\omega - \bar{k}$  图为

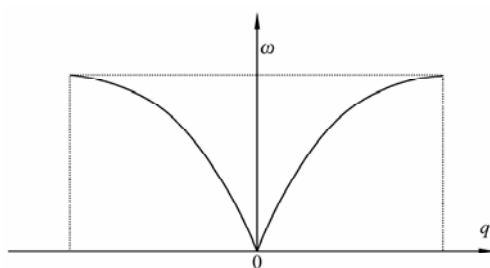


$k_x = k_y$  时，色散关系为  $\omega^2 = \frac{8\beta}{M} \sin^2(\frac{k_x a}{2})$ ，为了画出沿  $k_x = k_y$  方向的  $\omega - \bar{k}$  图，把自变

量改为  $k = \sqrt{2}k_x$ ，由于  $k_x$  的取值范围是  $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ ，则  $k$  的取值范围是

$$(-\frac{\sqrt{2}\pi}{a}, \frac{\sqrt{2}\pi}{a})$$

则色散关系改写为  $\omega^2 = \frac{8\beta}{M} \sin^2(\frac{ka}{2\sqrt{2}})$



此时极大值为  $2(\frac{2\beta}{M})^{1/2}$ 。

(d) 当  $ka \ll 1$  时，对余弦函数作级数展开，可以得到要求证明的结果

$$\omega = (\frac{ca^2}{M})^{1/2} (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} = (\frac{ca^2}{M})^{1/2} k$$

3.5 已知  $NaCl$  晶体平均每对离子的相互作用能为

$$U(r) = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\beta}{r^n}$$

其中马德隆常数  $\alpha = 1.75$ ， $n = 9$ ，平衡离子间距  $r_0 = 2.82 \text{ \AA}$ 。（ $Na$  的原子量为 23， $Cl$  的原子量为 35）

(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  $61 \mu m$  比较。

解：实际晶体的振动非常复杂，在教材中已经了解。

在本题中，我们只计算光学波相应的振动频率，即只计算两套离子各自构成的格子相对位移所引起的振动。即便如此，三维情形的振动仍然有难度，为了只是定性的了解振动频率，我们把振动视为一维的。

根据已知条件，首先可以求出  $\beta$  值：令  $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$

由

$$\frac{\partial U}{\partial r} = \frac{\alpha' q^2}{r^2} - \frac{n\beta}{r^{n+1}} = 0$$

得

$$\frac{\alpha' q^2}{r_0^2} - \frac{n\beta}{r_0^{n+1}} = 0$$

所以

$$\beta = \frac{\alpha' q^2}{n} r_0^{n-1}$$

则相互作用能为

$$U(r_0) = -\frac{\alpha' q^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

(1) 为了求出振动频率，先求出力常数，为

$$k = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \Big|_{r=r_0} = \frac{(n-1)\alpha' q^2}{r_0^3} = 1.44 \times 10^2 (N \cdot m^{-1})$$

由于是双体振动，应当用折合质量代替谢振子的质量，为

$$\mu = \frac{m_{Na} m_{Cl}}{m_{Na} + m_{Cl}} = 2.32 \times 10^{-26} (kg)$$

则

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{1.44 \times 10^2}{2.32 \times 10^{-26}}} = 7.88 \times 10^{13} (s^{-1})$$

(2) 该频率对应的电磁波的波长为

$$\lambda = c \frac{2\pi}{\omega} = 24 \times 10^{-6} (m) = 24 (\mu m)$$

与实验结果相比差距较大，但在同一量级。

### 3.6 求出一维单原子链的频率分布函数。

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： $\Delta q = \frac{2\pi}{Na}$ ，状态密度  $\frac{Na}{2\pi}$

则  $dq$  间隔内的状态数： $\frac{Na}{2\pi} dq$ ，对应  $\pm q$ ， $\omega$  取相同值

因此  $\rho(\omega)d\omega = 2 \times \frac{Na}{2\pi} dq$

一维单原子链色散关系： $\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2(\frac{aq}{2})$

令  $\omega_0 = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}$ ， $\omega = \omega_0 \sin(\frac{aq}{2})$

两边微分得到  $d\omega = \omega_0 \frac{a}{2} \cos(\frac{aq}{2}) dq$

将  $\cos(\frac{aq}{2}) = \sqrt{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}$  代入  $d\omega = \omega_0 \frac{a}{2} \cos(\frac{aq}{2}) dq$

得  $d\omega = \frac{a}{2} \sqrt{\omega_0^2 - \omega^2} dq, dq = \frac{2}{a} \frac{d\omega}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}}$

$2 \times \frac{Na}{2\pi} dq = 2 \times \frac{Na}{2\pi} \cdot \frac{2}{a} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}} d\omega$

频率分布函数  $\rho(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}}$

### 3.7 设三维晶格的光学振动在 $q = 0$ 附近的长波极限有

$$\omega(q) = \omega_0 - Aq^2$$

求证：

$$f(\omega) = \frac{V}{4\pi^2} \frac{1}{A^{3/2}} (\omega_0 - \omega)^{1/2} \dots \dots \omega < \omega_0$$

$$f(\omega) = 0 \dots \dots \dots \omega > \omega_0$$

解：

若  $\omega > \omega_0$ ,  $\omega - \omega_0 = -Aq^2 < 0$ , 所以  $f(\omega) = 0$ ;

若  $\omega < \omega_0$ ,  $\omega(q) = \omega_0 - Aq^2$ , 则  $q = A^{-\frac{1}{2}}(\omega_0 - \omega)^{\frac{1}{2}}$

依据 
$$f(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

现在 
$$\nabla_q \omega(q) = -2Aq$$

带入上边结果有

$$\begin{aligned} f(\omega) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_q \omega(q)|} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{2Aq} 4\pi q^2 = \frac{V}{(2\pi)^2} \cdot \frac{q}{A} = \frac{V}{(2\pi)^2} \cdot \frac{(\omega_0 - \omega)^{1/2}}{A^{3/2}} \end{aligned}$$

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  $T^2$ 。

解：在德拜近似下

$$\omega = cq$$

在  $q$  空间中的态密度为  $\frac{L^2}{(2\pi)^2}$ ，则在半径  $q$  到  $q + dq$  间的圆环内的独立振动模式数目为

$$\frac{L^2}{(2\pi)^2} 2\pi q dq = \frac{L^2}{2\pi} q dq$$

则在  $\omega$  至  $\omega + d\omega$  间的模式数目为

$$\frac{L^2 \omega}{2\pi c^2} d\omega = \frac{S \omega}{2\pi c^2} d\omega$$

则模式密度为

$$\rho(\omega) = \frac{S \omega}{2\pi c^2}$$

设频率上限为  $\omega_m$ ，满足

$$\int_0^{\omega_m} \rho(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_m} \frac{S \omega}{2\pi c^2} d\omega = \frac{S \omega_m^2}{\pi c^2} = 2N$$

式中出现  $2N$ ，是由于二维晶格中每个原子的自由度为 2，总自由度为  $2N$ 。  
则

$$\begin{aligned} \omega_m &= c \left( \frac{2\pi N}{S} \right)^{1/2} \\ E &= \int_0^{\omega_m} \rho(\omega) \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right] d\omega \end{aligned}$$

其中  $\beta = \frac{1}{kT}$ 。将各个量代入上式，有

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\omega_m} \frac{S\omega}{2\pi c^2} \left[ \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right] d\omega \\ &= \frac{S\hbar\omega_m^3}{12\pi c^2} + \frac{S\hbar}{2\pi c^2} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \\ &= E_0 + \frac{S}{2\pi c^2 \hbar^2 \beta^3} \int_0^{\omega_m} \frac{(\beta\hbar\omega)^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d(\beta\hbar\omega) \\ &= E_0 + \frac{S}{2\pi c^2 \hbar^2 \beta^3} \int_0^{x_m} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \end{aligned}$$

上式中， $E_0 = \frac{S\hbar\omega_m^3}{12\pi c^2}$ ，与温度无关，为零点能。 $x = \beta\hbar\omega, x_m = \beta\hbar\omega_m$ 。

当  $T \rightarrow 0$  时，以上的积分部分可以改写为

$$\int_0^\infty x^2 e^{-x} dx$$

结果为一个常数，与温度无关，所以得到

$$E = E_0 + C\beta^{-3}$$

则

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3CT^2 \propto T^2$$

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

$$F \cong U_0 + k_B T \sum_q \ln \left( \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} \right)$$

证明：量子谐振子的自由能为

$$F = U + k_B T \sum_q \left[ \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} + \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}} \right) \right]$$

经典极限意味着（温度较高）

$$k_B T \gg \hbar\omega_g$$

应用

$$e^x = 1 - x + x^2 + \dots$$

所以

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

因此

$$F \cong U + \sum_q \frac{1}{2} \hbar\omega_q + \sum_q k_B T \ln \left( 1 - 1 + \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} \right) \cong U_0 + \sum_q k_B T \ln \left( \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} \right)$$

其中

$$U_0 \cong U + \sum_q \frac{1}{2} \hbar \omega_q$$

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

解：根据量子力学谐振子的内容，零点能是固有的，与温度无关。故  $T = 0K$  时，振动能  $E_0$  就是各振动模零点能之和：

$$E_0 = \int_0^{\omega_m} E_0(\omega) g(\omega) d\omega$$

而

$$E_0(\omega) = \frac{1}{2} \hbar \omega$$
$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{C}^3} \omega^2$$

则积分可得

$$E_0 = \frac{3V}{16\pi^2 \bar{C}^3} \omega_m^4$$

根据德拜的假设

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{C}^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = 3N$$

得到

$$\omega_m = \bar{C} \left[ 6\pi^2 \left( \frac{N}{V} \right) \right]^{\frac{1}{3}}$$

所以

$$E_0 = \frac{9}{8} \hbar N \omega_m = \frac{9}{8} N k_B \theta_D \quad (\text{因为 } \hbar \omega_m = k_B \theta_D)$$

3.11 一维复式格子中

$$m = 5 \times 1.67 \times 10^{-24} g$$

$$\frac{M}{m} = 4$$

$$\beta = 1.5 \times 10^4 N/m = 1.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$$

求

- (1) 光学波  $\omega_{\max}^o, \omega_{\min}^o$ ，声学波  $\omega_{\max}^A$ 。
- (2) 相应声子能量是多少电子伏。
- (3) 在  $300 K$  时的平均声子数。
- (4) 与  $\omega_{\max}^o$  相对应的电磁波波长在什么波段。

解：

(1)



$$\omega_{\max}^A = \sqrt{\frac{2\beta}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 1.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}}{4 \times 5 \times 1.67 \times 10^{24}}} = 3.00 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

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

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

(2)

$$\hbar\omega_{\max}^A = 6.58 \times 10^{-16} \times 3.00 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} = 1.97 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

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

$$\hbar\omega_{\min}^o = 6.58 \times 10^{-16} \times 5.99 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} = 3.95 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

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

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

$$(4) \quad \lambda = \frac{2\pi c}{\omega} = 28.1 \mu\text{m}$$

#### 第四章、能带理论

4.1 根据  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  状态简并微扰结果，求出与  $E_-$  及  $E_+$  相应的波函数  $\psi_-$  及  $\psi_+$ ，并说明它们的特性。

说明它们都代表驻波，并比较两个电子云分布  $|\psi|^2$  说明能隙的来源(假设  $V_n = V_n^*$ )。

解：令  $k = +\frac{\pi}{a}$ ， $k' = -\frac{\pi}{a}$ ，简并微扰波函数为  $\psi = A\psi_k^0(x) + B\psi_{k'}^0(x)$

$$[E^0(k) - E]A + V_n^* B = 0$$

$$V_n A + [E^0(k') - E]B = 0$$

其中  $E^0(k) = E^0(k')$ 。

解为

$$E = E^0(k) \mp |V_n|$$

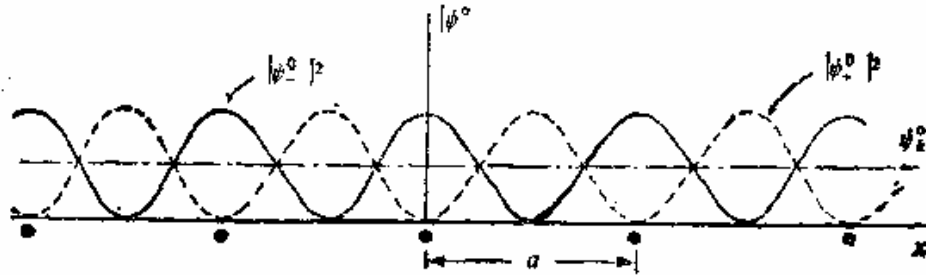
取  $E_+ = E^0(k) + |V_n|$ ，带入方程组。由于  $V(x) < 0$ ，所以  $V_n < 0$ 。可以得到  $B = -A$ ，于是

$$\psi_+ = A[\psi_k^0(x) - \psi_{k'}^0(x)] = \frac{A}{\sqrt{L}} \left[ e^{i\frac{n\pi}{a}x} - e^{-i\frac{n\pi}{a}x} \right] = \frac{2A}{\sqrt{L}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

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

$$\psi_- = A[\psi_k^0(x) - \psi_{k'}^0(x)] = \frac{A}{\sqrt{L}} \left[ e^{\frac{i n \pi}{a} x} - e^{-\frac{i n \pi}{a} x} \right] = \frac{2A}{\sqrt{L}} \cos \frac{n \pi}{a} x$$

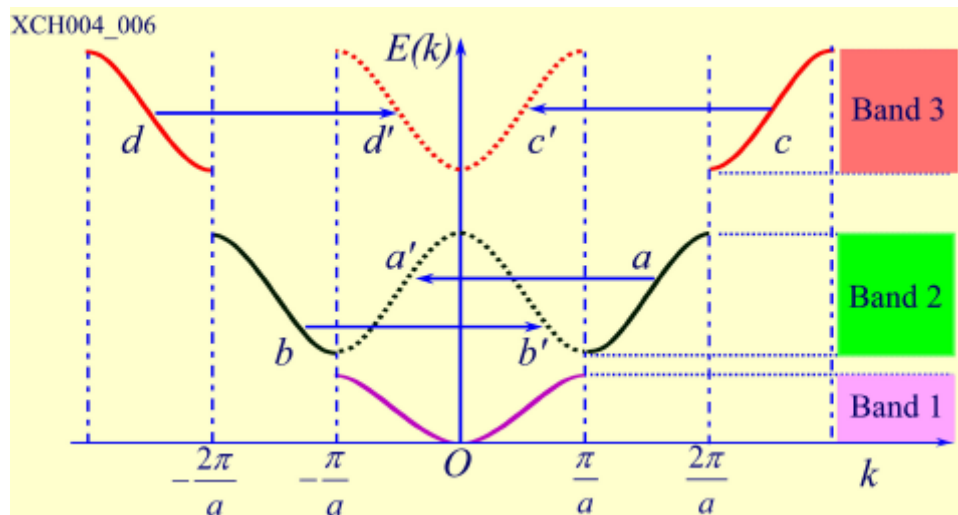
$\Psi_+$  及  $\Psi_-$  均为驻波。在驻波状态下，电子的平均速度  $v(k)$  为零。产生驻波的原因是电子波矢  $k = \frac{n\pi}{a}$  时，电子的波长  $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2a}{n}$ ，恰好满足布拉格反射条件，这时电子波发生全反射，并与反射波形成驻波。由于两驻波电子分布不同，所以对应不同能量。



例 2 图  $\psi_+$  及  $\psi_-$  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  $k = \frac{\pi}{2a}$  的 0 级波函数。

$$\text{解: } \psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} e^{i \frac{2\pi}{a} mx} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{\pi}{2a} x} \cdot e^{i \frac{2\pi}{a} mx} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{2\pi}{a} (m + \frac{1}{4}) x}$$



$$\text{第一能带: } m=0, \psi_1^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{\pi}{2a} x}$$

$$\text{第二能带: } b=b', \text{ 则 } b' \rightarrow b, m \cdot \frac{2\pi}{a} = -\frac{2\pi}{a}, \text{ 即 } m=-1, (e^{\frac{2\pi}{a} x} = e^{\frac{\pi}{2a} x}) \therefore \psi_2^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{3\pi}{2a} x}$$

$$\text{第三能带: } c' \rightarrow c, m \cdot \frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi}{a}, \text{ 即 } m=1, \psi_3^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{\pi}{2a} x} \cdot e^{i \frac{2\pi}{a} x} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \frac{5\pi}{2a} x}$$

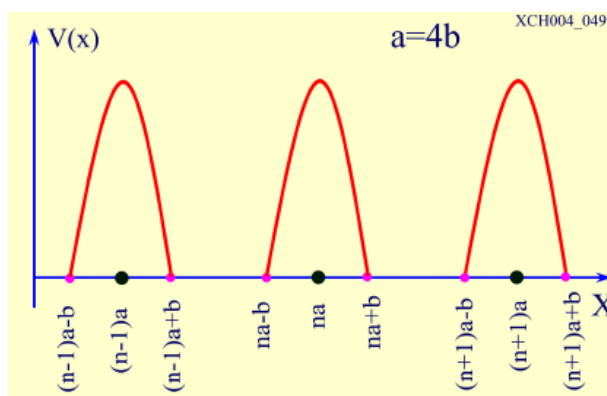
### 4.3 电子周期场的势能函数为

$$V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}m\omega^2 [b^2 - (x-na)^2] & \text{当 } na-b \leq x \leq na+b \\ 0 & \text{当 } (n-1)a+b \leq x \leq na-b \end{cases}$$

其中  $a=4b$ ， $\omega$  是常数。试画出此势能曲线，求其平均值及此晶体的第一个和第二个禁带宽度。

解：

(1) 题设势能曲线如下图所示



(2)  $V(x)$  是个以  $a$  为周期的周期函数，所以

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

$a=4b$ ，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， $n=0$ ，于是势能函数平均值为：

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

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

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

$$\text{在 } [0, b] \text{ 区间, } V(x) = \frac{m\omega^2}{2} (b^2 - x^2)$$

且利用积分公式

$$\int u^2 \cos mu du = \frac{u}{m^2} [(mu \sin mu + 2 \cos mu)] - \frac{2}{m^3} \sin mu$$

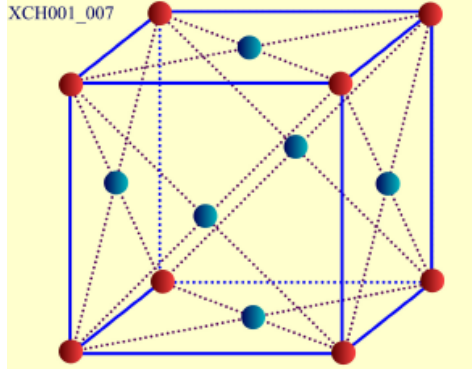
第一个禁带宽度为

$$E_{g_1} = \frac{16m\omega^2}{\pi^3} b^2$$

第二个禁带宽度

$$E_{g_2} = \frac{2m\omega^2}{\pi^2} b^2$$

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函数。



解：当只计入最近邻格点原子的相互作用时， $s$  态原子能级相对应的能带  $E^s(\vec{k})$  函数可以表示为：

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

对于面心立方晶格，一个原子的最近邻原子有 12 个，它们的坐标可以表为处于  $x-y$  平面内的 4 个原子坐标为

$$(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0), (\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, 0), (-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0), (-\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, 0)$$

处于  $y-z$  平面内的 4 个原子坐标为

$$(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}), (0, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}), (0, -\frac{a}{2}, \frac{a}{2}), (0, -\frac{a}{2}, -\frac{a}{2})$$

处于  $z-x$  平面内的 4 个原子坐标为

$$(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}), (\frac{a}{2}, 0, -\frac{a}{2}), (-\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}), (-\frac{a}{2}, 0, -\frac{a}{2})$$

以上每一个原子对应于一个积分。由于  $s$  原子轨道的球对称性，所以 12 项轨道积分数值完全相同，为

$$J_1 = J(\vec{R}_s) = \int \varphi_s^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \varphi_s(\vec{\xi}) d\vec{\xi}^3$$

因此

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

只需计算与结构有关的求和项。

比如对于  $x-y$  平面内的 4 个原子，指数求和可以写为

$$\begin{aligned} & e^{-i(k_x + k_y) \cdot \frac{a}{2}} + e^{i(k_x + k_y) \cdot \frac{a}{2}} + e^{-i(k_x - k_y) \cdot \frac{a}{2}} + e^{i(k_x - k_y) \cdot \frac{a}{2}} \\ &= 2 \cos[\frac{a}{2}(k_x + k_y)] + 2 \cos[\frac{a}{2}(k_x - k_y)] \\ &= 4 \cos(\frac{ak_x}{2}) \cos(\frac{ak_y}{2}) \end{aligned}$$

同样，其它两个面内的求和也可以得到，分别为

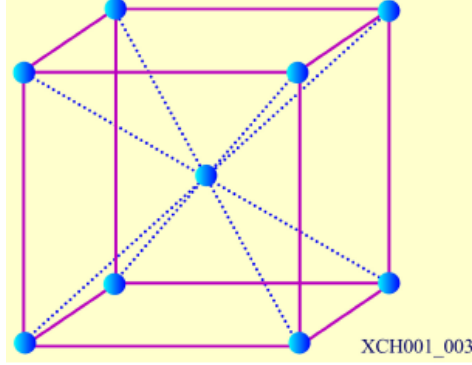
$$4 \cos(\frac{ak_y}{2}) \cos(\frac{ak_z}{2})$$

$$4 \cos\left(\frac{ak_z}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right)$$

则面心立方晶格晶格  $s$  态原子能级相对应的能带函数为

$$E^s(\vec{k}) = E^s - J_0 - 4J_1 \left( \cos\frac{ak_x}{2} \cos\frac{ak_y}{2} + \cos\frac{ak_y}{2} \cos\frac{ak_z}{2} + \cos\frac{ak_z}{2} \cos\frac{ak_x}{2} \right)$$

对于体心立方，一个原子有 8 个最近邻原子，坐标为



$$\begin{aligned} & \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right), \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right), \left(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right), \left(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right) \\ & \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right), \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right), \left(-\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right), \left(-\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right) \end{aligned}$$

则结构因子为

$$\begin{aligned} & e^{-i(k_x+k_y+k_z)\frac{a}{2}} + e^{-i(k_x+k_y-k_z)\frac{a}{2}} + e^{-i(k_x-k_y+k_z)\frac{a}{2}} + e^{-i(k_x-k_y-k_z)\frac{a}{2}} \\ & + e^{-i(-k_x+k_y+k_z)\frac{a}{2}} + e^{-i(-k_x+k_y-k_z)\frac{a}{2}} + e^{-i(-k_x-k_y+k_z)\frac{a}{2}} + e^{-i(-k_x-k_y-k_z)\frac{a}{2}} \\ & = 2 \cos \frac{a(k_x+k_y+k_z)}{2} + 2 \cos \frac{a(k_x+k_y-k_z)}{2} + 2 \cos \frac{a(k_x-k_y-k_z)}{2} + 2 \cos \frac{a(-k_x+k_y-k_z)}{2} \end{aligned}$$

前两项合并为

$$4 \cos \frac{a(k_x+k_y)}{2} \cos \frac{ak_z}{2}$$

后两项合并为

$$4 \cos \frac{a(k_x-k_y)}{2} \cos \frac{ak_z}{2}$$

以上两项再次合并，为

$$8 \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2}$$

最终，体心立方晶格晶格  $s$  态原子能级相对应的能带函数为

$$E^s(\vec{k}) = E^s - J_0 - 8J_1 \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2}$$

4.5 用  $|n\rangle$  表示一维晶格第  $n$  个格点的  $s$  态，在只计入近邻作用的紧束缚近似下，写出矩阵

元  $\langle n | H | m \rangle$  的表达式。

解：  $\hat{H}$  为系统中的单原子哈密顿量，为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x-na)\right] + [U(x) - V(x-na)] \\ &= \hat{H}_0 + \hat{H}'\end{aligned}$$

其中  $\hat{H}_0$  为单原子哈密顿量，因此

$$\hat{H}_0 |n\rangle = \varepsilon_s |n\rangle$$

则

$$\langle n | \hat{H} | m \rangle = \langle n | \hat{H}_0 + \hat{H}' | m \rangle = \varepsilon_s \langle n | m \rangle + \langle n | \hat{H}' | m \rangle$$

根据不同格点上波函数的正交归一化条件

$$\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$$

所以当  $n = m$  时，

$$\langle n | \hat{H} | n \rangle = \varepsilon_s + \langle n | U(x) - V(x) | n \rangle = \varepsilon_s - J_0$$

其中

$$J_0 = -\langle n | U(x) - V(x) | n \rangle$$

而在只计入近邻原子相互作用的紧束缚近似下，

$$\langle n | \hat{H}' | m \rangle = \langle n | U(x) - V(x-na) | m \rangle = \langle n | U(x) - V(x-na) | n \pm 1 \rangle \delta_{n,m \pm 1}$$

所以在  $n \neq m$  时

$$\langle n | \hat{H} | m \rangle = \langle n | U(x) - V(x) | m \rangle = \langle n | U(x) - V(x-na) | n \pm 1 \rangle \delta_{n,m \pm 1}$$

由于  $s$  态波函数的球对称性，原子左右的积分应该相等，令

$$\langle n | U(x) - V(x-na) | n \pm 1 \rangle = -J_1$$

所以

$$\langle n | \hat{H} | m \rangle = -J_1 \delta_{n,m \pm 1}$$

写为矩阵形式

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_s - J_0 & -J_1 & 0 & 0 & \dots \\ -J_1 & \varepsilon_s - J_0 & -J_1 & 0 & \dots \\ 0 & -J_1 & \varepsilon_s - J_0 & -J_1 & \dots \\ 0 & 0 & -J_1 & \ddots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

4.6 由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  $a$ ，原胞内两个原子的相对距离为  $b$ ；

(1) 根据紧束缚近似，只计入近邻相互作用，写出原子  $s$  态相对应的晶体波函数的形式。

(2) 求出相应能带的  $E(\vec{k})$  函数。

解：一个原胞内的两个原子的  $s$  轨道先形成共价键，一个是成键态，一个是反键态；为

$$\phi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_s(x) + \varphi_s(x-b)]$$

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_s(x) - \varphi_s(x-b)]$$

其中  $\varphi_s$  为原子的  $s$  轨道。

(1) 两个分子轨道分别形成晶体能带，为

$$\psi_{Bk}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{imka} \phi_B(x-ma)$$

$$\psi_{Ak}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{imka} \phi_A(x-ma)$$

其中

$$k = \frac{l}{N} \frac{\pi}{a}$$

(2) 成键轨道与反键轨道的能量分别为

$$\varepsilon_B = \frac{\langle \phi_B | \hat{H} | \phi_B \rangle}{\langle \phi_B | \phi_B \rangle} \text{ 和 } \varepsilon_A = \frac{\langle \phi_A | \hat{H} | \phi_A \rangle}{\langle \phi_A | \phi_A \rangle}$$

其中的  $\hat{H}$  为原胞内两原子组成分子的哈密顿量，可以求出为

$$\varepsilon_B = \varepsilon_0 + \Delta \text{ 和 } \varepsilon_A = \varepsilon_0 - \Delta$$

$\varepsilon_0$  原子  $s$  轨道能量， $\Delta < 0$  为两原子轨道的交叉积分。

剩下要计算的和简单晶格情况下完全相同，对于成键态，能带结构为

$$E_B(k) = \varepsilon_B - J_0 - \sum_{m=\text{nearest}} J_1(m) e^{-ikma}$$

其中

$$J_0 = -\int |\phi_B(x)|^2 [U(x) - V(x)] dx$$

只考虑近邻原子相互作用，且成键轨道沿原子链方向呈对称性，因此一个原胞两侧的积分相同

$$J_1 = -\int \phi_B^*(x-a) [U(x) - V(x)] \phi_B dx$$

结构因子为

$$e^{-ika} + e^{ika} = 2 \cos ka$$

所以

$$E_B(k) = \varepsilon_0 + \Delta - J_0 - 2J_1 \cos ka$$

同理

$$E_A(k) = \varepsilon_0 - \Delta - J_0 - 2J_1 \cos ka$$

**另解：** 设单原子的哈密顿量为

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

则  $s$  轨道电子满足的薛定谔方程为

$$\hat{H}_0 \varphi_s = \varepsilon_s \varphi_s$$

而晶体的哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_n [V(x-na) + V(x-na-b)]$$

因此晶体中的单电子薛定谔方程为

$$\hat{H} \psi_k = E \psi_k$$

方程的解可以用两个布洛赫和线性组合表示出来

$$\psi_k = A \phi_{Ak} + B \phi_{Bk}$$

其中两个布洛赫和分别为

$$\phi_{Ak} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ikla} \varphi_s(x-la)$$

$$\phi_{Bk} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ikla} \varphi_s(x-la-b)$$

将布洛赫和的线性组合代入薛定谔方程，得

$$\hat{H}(A \phi_{Ak} + B \phi_{Bk}) = E(A \phi_{Ak} + B \phi_{Bk})$$

方程左右同时左乘  $\phi_{Ak}^*$  和  $\phi_{Bk}^*$  积分，并借助正交归一化关系

$$\int \phi_{Ak}^* \phi_{Ak} dx = 1, \int \phi_{Bk}^* \phi_{Bk} dx = 1, \int \phi_{Ak}^* \phi_{Bk} dx = 0 \text{ 和 } \int \phi_{Bk}^* \phi_{Ak} dx = 0$$

得

$$(\varepsilon_s - E)A + \alpha B = 0$$

$$\alpha^* A + (\varepsilon_s - E)B = 0$$

其中

$$\alpha = \int \phi_{Ak}^* \hat{H} \phi_{Bk} dx \text{ 及 } \alpha^* = \int \phi_{Bk}^* \hat{H} \phi_{Ak} dx$$



代入后可以求得

$$E = \varepsilon_s \pm (\alpha \alpha^*)^{1/2}$$

将布洛赫和的具体形式代入积分式中

$$\begin{aligned} \alpha &= \int \left[ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ikla} \varphi_s(x-la) \right]^* \hat{H} \left[ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l'} e^{ik'l'a} \varphi_s(x-l'a-b) \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'} e^{-ik(l-l')a} \int \varphi_s^*(x-la) \hat{H} \varphi_s(x-l'a-b) dx \\ &= \frac{1}{N} \left\{ \left[ \sum_{l,l'} e^{-ik(l-l')a} \int \varphi_s^*(x-la) \hat{H} \varphi_s(x-l'a-b) dx \right] \delta_{l,l'-1} + \left[ \sum_{l,l'} e^{-ik(l-l')a} \int \varphi_s^*(x-la) \hat{H} \varphi_s(x-l'a-b) dx \right] \delta_{l,l'} \right\} \\ &= \frac{1}{N} \{ N e^{-ika} \alpha_1 + N \alpha_2 \} = e^{-ika} \alpha_1 + \alpha_2 \end{aligned}$$

其中

$$\alpha_1 = \int \varphi_s^*(x-la) \hat{H} \varphi_s(x-la+a-b) dx$$

$$\alpha_2 = \int \varphi_s^*(x-la) \hat{H} \varphi_s(x-la-b) dx$$

因为  $s$  轨道的球对称性，且为实函数，所以  $\alpha_1 = \alpha_1^*, \alpha_2 = \alpha_2^*$ ，即以上积分为实数。

则

$$\alpha^* = e^{ika} \alpha_1 + \alpha_2$$



$$\begin{aligned} E_{sk} &= \varepsilon_s \pm [(e^{-ika} \alpha_1 + \alpha_2)(e^{ika} \alpha_1 + \alpha_2)]^{1/2} \\ &= \varepsilon_s \pm [\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 2\alpha_1 \alpha_2 \cos(ka)]^{1/2} \end{aligned}$$

4.7 有一维单原子链，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  $E(\vec{k})$  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：

$$(1) \quad E(\vec{k}) = \varepsilon_s - J_0 - J_1(e^{ika} + e^{-ika}) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1 \cos ka$$

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

(3) 因为

$$N = 2 \cdot \frac{Na}{2\pi} \cdot 2k_F^0 = \frac{2Nak_F^0}{\pi}$$

所以

$$k_F^0 = \frac{\pi}{2a}$$

$$E_F^0 = E(k_F^0) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1 \cos \frac{\pi}{2a} \cdot a = \varepsilon_s - J_0$$

$$N(E_F^0) = \frac{N}{\pi J_1 \sin \frac{\pi}{2a} \cdot a} = \frac{N}{\pi J_1}$$

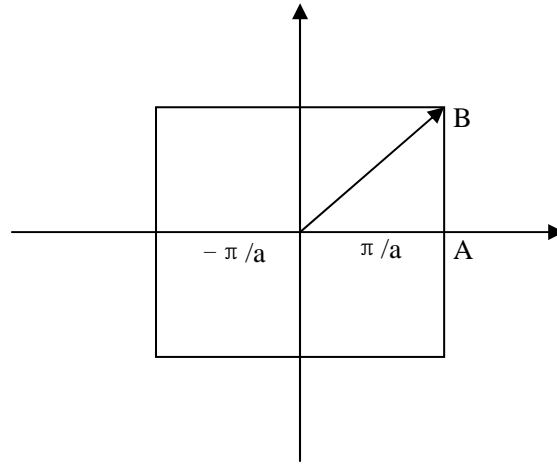
4.8 (1) 证明一个简单正方晶格在第一布里渊区顶角上的一个自由电子动能比该区一边中点大 2 倍.

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

第一布里渊区如图所示



区边中点的波矢为  $\bar{k}_A = \frac{\pi}{a} \hat{i}$ , 角顶点的波矢为  $\bar{k}_B = \left(\frac{\pi}{a}\right) \hat{i} + \left(\frac{\pi}{a}\right) \hat{j}$

自由电子能量  $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2)$

A 点能量

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

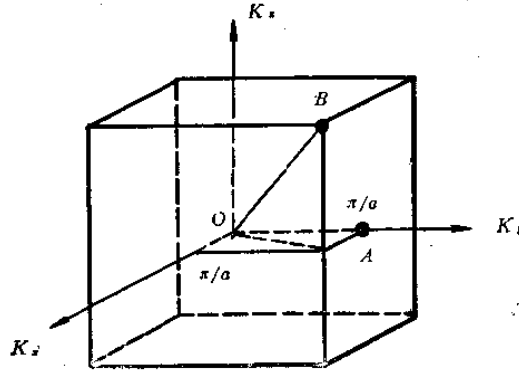
B 点能量

$$\varepsilon_B = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \right] = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ 2 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \right]$$

所以  $\varepsilon_B / \varepsilon_A = 2$

(2) 简单立方晶格的晶格常数为  $a$ , 倒格子基矢为  $\bar{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}\right) \hat{i}, \bar{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a}\right) \hat{j}, \bar{b}_3 = \left(\frac{2\pi}{a}\right) \hat{k}$

第一布里渊区如图所示



A 点能量

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

B 点能量

$$\varepsilon_B = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 \right] = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ 3 \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 \right]$$

所以  $\varepsilon_B / \varepsilon_A = 3$ 。

(3) 如果二价金属具有简单立方品格结构，布里渊区如图所示。根据自由电子理论，自由

电子的能量为  $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ ，Fermi 面应为球面。由(2)可知，内切于 A 点的内切球

的体积  $\frac{4\pi}{3} \left( \frac{\pi}{a} \right)^3$ ，于是在  $\bar{k}$  空间中，内切球内能容纳的电子数为

$$\frac{2V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} \left( \frac{\pi}{a} \right)^3 = \frac{\pi}{3} N = 1.047N$$

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  $1.047N$  个电子，余下的  $0.953N$  个电子需填入其它状态中。如果布里渊区边界上存在大的能量间隙（即第二能带的带底处都高于第一能带的带顶），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、二区能带重迭。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 Fermi 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，能带出现重迭，所以可以导电。

#### 4.9 半金属交叠的能带为

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

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

其中  $E_1(0)$  为带 1 的带顶， $E_2(\vec{k}_0)$  为带 2 的带底，交叠部分  $E_1(0) - E_2(\vec{k}_0) = 0.1\text{eV}$ 。由于能带交叠，能带 1 中的部分电子转移到带 2，而在带 1 中形成空穴，讨论  $T = 0\text{K}$  时的费米能级。

解：如果没有带 2，则电子正好把带 1 填满。要计算新的费米能级，应当计算出在  $E_2(\vec{k}_0)$  到  $E_1(0)$  之间的态密度函数，然后积分。

在此之间的态密度为两个态密度函数之和，分别为

$$N_1(E) = \frac{(2m_1^3)^{1/2}V}{\pi^2\hbar^3} [E_1(0) - E]^{1/2}$$

$$N_2(E) = \frac{(2m_2^3)^{1/2}V}{\pi^2\hbar^3} [E - E_2(\vec{k}_0)]^{1/2}$$

总态密度为

$$N(E) = \frac{V}{\pi^2\hbar^3} \{ (2m_1^3)^{1/2} [E_1(0) - E]^{1/2} + (2m_2^3)^{1/2} [E - E_2(\vec{k}_0)]^{1/2} \}$$

则费米能级应当满足以下条件

$$\int_{E_2(\vec{k}_0)}^{E_F} N_2(E) dE = \int_{E_2(\vec{k}_0)}^{E_1(0)} N_1(E) dE$$

将以上各个条件带入，得

$$E_F = \frac{m_1 E_1(0) + m_2 E_2(\vec{k}_0)}{m_1 + m_2}$$

将已知条件代入，得

$$E_F = E_2(k_0) + 0.075(\text{eV})$$

4.10 向铜中掺杂锌，一些铜原子将被锌原子所取代。采用自由电子模型，求锌原子与铜原子之比为什么值时，费米球与第一布里渊区边界接触？（铜是面心立方晶格，单价，锌是二价）



解：按照自由电子模型，晶体中的电子的能量为

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

则等能面为球面，费米球体体积为

$$\frac{4\pi}{3} \pi k_F^3$$

设有  $N$  个原子，铜为单价原子，所以

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

得到

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

铜为面心立方结构，设晶格常数为  $a$ ，一个晶胞的体积为  $a^3$ ，包含四个原子，所以晶体的

体积为  $\frac{Na^3}{4}$ ，求出电子密度为  $n = \frac{4}{a^3}$ ，代入后

$$k_F = \frac{4.91}{a}$$

铜为面心立方结构，倒格子为体心立方，第一布里渊区为十四面体，距离中心最近的面为如图中的正六边形，距离中心为

$$k_L = \left[ \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{a} = \frac{5.44}{a}$$

说明费米球没有与第一布里渊区接触。

要想费米波矢等于  $k_L$ ，通过添加锌原子，设比例为  $x$ ，则铜的比例为  $1-x$ 。

可以求出电子总数为

$$N_e = (1-x)N + 2xN = (1+x)N$$

则电子的密度为

$$\frac{4(1+x)}{a^3}$$

满足接触的条件为

$$\left[ \frac{3\pi^2 \times 4 \times (1+x)}{a^3} \right]^{\frac{1}{3}} = \frac{5.44}{a}$$

得到

$$x = 0.36$$

所以锌与铜的原子数比值为  $0.36/0.64 = 0.56$ 。

**4.11** 三维简单立方晶格，立方原胞边长为  $a$ ，试用简约布里渊区表示自由电子能量。定性画出沿  $\Gamma X$  轴与六个近邻倒格点相对应的自由电子  $E(\vec{k})$  函数。

解：简单立方晶格的倒格子仍是简单立方， $\Gamma$  为  $(0,0,0)$ ， $X$  为  $(\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ ，能量大小对应于

$$\Gamma:0 \text{ 和 } X:\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}$$

最近邻的等效点为  $(0, \pm \frac{2\pi}{a}, 0)$  和  $(\frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, 0)$ ，及  $(0, 0, \pm \frac{2\pi}{a})$  和  $(\frac{\pi}{a}, 0, \pm \frac{2\pi}{a})$  能量对应于

$$\Gamma:4\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} \text{ 和 } X:5\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}$$

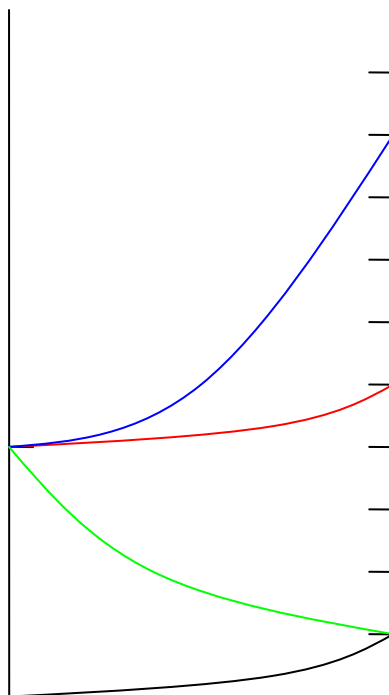
次近邻点为  $(-\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$  和  $(-\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ 。能量对应于

$$\Gamma:4\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} \text{ 和 } X:\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}$$

另一个近邻点为  $(\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$  和  $(\frac{3\pi}{a}, 0, 0)$ ，能量对应于

$$\Gamma:4\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} \text{ 和 } X:9\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}$$

在一个简约布里渊区中画出  $E(\vec{k})$  函数为：



4.12 设有二维正方晶格，晶体势为

$$U(x, y) = -4U \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right)$$

用自由电子近似的微扰论，近似求出布里渊区顶角 $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ 处的能隙。

解：对于 $\vec{k}_1 = \frac{\pi}{a}\vec{i} + \frac{\pi}{a}\vec{j}$ 处的能态，是四度简并的，其它与之能量相等的波矢为

$$\vec{k}_2 = \frac{\pi}{a}\vec{i} - \frac{\pi}{a}\vec{j}, \vec{k}_3 = -\frac{\pi}{a}\vec{i} + \frac{\pi}{a}\vec{j} \text{ 和 } \vec{k}_4 = -\frac{\pi}{a}\vec{i} - \frac{\pi}{a}\vec{j}, \text{ 它们的能量都是 } \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{ma^2}。$$

因此相应的简并微扰态的布洛赫波函数为

$$\psi = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2 + a_3\varphi_3 + a_4\varphi_4$$

其中各个 $\varphi$ 分别为以上四个波矢所对应的平面波函数

$$\varphi_i = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$$

晶体中势能函数的平均值为

$$\bar{U} = \frac{1}{S} \iint_S U(x, y) dx dy = 0$$

则单电子哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + U(x, y)$$

$U(x, y)$  即为微扰项。

将布洛赫波函数代入定态薛定谔方程中

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

得到

$$\varepsilon \sum_{i=1}^4 a_i \varphi_i + U(x, y) \sum_{i=1}^4 a_i \varphi_i = E \sum_{i=1}^4 a_i \varphi_i$$

两边同乘以 $\varphi_j^*$  ( $j=1, 2, 3, 4$ ) 并积分，得

$$\varepsilon \sum_{i=1}^4 a_i \delta_{ij} + \sum_{i=1}^4 a_i \langle j | U(x, y) | i \rangle = E \sum_{i=1}^4 a_i \delta_{ij}$$

上式实际上是一个四元一次方程组。

$$\begin{aligned} (\varepsilon - E)a_1 + \langle 1 | U | 2 \rangle a_2 + \langle 1 | U | 3 \rangle a_3 + \langle 1 | U | 4 \rangle a_4 &= 0 \\ \langle 2 | U | 1 \rangle a_1 + (\varepsilon - E)a_2 + \langle 2 | U | 3 \rangle a_3 + \langle 2 | U | 4 \rangle a_4 &= 0 \\ \langle 3 | U | 1 \rangle a_1 + \langle 3 | U | 2 \rangle a_2 + (\varepsilon - E)a_3 + \langle 3 | U | 4 \rangle a_4 &= 0 \\ \langle 4 | U | 1 \rangle a_1 + \langle 4 | U | 2 \rangle a_2 + \langle 4 | U | 3 \rangle a_3 + (\varepsilon - E)a_4 &= 0 \end{aligned}$$

因此 $U(x, y)$ 矩阵元的计算十分重要。

$$\langle i | U | j \rangle = \iint_S \varphi_i^* U(x, y) \varphi_j dx dy = \frac{N}{S} \int_0^a dx \int_0^a dy e^{i(\bar{k}_j - \bar{k}_i) \cdot (x\bar{i} + y\bar{j})} [-4U \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right)]$$

当  $\bar{k}_i - \bar{k}_j$  等于  $\frac{2\pi}{a}\bar{i}$  或  $\frac{2\pi}{a}\bar{j}$  时, 积分为零, 而等于  $\pm \frac{2\pi}{a}(\bar{i} + \bar{j})$  或  $\pm \frac{2\pi}{a}(\bar{i} - \bar{j})$  时, 不为零。

可以求得

$$\langle 1 | U | 4 \rangle = \langle 4 | U | 1 \rangle = \langle 3 | U | 2 \rangle = \langle 2 | U | 3 \rangle = -U$$

其它的矩阵元等于零。

该齐次方程组有解的条件是系数行列式等于零, 即久期方程为

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - E & 0 & 0 & -U \\ 0 & \varepsilon - E & -U & 0 \\ 0 & -U & \varepsilon - E & 0 \\ -U & 0 & 0 & \varepsilon - E \end{vmatrix} = 0$$

解得

$$E = \varepsilon \mp U$$

所以能隙为

$$E_g = (E + U) - (E - U) = 2U$$

将以上两个解代入原来方程组, 当  $E = \varepsilon - U$  时,  $a_1 = a_4$  及  $a_2 = a_3$

得到两组解

$$\psi = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) \text{ 和 } \psi = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4)$$

当  $E = \varepsilon + U$

得到两组解

$$\psi = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4) \text{ 和 } \psi = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4)$$

**4.13** 证明面心立方晶体的  $s$  能带紧束缚近似下的  $E(\bar{k})$  函数, 在沿着布里渊区几个主对称轴方向, 可以约化成以下形式

i. 沿  $\Gamma X$  ( $k_y = k_z = 0, k_x = \mu \frac{2\pi}{a}, 0 \leq \mu \leq 1$ )

$$E = \varepsilon_s - \beta - 4\gamma(1 + 2\cos \mu\pi)$$

ii. 沿  $\Gamma L$  ( $k_x = k_y = k_z = \mu \frac{2\pi}{a}, 0 \leq \mu \leq \frac{1}{2}$ )

$$E = \varepsilon_s - \beta - 12\gamma \cos^2 \mu\pi$$

iii. 沿  $\Gamma K$  ( $k_z = 0, k_x = k_y = \mu \frac{2\pi}{a}, 0 \leq \mu \leq \frac{3}{4}$ )

$$E = \varepsilon_s - \beta - 4\gamma(\cos^2 \mu\pi + 2\cos \mu\pi)$$

iv. 沿  $\Gamma W$  ( $k_z = 0, k_x = \mu \frac{2\pi}{a}, k_y = \frac{\mu}{2} \frac{2\pi}{a}, 0 \leq \mu \leq 1$ )



$$E = \varepsilon_s - \beta - 4\gamma(\cos \mu\pi + \cos \frac{1}{2}\mu\pi + \cos \mu\pi - \cos \frac{1}{2}\mu\pi)$$

证明：根据习题 4.4 面心立方的  $s$  能带为

$$E^s(\vec{k}) = E^s - J_0 - 4J_1(\cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} + \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} + \cos \frac{ak_z}{2} \cos \frac{ak_x}{2})$$

对应的写为

$$E = \varepsilon_s - \beta - 4\gamma(\cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} + \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} + \cos \frac{ak_z}{2} \cos \frac{ak_x}{2})$$

i. 沿  $\Gamma X$  ( $k_y = k_z = 0, k_x = \mu \frac{2\pi}{a}, 0 \leq \mu \leq 1$ )

$$E = \varepsilon_s - \beta - 4\gamma(1 + 2\cos \mu\pi)$$

ii. 沿  $\Gamma L$  ( $k_x = k_y = k_z = \mu \frac{2\pi}{a}, 0 \leq \mu \leq \frac{1}{2}$ )

$$E = \varepsilon_s - \beta - 12\gamma \cos^2 \mu\pi$$

iii. 沿  $\Gamma K$  ( $k_z = 0, k_x = k_y = \mu \frac{2\pi}{a}, 0 \leq \mu \leq \frac{3}{4}$ )

$$E = \varepsilon_s - \beta - 4\gamma(\cos^2 \mu\pi + 2\cos \mu\pi)$$

iv. 沿  $\Gamma W$  ( $k_z = 0, k_x = \mu \frac{2\pi}{a}, k_y = \frac{\mu}{2} \frac{2\pi}{a}, 0 \leq \mu \leq 1$ )

$$E = \varepsilon_s - \beta - 4\gamma(\cos \mu\pi + \cos \frac{1}{2}\mu\pi + \cos \mu\pi - \cos \frac{1}{2}\mu\pi)$$

## 第五章、晶体中电子在电场和磁场中的运动

### 5.1 设有一维晶体的电子能带可以写成

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

其中  $a$  是晶格常数。试求：

- (1) 电子在波矢  $k$  状态的速度。
- (2) 能带底部和顶部的有效质量。

解：(1) 根据定义，有

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

(2) 根据极值条件

$$\frac{dE(k)}{dk} = \frac{\hbar^2}{ma}(\sin ka - \frac{1}{4}\sin 2ka) = 0$$

求得  $k = 0$  时，取极小值，相应的有效质量为

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}} \Big|_{k=0} = 2m$$

$k = \frac{\pi}{a}$  时，取极大值，相应的有效质量为

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}} \Big|_{k=\frac{\pi}{a}} = -\frac{2}{3}m$$

**5.2** 晶格常数为  $2.5 \text{ \AA}$  的一维晶格，当外加  $10^2 \text{ V/m}$  和  $10^7 \text{ V/m}$  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：一维晶格的能带底部和顶部分别处于  $k = 0$  和  $k = \frac{\pi}{a}$  处，在电场作用下，电子在  $k$  空间的速度为

$$\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} eE$$

所以在两种场中，电子由能带底部到能带顶部所需要的时间分别为

$$t_1 = \frac{\frac{\pi}{a}}{\frac{eE}{\hbar}} = \frac{3.14 \times 1.06 \times 10^{-34}}{1.6 \times 10^{-19} \times 100 \times 2.5 \times 10^{-10}} = 8.32 \times 10^{-8} (\text{s})$$

$$t_1 = \frac{\frac{\pi}{a}}{\frac{eE}{\hbar}} = \frac{3.14 \times 1.06 \times 10^{-34}}{1.6 \times 10^{-19} \times 10^7 \times 2.5 \times 10^{-10}} = 8.32 \times 10^{-13} (\text{s})$$

**5.3** 试证在磁场中运动的布洛赫电子，在  $\vec{k}$  空间中轨迹面积  $S_n$  和在  $\vec{r}$  空间的轨迹面积  $A_n$  之间的关系为

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

证明：由准经典近似下电子的基本运动方程

$$\frac{\hbar d\vec{k}}{dt} = q\vec{v} \times \vec{B}$$

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

知道在均匀磁场中，电子在  $\vec{k}$  空间中一个等能面上运动，且该运动是围绕磁场方向运动。

由于沿磁场方向的波矢不发生变化，所以在  $\vec{k}$  空间的轨迹为一个闭合的曲线，如果设磁场沿  $z$  轴方向，则该闭合曲线位于  $x-y$  平面内。

由于

$$d\vec{k} = -\frac{q}{\hbar} \vec{B} \times d\vec{r}$$

所以在  $x-y$  平面内的两个无穷小位移有以下关系

$$dk = \frac{qB}{\hbar} dr$$

且两者永远保持相互垂直，因此当电子在实空间内经过一个闭合回路回到出发点时， $\vec{k}$  空间的轨迹也形成一个闭合的曲线，而且两个曲线所包围的区域是相似图形，因此两个空间内扫过的面积有

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

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  $\Delta(\frac{1}{B})$

(2) 对于  $B=1T$ ，在实空间中电子运动轨迹的面积有多大。

解：磁场的振荡周期为

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

$S_F$  为费米面在垂直于磁场方向的平面内的极值面积。对于自由电子，等能面为球面，该面积为

$$S_F = \pi k_F^2$$

对于钾，晶体结构为体心立方，晶格常数为  $a = 5.2 \times 10^{-10}(m)$ ，所以费米波矢为

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = \left( \frac{3\pi^2 N}{\frac{1}{2} Na^3} \right)^{1/3} = \left( \frac{6\pi^2}{a^3} \right)^{1/3} = 7.5 \times 10^9 (m^{-1})$$

$$S_F = 1.8 \times 10^{20} (m^{-2})$$

则

$$\Delta(\frac{1}{B}) = 5.3 \times 10^{-5} (T^{-1})$$

如此结果不太直观，如果化为磁场大致的周期间隔，为

$$\Delta(\frac{1}{B}) \approx \frac{\Delta B}{B^2} = 5 \times 10^{-5} (T^{-1})$$

如果磁感应强度大至在  $1T = 10^4 Gauss$ ，则

$$\Delta B \approx 500 Gauss$$

(2) 根据第三题的结论，在实空间中轨道所围面积为

$$A_n = \left( \frac{\hbar}{qB} \right)^2 S_F = \left( \frac{1.06 \times 10^{-34}}{1.6 \times 10^{-19} \times 1} \right)^2 \times 1.8 \times 10^{20} = 7.9 \times 10^{-11} (m^2)$$

5.5 设电子等能面为椭球

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_2} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_3}$$

而外加磁场  $\vec{B}$  相对于椭球主轴方向余弦为  $\alpha, \beta, \gamma$

- (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

$$\omega = \frac{qB}{m^* c}$$

其中

$$m^* = \left( \frac{m_1 \alpha^2 + m_2 \beta^2 + m_3 \gamma^2}{m_1 \cdot m_2 \cdot m_3} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

解: (1) 因为

$$\frac{\hbar d\vec{k}}{dt} = \vec{F}$$

而洛伦兹力为

$$\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B} = -e \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ v_x & v_y & v_z \\ \alpha B & \beta B & \gamma B \end{vmatrix} = eB(\beta v_z - \gamma v_y)\vec{i} + eB(\gamma v_x - \alpha v_z)\vec{j} + eB(\alpha v_y - \beta v_x)\vec{k}$$

所以有

$$\begin{aligned} \frac{dk_x}{dt} &= \frac{eB}{\hbar}(\beta v_z - \gamma v_y) \\ \frac{dk_y}{dt} &= \frac{eB}{\hbar}(\gamma v_x - \alpha v_z) \\ \frac{dk_z}{dt} &= \frac{eB}{\hbar}(\alpha v_y - \beta v_x) \end{aligned}$$

而根据  $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$ , 得

$$v_x = \frac{\hbar k_x}{m_1}, v_y = \frac{\hbar k_y}{m_2}, v_z = \frac{\hbar k_z}{m_3}$$

代入前式, 可以分别得到实空间和  $\vec{k}$  空间的运动方程如下:

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{eB}{m_1}(\beta v_z - \gamma v_y)$$

$$\frac{dv_y}{dt} = \frac{eB}{m_2}(\gamma v_x - \alpha v_z)$$

$$\frac{dv_z}{dt} = \frac{eB}{m_3}(\alpha v_y - \beta v_x)$$

$$\frac{dk_x}{dt} = eB\left(\frac{\beta k_z}{m_3} - \frac{\gamma k_y}{m_2}\right)$$

$$\frac{dk_y}{dt} = eB\left(\frac{\gamma k_x}{m_1} - \frac{\alpha k_z}{m_3}\right)$$

$$\frac{dk_z}{dt} = eB\left(\frac{\alpha k_y}{m_2} - \frac{\beta k_x}{m_1}\right)$$

设以上方程的解为  $k_x = k_x^0 e^{i\omega t}$ ,  $k_y = k_y^0 e^{i\omega t}$ ,  $k_z = k_z^0 e^{i\omega t}$ , (只求解  $\vec{k}$  空间的方程, 至于实空间思路完全相同, 结果也相同) 代入方程, 可得

$$i\omega k_x^0 + \frac{eB\gamma}{m_2} k_y^0 - \frac{eB\beta}{m_3} k_z^0 = 0$$

$$i\omega k_y^0 + \frac{eB\alpha}{m_3} k_z^0 - \frac{eB\gamma}{m_1} k_x^0 = 0$$

$$i\omega k_z^0 + \frac{eB\beta}{m_1} k_x^0 - \frac{eB\alpha}{m_2} k_y^0 = 0$$

这仍然是一个齐次线性方程组的问题, 求解久期方程, 可得

$$\omega = eB \sqrt{\frac{\alpha^2}{m_2 m_3} + \frac{\beta^2}{m_1 m_3} + \frac{\gamma^2}{m_1 m_2}}$$

而根据回转频率的一般形式  $\omega = \frac{eB}{m^*}$ , 两相比较, 有

$$m^* = \sqrt{\frac{m_1 m_2 m_3}{m_1 \alpha^2 + m_2 \beta^2 + m_3 \gamma^2}}$$

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

解: 根据有效质量的定义, 得

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}_{\vec{k}=0} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} A & c & c \\ c & A & c \\ c & c & A \end{pmatrix}$$

由于坐标轴不在主轴方向，因此非对角线元不为零。  
根据主轴方向的性质，应当有

$$\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \lambda \vec{k}$$

将能带函数代入，得到

$$\begin{bmatrix} 2A-\lambda & c & c \\ c & 2A-\lambda & c \\ c & c & 2A-\lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{bmatrix} = 0$$

久期方程为

$$\begin{vmatrix} 2A-\lambda & c & c \\ c & 2A-\lambda & c \\ c & c & 2A-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

可以解得

$$\lambda = 2(A+c)$$

代回去可以得到一个主轴方向，标为  $\vec{i}' = \frac{1}{\sqrt{3}}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$

另外两个方向的选择比较容易，只要垂直于该方向。设其中一个为  $\vec{j}' = t_1 \vec{i} + t_2 \vec{j} + t_3 \vec{k}$ ，则

由  $\vec{i}' \cdot \vec{j}' = 0$  可得：

$$t_1 + t_2 + t_3 = 0$$

选择满足该条件的一个归一化形式，为

$$\vec{j}' = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\vec{i} + \vec{j})$$

则第三个很容易求出为

$$\vec{k}' = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\vec{i} - \vec{j} - \vec{k})$$

即新的坐标轴方向矢量与原来方向矢量间的变换关系为

$$(\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}') = (\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}) \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix}$$

则同一个点在新坐标系中的坐标为

$$\begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k'_x \\ k'_y \\ k'_z \end{pmatrix}$$

因此

将上式写为转置形式，为

$$(k_x, k_y, k_z) = (k'_x, k'_y, k'_z) \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix}$$

则原来的能带形式可以作变数代换，为

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= (k_x, k_y, k_z) \begin{pmatrix} A & \frac{c}{2} & \frac{c}{2} \\ \frac{c}{2} & A & \frac{c}{2} \\ \frac{c}{2} & \frac{c}{2} & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} \\ &= (k'_x, k'_y, k'_z) \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & \frac{c}{2} & \frac{c}{2} \\ \frac{c}{2} & A & \frac{c}{2} \\ \frac{c}{2} & \frac{c}{2} & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k'_x \\ k'_y \\ k'_z \end{pmatrix} \\ &= (k'_x, k'_y, k'_z) \begin{pmatrix} A+c & 0 & 0 \\ 0 & A-\frac{c}{2} & 0 \\ 0 & 0 & A-\frac{c}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k'_x \\ k'_y \\ k'_z \end{pmatrix} \\ &= (A+c)k'^2_x + (A-\frac{c}{2})k'^2_y + (A-\frac{c}{2})k'^2_z \end{aligned}$$

则在新的坐标系中有效质量张量写为

$$\frac{1}{m^*} = \begin{pmatrix} A+c & 0 & 0 \\ 0 & A-\frac{c}{2} & 0 \\ 0 & 0 & A-\frac{c}{2} \end{pmatrix}$$

## 第六章、金属电子论

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

解：虽然  $\text{He}^3$  与电子很不相同，但是同为费米子，忽略相互之间的作用，则可以得到完全相同的结果，即

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

其中  $n$  为费米子的离子数密度，可以计算得

$$n = \frac{0.081 \times 10^3}{3 \times 1.67 \times 10^{-27}} = 1.62 \times 10^{28} (\text{m}^{-3})$$

得 
$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = (3 \times 3.14^2 \times 1.62 \times 10^{28})^{1/3} = 7.82 \times 10^9 (\text{m}^{-1})$$

所以费米能级为

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_{\text{He}^3}} = \frac{(1.06 \times 10^{-34})^2 \times (7.82 \times 10^9)^2}{2 \times 3 \times 1.67 \times 10^{-27}} = 6.86 \times 10^{-23} (\text{J}) = 4.29 \times 10^{-4} (\text{eV})$$

费米温度为

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{6.86 \times 10^{-23}}{1.38 \times 10^{-23}} = 4.97 (\text{K})$$

可见，与自由电子相比费米能、费米温度都低得多，因为  $\text{He}^3$  的质量太大了。

6.2 在低温下金属钾的摩尔电子热容的实验结果为  $C_e = 2.08T (\text{mJ} / \text{mol} \cdot \text{K})$ 。在自由电子气模型下估算钾的费米温度  $T_F$  和费米面上的能态密度  $N(E_F)$ 。

解：根据电子热容量的表达式

$$C_V = \left[ \frac{\pi^2}{3} N(E_F^0) (k_B T) \right] k_B$$

代入已知条件，可以求出

$$N(E_F^0) = 3.32 \times 10^{42} (\text{J}^{-1})$$

而

$$N(E_F^0) = \frac{3}{2} \frac{N_A}{E_F^0}$$

求出

$$E_F^0 = 1.81 \times 10^{-19} (\text{J}) = 1.13 (\text{eV})$$

相应的费米温度为

$$T_F = \frac{E_F^0}{k_B} = 1.31 \times 10^4 (\text{K})$$



6.3 若把银看成具有球形费米面的单价金属，计算以下各量：

- (1) 费米能和费米温度
- (2) 费米球半径
- (3) 费米速度
- (4) 费米球面的横截面积
- (5) 在室温及低温时电子的平均自由程。

银的密度  $= 10.5 \text{ gcm}^{-3}$

原子量  $= 107.87$  电阻率  $= 1.61 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm} (295 \text{ K})$

$0.038 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm} (20 \text{ K})$

解：(1) 根据银的质量密度求出数密度，为

$$n = \frac{10.5 \times 10^{-3} \times 10^6}{107.87 \times 1.67 \times 10^{-27}} = 5.83 \times 10^{28} (\text{m}^{-3})$$

则费米波矢为

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = (3 \times 3.14^2 \times 5.83 \times 10^{28})^{1/3} = 1.20 \times 10^{10} (\text{m}^{-1})$$

费米能为

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{(1.06 \times 10^{-34})^2 \times (1.20 \times 10^{10})^2}{2 \times 9.1 \times 10^{-31}} = 8.89 \times 10^{-19} (\text{J}) = 5.56 (\text{eV})$$

费米温度为

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{8.89 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23}} = 6.44 \times 10^4 (\text{K})$$

(2) 费米波矢就是费米球的半径  $k_F = 1.20 \times 10^{10} (\text{m}^{-1})$ 。

$$(3) \text{ 费米速度为 } v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{1.06 \times 10^{-34} \times 1.2 \times 10^{10}}{9.1 \times 10^{-31}} = 1.40 \times 10^6 (\text{m/s})$$

$$(4) \text{ 费米球的横截面积为 } S_F = \pi k_F^2 = 3.14 \times (1.20 \times 10^{10})^2 = 4.52 \times 10^{20} (\text{m}^{-2})$$

(5) 由电导率公式

$$\sigma_0 = \frac{ne^2 \tau}{m} = \frac{1}{\rho}$$

得

$$\tau = \frac{m \sigma_0}{ne^2} = \frac{m}{ne^2 \rho}$$

分别求出室温和低温下的驰豫时间为

$$\tau_{295 \text{ K}} = \frac{9.1 \times 10^{-31}}{5.83 \times 10^{28} \times (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 1.61 \times 10^{-8}} = 3.79 \times 10^{-14} (\text{s})$$

$$\tau_{20K} = \frac{9.1 \times 10^{-31}}{5.83 \times 10^{28} \times (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 0.038 \times 10^{-8}} = 1.61 \times 10^{-12} (s)$$

而其特征速度为费米速度，则平均自由程为

$$\bar{\lambda}_{295K} = 3.79 \times 10^{-14} \times 1.40 \times 10^6 = 5.31 \times 10^{-8} (m)$$

$$\bar{\lambda}_{20K} = 1.61 \times 10^{-12} \times 1.40 \times 10^6 = 2.25 \times 10^{-6} (m)$$

6.4 设  $N$  个电子组成简并的自由电子气，体积为  $V$ ，证明  $T = 0K$  时，有

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

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

解：(1) 在  $\vec{k}$  空间的密度为  $\frac{2V}{(2\pi)^2}$ ，所以一个半径为  $k$ ，厚度为  $dk$  的球壳体积中的态数目

为

$$\frac{2V}{(2\pi)^2} (4\pi k^2 dk)$$

每个电子的能量为  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ，则费米球以内所有电子的能量为

$$U = \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \cdot \frac{2V}{(2\pi)^2} (4\pi k^2 dk) = \frac{V \hbar^2}{10\pi^2 m} k_F^5$$

而

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

且

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

则

$$U = N \frac{3}{5} E_F^0$$

每个电子平均能量

$$\bar{U} = \frac{3}{5} E_F^0$$

(2) 将  $k_F = \left( 3\pi^2 n \right)^{1/3} = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$  代入  $E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ ，有

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

则压强为

$$p = - \frac{\partial U}{\partial V} = - \frac{3N}{5} \frac{\partial E_F^0}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

即

$$pV = \frac{2}{3}U$$

6.5 如果弛豫时间  $\tau(\vec{k})$  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：在均匀电场中，分布函数的稳定一级近似解中的  $f_1$  为：

$$f_1 = \frac{q\tau}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla f_0$$

一般情况下  $\tau$  与  $\vec{k}$  有关，即

$$\tau = \tau(\vec{k})$$

现在假设  $\tau$  为一与  $\vec{k}$  无关的常数，则上式中的  $\frac{q\tau}{\hbar} \vec{E}$  为一个常矢量，乘以原函数的梯度，而这正好对应于一个函数发生整体平移后，新函数与原函数在相同坐标位置之差。

假设原来的平衡分布函数  $f_0(\vec{k})$  发生一个位移，为  $\frac{d\vec{k}}{dt} \tau$ （之所以如此是因为在  $\vec{k}$  空间

电子的速度为  $\frac{d\vec{k}}{dt}$ ，时间  $\tau$  内的移动为  $\frac{d\vec{k}}{dt} \tau$ ），则新函数变为  $f(\vec{k})$ ，因为是整体平移，新函数与旧函数间有如下关系：

$$f(\vec{k}') = f_0(\vec{k})$$

其中

$$\vec{k}' = \vec{k} + \frac{d\vec{k}}{dt} \tau$$

则

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k} - \frac{d\vec{k}}{dt} \tau)$$

将其进行展开至一级近似为

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) - \tau \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla f_0(\vec{k})$$

而

$$\frac{\hbar d\vec{k}}{dt} = -q\vec{E}$$

所以

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \frac{q\tau}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla f_0(\vec{k})$$

这即是要求说明的结果。

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

解：简单立方晶格的倒格子仍为简单立方，其原点到布里渊区最近的点是六个面的中心，距离为  $\frac{\pi}{a}$ 。一价金属的电子密度为  $\frac{1}{a^3}$ （ $a$  为晶格常数），可以求出费米波矢为

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = \frac{3.09}{a}$$

电子被格波散射时

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$$

$\vec{k}$  和  $\vec{k}'$  均为费米波矢，只是方向不同。格波波矢  $\vec{q}$  只要长度小于  $\frac{\pi}{a}$ ，选择定则  $\vec{G}_n = 0$  就成立。

设散射角为  $\theta$ ，则

$$q^2 = 2k_F^2(1 - \cos \theta)$$

要求

$$2k_F^2(1 - \cos \theta) < \frac{\pi^2}{a^2}$$

即

$$\cos \theta > 0.483$$

$$\theta = 61^\circ$$

这个条件成立的前提是  $\vec{k}$  的方向沿着与  $k_x$ 、 $k_y$  或  $k_z$  夹角为  $30.5^\circ$ 。

当然以上是一种极限结果，当波矢  $\vec{k}$  沿着其他方向时，满足的条件可以放宽，下面我们看一下最大可以满足的条件。

当格波波矢  $\vec{q}$  是沿着体对角线时，长度最大可以不超过  $\frac{\sqrt{3}\pi}{a}$ ，则要求散射角满足

$$2k_F^2(1 - \cos \theta) < \frac{3\pi^2}{a^2}$$

得

$$\cos \theta > -0.55$$

$$\theta = 123.4^\circ$$

## 6.7 利用玻尔兹曼方程的弛豫时间近似法：

（1）证明弱磁场并不改变电子的平衡分布，并说明其反映的物理图象。

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

解：（1）玻尔兹曼方程的一级近似为

$$f_1 = -\tau \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_0$$

而在磁场力的作用下

$$\frac{\hbar d\vec{k}}{dt} = -q\vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B}$$

所以

$$f_1 = \frac{q\tau}{\hbar} (\vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B}) \cdot \nabla_{\vec{k}} f_0$$

把分布函数的梯度写为

$$\nabla_{\vec{k}} f_0 = \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

而电子的速度为

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

则

$$f_1 = 0$$

分布函数不发生变化，说明不会产生电流。

$$(2) \quad f_1 = \frac{q\tau}{\hbar} \vec{E} \cdot \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial E} = \frac{q\tau}{\hbar} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} (E_x v_x + E_y v_y)$$

## 第七章、 半导体电子论

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) 基态轨道的半径；

(3) 施主均匀分布，相邻杂质原子的轨道之间将产生交叠时掺有的施主浓度应该高于多少？

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

$$E_D = \frac{m_e E_i}{m\epsilon^2} = \frac{0.015 \times 13.6}{(18)^2} (eV) = 6.30 \times 10^{-4} (eV)$$

$$(2) \quad r = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon}{m_e e^2} = \frac{m\epsilon}{m_e} a_0 = \frac{18 \times 0.52}{0.015} (\text{\AA}) = 6.24 \times 10^2 (\text{\AA}) = 6.24 \times 10^{-8} (m)$$

(3) 如果相邻杂质原子的轨道发生交叠，表示以  $r$  为半径的球一个个挨在一起，当然这种浓度与杂质原子的具体排列形式有关，但是为了简化问题，做一个大致的估计：

当半径为  $r$  的球体都靠在一起时，大致有

$$Nr^3 = V$$

则浓度为

$$N_D = \frac{N}{V} = \frac{1}{r^3} = \frac{1}{(6.24 \times 10^{-8})^3} = 4.12 \times 10^{21} (m^{-3})$$

作为闪锌矿结构的 InSb，每个晶胞内包含 8 个原子，所以其体密度大致为

$$\frac{8}{a^3} = \frac{8}{(6.49 \times 10^{-10})^3} = 2.93 \times 10^{28} (m^{-3})$$

这样估计出来杂质的百分比为

$$(4.12 \times 10^{21}) / (2.93 \times 10^{28}) = 1.41 \times 10^{-7}$$

因此当掺杂浓度达到这种高度时，就必须考虑杂质电子间的相互作用了。

7.2 设有两个价带，带顶均在  $\vec{k} = 0$  且能量相等，带顶空穴有效质量有以下关系：  $m_1 = 3m_2$ ，

定性画出两者的  $E \sim k$  关系图。

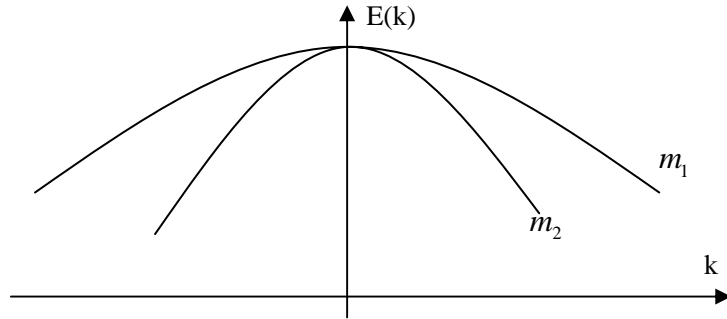
解：根据有效质量定义

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla^2 E(\vec{k})$$

而在价带顶附近的空穴的能量为

$$E(\vec{k}) = E(0) + \frac{1}{2} \nabla^2 E(\vec{k}) k^2 = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

说明有效质量与  $E \sim k$  图形的曲率有关系，曲率越大，意味着其二阶导数越大，则有效质量越小，反之亦然，因此把两种价带画在一起比较：



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

解：由于温度较低，且电子浓度远小于施主浓度，可以用近似

$$n = (N_- N_D)^{1/2} e^{-E_i / 2k_B T}$$

其中有效能级密度为

$$N_- = \frac{2(2\pi m_-^* k_B T)^{3/2}}{h^3} = \frac{2(2\pi m k_B T_0)^{3/2}}{h^3} \left( \frac{m_-^* T}{m T_0} \right)^{3/2} = 2.51 \times 10^{25} \times \left( \frac{m_-^* T}{m T_0} \right)^{3/2}$$

其中取  $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ (kg)}$ ，  $T_0 = 300 \text{ (K)}$ 。

可以求解，当  $m_-^* = 0.19m$ 、 $T = 40 \text{ (K)}$  时

$$N_- = 1.01 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$$

当  $m_-^* = 0.98m$ 、 $T = 40 \text{ (K)}$  时

$$N_- = 1.19 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$$

将  $n = 10^{12} \text{ cm}^{-3} = 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ，  $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3} = 10^{21} \text{ m}^{-3}$  代入，可以分别求出

$$E_i = 6.35 \times 10^{-2} eV$$

和

$$E_i = 7.19 \times 10^{-2} eV$$

由此得到电离能大致在  $6 \times 10^{-2} eV$  至  $7 \times 10^{-2} eV$ 。

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

解： $N$  型半导体主要为电子导电，因此

$$\sigma = nq\mu = \frac{1}{\rho}$$

电阻率为

$$\rho = \frac{1}{nq\mu} = \frac{1}{10^{21} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 1000 \times 10^{-4}} = 0.0625 (\Omega \cdot m)$$

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

$N_D = 1.5 \times 10^{16} cm^{-3}$ ， $P$  区掺杂为  $N_A = 1.5 \times 10^{18} cm^{-3}$ ，求平均势垒高度。

解：