
固体物理学

编著 赵明文
编译 任元杰

山东大学

课程简介

本课程主要研究晶体的结构和晶体中波的传播规律,具体安排如下

1. 晶体结构, 晶体结合, 晶体缺陷 → 描述晶体的结构;
2. X射线的衍射 → 电磁波与晶体的相互作用;
3. 晶体的热学性质 → 晶体振动(格波)在晶体中的传播;
4. 能带结构和电子输运 → 电子德布罗意波在晶体中的传播.

目录

1	晶体	9
1.1	晶体的基本性质	9
1.1.1	长程有序排列	9
1.1.2	晶体的各向异性	10
1.2	原子堆积的简单模型	10
1.3	基元与晶体结构	10
1.4	晶列与晶面指数	13
1.5	晶体的对称性	15
1.5.1	转动	15
1.5.2	中心反演	16
1.5.3	旋转反演	16
1.6	倒格空间	17
1.7	晶体的 X 射线衍射	19
1.8	原子散射因子与结构因子	20
2	晶体的结构	25
2.1	基本概念	26
2.2	晶体的结合力及结合能	26
2.3	分子间相互作用	29
2.3.1	极性分子间相互作用	29
2.3.2	分子间相互作用势	30
2.4	共价结合 (H_2 分子)	32
2.4.1	变分法	32
2.4.2	氢分子	33
2.4.3	氢分子离子	35
2.4.4	碳的杂化轨道	37
2.5	离子结合	39

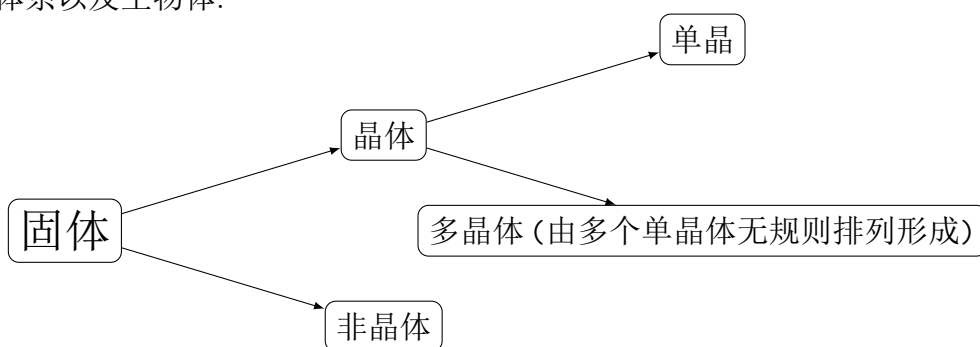
3 晶格动力学	41
3.1 一维晶格的振动	42
3.1.1 一维简单格子	42
3.1.2 分析力学方法	45
3.1.3 一维复式格子的振动	47
3.2 三维晶格的振动	50
3.2.1 三维简单晶格	50
3.2.2 三维复式晶格	51
3.3 声子	53
3.4 晶格振动的热容理论	56
3.4.1 爱因斯坦模型	57
3.4.2 德拜模型	58
3.5 晶体中的非简谐效应	63
3.5.1 晶体的配分函数	64
3.5.2 爱因斯坦模型对状态方程的求解	65
3.6 长波近似	66
3.6.1 长声学波	66
3.6.2 离子晶体中的长光学波	67
3.6.3 横波与纵波的运动方程	71
4 能带论	75
4.1 Bloch 定理	76
4.2 一维晶格中的近自由电子	78
4.3 一维晶格中的 Bragg 反射	81
4.4 平面波方法	84
4.5 紧束缚方法	87
4.5.1 Wannier 函数	87
4.5.2 紧束缚法	88
4.6 复式晶格非单一轨道紧束缚方法	91
4.7 正交化平面波与赝势	93
4.8 电子的准经典方程	98
4.9 电子的能态密度	102
4.10 恒定磁场中电子的运动	103
4.10.1 恒定磁场中电子的准经典运动	103
4.10.2 量子力学处理方法	104
4.10.3 朗道能级的简并度	105

4.10.4	De Haas-van Alphen 效应	107
4.11	导体, 绝缘体和半导体的能带论解释	109
5	电子与场的相互作用	111
5.1	Fermi-Dirac 分布和电子气的热容量	111
5.2	功函数和接触电势	115
5.2.1	热电子发射和功函数	115
5.2.2	不同金属中电子的平衡和热接触势	117
5.3	玻耳兹曼方程	117
5.4	弛豫时间近似和电导率公式	121
5.5	各向同性弹性散射和弛豫时间	124
5.6	电子声子相互作用	126
5.7	弱磁场下的玻耳兹曼方程与霍尔效应	127

1 晶体

自然界中物质的形态: 固态, 液态, 气体, 准晶.

在固体物理的基础上, 凝聚态物理又将研究对象从固体扩展到软物质, 复杂流体, 大分子体系以及生物体.



1.1 晶体的基本性质

晶体的结构(原子排列方式)决定了其性质. 同种原子组成的晶体, 结构不同, 性质也会不同(异构体).

例如碳的异构体:

- 面心立方结构 → 金刚石 → 高硬度, 绝缘;
- 层状结构(蜂窝状) → 石墨 → 柔软, 导电;
- 管状 → 碳纳米管 → 导体或半导体;
- 足球状 → 富勒烯 → 半导体.

1.1.1 长程有序排列

理想晶体中原子周期性排列(至少在 10^{-6} 范围内如此), 者被称为晶体的长程有序性. 这是晶体最突出的性质.

1.1.2 晶体的各向异性

各向异性是晶体的平移对称性在晶体的物理性质上的反映, 例如

- 光学特性 (双折射), 折射率各向异性;
- 解理面: 晶体有沿着某些特定方向发生劈裂. 解理面是相对能量较低的稳定面;
- 物理常数的各向异性. 这包括了弹性常数, 压电常数, 介电常数, 电导率, 等等. 数学上采用张量表示.

晶体中的各向异性是晶体区别于非晶体的主要特性.

1.2 原子堆积的简单模型

首先, 这里的堆积指的是原子排列, 并非 Bravais 点阵. 并且这里设想晶体是由半径 r 相同小球堆积而成.

- 简单立方堆积
致密度: $\frac{4}{3}\pi r^3 / (8r^3) = \pi/6 = 0.524$.
配位数: 6.
- 体心立方堆积
致密度: $\frac{8}{3}\pi r^3 / (64\sqrt{3}r^3/9) = \sqrt{3}\pi/8 = 0.68$.
配位数: 8.
- 密堆积
致密度: $4 \times \frac{4}{3}\pi r^3 / (2\sqrt{2}r)^3 = \sqrt{2}\pi/6 = 0.74$.
配位数: 12.
- 六角堆积
致密度: $8\pi r^3 / (24\sqrt{2}r^3) = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi$.
配位数: 12.

1.3 基元与晶体结构

在上节中, 我们讨论了由全同原子球在空间中有序排列成的晶体, 实际的晶体的组分较为复杂. 同时, 不同组分的原子形成和排列的方式不同, 如何从这些复杂的晶体中抽象出共性的东西, 以描述晶体的对称性呢?

Bravais 提出: 晶体的内部构形可以看成有一些全同的点(节点)在空间做周期性排布, 这被称作 **Bravais 点阵**.

Bravais 点阵和晶体结构的关系:

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{基元}.$$

基元: 晶体的基本结构单元, 可以由一或多种原子组成; 性质如下:

- 基元 = 晶格节点;
- 一个基元周围的环境相同 (基元的全同性)
- 基元的内部是有结构的.

晶格: 沿三个不同方向通过点阵中的结点, 做平行直线族, 把结点包揽无遗, 形成一个三维网格, 成为晶格, 结点称为**格点**.

晶格周期: 某一方向上两个相邻结点的距离称为该方向的周期.

原胞: 晶格最小重复单元, 以一个结点为顶点, 以三个不同方向周期为边长, 所组成的平行六面体, 称为原胞. 三个边长矢量被称为**基矢**, 用 $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ 表示.¹

- 每个原胞平均只含**格点**(结点, 基元), 原胞取法不同, 但其不同取法的体积一定相等.
- 固体物理学原胞的格点只出现在平行六面体的顶点上.

另一种原胞: **Wigner-Seitz 原胞**.

以某个格点为中心, 与其所有相邻格点做连线, 这些线的中垂面所构成的最小体积, 被称为 Wigner-Seitz 原胞. 其中格点出现在原胞中心.

晶胞为反映晶体的对称性, 所取得重复单元体积不一定是最小, 这种重复单元称为晶胞, 又称为 Bravais 原胞. 晶胞重复单元的边长矢量称为**晶胞基矢**, 用 $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$ 来表示.

晶胞的特点:

- 晶胞的选取要尽可能反映晶体对称性;
- 晶胞中的格点不只出现在顶角上, 还会出现在体心或者面心上;
- 晶胞中平均不只包含一个格点;
- 晶胞的体积为原胞体积的整数倍.

¹这里的 $\{\}$ 表示集合.

几种常见的原胞或晶胞

(a) 简单立方 (晶胞原胞相同)

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \mathbf{a} = a\mathbf{i} \\ \mathbf{a}_2 = \mathbf{b} = a\mathbf{j} \\ \mathbf{a}_3 = \mathbf{c} = a\mathbf{k} \end{cases}$$

(b) 体心立方. 由于晶胞更为规整, 我们便取晶胞基矢 $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\} = a\{\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}\}$. 于是, 原胞基矢为

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

原胞体积

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

而晶胞体积显然是 a^3 . 所以平均每个晶胞包含 2 个格点.

(c) 面心立方. 仍旧取晶胞基矢作为坐标基矢. 则原胞基矢为:

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

原胞体积

$$\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{a^3}{4}.$$

所以平均每个晶胞包含 4 个格点.

(d) 正六棱柱

原胞基矢:

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

晶胞基矢

$$\begin{cases} \mathbf{a} = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\mathbf{i} + \mathbf{j}) \\ \mathbf{b} = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\mathbf{i} + \mathbf{j}) \\ \mathbf{c} = c\mathbf{k} \\ \mathbf{d} = -a\mathbf{j} \end{cases}$$

每个晶胞中有三个原胞.

1.4 晶列与晶面指数

为描述晶格的对称性, 需要引入一些基本概念.

晶列: 通过任意的格点作**直线**, 称为**晶列**. 其特点为

- 晶列上的格点具有周期性;
- 若一族平行线能把所有格点包揽无遗, 且每条直线上都有格点分布, 则该直线族称为同一族晶列.
- 同一族晶列上格点的周期相同.
- **同一平面内**同一族晶列相邻两晶列之间的距离相等. (如果去掉限制条件, 最明显的反例是长方体点阵.)

Bravais 点阵上的每一个格点 \mathbf{R} 总能表示成整数倍原胞基矢的线性叠加. 所以一个晶列上任意两个格点的位矢之差也能用原胞基矢的整数线性组合表示:

$$\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3.$$

则 $[l_1l_2l_3]$ 被称作**晶列指数**.

同样地, 也可在晶胞基矢坐标系中, 用上述方法定义晶列常数.

晶面族: 设想所有格点都分布在相互平行的一族平面上, 且每个平面上都有格点分布, 这样的平面称为晶面, 该族平面称为**晶面族**.

- 同族的晶面相互平行, 可以用晶面的法线来表征晶面方向.
- 相邻的晶面间距离相等. (若不相等, 则会导致基元的定义不满足.)

假设我们已经有一族晶面把所有空间格点包揽无遗. 设三个**基矢**末端分别落在距离原点所在晶面距离分别为 h_1d , h_2d , h_3d 的三个晶面上, 其中 d 为晶面间距, 三个 h 为**不可再约**的整数. \mathbf{n} 为法线方向的单位矢量. 所以有

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n} = a_1 \cos(\alpha) = h_1d \\ \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n} = a_2 \cos(\beta) = h_2d \\ \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{n} = a_3 \cos(\gamma) = h_3d \end{cases}$$

• 则有

$$\frac{h_1}{a_1} : \frac{h_2}{a_2} : \frac{h_3}{a_3} = \cos(\alpha) : \cos(\beta) : \cos(\gamma)$$

若 a_1 , a_2 , a_3 已知, 则用 h_1 , h_2 , h_3 即可给出晶面法线方向, $(h_1h_2h_3)$ 被称作**晶面指数**.

然而, 在实际操作中确定晶面指数有更简单的方法. 设晶面族 $(h_1h_2h_3)$ 中某一晶面距离原点 o 的距离为 μd . (μ 为整数.) 该晶面在三个基矢方向的截距分别为 ra_1 , sa_2 , ta_3 .

则有:

$$r\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n} = ra_1 \cos \alpha = \mu d$$

$$s\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n} = sa_2 \cos \beta = \mu d$$

$$t\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{n} = ta_3 \cos \gamma = \mu d$$

所以

$$\frac{1}{ra_1} : \frac{1}{sa_2} : \frac{1}{ta_3} = \cos \alpha : \cos \beta : \cos \gamma.$$

与定义相比较得

$$\frac{1}{ra_1} : \frac{1}{sa_2} : \frac{1}{ta_3} = h_1 : h_2 : h_3.$$

所以晶面指数可以用晶面在三个基矢**截距系数**的倒数之比来表示.

值得注意的是

- 此处讨论的是晶面族的任一晶面, 截距系数不一定是整数, 但一定是有理数. 同时, 总可以找到截距系数为整数的晶面;
- 截距系数可正可负. 当晶面在某基矢的负方向相截就取负值, 相应的晶面指数分量也取负值;
- 晶面族 $(h_1h_2h_3)$ 将三个基矢截成 $|h_1|$, $|h_2|$, $|h_3|$ 等份;
- 晶面族 $(h_1h_2h_3)$ 中离原子最近的晶面在三个基矢上的截距系数分别为 $1/h_1$, $1/h_2$, $1/h_3$;

- 晶面指数和基矢的选取有关, 同一晶面在不同基矢下表达的晶面指数也不尽相同.

密勒指数: 在晶胞基矢坐标系中求出的晶面指数, 被称作密勒指数, 用 (hkl) 来表示.

晶面指数比较简单. 较小的晶面指数对应的晶面族之间的间距较大. 因为单位体积的格点数目是一定的, 面间距大的晶面族, 晶面内的格点密度大. 这样致使:

- i) 该晶面面本身相对稳定, 能量较低, 面与面之间的相互作用则相对较弱, 晶体比较容易沿这个面解理. 换句话说, 晶体的外表面都是晶面系数比较低的面;
- ii) 格点密度大的晶面, 对 X 射线 (中子) 散射作用较强. 因此, 在 X 射线衍射实验中常采用这样的面.

同族晶面族:

在同一个晶体中面间距相同的晶面族, 在平行于晶面的相应晶列方向上, 以及垂直于晶面的方向上, 其格点分布状况相同 (晶列周期, 晶列间距), 因此, 在这些方向上宏观性质相同. 这些晶面族被称为**同族晶面族**, 记作 $\{hkl\}$.

例如, 在立方晶体中, 同族晶面族 $\{111\}$ 包括了: (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$ 八个晶面族.

1.5 晶体的对称性

晶体的对称性是晶体内在结构规律性的体现.

晶体的对称操作: 一个晶体在某一变换后, 晶格在空间的分布保持不变, 则该操作被称为对称操作. 要注意: 通过对晶格的对称性描述 = 晶体的对称性.

晶体对称操作的数目越多, 晶体的对称性越高. 由于受晶格周期性的限制, 晶体的对称类型由少数几个基本的对称操作组合而成. 若不包括平移对称性, 只有 32 个宏观对称性类型, 称为 32 个点群. 若包含平移对称性, 则有 230 个对称类型, 称为 230 个空间群. 下面分别介绍晶体的基本对称操作.

1.5.1 转动

晶体沿某个方向为轴, 转动 θ 角后, 与原来重合的操作称为转动对称操作. 受晶体周期性的限制, 所允许的转动操作是有限的.

设晶格存在通过点 O 旋转 θ 角的转动对称轴, 在垂直于该轴且包含 O 点的晶面内, 又已经列通过 O 点, 在该晶列上离 O 点最近的临近格点分别为 A 和 B, 晶列周期为 a . 显然有 $|OA| = |OB| = a$, 如图. 逆时针旋转 $\pm\theta$ 后, 各点的分布和原来重合. 因此在与 \overrightarrow{AB} 平行的晶列上必然存在两个格点 $A'B'$, 使旋转后 B 与 B' 重合, A 与 A' 重合. 根据几何关系, 有

$$|\overrightarrow{A'B'}| = 2a|\cos \theta|.$$

因为 $\overrightarrow{A'B'}$ 晶列和 \overrightarrow{AB} 晶列相互平行, 周期相同. 所以有 $|\overrightarrow{A'B'}| = na$, n 为整数. 则有

$$|\cos \theta| = \frac{n}{2}.$$

当 $n=0$, $\theta = \pi/2, 3\pi/2$.

当 $n=1$, $\theta = \pi/3, 2\pi/3, 4\pi/3, 5\pi/3$.

当 $n=2$, $\theta = \pi, 2\pi$.

所以允许转动的角度有 $2\pi, \pi, 2\pi/3, \pi/2, \pi/3$. 若用 $\theta = 2\pi/n$ 来表示, 则有 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 度轴. 显然不存在 5 度对称性, 这是受晶体周期性的限制.

1.5.2 中心反演

如原位矢是 \mathbf{R}_l , 则经过中心反演变为 $-\mathbf{R}_l$. 或 $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$. 另外, 中心反演可由镜像反演和 180° 的旋转叠加产生.

1.5.3 旋转反演

旋转反演是指旋转和反演的连续操作. 分别用 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ 来表示. 称为 n 度旋转反演轴.

- $\bar{1}$ 又称为对称心.
- $\bar{2}$ 又称为反映面, 镜面对称.
- $\bar{3}$ 等价于 3 度轴 + 对称心.
- $\bar{4}$ 独立操作.
- $\bar{6}$ 等价于 3 度轴加在垂直于该轴的镜面.

因此来说, 晶体的基本对称操作共有八种:

$$1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}(i), \bar{2}(m), \bar{4}.$$

这八种操作相互组合构成 32 个宏观对称类型, 称为 32 个点群.

1.6 倒格空间

晶体结构具有周期性(平移对称性). 即平移 $\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ 时晶体中的原子排布不变. 因此, 晶体中很多的具有局域特征的物理特性, 如电子密度, 电势场等, 在平移算符 $\hat{T}(\mathbf{R}_l)$ 的作用下保持不变, 即:

$$\hat{T}(\mathbf{R}_l)n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = n(\mathbf{r}).$$

若对整个晶体加上**周期性边界条件**, 便可将 $n(\mathbf{r})$ 做傅里叶展开,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}.$$

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} + i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l] = n(\mathbf{r}).$$

所以要求

$$\exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l] = 1,$$

那么

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l = 2\pi\mu, \quad \mu \text{ 为整数}$$

那么如何确定矢量 \mathbf{G} 呢? 对于一维情况较为简单: 由于要求对于任意的 l 满足

$$Gla = 2\pi\mu,$$

取 $l = 1$ (最严格的条件), 则

$$G = \frac{2\pi}{a}P,$$

其中 P 为整数.

如此, \mathbf{G} 构成了一个周期为 $2\pi/a$ 的点阵.

对于高维情况, 有一个有效的方法来确定 \mathbf{G} , 这种方法构成了固体物理的理论基础, **倒格空间**. 若有

$$\mathbf{G} = l'_1 \mathbf{b}_1 + l'_2 \mathbf{b}_2 + l'_3 \mathbf{b}_3. \quad (6.1)$$

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (6.2)$$

那么显然就有

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l = (2\pi)l_1 l'_1 + l_2 l'_2 + l_3 l'_3 = 2\pi\mu.$$

我们直接给出 $\{\mathbf{b}_i\}$ 的形式, 并且可以证明它满足方程6.2:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\Omega}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega}. \quad (6.3)$$

其中 $\Omega = \mathbf{a}_1 \times (\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3)$ 是正格原胞的体积. 而 $\{\mathbf{b}_i\}$ 被称作**倒格矢**.

在讲述倒格子的性质之前, 我们先引出一个式子:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3 &= \frac{(2\pi)^2}{\Omega^2} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \\ &= \frac{(2\pi)^2}{\Omega^2} \{[(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{a}_2] \mathbf{a}_1 - [(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{a}_1] \mathbf{a}_2\} \\ &= \frac{(2\pi)^2}{\Omega^2} \{\Omega \mathbf{a}_1 - 0 \mathbf{a}_2\} \\ &= \frac{(2\pi)^2}{\Omega} \mathbf{a}_1 \end{aligned} \quad (6.4)$$

其中第二个等号运用了公式 $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}$. 当然, 上述式子轮换角标 1231 可以得出另外两个对应的式子.

倒格子的基本性质:

- 正格子和倒格子互为彼此的倒格子. 上式本身便是证明.
- 倒格原胞体积 $\Omega' = (2\pi)^3/\Omega$. 还是利用上面的式子点乘以 \mathbf{a}_1 可直接证明.
- 倒格矢 $\mathbf{K}_n = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$ 和正格晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 正交.
之前已经说过, 根据晶面指数的定义, 距离原点最近的晶面与三个正格基矢的截距分别为 \mathbf{a}_1/h_1 , \mathbf{a}_2/h_2 , \mathbf{a}_3/h_3 . 设这三个截距点分别为 ABC, 则容易证明 $\vec{K}_n \cdot \vec{AB} = 0$, $\vec{K}_n \cdot \vec{AC} = 0$. 所以 \mathbf{K}_n 和晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 垂直.
- 晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距 $d = 2\pi/|\mathbf{K}_h|$.
证明: 该距离就是原点到该族内最近晶面的距离.

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{K}_h}{h_1 |\mathbf{K}_h|} = \frac{\mathbf{a}_1 \cdot (h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3)}{h_1 |\mathbf{K}_h|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_h|}.$$

此式是对我们直觉的直接验证: 晶面指数越大, \mathbf{K}_h 越长, 晶面间越近, 但是每个面上的格点密度就低.

注意: 该式在晶胞基矢坐标系中不一定成立, 即

$$d_{hkl} \neq \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_{hkl}|}.$$

道理很简单, 因为我们上面认为面间距等于离原点最近的晶面距离, 但是这在晶胞坐标系中不一定成立. 一个很好的反例便是面心立方晶体的密勒指数为(100)的面. 根据上式, 我们会求出来 $d_{100} = a$ 但实际的晶面间距显然是 $a/2$.

例: 面心立方晶胞的间距.

在晶胞坐标系中, 整数的格点只是一个个晶胞的顶角, 其面心则都带有半整数的坐标. 在面心立方晶胞中, 考虑离原点较近的三个面心点: D(1/2, 1/2, 0), E(1/2, 0, 1/2), F(0, 1/2, 1/2). 设这些点处于晶面族(hkl)的某几个晶面上. 则D所处的晶面离原点距离为

$$d_1 = \overrightarrow{OD} \cdot \vec{n} = \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2}\right) \frac{h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}}{a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{(h+k)}{2} \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{h+k}{2} d_{hkl}.$$

同理, E, F两点到原点的距离分别为 $d_2 = (h+l)d_{hkl}/2$, $d_3 = (k+l)d_{hkl}/2$.

(h+k), (k+l), (h+l) 有一个或两个为奇数时, 就说明对应的DEF点并不处于整数倍的离原点最小距离的晶面上, 则说明这个晶面族的实际最小间距应该为 $d_{hkl}/2$.

1.7 晶体的X射线衍射

先忽略基元内部的结构, 将X射线衍射看成是格点对X射线的衍射. 设 \mathbf{S}_0 为入射方向 \mathbf{S} 为散射方向. 考虑 O, P 两个格点对X射线衍射的光程差 $|\overrightarrow{OA}| + |\overrightarrow{OB}|$.

$$|\overrightarrow{OA}| = -\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{S}_0, \quad |\overrightarrow{OB}| = \mathbf{R}_l \cdot \mathbf{S}$$

所以,

$$|\overrightarrow{OA}| + |\overrightarrow{OB}| = \mathbf{R}_l \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0).$$

假设散射后频率不变(弹性散射), 波长为 λ , 当有衍射极大时

$$(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \mathbf{R}_l = n\lambda.$$

即

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \mathbf{R}_l = 2\pi n.$$

所以当 $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{K}'_h$ 时, 有衍射极大. 设 $\mathbf{K}'_h = h'_1 \mathbf{b}_1 + h'_2 \mathbf{b}_2 + h'_3 \mathbf{b}_3 = n(h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3) = n\mathbf{K}_n$. 其中 $h_1 h_2 h_3$ 互质. 则有

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n\mathbf{K}_h.$$

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = 2|\mathbf{k}| \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta.$$

所以

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = n |\mathbf{K}_h|.$$

还可以再将晶面间距公式代入:

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = n \frac{2\pi}{d_{h_1 h_2 h_3}}.$$

则有

$$2d_{h_1 h_2 h_3} \sin \theta = n\lambda. \quad (7.1)$$

此即 **Bragg 公式**, 其中 θ 为散射角, n 为衍射级数. 注意到, 我们在得到这个公式的过程中, 仅仅运用了晶体结构的信息.

类似的, 我们也能得到在晶胞基矢坐标系下

$$2d_{hkl} \sin \theta = n'\lambda. \quad (7.2)$$

注意, 同一个晶面, 在原胞基矢坐标系和晶胞基矢坐标系下的衍射级数可能不一样. 但是为了方便起见, 人们在研究 X 射线衍射时, 往往假定上式成立, 而将其可能引起的偏差用衍射线 n' 来抵消. 例如对于立方晶系:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*|} = \frac{2\pi}{2\pi/a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

其中加 * 号的字母代表对应的倒格矢. 代入方程 7.2, 有 $(2a/\lambda) \sin \theta = n' \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$.

(nh, nk, nl) 被称作衍射面指数.

1.8 原子散射因子与结构因子

首先, 在广度 (体积) 为 V_{cell} 的原胞中, 任意函数 $f(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换为

$$f_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} dV.$$

其中 \mathbf{G} 为倒格矢. 我们把它换种写法, 由于 $f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = f(\mathbf{r})$, 且 $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l = \mu 2\pi$. 有

$$\begin{aligned}
 f_{\mathbf{G}} &= \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} dV \\
 &= \frac{N}{V} \int_{cell} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} dV \\
 &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}_l} \int_{cell} f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) e^{-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)} dV \\
 &= \frac{1}{V} \int f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} dV.
 \end{aligned} \tag{8.1}$$

其中第三个等号来自于把整个晶体分割成各个原胞然后求和; V 为整个晶体体积, N 为晶体中原胞数目. 逆变换为

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}.$$

对于电子密度也是如此, 直接将 $f(\mathbf{r})$ 替换为 $n(\mathbf{r})$ 即可.

下面考虑基元对 X 射线的散射. 设晶体中一个体积元散射波的振幅正比于该出电子的浓度 $n(\mathbf{r})$, 则晶体在 \mathbf{k} 方向散射波的总振幅为

$$\begin{aligned}
 F &= \int n(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} dV \\
 &= V \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}} \int n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} dV \delta_{\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}, \mathbf{G}} \\
 &= V \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0, \mathbf{G}}.
 \end{aligned} \tag{8.2}$$

再将 $n_{\mathbf{G}}$ 用原胞的积分表达出来:

$$F = V \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} dV \delta_{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0, \mathbf{G}}.$$

定义**结构因子** $S_{\mathbf{G}}$:

$$S_{\mathbf{G}} = \int_{cell} n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} dV = V_{cell} n_{\mathbf{G}}.$$

当然, 这无非是之前写过的 $n(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换的 V_{cell} 倍而已, 很明显, 这个物理量描述了基元这个之前被我们当做质点的结构信息. 如此, 上式振幅可以最终写为:

$$F = N \sum_{\mathbf{G}} S_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0, \mathbf{G}}.$$

关于结构因子的计算, 我们先将电子密度视作不同独立原胞的线性叠加:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_l} \sum_j^s n_j^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_j).$$

其中 \mathbf{R}_l 表示第 l 个原胞的位矢, j 是指某个原胞内的第 j 个原子. s 是是原胞中电子数目. n_j^{at} 是指单独的这个原胞的 j 号原子对电子密度的贡献. 于是,

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{G}} &= \sum_{\mathbf{R}_l} \sum_j^s \int_{cell} n_j^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{R}_l} \sum_j^s \int_{cell} n_j^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_j)} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_l} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_j) \\ &= \sum_{\mathbf{R}_l} \sum_j^s e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \int_{cell} n_j^{at}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \\ &= N \sum_j^s e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \int_{cell} n_j^{at}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \\ &= \sum_j^s e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \int n_j^{at}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (8.3)$$

其中第三个等号运用了变量代换, 另外第五个等号中 N 与 $cell$ 标记的抵消是由于每个原胞的情况完全相同 (与方程8.1原因一致). 定义原子散射因子:

$$f_{j,\mathbf{G}} = \int n_j^{at}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

则

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j^s f_{j,\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j}.$$

注意, 上述所有推导并不因为晶胞, 原胞坐标系不同而不同, 所以对两者皆适用.

例 1: 计算体心立方晶格的结构因子及消光条件.

对于有同种原子组成的体心立方结构, 每个晶胞中含有两个原子, 其坐标为: $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$. 设其原子的散射因子相同, 都为 f . 则

$$S_{\mathbf{G}} = f \left(1 + \exp \left[-i \frac{a}{2} \frac{n2\pi}{a} (h + k + l) \right] \right).$$

结构因子正比于散射振幅, 而光强正比于振幅的平方. 所以,

$$\begin{aligned} |S_{\mathbf{G}}|^2 &= f^2 \left(1 + \exp \left[-i \frac{a}{2} \frac{n2\pi}{a} (h+k+l) \right] \right) \left(1 + \exp \left[i \frac{a}{2} \frac{n2\pi}{a} (h+k+l) \right] \right) \\ &= 2f^2 (\cos(n\pi(h+k+l)) + 1). \end{aligned}$$

其中 n 来自于 $\mathbf{G} = n\mathbf{K}_h$ 因为 (hkl) 被要求不可再约. 可以看出, 当 $(h+k+l)$ 为偶数时加强, 当 $(h+k+l)$ 为奇数时消光.

例2: 计算金刚石结构因子及消光条件. (17年考题)

每个晶胞中有8个原子. 除了一个在原点以外, 三个在面心, 四个在8个子胞中其中4个的体心: $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$.

$$S_{\mathbf{G}} = f[1 + \cos n\pi(h+k) + \cos n\pi(h+l) + \cos n\pi(k+l)][1 + e^{-i(h+k+l)n\pi/2}].$$

$$S_{\mathbf{G}}^2 = f^2[1 + \cos n\pi(h+k) + \cos n\pi(h+l) + \cos n\pi(k+l)]^2 2(1 + \cos \frac{n\pi}{2}(h+k+l)).$$

当 nh, nk, nl 不全是奇(偶)时, 第一个因子导致消光; 当 nh, nk, nl 全为偶, 但 $n(h+k+l) \neq 4m$ 时, 消光.

2 晶体的结构

本章重点: 讨论什么使晶体维系在一起?

从本质上讲: 电子的负电荷和原子核正电荷之间的静电吸引. 但是由于最外层电子排布和离子实排列的不同, 引起凝聚态物质实际存在形式之间的差别, 表现出不同的形态. 晶体的五种结合类型.

A 共价结合: 中性原子是通过它们的电子云的交叠结合在一起, 例如金刚石.

特点:

- 共价键具有方向性和饱和性.
- 配位数不变.
- 硬度高, 熔点高, 导电性差.

B 离子结合: 电荷转移形成的正负离子之间的静电吸引力, 例如 NaCl. 特点是:

- 硬度高 (来自高强度的长程相互作用), 熔点高, 导电性差.
- 正负电荷之间的库仑力.

C 金属结合: 价电子脱离金属原子形成公有化的“电子海”, 正电子分布其中. 一般呈现密堆结构 (立方或六角). 有良好的导电性与导热性, 较好的延展性.

D 分子间相互作用 (Van der Waals 力): 具有闭壳层的中性原子通过与电荷分布涨落有关的范德瓦尔斯作用力, 微弱地结合在一起.

- 极性分子之间: 电偶极矩相互作用,
- 极性分子 + 非极性分子: 极性分子的电偶极矩和非极性分子间的诱导偶极矩之间的相互作用,
- 非极性分子之间: 瞬时偶极矩.

E 氢键相互作用. 裸露质子与其他分子中电负性较强的原子发生的作用. 例如 DNA 碱基对之间的作用.

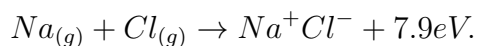
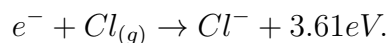
对于大多数晶体而言, 这几种结合并没有明显的界线, 而是呈现混合型的结合类型. 以石墨烯为例, 有共价结合, 有分子间的结合, 还有金属结合. 共价结合使其有较高强度, 分子结合使其可作为润滑剂, 而金属结合使其具备导电性.

2.1 基本概念

A **电离能**: 原子失去一个电子所需要的最低能量. 它反映了原子对价电子的束缚能力. 电离能越小, 表明越容易失去电子.

B **电子亲和能**: 一个中性原子获得一个电子称为负离子所释放出的能量. 反映了原子捕获电子的能力. 电子亲和能越大, 获得电子亲和能越强.

C **结合能**: 原子或离子结合在一起形成晶体所释放的能量.



D **电负性**: 统一衡量原子得失电子的能力. 有两种定义方式:

1 Millikan:

$$\text{电负性} = 0.18 \times (\text{电离能} + \text{亲和能})$$

2 Pauling:

$$E_{A-B} = \sqrt{(E_{A-A} \cdot E_{B-B})} + 96.5(\chi_A - \chi_B).$$

其中 χ 表示电负性, E 表示分子之间的结合能. 并且定义 $\chi_F = 4.0$.

2.2 晶体的结合力及结合能

设两个原子之间的相互作用势能 (双原子分子, 经验势) 为

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}.$$

其中 $A, B > 0$, 而为使近处排斥力占上风需要 $n > m$. 现在取平衡位置

$$\left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_{r_0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right|_{r_0} > 0.$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_{r_0} = \frac{mA}{r_0^{m+1}} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0.$$

$$r_0 = \left(\frac{nB}{mA} \right)^{1/(n-m)}.$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_{r_0} = -\frac{Am(m+1)}{r_0^{m+2}} + \frac{Bn(n+1)}{r_0^{n+2}} = \frac{Am}{r_0^{m+2}}(n-m) > 0,$$

所以 $n > m$. 这与猜想一致.

晶体的结合能: 自由粒子结合成晶体所释放的能量, 或晶体分解成自由粒子所需要的能量.

晶体结合能 = 原子动能之和 + 原子势能之和.

在 $0K$ 时, 忽略动能.

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} U(r_{ij}) = \frac{N}{2} \sum_j U(r_{ij}).$$

定义压缩系数:

$$\kappa = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

体弹性模量:

$$K = \frac{1}{\kappa} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T.$$

在绝热近似, 且温度接近绝对零度下,

$$\begin{aligned} P &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \\ &= -\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot 0 - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \\ &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \end{aligned} \tag{2.1}$$

其中, 第三个等号运用了热力学第三定律. 所以说 $T \rightarrow 0K$ 时, 等温等熵一样. 将上式代入体弹性模量定义, 得

$$K = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T.$$

其中 U 是微观量, K 是宏观量.

将 $\frac{\partial U}{\partial V}$ 在平衡状态附近展开:

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V_0} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} (V - V_0) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial V^3} \right)_{V_0} (V - V_0)^2 + \dots$$

在平衡状态时, 第一项为 0. 则有

$$P = -K \frac{V - V_0}{V_0}. \quad K = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0}.$$

上面第一个式子为状态方程. V_0 是真空下晶体的体积, 上面的状态方程中没有计入温度, 我们会在第三章计入温度.

设 $V = \lambda R^3$, R 表示原子间距离.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial V} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{\partial U}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial V} \right) \frac{\partial R}{\partial V} \\ &= \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \left(\frac{\partial R}{\partial V} \right)^2 + \frac{\partial U}{\partial R} \frac{\partial^2 R}{\partial R \partial V} \frac{\partial R}{\partial V}. \end{aligned}$$

因为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} = 0.$$

所以,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} = \frac{R_0^2}{9V_0^2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0}. \quad (2.2)$$

2.3 分子间相互作用

2.3.1 极性分子间相互作用

$$u(r) = \frac{q^2}{r} + \frac{q^2}{r+l_2-l_1} - \frac{q^2}{r-l_1} - \frac{q^2}{r+l_2}. \quad (3.1)$$

由于

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} - \frac{(r-r_0)}{r_0^2} + \frac{2(r-r_0)^2}{r_0^3} + \dots$$

$$\begin{aligned} \frac{q^2}{r+l_2-l_1} &\approx \frac{q^2}{r} - \frac{q^2}{r^2}(l_2-l_1) + \frac{2q^2}{r^3}(l_2-l_1)^2 \\ \frac{q^2}{r-l_1} &\approx \frac{q^2}{r} + \frac{q^2}{r^2}l_1 + \frac{2q^2}{r^3}l_1^2 \\ \frac{q^2}{r+l_2} &\approx \frac{q^2}{r} - \frac{q^2}{r^2}l_2 + \frac{2q^2}{r^3}l_2^2 \end{aligned}$$

将上述四个式子代入方程3.1, 得:

$$\begin{aligned} u(r) &\approx 2\frac{q^2}{r} - 2\frac{q^2}{r} + \frac{q^2}{r^2}(l_2-l_2+l_1-l_1) + \frac{2q^2}{r^3}[(l_1-l_2)^2 - l_1^2 - l_2^2] \\ &= -\frac{4q^2l_1l_2}{r^3}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

设两个谐振子本身不动 (r 恒定), 在存在热运动的情况下, l_1 和 l_2 为可变量. 设两个分子物理性质相同, 具有相同的谐振子弹性系数 β , 则体系的哈密顿量为

$$H = \frac{P_1^2}{2\mu} + \frac{\beta l_1^2}{2} + \frac{P_2^2}{2\mu} + \frac{\beta l_2^2}{2} - \frac{4q^2l_1l_2}{r^3}.$$

其中 μ 为两个分子的折合质量. $p_1 = \mu \dot{l}_1$, $p_2 = \mu \dot{l}_2$.

引入简正坐标:

$$\begin{cases} \chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(l_1 + l_2) \\ \chi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(l_1 - l_2) \end{cases} \quad (3.3)$$

代入上式有

$$H = \frac{P_s^2}{2\mu} + \frac{1}{2}(\beta - \frac{4q^2}{r^3})\chi_s^2 + \frac{P_a^2}{2\mu} + \frac{1}{2}(\beta + \frac{4q^2}{r^3})\chi_a^2$$

这相当于两个独立的谐振子:

$$\omega_s = \left(\frac{\beta - 4q^2/r^3}{\mu} \right)^{1/2}, \quad \omega_a = \left(\frac{\beta + 4q^2/r^3}{\mu} \right)^{1/2}.$$

零点振动能:

$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega_s}{2} + \frac{\hbar\omega_a}{2}.$$

设 $\omega_0 = \sqrt{\beta/\mu}$,

$$\omega_s = \omega_0 \left(1 - \frac{4q^2}{\beta r^3} \right)^{\frac{1}{2}} \approx \omega_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{4q^2}{\beta r^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{4q^2}{\beta r^3} \right)^2 \right\}.$$

$$\omega_a = \omega_0 \left(1 + \frac{4q^2}{\beta r^3} \right)^{\frac{1}{2}} \approx \omega_0 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{4q^2}{\beta r^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{4q^2}{\beta r^3} \right)^2 \right\}.$$

$$\varepsilon_0 \approx \hbar\omega_0 - \frac{1}{8} \hbar\omega_0 \left(\frac{4q^2}{\beta r^3} \right)^2.$$

设 ΔV 表示两个谐振子由于相互作用引起的零点振动能变化, 则

$$\Delta V = -\frac{1}{8} \hbar\omega_0 \left(\frac{4q^2}{\beta r^3} \right)^2 \propto -\frac{1}{r^6}.$$

这就是所谓的 Van der Waals 相互作用, 也成为伦敦相互作用或感生偶极子-偶极子相互作用. 它是惰性气体和许多有机分子晶体中主要的吸引作用. 当 $\hbar \rightarrow 0$ 时, $\Delta V \rightarrow 0$, 从这个意义上讲, 范德瓦尔斯作用是一种量子效应. 范德瓦尔斯相互作用的存在不依赖于两个原子电荷密度的交叠, 因此它是一种长程相互作用.

2.3.2 分子间相互作用势

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}.$$

对于分子间的相互作用, 常用的经验势为 **Lenard-Jones 势**: 取 $n=12, m=6$. 则有

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

其中, 吸引项(负势)来自原子间的偶极相互作用, 或者电荷密度的涨落形成的瞬时偶极矩(长程).

斥力项(正势)来自于 Pauli 不相容原理引起的排斥(近程). 当两个电子相互靠近时, 他们的点和分布将逐渐发生重叠, 从而引起静电能发生变化, 在两原子相距足够近的情况下, 这种交叠引起的作用是排斥性的, 其中大部分贡献来源于 Pauli 不相容原理.

$$U = \frac{N}{2} \sum_j 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right].$$

设 R 为两个最近邻原子之间的距离, 则 $r_{ij} = \alpha_j R$, α_j 与晶体的结构类型有关.

$$\begin{aligned} U(R) &= 2N\epsilon \left[\sum_j \frac{1}{\alpha_{ij}^{12}} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \sum_j \frac{1}{\alpha_{ij}^6} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \\ &= 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \end{aligned}$$

其中, $A_{12} = \sum_j 1/\alpha_{ij}^{12}$, $A_6 = \sum_j 1/\alpha_{ij}^6$. 平衡位置处, 有

$$\left. \frac{\partial U}{\partial R} \right|_{R_0} = 0 \implies R_0 = \sigma \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}}. \quad (3.4)$$

注意, 上式提供了一种测量 σ 的方法, 因为平衡位置可以通过 X 射线衍射来确定. 对于面心立方, 有 $2A_{12}/A_6 \approx 1.09$. 所以 $R_0 \approx 1.09\sigma$.

另有, 当 R 取平衡位置时,

$$U|_{R_0} = -N\epsilon \left(\frac{A_6^2}{2A_{12}} \right).$$

那么如何确定 ϵ 的值? 这需要依靠 U 的二阶导数.

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right|_{R_0} = \frac{72N\epsilon}{R_0^2} A_6 \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^6 = \frac{36N\epsilon A_6^2}{A_{12}R_0}.$$

其中最后一个等号运用了方程3.4.

再借助方程2.2,

$$K = \frac{R_0^2}{9V_0} \left(\frac{36N\epsilon A_6^2}{A_{12}R_0} \right) = \frac{4N\epsilon A_6^2}{V_0 A_{12}}.$$

设 $V_0 = \lambda R_0^3$, 再次用方程3.4将 R_0 替换掉, 我们得到求 ϵ 的方法.

$$\begin{cases} K = \frac{4N\epsilon}{\sqrt{2}\lambda\sigma^3} A_{12} \left(\frac{A_6}{A_{12}} \right)^{\frac{5}{2}}. \\ R_0 = \sigma \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}}. \end{cases} \quad (3.5)$$

其中 R_0 的测量方法也被摘录到这里.

注意, 当晶体结构得到后, A_{12} , A_6 也可以求得, 所以它们可当做已知量.

2.4 共价结合 (H_2 分子)

2.4.1 变分法

原理:

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0. \quad (4.1)$$

即在大多数情况下, 采用的是所谓**线性变分法**. 将全局波函数写成各个已有的轨道波函数的线性组合:

$$\Psi = c^i |\phi_i\rangle.$$

然后

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{\langle c^l \phi_l | H | c^m \phi_m \rangle}{\langle c^j \phi_j | c^k \phi_k \rangle}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

其中采用了 Einstein 缩并法则, 每一对相同角标求和, 角标是伪标, 本身采用什么字母并不重要. 为了得到在该组轨道集合下的最小能量, 计算上式对 $\{c_i^*\}$ 的变分, 并且我们把 c_i^* 和 c_i 当做相互独立的变量.

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_i^*} &= 0 \\ \frac{\langle \phi_i | H | c^m \phi_m \rangle \langle c^j \phi_j | c^k \phi_k \rangle - \langle c^j \phi_j | H | c^k \phi_k \rangle \langle \phi_i | c^m \phi_m \rangle}{\langle c^l \phi_l | c^n \phi_n \rangle^2} &= 0. \end{aligned}$$

注意到

$$E = \frac{\langle c^l \phi_l | H | c^m \phi_m \rangle}{\langle c^j \phi_j | c^k \phi_k \rangle}.$$

于是有

$$(H_{im} - ES_{im})c^m = 0$$

这是一个矩阵方程, 其中 $H_{im} = \langle \phi_i | H | \phi_m \rangle$, $S_{im} = \langle \phi_i | \phi_m \rangle$. 首先使行列式为0求出能量, 再代回求出轨道系数 $\{c_i\}$.

注意: 这样求出来的能量并非真实的体系能量而只是近似的, 因为我们取的轨道不一定是体系的本征态. 当然, 如果轨道取得越好, 所求能量就越逼近真实值.

2.4.2 氢分子

H^2 分子的哈密顿量:

$$\begin{aligned} H &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}} \right) + \left(-\frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right) \\ &= H_{A1} + H_{B2} + H' \end{aligned}$$

其中 H_{A1} , H_{B2} 分别为电子在 A, B 原子中的 Hamilton.

氢原子基态波函数为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}.$$

设

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A}, \quad \psi_B = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B},$$

为两个绕 AB 两个核的基态氢原子轨道. 下面我们通过变分法求氢原子能量及近似波函数. 选取初始轨道为

$$\phi_1 = \psi_A(1)\psi_B(2), \quad \phi_2 = \psi_B(1)\psi_A(2).$$

即第一个轨道是 1 号电子在左边原子上, 2 号电子在右; 第二个轨道是相反情况. 根据上述方法, 变分后得到矩阵方程:

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (4.3)$$

其中 $S_{11} = S_{22} = 1$. 设

$$H_{11} = H_{22} = \langle \psi_A(1)\psi_B(2) | H | \psi_A(1)\psi_B(2) \rangle = \alpha.$$

$$H_{12} = H_{21} = \langle \psi_A(1)\psi_B(2) | H | \psi_A(2)\psi_B(1) \rangle = \beta.$$

$$S_{12} = S_{21} = \langle \psi_A(1)\psi_B(2) | \psi_A(2)\psi_B(1) \rangle = |\langle \psi_A(1) | \psi_B(1) \rangle|^2 = S^2.$$

其中 $S = \langle \psi_A | \psi_B \rangle$, 被称作**重叠积分**. 则上述矩阵对应的行列式的根为

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S^2}, \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S^2}.$$

对应的波函数为

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}}(\phi_1 + \phi_2) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}}(\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)).$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S^2}}(\phi_1 - \phi_2) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S^2}}(\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)).$$

再考虑费米子的全同粒子效应, 需要全局波函数必须交换反对称, 因此

$$\psi_+(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}}(\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)) \chi_a(s_1, s_2).$$

$$\psi_-(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S^2}}(\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)) \chi_s(s_1, s_2).$$

其中 $\chi_a(s_1, s_2)$ 为自旋为0的态 (singlet), $\chi_s(s_1, s_2)$ 为自旋为1的态 (triplet).

下面来看 E_+ 和 E_- 的大小.

$$\begin{aligned} \alpha = H_{11} &= \langle \psi_A(1)\psi_B(2) | (H_{A1} + H_{B2} + H') | \psi_A(1)\psi_B(2) \rangle \\ &= 2E_H + \langle \psi_A(1)\psi_B(2) | H' | \psi_A(1)\psi_B(2) \rangle \\ &= 2E_H + Q \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \beta = H_{12} &= \langle \psi_A(1)\psi_B(2) | (H_{A1} + H_{B2} + H') | \psi_A(2)\psi_B(1) \rangle \\ &= 2E_H S^2 + \langle \psi_A(1)\psi_B(2) | H' | \psi_A(2)\psi_B(1) \rangle \\ &= 2E_H S^2 + A \end{aligned} \quad (4.5)$$

所以

$$\begin{cases} E_+ = 2E_H + \frac{Q + A}{1 + S^2}. \\ E_- = 2E_H + \frac{Q - A}{1 - S^2}. \end{cases} \quad (4.6)$$

所以 $E_+ < E_-$. 前者为成键轨道能量, 后者为反键轨道能量.

电子在分子中的分布可由空间各点的几率密度 $|\psi|^2$ 来表示. 对于空间波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 而言, 在 \mathbf{r}_1 附近 $d\tau_1$ 内找到电子1, 同时在 \mathbf{r}_2 附近 $d\tau_2$ 内找到电子2的概率为 $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2$. 所

以, 不论 2 在何处, 在 $d\tau_1$ 内找到电子 1 的概率为 $[\int |\psi(1, 2)|^2 d\tau_2] d\tau_1$. 而 r_1 附近单位体积内找到两个总的任意一个电子的概率为

$$\int |\psi(1, 2)|^2 d\tau_2 + \int |\psi(1, 2)|^2 d\tau_1.$$

因此

$$\begin{aligned}\rho_+ &= \rho_+(1) + \rho_+(2) = \int |\psi_+|^2 d\tau_2 + \int |\psi_+|^2 d\tau_1 \\ &= \frac{1}{1+S^2} [\psi_A^2 + \psi_B^2 + 2S\psi_A\psi_B].\end{aligned}$$

同理,

$$\begin{aligned}\rho_- &= \frac{1}{1-S^2} [\psi_A^2 + \psi_B^2 - 2S\psi_A\psi_B]. \\ \Delta E &= E_+ - E_- = \frac{2A - 2QS^2}{1-S^4} = -2\frac{S^2Q - A}{1-S^4}.\end{aligned}$$

若重叠积分 S 较小, 则 $\Delta E \approx 2A$.

2.4.3 氢分子离子

氢分子离子 H_2^+ 是最简单的分子, 虽然在化学上不稳定, 很容易从周围捕获一个电子变为氢分子. 但是实验上已经证明了它的存在. 测得 $H-H$ 原子核的间距为 $1.06A$, 结合能为 $255.4KJ/mol$. 正如同单电子的氢原子可以作为讨论多电子原子结构的出发点一样, 单电子的 H_2^+ 也可以为讨论多电子的双原子分子提供许多有用概念. 这个系统的哈密顿量为:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon}\left(-\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}\right).$$

若取自然单位制, 有 $e = \hbar = m_e = 1$. 其实, 这个系统可以在共焦椭圆坐标系中解析求解. 但我们这里仍然采用变分法.

仍设轨道空间为

$$\begin{aligned}\phi_A &= \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_A}, \quad \phi_B = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_B}. \\ \psi &= c_1\phi_A + c_2\phi_B.\end{aligned}$$

同样的, 我们会得到矩阵方程 (事实上因为这里这有一个空间变量 \mathbf{r} , 内部形式比氢分子要简单一点).

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (4.7)$$

其中

$$H_{11} = H_{22} = \langle \phi_A | H | \phi_A \rangle = \alpha.$$

$$H_{12} = H_{21} = \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle = \beta.$$

$$S_{12} = S_{21} = \langle \phi_A | \phi_B \rangle = S.$$

则最终的解为:

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}(\phi_A + \phi_B).$$

$$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}, \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}(\phi_A - \phi_B).$$

$$\begin{aligned} H_{11} = H_{22} = \alpha &= \langle \phi_A | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) | \phi_A \rangle \\ &= \langle \phi_A | \left(H_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) | \phi_A \rangle \\ &= E_H + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \langle \phi_A | \frac{1}{r_B} | \phi_A \rangle \right) \\ &= E_H + J \end{aligned}$$

其中 J 的第二项是 A 核中的电子受到 B 核的平均作用. 回过头来看, 这个结果和把 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}$ 这两项当做是对 A 核氢原子的微扰求得的一阶微扰修正能量是一样的.

$$\begin{aligned} H_{12} = H_{21} = \beta &= \langle \phi_A | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) | \phi_B \rangle \\ &= \langle \phi_A | \left(H_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} \right) | \phi_B \rangle \\ &= E_H S + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} S - \langle \phi_A | \frac{1}{r_B} | \phi_B \rangle \right) \\ &= E_H S + K \end{aligned}$$

再代回上面的两个能量解, 得

$$\begin{cases} E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S} \\ E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S} \end{cases}$$

在共焦椭球坐标系中, 可以求得:

$$\begin{cases} J = \left(\frac{1}{R} + 1 \right) e^{-2R} \\ K = \left(\frac{1}{R} - \frac{2R}{3} \right) e^{-R} \\ S = \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) e^{-R} \end{cases}$$

显然有 $J > 0$. 当 $R = 2a_0$ 时, $J = 0.0275a.u.$, $K = -0.1127a.u.$, $S = 0.5863$. ($a.u.$ 是 Atomic units.) 所以有

$$E_1 < E_H < E_2.$$

电子云密度:

$$|\phi_1|^2 = \frac{1}{2 + 2S} (|\phi_A|^2 + |\phi_B|^2 + 2\phi_A\phi_B).$$

$$|\phi_2|^2 = \frac{1}{2 - 2S} (|\phi_A|^2 + |\phi_B|^2 - 2\phi_A\phi_B).$$

2.4.4 碳的杂化轨道

C: $1s^2 2s^2 2p^2$. $2p$ 态上只有 2 个电子, 只能形成 2 个共价键, 但在金刚石中 C 的配位数为 4. 假使 $2s$ 上的一个电子激发到 $2p_z$ 态上, 可以形成 4 个共价键, 但是键角也不会为 $109^\circ 28'$. 1931 年, 泡林和斯莱特提出杂化轨道理论, 即 s 轨道与 p 轨道发生混合, 形成新的轨道. 尽管电子占据这些轨道时能量相对较高, 但这些轨道有利于形成共价键, 使体系的能量降低. 在这之前, 我们要先清楚化学里面本征态的记法. 出于方便性的考虑, 化学家倾向于把能量本征态都写成实函数. 在氢原子的解中, 球谐函数的 ϕ 角是复数, 但是它们的适当线性组合

会变成实数. 以最简单的 $l = 2$ 为例:

$$\begin{aligned} Y_1^0 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta. \\ Y_1^1 &= \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\phi}. \\ Y_1^{-1} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}. \end{aligned}$$

定义

$$\begin{aligned} Y_1^Z &= Y_1^0 \\ Y_1^x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^{-1} - Y_1^1). \\ Y_1^y &= -\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_1^{-1} + Y_1^1). \end{aligned}$$

SP^3 杂化. 以金刚石为例, 其定域杂化轨道为:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{2} (\psi_{2S} + \psi_{2P_x} + \psi_{2P_y} + \psi_{2P_z}) \\ \phi_2 &= \frac{1}{2} (\psi_{2S} + \psi_{2P_x} - \psi_{2P_y} - \psi_{2P_z}) \\ \phi_3 &= \frac{1}{2} (\psi_{2S} - \psi_{2P_x} + \psi_{2P_y} - \psi_{2P_z}) \\ \phi_4 &= \frac{1}{2} (\psi_{2S} - \psi_{2P_x} - \psi_{2P_y} + \psi_{2P_z}) \end{aligned}$$

其中的 $2S$ 与三个 $2P$ 轨道相杂化, 称为 SP^3 杂化, 轨道之间的夹角为 $109^\circ 28'$, 形成 Td 对称结构.

SP^2 杂化:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_{2S} + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{2P_x} \\ \phi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_{2S} - \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{2P_x} + \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{2P_y} \\ \phi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_{2S} - \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{2P_x} - \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{2P_y} \end{aligned}$$

电子占据 ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 和 ψ_{2P_z} 轨道, 其中 ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 形成平面, D_{3h} 对称. 代表结构是石墨.

2.5 离子结合

两粒子之间的相互作用势:

$$u(r_{ij}) = \mp \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}}.$$

以 NaCl 晶体为例:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\{ \mp \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}} \right\} = -\frac{N}{2} \sum_j \left\{ \pm \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}} - \frac{b}{r_{ij}} \right\}.$$

设 $r_{ij} = a_j R$. R 为最邻近离子间距离, a_j 由晶体结构决定.

$$U = -\frac{N}{2} \left\{ \frac{e^2}{4\pi\epsilon R} \sum_j \left(\pm \frac{1}{a_j} \right) - \frac{1}{R^n} \sum_j \frac{b}{a_j} \right\} = -\frac{N}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon R} \cdot \mu - \frac{B}{R^n} \right).$$

其中 μ 被称为 **Madelung 常数**, 与晶体结构有关.

与之前操作类似,

$$\left. \frac{\partial U}{\partial R} \right|_{R_0} = 0 \Rightarrow \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} = \frac{nB}{R_0^{n+1}} \Rightarrow B = \frac{\mu e^2 R_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}.$$

平衡点的总势能:

$$U|_{R_0} = \frac{N}{2} \left\{ \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon R} - \frac{\mu e^2}{n4\pi\epsilon R} \right\} = -\frac{N\mu e^2}{8\pi\epsilon R} \left(1 - \frac{1}{n} \right).$$

下面寻找求解 n 的方法, 向之前求解 ϵ 一样, 利用 U 对 R 的二阶导数:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} = \frac{\partial}{\partial R} \left\{ \frac{N\mu e^2}{8\pi\epsilon_0 R^2} - \frac{NnB}{2R^{n+1}} \right\} = -\frac{N\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} + \frac{Nn(n+1)B}{2R^{n+2}}.$$

代入上面关于 B 的表达式, 得

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right|_{R_0} = -\frac{N\mu e^2}{8\pi\epsilon_0 R_0^3} (1 - n).$$

$$K = \frac{R_0^2}{9V_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} = \frac{R_0^2}{9V_0} \frac{N\mu e^2}{8\pi\epsilon_0 R_0^3} (n - 1) = \frac{N\mu e^2}{72\pi V_0 \epsilon_0 R_0} (n - 1).$$

将 $V_0 = (N/8)a^3 = NR_0^3$ 代入, 有

$$K = \frac{\mu e^2}{72\pi\epsilon_0 R_0^4}(n-1). \quad (5.1)$$

则

$$n = 1 + \frac{72\pi\epsilon_0 R_0^4}{\mu e^2} K.$$

这样便通过可测量 K 求出了 n . 注意其中 μ 在已知结构的情况下可直接算出, 为已知量.

3 晶格动力学

晶体中的格点代表原子的平衡位置(绝对零度下的位置). 晶格振动是指原子在格点(平衡位置)附近的振动. 对晶格振动的研究最早是从研究晶体的热学性质开始的. 热容量是热运动在宏观性质上最直接的表现. 建立在经典统计理论基础上的 Dulong-Petit 定律在室温 and 更好温度下度固体基本适用. 根据能量均分定理, 每个自由度的平均热能为 $k_B T$, 因此, 固体的摩尔热容为 $3R$, 与温度无关. 但是随着低温技术的发展, 人们发现固体的热容量在低温下并非常数. 而是随温度的降低而逐渐下降. 这是经典理论所无法解释的. 当时被称为“固体的比热难题”. 为了解决这一问题, Einstein 发展了 Planck 的量子假说, 成功地解释了固体热容量在低温区的下降, 并得到了 $T \rightarrow 0, C_V \rightarrow 0$ 的结论. 这在量子理论发展中占有很重要的地位, 对于原子振动的研究也有重要的影响. 与经典理论不同, 量子热容理论与原子振动的具体频率有关, 从而推动了对固体原子振动的研究. 本章主要从“格波”的概念除法来研究晶格振动和晶体的热学性质.

值得一提的是, 研究晶格振动是研究晶体的激发态性质. “元激发”是研究激发态的重要概念. 固体中的激发态可以归结为由某些基本的激发单元组成. 他们具有确定的能量和相应的准动量. 这些基本的激发单元, 简称“元激发”. 固体中常见的元激发有:

- 声子 (晶格振动的元激发);
- 光子 (电磁波);
- 等离极元 (集体电子波);
- 磁振子 (磁化强度波);
- 极化子 (电子 + 弹性形变);
- 激子 (极化强度波);
- 极化激元 (晶格振动 + 电磁波).

本章中会涉及到的两种元激发: **声子**和**极化激元**. 下面就从最简单的一维振动讲起.

3.1 一维晶格的振动

一维晶格的振动并不是仅仅建一个理想的模型也并非单纯教学法的需要. 在立方晶体中, 当格波沿着 $[100]$, $[110]$, $[111]$ 三个方向传播时, 整个原子面上的原子做同向运动, 就可以简化成一个一维震动的问题. 下面, 我们先采用一种简单的方法研究一维晶格的振动, 然后再利用分析力学的方法处理相同的问题. 最后, 推广到更复杂的三维情况.

3.1.1 一维简单格子

设有一维原子链, 其中原子质量为 m , 晶格常数为 a .
再做两个近似:

A 简谐近似, 原子之间的相互作用为弹性力, 遵从胡克定律.

B 只考虑最近邻原子的相互作用, 弹性常数为 β .

做受力分析, 考虑第 n 个原子的受力情况:

受到第 $n+1$ 个原子的作用力为: $\beta(u_{n+1} - u_n)$,

受到第 $n-1$ 个原子的作用力为: $\beta(u_{n-1} - u_n)$.

因此, 第 n 个原子的运动方程为:

$$m\ddot{u}_n = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n).$$

该方程代表的是一维链中除了边界上的原子外的其他原子的运动方程. 对于边界上的原子, 我们引入 **Born-Karman 条件**.

波恩-卡门条件认为: 在晶体外仍有无限多个完全相同的晶体, 首尾相接, 各晶体当中对应原子的情况完全相同. 即 $u_{n+N} = u_n$ (N 为这个方向上的原子总数). 如此一来, 不再有所谓的边界, **每个原子所处的环境与其他原子都相同**, 1 号原子和 N 号原子也和其他原子没什么不一样的. 这样上述牛顿方程用于描述所有原子的运动. 周期性边界条件相当于要求一个有限链首尾相接, 这实际上是一种近似. 其合理性要接受时间的检验. 值得一提的是, 波恩-卡曼条件并不改变运动方程的解, 而只是对解的形式提出了限制.

设运动方程

$$\ddot{u}_n = \frac{\beta}{m}(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (1.1)$$

有波动形式的解¹:

$$u_n = A \exp[i(qna - \omega_q t)],$$

¹注: 考虑到系统良好的周期性, 这是一个直觉性的做法. 但在下一节我们会有严格的证明.

则有

$$u_{n+1} = e^{iqa} u_n, \quad u_{n-1} = e^{-iqa} u_n.$$

代入上式, 得

$$-\omega_q^2 u_n = \frac{\beta}{m} [e^{iqa} + e^{-iqa} - 2] u_n = \frac{2\beta}{m} (\cos qa - 1) u_n = -\frac{4\beta}{m} \sin^2 qa/2.$$

则有**色散关系**

$$\omega_q = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|.$$

- ω_q 是 q 的周期函数, 周期为 $2\pi/a$ (倒格基矢).
- $\omega(-q) = \omega(q)$, 波矢空间具有空间反演对称性.

容易发现, q 每增加 $2\pi/a$, 解的形式不变. 为保证 ω 与 q 的对应关系, 我们将 q 的取值限定在 $|q| \leq \pi/a$ 的范围内 (后面我们会看到, 这被称作**第一布里渊区**). 另外, 波速为 $v = \omega/q$. 可以看到不同波长 (频率) 的波速不同, 这就是为什么上面的式子被叫做色散关系 (类比光波).

至此, 我们还未曾去看 q 的取值. 我们再用下周期性边界条件:

$$Ae^{iq(N+n)a-i\omega t} = Ae^{iqna-i\omega t} \implies e^{iqNa} = 1.$$

所以:

$$q = \frac{l2\pi}{Na} = \frac{l2\pi}{L}.$$

其中 L 代表一维晶链的广度 (长度), l 取整数.

$$|q| \leq \frac{\pi}{a}, \implies -\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}.$$

下面讨论两种极端情况:

A. $q \rightarrow 0$, ($\lambda \rightarrow \infty$ 长波近似). 此时 $qa \ll 1$,

$$\omega_q \approx \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \frac{qa}{2} \right|.$$

则

$$v = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \frac{a}{2} \right|.$$

B. $q = \pm\pi/a$, $e^{iqa} = -1$ 相邻原子间相对振动反向. 此时格波的群速为:

$$v_g = \frac{d\omega}{dq} = \left(\frac{\beta a^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \frac{qa}{2} = 0.$$

即当 q 的取值在布里渊区边界时, 形成驻波.

值得注意的是, 上面是对于某一频率下的讨论, 而运动方程1.1是线性方程, 通解是各个特征解的线性叠加:

$$u_n = \sum_q (A_q e^{iqna - i\omega_q t} + B_q e^{-iqna + i\omega_q t}).$$

由于需要 $u_n^* = u_n$, 所以我们有 $B_q = A_q^*$. 于是:

$$\begin{aligned} u_n &= \sum_q (A_q e^{iqna - i\omega_q t} + A_q^* e^{-iqna + i\omega_q t}) \\ &= \sum_q (A_q e^{iqna - i\omega_q t} + A_{-q}^* e^{+iqna + i\omega_{-q} t}) \\ &= \sum_q (A_q e^{-i\omega_q t} + A_{-q}^* e^{+i\omega_q t}) e^{iqna} \end{aligned} \quad (1.2)$$

其中第二个等号利用了伪标的性质, 最后一个等号利用了 $\omega_{-q} = \omega_q$. 后面我们会看到若对 u_n 在整个**晶块**上进行离散傅里叶变换:

$$Q(q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-iqna}.$$

即

$$u_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q Q(q, t) e^{+iqna}.$$

对应到上式即有:

$$Q(q, t) = \sqrt{N} (A_q e^{-i\omega_q t} + A_{-q}^* e^{+i\omega_q t}).$$

即 q 处这个振子在做着振幅为 $|A_q|$, 频率为 ω_q 的简谐运动.

3.1.2 分析力学方法

$$\left. \begin{array}{l} \text{先写出动能 } T \\ \text{势能 } V \end{array} \right\} \Rightarrow \text{构造拉氏量: } L = T - V \Rightarrow \text{求出正则动量: } P_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}}$$

$$\Rightarrow \text{代入正则方程 } \dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial Q_i}, \text{ 其中 } H = T + V.$$

关键是选取合适的正则坐标, 使 L 和 H 对角化.

对于一维简单格子, 其动能为

$$T = \sum_i^N \frac{m\dot{x}_i^2}{2}.$$

其中 x_i 表示第 i 个原子的位置坐标.

势能: $V = V(x_1, x_2, x_3 \dots x_N)$. 将势能在平衡位置 x_{i0} 处展开:

$$V = V(x_{10}, x_{20} \dots x_{N0}) + \sum_i \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_0 (x_i - x_{i0}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0 (x_i - x_{i0})(x_j - x_{j0}) + \dots$$

在平衡位置处, 线性项都为0. 并且取平衡位置下势能为0点. 而交叉项 $-\partial^2/(\partial x_i \partial x_j)$ 表示第 i 个原子的位移给第 j 个原子带来的作用力. 之后我们只取最近邻原子之间的相互作用. 设 $u_i = x_i - x_{i0}$. 则当 $i = j$ 时,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} = 2\beta.$$

当 $i \neq j$ 时,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_{i+1}} = -\beta.$$

于是有

$$V = \frac{\beta}{2} \sum_n (u_n^2 + u_{n+1}^2 - 2u_n u_{n+1}) = \frac{\beta}{2} \sum_n (u_n - u_{n+1})^2.$$

利用之前提过的整个晶体的离散傅里叶变换:

$$Q(q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-iqna}. \quad (1.3)$$

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q Q(q) e^{+iqna}. \quad (1.4)$$

可以看出 $Q(-q) = Q(q)^*$. 代入上式,

$$V = \frac{\beta}{2} \frac{1}{N} \sum_{nqq'} Q(q) e^{iqna} (1 - e^{iq'a}) Q(q') e^{iq'na} (1 - e^{iq'a})$$

由于傅里叶变换的正交性:

$$\frac{1}{N} \sum_i e^{i(q+q')a} = \delta_{q,-q'}.$$

上式化简为

$$\begin{aligned} V &= \frac{\beta}{2N} \sum_q |Q(q)|^2 (2 - 2 \cos qa) \\ &= \sum_q \frac{m\omega_q^2}{2} Q(q) Q^*(q). \end{aligned}$$

其中

$$\omega_q^2 = \frac{2\beta}{Nm} (1 - \cos qa) = \frac{2\beta}{M} (1 - \cos qa).$$

我们再次得到了色散关系.

对于动能:

$$\begin{aligned} T &= \frac{m}{2} \sum_n u_n^2 \\ &= \frac{m}{2} \frac{1}{N} \sum_{nqq'} \dot{Q}(q) e^{iqna} \dot{Q}(q') e^{iq'na} \\ &= \frac{m}{2} \sum_q \dot{Q}(q) e^{iqna} \dot{Q}(-q) e^{-qina} \\ &= \frac{m}{2} \sum_q \dot{Q}(q) \dot{Q}^*(q) \end{aligned}$$

其中第三个等号再次利用了离散傅里叶变换的正交性. 所以

$$L = \frac{m}{2} \sum_q \dot{Q}(q) \dot{Q}^*(q) - \sum_q \frac{m\omega_q^2}{2} Q(q) Q^*(q).$$

$$P(q) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}(q)} = \frac{m}{2} \frac{\partial}{\partial \dot{Q}(q)} \sum_{q'} \dot{Q}(-q') \dot{Q}(q') = m \dot{Q}(-q) = m \dot{Q}^*(q).$$

其中分母 2 的抵消是由于 q' 的求和有正有负. 因此每一个非 0 项都各自出现了两次.

$$H = \frac{m}{2} \sum_q \dot{Q}(q) \dot{Q}^*(q) + \sum_q \frac{m\omega_q^2}{2} Q(q) Q^*(q).$$

基于与上面同样的理由,

$$\frac{\partial H}{\partial Q(q)} = m\omega_q^2 Q^*(q).$$

代入正则方程

$$\dot{P}(q) = -\frac{\partial H}{\partial Q(q)} \quad \Rightarrow \quad m\ddot{Q}^*(q) + m\omega_q^2 Q^*(q) = 0.$$

取共轭后得:

$$\ddot{Q}(q) + \omega_q^2 Q(q) = 0.$$

这是谐振子振动方程, q 的值有 N 个, 因此在动量 (倒格) 空间中有 N 个具有不同频率的 (当然对称的频率一样) **独立** 的谐振子.

回看方程 1.3

$$Q(q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-iqna}. \quad (1.5)$$

显然, 其描述的是集体运动. 因此在简谐近似下, 采用简正坐标, 可以将一维简单晶格的振动等效为 N 个独立的谐振子的振动.

3.1.3 一维复式格子的振动

设由两种原子组成的复式格子如图所示. 晶格常数为 a , 弹性常数分别为 β_1 和 β_2 . 两个原子的质量分别为 M (1 号) 和 m (2 号). 共有 $2N$ 个原子 (N 个基元). 运动方程为

$$M\ddot{u}_{2n} = \beta_2(u_{2n+1} - u_{2n}) + \beta_1(u_{2n-1} - u_{2n}).$$

$$m\ddot{u}_{2n-1} = \beta_1(u_{2n} - u_{2n-1}) + \beta_2(u_{2n-2} - u_{2n-1}).$$

设解的形式为

$$u_{2n} = A e^{iqna - i\omega t}.$$

$$u_{2n-1} = B e^{iqna - i\omega t}.$$

注意 A, B 为复数, 包含着对于两种原子之间的振动的相位差别. 代入上式有

$$\begin{aligned} -\omega^2 M u_{2n} &= \beta_2(u_{2n-1} e^{iqa} - u_{2n}) + \beta_1(u_{2n-1} - u_{2n}) \\ &= -(\beta_1 + \beta_2)u_{2n} + (\beta_2 e^{iqa} + \beta_1)u_{2n-1}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} -\omega^2 m u_{2n-1} &= \beta_1(u_{2n} - u_{2n-1}) + \beta_2(u_{2n} e^{-iqa} - u_{2n-1}) \\ &= (\beta_1 + \beta_2 e^{-iqa})u_{2n} - (\beta_1 + \beta_2)u_{2n-1}. \end{aligned}$$

代入 u 的具体形式有:

$$\begin{cases} (\beta_1 + \beta_2 - M\omega^2)A - (\beta_1 + \beta_2 e^{iqa})B = 0 \\ -(\beta_1 + \beta_2 e^{-iqa})A + (\beta_1 + \beta_2 - m\omega^2)B = 0 \end{cases}$$

这是一个矩阵方程, 对应着 ω 的两个本征解以及相应的 A 与 B 作为对应的本征矢. 这个矩阵的行列式的 0 根为

$$\begin{cases} \omega_A^2 = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2Mm} \left\{ (M + m) - \left[(M + m)^2 - \frac{16Mm\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right]^{1/2} \right\}. \\ \omega_O^2 = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2Mm} \left\{ (M + m) + \left[(M + m)^2 - \frac{16Mm\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right]^{1/2} \right\}. \end{cases}$$

其中 O 是 Optical 的缩写, A 是 Acoustic 的缩写.

两个解有如下特点:

1. ω_A 和 ω_O 都是 q 的周期函数, 周期为 $2\pi/a$ (一个倒格基矢的长度).

2. 在 $q=0$ 处,

$$\begin{aligned} \omega_A &= \omega_A^{\min} = 0. \\ \omega_O &= \omega_O^{\max} = \frac{(\beta_1 + \beta_2)(M + m)}{Mm}. \end{aligned}$$

在 $q = \pm\pi/a$ 处

$$\omega_A = \omega_A^{\max} = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2Mm} \left\{ (m + M) - \left[(M + m)^2 - \frac{16Mm\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \right]^{1/2} \right\}.$$

$$\omega_O = \omega_O^{\min} = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2Mm} \left\{ (m + M) + \left[(M + m)^2 - \frac{16Mm\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \right]^{1/2} \right\}.$$

3. $\omega_q = \omega_{-q}$.

4. 根据周期性边界条件,

$$u_{2n} = u_{2(n+N)} \implies e^{iqNa} = 1 \implies q = \frac{2\pi}{a} \frac{l}{N}.$$

为将 q 限制在第一布里渊区内, 取

$$-\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}.$$

也就是说 l 有 N 个取值. 即在每个 ω 之下有 N 个振动模式, 而一共有两个 ω , 共有 $2N$ 种振动模式, 这与原子个数相同.

5. $q \rightarrow 0$ (长波近似下)

$$\omega_A^2 \approx \frac{\beta_1 + \beta_2}{2Mm} \left\{ (M + m) - (M + m) + \frac{16Mm\beta_1\beta_2}{2(M + m)(\beta_1 + \beta_2)^2} \left(\frac{qa}{2}\right)^2 \right\}$$

$$= \frac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)(M + m)} q^2 a^2$$

$$\omega_A = aq \sqrt{\frac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)(M + m)}} \implies v_A = \sqrt{\frac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)(M + m)}} = \text{constant}.$$

这就是它被称作声学支的原因. 此时由于 $q \rightarrow 0$,

$$\frac{A}{B} = \frac{\beta_1 + \beta_2 e^{iqa}}{\beta_1 + \beta_2 - M\omega^2} = \frac{\beta_1 + \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} = 1. \quad (1.7)$$

所以长波近似下, 两个相邻原子振动相位相同, 这反映了质心的运动.

对于 ω_O 振动而言

$$\lim_{q \rightarrow 0} \omega_O^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)(M + m)}{Mm}.$$

所以,

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{A}{B} = \frac{\beta_1 + \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2) - M \frac{(\beta_1 + \beta_2)(M+m)}{Mm}} = \frac{1}{1 - \frac{M+m}{m}} = -\frac{m}{M}.$$

因此

$$Mu_{2n} + mu_{2n-1} = 0.$$

所以原胞中两个原子振动方向相反, 质心不动. 这反映了原子间的相对运动.

如果两个原子带有异号电荷, 就可以用光波来激发这种类型的振动, 因此这一支称为光学支.

3.2 三维晶格的振动

3.2.1 三维简单晶格

简单晶格: 设晶体中含有 N 个原胞. 每个原胞中含有一个原子, 共有 $3N$ 个自由度.

设第 l 个原胞中的原子离开平衡位置位移为 $\mathbf{u}_l = u_1 \mathbf{i} + u_2 \mathbf{j} + u_3 \mathbf{k}$.

设第 l 个原胞的位置由正格矢 $\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ 来表示.

现在定义一个新的量: $-\Phi_{\alpha\beta}(l, l')$: 第 l' 个原胞中的原子在 β 方向发生单位位移对第 l 个原胞内的原子的作用力在 α 方向的分量, 称为力常数.²

由 $\dot{P}_\alpha = -\frac{\partial V}{\partial x_\alpha}$. 在平衡位置附近,

$$M\ddot{u}_l^\alpha = -\frac{\partial U}{\partial u_l^\alpha} = -\frac{\partial}{\partial u_l^\alpha} \left(\frac{\partial U}{\partial u_{l'}^\beta} u_{l'}^\beta \right).$$

其中重复的角标表示缩并求和. 所以

$$\Phi_{\alpha\beta}(l, l') = \frac{\partial^2 U}{\partial u_l^\alpha \partial u_{l'}^\beta}.$$

设该方程有行波形式的解.

$$\mathbf{u}_l = \mathbf{A} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - i\omega t}.$$

²注: 在简谐近似下, $\Phi_{\alpha\beta}(l, l')$ 是与位移大小无关的量.

代入上式则有

$$\begin{aligned}
 -M\omega^2 A_\alpha e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l - i\omega t} &= -\sum_{l'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l, l') e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{l'} - i\omega t} A_\beta \\
 M\omega^2 A_\alpha &= \sum_{l'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l, l') e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)} A_\beta \\
 &= \sum_{\beta} \left[\sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(l, l') e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)} \right] A_\beta. \\
 &= \sum_{\beta} MD_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) A_\beta.
 \end{aligned}$$

其中

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(l, l') e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)},$$

角标 l 消失是因为每个原胞的周围环境一样, 所求的 $D_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ 也一样. 最终有

$$\omega^2 A_\alpha = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) A_\beta.$$

为一个3维的矩阵方程. 可以得到3个色散关系. 性质有:

- 可以证明这三个都是声学支 (ω, q 同时趋于零).
- 另外由于倒格矢以倒格基矢为周期, $\omega(\mathbf{q} + \mathbf{K}_n) = \omega(\mathbf{q})$.

3.2.2 三维复式晶格

下面讨论更一般的情况, 设三维晶体含有 $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ 个原胞 (三个 N 分别表示 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 方向的原胞数目). 每个原胞中含有 n 个原子. 即整个晶体中有 Nn 个原子. 设第 l 个原胞中第 p 个原子的位移为 $\mathbf{u}_l^{(p)}$. 和上面的方法完全一样,

$$M\ddot{u}_l^\alpha = -\frac{\partial U}{\partial u_l^\alpha} = -\frac{\partial}{\partial u_l^\alpha} \frac{\partial U}{\partial u_{l'}^\beta} u_{l'}^\beta.$$

记

$$\Phi_{\alpha\beta}(l, l') = \frac{\partial^2 U}{\partial u_l^\alpha \partial u_{l'}^\beta}.$$

设行波形式的解为

$$u_\alpha(l) = A_{p\alpha} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l - i\omega t}.$$

与之前的操作完全一致, 最终有

$$\begin{aligned} M_p \omega^2 A_{p\alpha} &= \sum_{p'\beta} \left[\sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} p & p' \\ l & l' \end{smallmatrix} \right) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)} \right] A_{p'\beta} \\ M_p \omega^2 A_{p\alpha} &= \sum_{p'\beta} \sqrt{M_p M_{p'}} D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} q \\ pp' \end{smallmatrix} \right) A_{p'\beta} \end{aligned} \quad (2.1)$$

其中

$$\sqrt{M_p M_{p'}} D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} q \\ pp' \end{smallmatrix} \right) = \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} p & p' \\ l & l' \end{smallmatrix} \right) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)}.$$

可以将 $D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} q \\ pp' \end{smallmatrix} \right)$ 看做 $\Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} p & p' \\ l & l' \end{smallmatrix} \right)$ 的离散傅里叶变换. 这里的行列矢量是 $3n$ 维, 也就是说 ω^2 的解有 $3n$ 个. 在固体理论课程中会被证明: 这 $3n$ 个振动中, 有 3 个声学支, 剩下的 $3n - 3$ 个为光学支.

由此我们可以看到, 整个系统的振动模式数目等于所有原子自由度之和 (一般来说每个原子自由度取 3).

现在考虑 q 的取值. 根据周期性边界条件,

$$\mathbf{u}_{l+N}^{(p)} = \mathbf{u}_l^{(p)}.$$

考虑第一个分量

$$u_{1(l+N_1)}^{(p)} = u_{1l}^{(p)}.$$

即

$$A_{p1} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_l + N_1 \mathbf{a}_1) - i\omega t] = A_{p1} \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - i\omega t].$$

所以有

$$e^{i\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1} = 1.$$

最终

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 = \frac{2\pi l_1}{N_1}.$$

同理

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 = \frac{2\pi l_2}{N_2}.$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 = \frac{2\pi l_3}{N_3}.$$

这也就是说 \mathbf{q} 构成了以 $\frac{\mathbf{b}_1}{N_1}$, $\frac{\mathbf{b}_2}{N_2}$, $\frac{\mathbf{b}_3}{N_3}$ 的点阵.

$$\mathbf{q} = \left(\frac{\mathbf{b}_1}{N_1}\right)l_1 + \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2}\right)l_2 + \left(\frac{\mathbf{b}_3}{N_3}\right)l_3.$$

将 \mathbf{q} 的取值限制在第一布里渊区内,

$$-\frac{N_1}{2} \leq l_1 < \frac{N_1}{2}, \quad -\frac{N_2}{2} \leq l_2 < \frac{N_2}{2}, \quad -\frac{N_3}{2} \leq l_3 < \frac{N_3}{2}.$$

该点阵的密度 (波矢密度) 为

$$\rho = \frac{N}{(\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{b}_3} = \frac{N}{\Omega^*} = \frac{N\Omega}{\Omega^* \cdot \Omega} = \frac{V_c}{(2\pi)^3}.$$

其中 c 是 crystal 的缩写. 注意, 这个波矢密度来自于整个晶块的周期性边界条件, 只与整个晶体的大小有关, 与晶胞常数, 晶胞结构无关. 事实上我们会在量子力学 (二) 和统计物理学中看到, 这是量子力学里非常常见的一个数, 与这个系统是不是晶体没有关系, 它仅仅来自于周期性边界条件.

3.3 声子

我们继续上节的讨论, 从方程 2.1, 原则上可以求出 $3n$ 支色散关系. 但是基于对一维格子的求解, 我们也可以从另外一个角度入手, 进行简正坐标的变换, 再得到色散关系和运动方程. 但是需要声明的是, 要得到复式格子的简正变换并不容易. 因此我们仅仅讨论 3 维简单格子.

对于这种格子, 可以直接写出简正坐标, 它就是离散傅里叶变换:

$$Q_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l (\mathbf{u}_l \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}\sigma}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l}.$$

其中 σ 取 1, 2, 3 表示三个偏振方向.

$$\begin{cases} T = \sum_{i=1}^{3N} \frac{m}{2} \dot{Q}_i^*(\mathbf{q}) \dot{Q}_i(\mathbf{q}). \\ V = \sum_{i=1}^{3N} \frac{m\omega_i^2}{2} Q_i^*(\mathbf{q}) Q_i(\mathbf{q}). \end{cases} \quad (3.1)$$

和一维晶格的处理步骤相同, 代入正则方程, 最后得到

$$\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0.$$

即三维晶格的振动可以等效成数目等于晶体所有原子自由度之和的独立谐振子的振动. 每个谐振子具有色散关系 $\omega_\sigma(\mathbf{q})$.

根据量子力学的知识, 谐振子的能级是量子化的, 即

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega.$$

因此谐振子的振动能量的变化反映在谐振子不同能级的跃迁. 谐振子的能量的变化时不连续的, 是一份一份进行的, 每一份的能量为 $\hbar\omega$. 这一份的能量就是声子的能量. 谐振子的能量每增加 $\hbar\omega$, 相当于**产生**了一个声子. 声子是晶格振动的激发单元 (**元激发**). 当谐振子处于基态时, 相当于声子的真空态. 当处于 $n \neq 0$ 时, 相当于处于声子数为 0 的状态. 每一个声子携带能量 $\hbar\omega$ 和准动量 $\hbar\mathbf{q}$.

在热平衡状态下, 由系综理论, 某个谐振子有 n 个声子的概率为

$$P_n = \frac{e^{-\varepsilon_n/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}}.$$

则谐振子平均动能为

$$\bar{E}(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n \varepsilon_n = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\sum_n n\hbar\omega e^{-\varepsilon_n/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

由

$$\frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_n e^{-nx}} = -\frac{\partial}{\partial x} \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} \right).$$

设 $x = \hbar\omega/kT$. 则上式第二项等于

$$\begin{aligned}
 \frac{\sum_n n \hbar\omega e^{-\varepsilon_n/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}} &= -\hbar\omega \frac{\partial}{\partial x} \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} \right) \\
 &= -\hbar\omega \frac{\partial}{\partial x} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-x}} \right) \\
 &= \hbar\omega \frac{\partial}{\partial x} \ln(1 - e^{-x}) \\
 &= \hbar\omega \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \\
 &= \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

因此

$$\bar{E}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \tag{3.3}$$

上式给出了**每个**谐振子的平均振动能, 其中第一部分为零点振动能(基态能量). 第二项为声子对振动能的贡献, 每个声子的能量为 $\hbar\omega$. 此时可以看出每个态的平均声子数目为

$$n = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1},$$

遵从玻色-爱因斯坦统计分布.

以上讨论是针对单个谐振子, 由于 $3N$ 个谐振子的振动之间是相互独立的, 因此总的振动能是这些谐振子统计平均能的求和

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \bar{E}(\omega_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}.$$

以上内容是后面讨论晶格振动热容的基础.

声子的特点:

- 声子是**晶格振动**的元激发, 所有与晶格振动有关的相互作用过程都可以等效成与声子的相互作用.
- 声子是虚粒子, 是一种等效, 而非真实的粒子. 真空中不存在声子.
- 声子有能量, 并具有准动量, 在相互作用过程总存在能量守恒和准动量守恒.
- 声子数不守恒.

3.4 晶格振动的热容理论

晶格振动的热容量

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_V.$$

对热容量有贡献的那部分能量是与温度有关的部分. 晶格在平衡态下的能量与温度无关, 对热容量无贡献.

经典统计物理中的能量均分定理: 每个自由度对能量的贡献平均为 kT , 其中 $\frac{kT}{2}$ 为动能, $\frac{kT}{2}$ 为势能. 若晶体中含有 N 个原子, 则有 $3N$ 个自由度, 则有 $E = 3NkT$, $C_V = 3Nk$, 与温度无关 (Dulong-Petit 定律).

然而实验证明, 虽然在高温情况下固体热容和 Dulong-Petit 定律相符合, 但在低温下, C_V 并非常数, 二是随着温度降低而逐渐以 T^3 的阶数趋于 0. 这在当时被称为固体的比热难题.

此外, 随着电子的发现, 晶体中包含着大量的电子, 每个电子有 3 个自由度, 根据能量均分定理, 电子的运动对物体的热贡献应该大得多, 但在实验上并未发现.

Einstin 将 Planck 提出的光量子概念应用于固体的比热, 提出了固体的比热量子热容理论, 成功解释了固体的比热问题.

量子热容理论的基本思想: 晶格振动可以等效成 $3N$ 个独立的谐振子振动, 每个谐振子的能量是量子化的, 即它的能量吸收和发射是不连续地, 一份一份进行的, 且每一份能量为 $\hbar\omega$.

根据这一思想, 再次写出晶格振动的能量:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}.$$

热容为

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \right) \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i e^{\hbar\omega_i/kT}}{(e^{\hbar\omega_i/kT} - 1)^2} \frac{\hbar\omega_i}{kT^2} \\ &= k \sum_{i=1}^{3N} \frac{(\hbar\omega_i/kT)^2}{(e^{\hbar\omega_i/2kT} - e^{-\hbar\omega_i/2kT})^2}. \end{aligned}$$

在高温情况下 $k\omega_i/kT \ll 1$,

$$C_V = k \sum_{i=1}^{3N} 1 = 3Nk.$$

与经典的 Dulong-Petit 定律相一致. 但在低温条件下, 需要考虑到 ω_i 的具体分布情况.

3.4.1 爱因斯坦模型

为定性地解释 $C_V \sim T$ 的关系, 爱因斯坦假设, 所有的振动模式的频率相同, 即 ω 在第一布里渊区的点阵上每个位点的值都是相同的. 此时有

$$C_V = 3Nk f_E\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right).$$

其中

$$f_E(x) = \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2}.$$

将这里的 ω 通过物理常数转换为温度:

$$\Theta_E = \hbar\omega/k.$$

这被称作 Einstein 温度, 因此

$$C_V = 3Nk f_E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) = 3Nk \frac{(\Theta_E/K)^2}{[e^{(\Theta_E/2K)} - e^{-(\Theta_E/2K)}]^2}.$$

当 $T \rightarrow 0$ 时,

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{-\Theta_E/T}.$$

即 $T \rightarrow 0$ 时, 热容以 $(\frac{\Theta_E}{T})^2 e^{-\Theta_E/T}$ 的速度趋向 0.

爱因斯坦模型定性地解释了 C_V 在地问情况下随温度的变化关系, 但是在低温下趋于 0 的速度显然不是实验所发现的 T^3 . 这是由于爱因斯坦模型过于简单地将所有振动平均等效成一个高温光学支的振动. 而在低温下, 对热容量有贡献的主要是低频的声学支振动. 高频的光学支振动的平均声子数目随温度的降低而迅速衰减, 对热容量的贡献迅速减小, 而爱因斯坦模型则忽略了声学模的贡献, 所以导致了 C_V 随温度的减低衰减过快. 但是, 爱因斯坦抓住了问题的实质, 首次成功地解释了固体的热问题. 更为精确的结果是由 Debye(德拜)完成的.

3.4.2 德拜模型

Debye 在爱因斯坦工作的基础上, 考虑了 ω_i 的分布. ω 的分布于色散关系 $\omega_\sigma(\mathbf{q})$ 和 \mathbf{q} 的取值有关. 为讨论问题的方便, 我们先讨论简单晶格的情况. 在简单晶格的情况下, 色散关系有 3 支, 并且都是声学支. 其中两支是横模, 一支纵模. 波矢 \mathbf{q} 的分布为 $\mathbf{q} = \left(\frac{b_1}{N_1}\right)l_1 + \left(\frac{b_2}{N_2}\right)l_2 + \left(\frac{b_3}{N_3}\right)l_3$. 对于实际的晶体, N_1, N_2, N_3 都很大, 所以 \mathbf{q} 的取值是准连续的, 相应的 $\omega(\mathbf{q})$ 的取值也是准连续分布的. 为此可以引入模式密度 $D(\omega)$ 的概念, 将对 ω_i 的求和变成积分.

在 $\omega \sim \omega + d\omega$ 的范围内, 振动的数目为

$$dn = D(\omega)d\omega.$$

所以

$$C_V = k \sum_{i=1}^{3N} \frac{(\hbar\omega_i/kT)^2}{(e^{\hbar\omega_i/2kT} - e^{-\hbar\omega_i/2kT})^2} = k \int \frac{(\hbar\omega/kT)^2}{(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT})^2} D(\omega)d\omega. \quad (4.1)$$

现在我们需要知道两件事情:

1. 积分的上下限 (尤其上限);

2. $D(\omega)$ 的形式.

1. 首先, 当 $\mathbf{q} \rightarrow 0$, $\omega(\mathbf{q}) \rightarrow 0$, ω 积分的下限为 0. 但是积分的上限不能为 ∞ , 因为当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $\lambda \rightarrow 0$, 而格波的波长不能小于晶格常数. 所以 ω 存在一个上限, 设其为 ω_D (德拜频率), 满足

$$\int_0^{\omega_D} d\omega = 3N.$$

2. 关于模式密度的求法.

先讨论振动中的一支 $\omega(\mathbf{q})$. 在波矢空间中考虑 ω 到 $\omega + d\omega$ 两个等频面. 两个等频面之间的体积元是 $dS \cdot dq_\perp$. 其中 dq_\perp 是两个面之间的垂直距离. 那么这两个面之间一共的振子数目为

$$D(\omega)d\omega = \int_{\omega} \frac{V_c}{(2\pi)^3} dS dq_\perp.$$

这个积分是对 ω 等频面的二重积分. 现在来求一下 dq_\perp . 对 ω 全微分

$$d\omega = \nabla\omega d\mathbf{q}.$$

其中梯度算符是在倒格空间 \mathbf{q} 空间的梯度操作. 既然我们已经要求 $d\mathbf{q}_\perp$ 垂直于等频

面, 那么它和 $\nabla\omega$ 同向. 因此

$$dq_{\perp} = \frac{d\omega}{|\nabla\omega|}.$$

因此

$$D(\omega)d\omega = d\omega \int_{\omega} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{dS}{|\nabla\omega|}.$$

考虑到不同支的色散关系, 总的模式密度为

$$D(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha=1}^{3n} \int_{\omega} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{dS}{|\nabla\omega_{\alpha}|}. \quad (4.2)$$

其中 α 表示不同分支, 数目为 $3 \times$ 原胞内原子数目.

德拜做了如下假定 (简单晶格):

- 低温下, 晶格振动的格波可以等效为声波, 共 3 支, 1 支纵波, 2 支横波. 其色散关系为 $\omega = vq$ (v_T, v_L 分别为横波, 纵波的波速).
- 忽略晶体的各向异性. 各个方向传播的格波速度相等.

在这样的情形下

$$|\nabla\omega| = v.$$

$$d(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{v} = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2}{v} = \frac{V_c \omega^2}{2\pi^2 v^3}.$$

所以

$$D(\omega) = \sum_{i=1}^3 d_i(\omega) = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \omega^2 = \frac{3V_c \omega^2}{2\pi^2 v_p^3}.$$

其中 $3/v_p^3 = 2/v_T^3 + 1/v_L^3$. v_p 是对 phonic velocity 的缩写.

于是

$$C_V = k \int_0^{\omega_D} \frac{(\hbar\omega/kT)^2}{(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT})^2} \frac{3V_c \omega^2}{2\pi^2 v_p^3} d\omega.$$

设 $x = \hbar\omega/kT$, 即 $\omega = kTx/\hbar$.

$$\begin{aligned} C_V &= k \int_0^{\hbar\omega_D/kT} \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} \frac{3V_c}{2\pi^2 v_p^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 x^2 dx \\ &= \frac{3V_c k}{2\pi^2 v_p^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} x^2 dx \\ &= \left\{ \frac{3V_c k^4}{2\pi^2 v_p^3 \hbar^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} x^2 dx \right\} \cdot T^3 \end{aligned}$$

其中 $\Theta_D = \hbar\omega_D/k$. 确定 Θ_D (简单格子):

$$\begin{aligned} \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega &= 3N. \\ \frac{3V_c}{2\pi^2 v_p^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega &= \frac{V_c \omega^3}{2\pi^2 v_p^3} = 3N. \end{aligned} \quad (4.3)$$

整理一下有

$$\frac{V_c}{2\pi^2 v_p^3} = \frac{3N}{\omega_D^3}.$$

在 $T \rightarrow 0$ 时, 积分上限 $\Theta/T \rightarrow \infty$. 借助

$$\int_0^\infty \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} x^2 dx = \frac{4\pi^4}{15}.$$

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{9Nk^4 T^3}{\omega_D^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} x^2 dx \\ &= 9Nk \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{4\pi^4}{15} \\ &= \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3. \end{aligned}$$

这就是**德拜定律**, 我们看到这次的温度依赖关系已经与实验相符合了.

现在看光学支振动对晶格热容的贡献.

设有一复式格子, 有 3 支声学支, 3 支光学支 (两种原子). 在长波近似下

- 声学支: $\omega(q) = vq$

- 光学支: $\omega(q) = \omega_m^o - vq$. (ω_m^o 表示光学支的最高频率).

三支光学支色散关系为

$$\omega = \omega_m^o - v_L q, \quad (\text{纵波})$$

$$\omega = \omega_m^o - v_T q. \quad (\text{横波})$$

根据态密度公式

$$\nabla \omega = -v \frac{\mathbf{q}}{q} \quad \Rightarrow \quad |\nabla \omega| = v.$$

$$\begin{aligned} d(\omega) &= \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_S \frac{dS}{|\nabla \omega|} = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2}{v} \\ &= \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{4\pi(\omega_m^o - \omega)^2}{v^3} \\ &= \frac{V_c}{2\pi^2 v^3} (\omega_m^o - \omega)^2. \end{aligned}$$

类似前面,

$$D(\omega) = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + 2 \frac{2}{v_T^3} \right) (\omega_m^o - \omega)^2 = \frac{3V_c}{2\pi^2 v_o^3} (\omega_m^o - \omega)^2.$$

其中 v_o 是对 optical velocity 的缩写. 代入公式4.1, 有

$$\begin{aligned} C_V &= k \int_{\omega_l^o}^{\omega_m^o} \frac{(\hbar\omega/kT)^2}{(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT})^2} \frac{3V_c}{2\pi^2 v_o^3} (\omega_m^o - \omega)^2 d\omega \\ &= \frac{3V_c k}{2\pi^2 v_o^3} \int_{\omega_l^o}^{\omega_m^o} \frac{(\hbar\omega/kT)^2}{(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT})^2} [(\omega_m^o)^2 - 2\omega\omega_m^o + \omega^2] d\omega. \end{aligned}$$

现在来考察积分下限 ω_l^o . 由

$$\begin{aligned} \int_{\omega_l^o}^{\omega_m^o} D(\omega) d\omega &= 3N. \\ \frac{3V_c}{2\pi^2 v_o^3} \int_{\omega_l^o}^{\omega_m^o} (\omega_m^o - \omega)^2 d\omega &= 3N. \end{aligned}$$

即

$$\frac{3V_c}{2\pi^2 v_o^3} \frac{1}{3} (\omega_m^o - \omega_l^o)^3 = 3N.$$

或写作

$$\frac{3V_c}{2\pi^2 v_o^3} = \frac{9N}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3}.$$

代入 C_V 的式子,

$$C_V^o = \frac{9Nk}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3} \int_{\omega_l^o}^{\omega_m^o} \frac{(\hbar\omega/kT)^2}{(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT})^2} [(\omega_m^o)^2 - 2\omega\omega_m^o + \omega^2] d\omega.$$

设 $x = \hbar\omega/kT$,

$$\begin{aligned} C_V^o &= \frac{9Nk^2T}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar} \int_{x_l^o}^{x_m^o} \frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} \left[(\omega_m^o)^2 - 2\omega_m^o \frac{xkT}{\hbar} + \left(\frac{xkT}{\hbar} \right)^2 \right] dx \\ &= + \frac{9Nk^2T(\omega_m^o)^2}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar} \int_{x_l^o}^{x_m^o} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &\quad - \frac{18Nk^3T^2\omega_m^o}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar^2} \int_{x_l^o}^{x_m^o} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &\quad + \frac{9Nk^4T^3}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar^3} \int_{x_l^o}^{x_m^o} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned}$$

在低温 $T \rightarrow 0$ 时, ω_m^o, ω_l^o 都趋于 ∞ , 三个收敛的积分都为 0. 这里以第一个为例来说明:

$$\begin{aligned} \int_{x_l^o}^{x_m^o} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx &= \int_0^{x_m^o} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx - \int_0^{x_l^o} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &= \int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx - \int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 0. \end{aligned}$$

在高温条件下 $x \ll 1$, $e^x \approx 1 + x$.

$$\begin{aligned} C_V^o &\approx + \frac{9Nk^2T(\omega_m^o)^2}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar} \int_{x_l^o}^{x_m^o} 1 dx \\ &\quad - \frac{18Nk^3T^2\omega_m^o}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar^2} \int_{x_l^o}^{x_m^o} x dx \\ &\quad + \frac{9Nk^4T^3}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3 \hbar^3} \int_{x_l^o}^{x_m^o} x^2 dx \end{aligned}$$

注意到 $x_m^o = \hbar\omega_m^o$, $x_l^o = \hbar\omega_l^o$, 上式得

$$\begin{aligned}
C_V^o &= + \frac{9Nk^2T(\omega_m^o)^2}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3\hbar} \left(\frac{\hbar}{kT} \right) (\omega_m^o - \omega_l^o) - \frac{9Nk^3T^2\omega_m^o}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3\hbar^2} \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^2 [(\omega_m^o)^2 - (\omega_l^o)^2] \\
&\quad + \frac{3Nk^4T^3}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3\hbar^3} \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^3 [(\omega_m^o)^3 - (\omega_l^o)^3] \\
&= \frac{3Nk}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3} \{ 3(\omega_m^o)^2(\omega_m^o - \omega_l^o) - 3\omega_m^o[(\omega_m^o)^2 - (\omega_l^o)^2] + (\omega_m^o)^3 - (\omega_l^o)^3 \} \\
&= \frac{3Nk}{(\omega_m^o - \omega_l^o)^3} \{ (\omega_m^o)^3 - 3(\omega_m^o)^2\omega_l^o + 3\omega_m^o(\omega_l^o)^2 - (\omega_l^o)^3 \} \\
&= 3Nk
\end{aligned}$$

$$C_V = C_V^o + C_V^p = 6Nk.$$

与 Dulong-Petit 定律相吻合.

3.5 晶体中的非简谐效应

晶体中的非简谐效应包括了热膨胀与热传导.

晶格振动可以传递热量, 电子也可以传递热量. 但是在绝缘体和半导体中, 热传导主要是靠着晶格振动传递的. 这实际上也是晶格振动非简谐效应的体现. 因为在简谐近似下, 谐振子是相互独立的, 不同频率的谐振子之间毫无能量和动量交换. 这就意味着, 一个振动模式一旦被激发, 可以在晶体中自由传播, 不会衰减. 而是记得情况并非如此. 不同振动模式之间存在能量的交换.

描述晶体的热力学性质的状态方程 $f(P, V, T) = 0$. 在不考虑热运动 (原子振动) 的情况下, 晶体的状态方程: $P = -\frac{\partial U}{\partial V}$, U 为晶体中原子间的相互作用势能. 此时晶格能量只考虑来源于势能, 没有动能. 在平衡位置处, U 关于 V 的一阶项为 0, 并利用

$$K = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{V_0} V_0. \quad \text{体弹性模量}$$

有

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = -K \frac{V - V_0}{V_0}.$$

这是我们之前得到的状态方程.

若考虑原子的振动, 则有:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V},$$

其中 $F(V, T)$ 为晶体自由能 $F = U - TS$. 此时, U 既包含势能也包含动能. 将 F 拆解为 $F_1 + F_2$, 其中 F_1 为相互作用势能对自由能的贡献, F_2 为原子振动对自由能的贡献.

$$F_2 = -kT \ln Z.$$

其中 Z 为配分函数, 反映了粒子在各能级的分布情况, 晶格振动在各个能级的分布满足玻尔兹曼分布

$$Q_j \propto \exp(-\epsilon_j/kT).$$

3.5.1 晶体的配分函数

在简谐近似下, 晶格振动可以等效成 $3N$ 个独立的谐振子振动, 频率为 ω_i 的谐振子配分函数为

$$Z_i = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\epsilon_j/kT} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-(j+\frac{1}{2})\hbar\omega_i/kT} = \frac{e^{-\hbar\omega_i/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}}.$$

由于谐振子之间是相互独立的, 晶体总配分函数为它们的积:

$$Z = \prod_i Z_i = \prod_i \frac{e^{-\hbar\omega_i/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}}.$$

所以

$$F_2 = -kT \ln(Z) = -kT \sum_i \left\{ -\frac{\hbar\omega_i}{2kT} - \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) \right\}.$$

则总体系自由能为

$$F = U(V) + kT \sum_i \left\{ \frac{\hbar\omega_i}{2kT} + \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) \right\}.$$

熵为

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \sum_i \left\{ \frac{\hbar\omega_i/kT}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} - \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) \right\}.$$

为了进一步地得出 F 与 S 我们需要知道色散关系, 为了方便讨论, 采取最简单的爱因斯坦模型.

3.5.2 爱因斯坦模型对状态方程的求解

$\omega_i = \omega = \text{常数}$. $x = \hbar\omega_i/kT$.

$$S = 3Nk \left\{ \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right\}.$$

高温下, $x \ll 1$,

$$S \approx 3Nk(1 - \ln x) = 3Nk \left[1 + \ln \left(\frac{T}{\Theta_E} \right) \right].$$

低温下, $x \gg 1$,

$$S \approx 3Nkxe^{-x} = 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) e^{-\Theta_E/T}.$$

对于晶体的状态方程, 首先,

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial V} = \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \frac{\omega_i}{V}.$$

于是

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial U}{\partial V} - \sum_i \left(\frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \right) \frac{\partial \omega_i}{\partial V} \\ &= -\frac{\partial U}{\partial V} - \frac{1}{V} \sum_i \left(\frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \right) \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \\ &= -\frac{\partial U}{\partial V} - \frac{\bar{E}}{V} \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} \end{aligned}$$

引入格林爱森假设: $\gamma = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}$ 是一个与 ω_i 无关的常数. $\gamma > 0$. 于是有

$$P = -K \frac{V - V_0}{V_0} + \gamma \frac{\bar{E}}{V_0}.$$

这便是晶体的状态方程, 第一项是形变引起的内部压强, 第二项是热压强. 在一个大气压下 $P \approx 0$.

$$K \frac{V - V_0}{V_0} = \gamma \frac{\bar{E}}{V_0}. \quad \Rightarrow \quad K \frac{\partial V}{\partial T} = \gamma \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}.$$

后者其实是热容, 所以

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\gamma C_V}{K},$$

进而

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\gamma C_V}{KV_0}.$$

α_V 为体积膨胀系数, 说明 γ 反映了晶体的非简谐效应. 事实上, 根据 γ 的定义可以看出它反映了晶格振动的非简谐效应. 因为在简谐近似下 ω 是和体积无关的, γ 越大, 则非简谐效应越强. 值得一提的是, $\gamma = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}$ 中的符号保证了 $\gamma > 0$, 因为晶体压缩导致 ω_i 的增加.

3.6 长波近似

3.6.1 长声学波

写下之前写过的复式格子原子运动方程:

$$m\ddot{u}_{2n-1} = \beta_1(u_{2n} - u_{2n-1}) + \beta_2(u_{2n-2} - u_{2n-1}). \quad (6.1)$$

$$M\ddot{u}_{2n} = \beta_2(u_{2n+1} - u_{2n}) + \beta_1(u_{2n-1} - u_{2n}). \quad (6.2)$$

$$m\ddot{u}_{2n+1} = \beta_1(u_{2n+2} - u_{2n+1}) + \beta_2(u_{2n} - u_{2n+1}). \quad (6.3)$$

用中间的式子分别加上上下两个式子, 得

$$M\ddot{u}_{2n} + m\ddot{u}_{2n+1} = \beta_1\{(u_{2n+2} - u_{2n}) - (u_{2n+1} - u_{2n-1})\}.$$

$$M\ddot{u}_{2n} + m\ddot{u}_{2n-1} = \beta_2\{(u_{2n+1} - u_{2n-1}) - (u_{2n} - u_{2n-2})\}.$$

引入连续变化的位移场:

$$\begin{cases} u_{2n} = u_1(x)|_{x=na} \\ u_{2n+1} = u_2(x)|_{x=na} \\ u_{2n+2} - u_{2n} = a \cdot \frac{\partial u_1}{\partial x} \Big|_{x=na} \\ u_{2n+1} - u_{2n-1} = a \cdot \frac{\partial u_2}{\partial x} \Big|_{x=na-a} \end{cases}$$

其他依照角标类推, 进行这样的离散 \rightarrow 差分的代换后, 有

$$\begin{cases} \frac{M}{\beta_1}\ddot{u}_1(x=na) + \frac{m}{\beta_1}\ddot{u}_2(x=na) = a \frac{\partial u_1}{\partial x} \Big|_{x=na} - a \frac{\partial u_2}{\partial x} \Big|_{x=(n-1)a} \\ \frac{M}{\beta_2}\ddot{u}_1(x=na) + \frac{m}{\beta_2}\ddot{u}_2(x=na-a) = a \frac{\partial u_2}{\partial x} \Big|_{x=(n-1)a} - a \frac{\partial u_1}{\partial x} \Big|_{x=(n-1)a} \end{cases}$$

两式相加得

$$\left(\frac{M}{\beta_2} + \frac{M}{\beta_1}\right)\ddot{u}_1(x)|_{x=na} + \frac{m}{\beta_1}\ddot{u}_2(x=na) + \frac{m}{\beta_2}\ddot{u}_2|_{x=(n-1)a} = a^2 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} \Big|_{x=(n-1)a}.$$

依照方程1.7, 可以认为相加项全部相等, 即

$$u_1(x=na) = u_2(x=na) = u_2(x=na-a) = u_1(x=na-a) = u.$$

代入 u 得

$$\frac{(\beta_1 + \beta_2)(M + m)}{\beta_1 \beta_2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

所以

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

其中

$$v^2 = \frac{\beta_1 \beta_2 a^2}{\beta_1 + \beta_2)(M + m)}.$$

这与之前的分析是相同的. 这可以说明, 晶格振动的声学支就是声波. 对于一维简单晶格, 分析比复式格子简单, 方法又完全相同, 这里从略.

3.6.2 离子晶体中的长光学波

在长波近似下, 光学波的振动反应原胞中原子之间的相对振动, 对离子晶体而言, 这种正负离子之间的相对运动, 致使晶体中的电荷分布发生变化, 出现宏观极化, 这种宏观极化产生的电场有影响到晶格的振动, 两者之间相互耦合, 描述这种耦合的唯象方程是**黄坤方程**. 下面先讨论宏观极化:

以双原子组成的离子晶体为例, 设两个离子的质量分别为 M_+ 和 M_- , 在长波近似下, 光学支的振动代表了质心不动, 离子之间的相对振动. 在长波近似下, 设正离子的位移为 \mathbf{u}_+ , 负离子的位移为 \mathbf{u}_- . 由前面章节可知,

$$M_+ \mathbf{u}_+ + M_- \mathbf{u}_- = 0.$$

定义新的变量,

$$\mathbf{W} = \sqrt{\frac{M}{\Omega}} (\mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^-).$$

其中 $M = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-}$, 为约化质量. Ω 为原胞的体积.

现在以一维晶体为例介绍黄坤方程的推导思路.

介质中某点处的真实电场(宏观电场)和介质中某点所受的有效场是不同的, 我们称该点处的离子**所受**的电场为有效场, 用 \mathbf{E}_{eff} 表示, 则有

$$\mathbf{E}_{\text{eff}} = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0}.$$

其中第一项是真实的电场(宏观电场), 第二项为扣除该点自身产生的场. 注意: 该点自身产生的电场是 $-\mathbf{P}/3\varepsilon_0$.

对于极化, 有两个方面的贡献:

- 离子位移极化. 离子振动引起

$$\mathbf{P}_o = \frac{q}{\Omega}(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-).$$

- 电子位移极化. 有效电场 \mathbf{E} 作用于离子中的电子使电子分布所产生的极化:

$$\mathbf{P}_e = \frac{1}{\Omega}(\alpha_+ \mathbf{E}_{\text{eff}}^+ + \alpha_- \mathbf{E}_{\text{eff}}^-).$$

其中 α_+ , α_- 分别表示正负离子里面的电子的位移极化率. 我们设 $\mathbf{E}_{\text{eff}}^+ = \mathbf{E}_{\text{eff}}^- = \mathbf{E}_{\text{eff}}$. 并定义 $\alpha = \alpha_+ + \alpha_-$. 则有

$$\mathbf{P}_e = \frac{\alpha}{\Omega} \mathbf{E}_{\text{eff}}.$$

所以总的极化为

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_e + \mathbf{P}_o = \frac{\alpha}{\Omega} \mathbf{E}_{\text{eff}} + \frac{q}{\Omega}(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-).$$

利用之前定义过的 \mathbf{W} 代入到上式, 有

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha}{\Omega} \mathbf{E}_{\text{eff}} + \frac{q}{\Omega} \sqrt{\frac{\Omega}{M}} \mathbf{W}.$$

再将 \mathbf{E}_{eff} 替换, 最终有:

$$\mathbf{P} = \frac{q/\sqrt{M\Omega}}{1 - \alpha/3\varepsilon_0\Omega} \mathbf{W} + \frac{\alpha}{\Omega - \alpha/3\varepsilon_0} \mathbf{E}. \quad (6.4)$$

即

$$\mathbf{P} = b_{12} \mathbf{W} + b_{22} \mathbf{E}. \quad (6.5)$$

两个系数 b 一一对应, 这是其中一个**黄坤方程**, 它直接来自对电介质的分析.

下面讨论粒子的振动, 再次写下方程6.1与6.2

$$M_+ \ddot{\mathbf{u}}_{2n-1} = \beta(\mathbf{u}_{2n} - \mathbf{u}_{2n-1}) + \beta(\mathbf{u}_{2n-2} - \mathbf{u}_{2n-1}) + q\mathbf{E}_{\text{eff}}.$$

$$M_- \ddot{\mathbf{u}}_{2n} = \beta(\mathbf{u}_{2n+1} - \mathbf{u}_{2n}) + \beta(\mathbf{u}_{2n-1} - \mathbf{u}_{2n}) - q\mathbf{E}_{\text{eff}}.$$

记奇数角标位移为 \mathbf{u}_+ , 偶数为 \mathbf{u}_- . 则两方程在长波近似下可以写为

$$M_+ \ddot{\mathbf{u}}_+ = 2\beta(\mathbf{u}_- - \mathbf{u}_+) + q\mathbf{E}_{\text{eff}}.$$

$$M_- \ddot{\mathbf{u}}_- = 2\beta(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) - q\mathbf{E}_{\text{eff}}.$$

两式除以各自质量相减后得

$$\begin{aligned} (\ddot{\mathbf{u}}_+ - \ddot{\mathbf{u}}_-) &= -2\beta \left(\frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-} \right) (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + q \left(\frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-} \right) \mathbf{E}_{\text{eff}} \\ &= -\frac{2\beta}{M} (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + \frac{q}{M} \mathbf{E}_{\text{eff}} \end{aligned}$$

其中 M 为约化质量. 再将 $\mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^- = \sqrt{\Omega/M} \mathbf{W}$ 代入,

$$\sqrt{\frac{\Omega}{M}} \ddot{\mathbf{W}} = -\frac{2\beta}{M} \sqrt{\frac{\Omega}{M}} \mathbf{W} + \frac{q}{M} \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0} \right).$$

即

$$\ddot{\mathbf{W}} = -\frac{2\beta}{M} \mathbf{W} + \frac{q}{\sqrt{\Omega M}} \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0} \right).$$

至此, 这个方程来自于牛顿定律 (动力学方程).

再将第一个黄坤方程代入替换掉 \mathbf{P} , 得

$$\ddot{\mathbf{W}} = \left(\frac{q^2}{M(3\varepsilon_0\Omega - \alpha)} - \frac{2\beta}{M} \right) \mathbf{W} + \left(\frac{q/\sqrt{M\Omega}}{1 - \alpha/3\varepsilon_0\Omega} \right) \mathbf{E}. \quad (6.6)$$

即

$$\ddot{\mathbf{W}} = b_{11} \mathbf{W} + b_{12} \mathbf{E}. \quad (6.7)$$

这是第二个**黄坤方程**, 它是一个动力学方程.

我们再把它们放到一起写下来

$$\begin{cases} \ddot{\mathbf{W}} = b_{11} \mathbf{W} + b_{12} \mathbf{E} \\ \mathbf{P} = b_{12} \mathbf{W} + b_{22} \mathbf{E} \end{cases} \quad (6.8)$$

其中 \mathbf{W} 是离子电位移极化量.

需要指出的是, 尽管上述方程是从一维晶格中得出的, 对于三维晶体仍然成立, 详细的证明在固体理论中讲授.

黄坤方程将离子之间因极化而产生的相互作用用一个宏观电场来描述, 即用一个宏观电场来代替离子之间的长程库伦相互作用. 这种近似只有在长波近似的条件下成立.

黄坤方程中的三个系数的确定 (与宏观物理量想联系).

设 \mathbf{P} , \mathbf{W} , \mathbf{E} . 具有平面波形式的解:

$$\begin{cases} \mathbf{W} = \mathbf{W}_0 \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t] \\ \mathbf{P} = \mathbf{P}_0 \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t] \\ \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t] \end{cases} \quad (6.9)$$

所以有

$$\begin{aligned} -\omega^2 \mathbf{W} &= b_{11} \mathbf{W} + b_{12} \mathbf{E}, \quad \Rightarrow \quad \mathbf{W} = -\frac{b_{12}}{b_{11} + \omega^2} \mathbf{E}. \\ \mathbf{P} &= b_{12} \mathbf{W} + b_{22} \mathbf{E} = -\frac{b_{12}^2}{b_{11} + \omega^2} \mathbf{E} + b_{22} \mathbf{E} = \left(b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11} + \omega^2} \right) \mathbf{E}. \end{aligned}$$

根据介电函数的定义 (高斯制):

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = \varepsilon \mathbf{E}. \\ \varepsilon(\omega) &= 1 + 4\pi \left(b_{22} - \frac{b_{12}^2}{b_{11} + \omega^2} \right). \end{aligned} \quad (6.10)$$

在 $\mathbf{E} = 0$ 时,

$$\ddot{\mathbf{W}} = b_{11} \mathbf{W} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{W} = \mathbf{W}_0 \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega_o t]$$

得到

$$b_{11} = -\omega_o^2.$$

所以更进一步地,

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \left(b_{22} - \frac{b_{12}^2}{\omega^2 - \omega_o^2} \right). \quad (6.11)$$

所以说, b_{11} 可以由 ε 的极值点 ω_o 决定出来, 一般处于红外区.

下面看两种极端情况:

- $\omega \rightarrow 0$, $\varepsilon(\omega)$ 的值应该为静态介电函数 $\varepsilon(0)$.

$$\varepsilon(0) = 1 + 4\pi \left(b_{22} + \frac{b_{12}^2}{\omega_o^2} \right).$$

- $\omega \gg \omega_o$ (高频), $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty)$.

$$\varepsilon(\infty) = 1 + 4\pi b_{22}.$$

在高频情况下, 离子位移极化率贡献为0, 只有电子位移极化的贡献 b_{22} .

因此, 黄坤方程中的系数可以用 ω_o , $\varepsilon(0)$ 和 $\varepsilon(\infty)$ 来表示.

$$\begin{cases} b_{11} = -\omega_o^2 \\ b_{12} = \left(\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{4\pi} \right)^{1/2} \omega_o \\ b_{22} = \frac{\varepsilon(\infty) - 1}{4\pi} \end{cases} \quad (6.12)$$

于是介电常数用可测量写出:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\omega_o^2 - \omega^2} \omega_o^2. \quad (6.13)$$

3.6.3 横波与纵波的运动方程

将 \mathbf{W} , \mathbf{P} , \mathbf{E} 都分成纵波和横波两个分量.

$$\mathbf{W} = \mathbf{W}_L + \mathbf{W}_T, \quad \mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_T, \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_L + \mathbf{E}_T.$$

我们将它们三个暂时都表示成 \mathbf{V} , 其中纵波与波矢方向平行, 是无旋的, 即:

$$\mathbf{k} \times \mathbf{V}_L = 0 \quad \implies \quad \nabla \times \mathbf{V}_L = 0.$$

横波与波矢方向垂直, 是无散的.

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_T = 0 \quad \implies \quad \nabla \cdot \mathbf{V}_T = 0.$$

将黄坤方程的一个方程分解成横波与纵波.

$$\begin{cases} \ddot{\mathbf{W}}_L = b_{11} \mathbf{W}_L + b_{12} \mathbf{E}_L \\ \ddot{\mathbf{W}}_T = b_{11} \mathbf{W}_T + b_{12} \mathbf{E}_T \end{cases} \quad (6.14)$$

由 Maxwell-Faraday 方程:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}.$$

在没有磁场的这一特殊情况下, \mathbf{E} 的旋度是 0, 因此 $\mathbf{k} \times \mathbf{E}_T = 0$, $\mathbf{E}_T = 0$. 方程组 6.14 中的第二个就变成

$$\ddot{\mathbf{W}}_T = b_{11} \mathbf{W}_T.$$

所以有

$$\omega_{To}^2 = -b_{11} = \omega_o^2. \quad (6.15)$$

横波的频率 ω_{To} 与介电常数的极点相对应.

下面看纵波的运动方程. 由于离子晶体的自由电荷为 0.

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad \nabla \cdot (\mathbf{E}_L + 4\pi \mathbf{P}_L) = 0$$

也就是说

$$\mathbf{k} \cdot (\mathbf{E}_L + 4\pi \mathbf{P}_L) = 0.$$

于是

$$\mathbf{E}_L + 4\pi \mathbf{P}_L = 0.$$

用 \mathbf{E}_L 表示 \mathbf{P}_L 代入第二个黄坤方程的 L 分量

$$\mathbf{P}_L = b_{12} \mathbf{W}_L + b_{22} \mathbf{E}_L.$$

得

$$\mathbf{E}_L = -\frac{4\pi b_{12}}{1 + 4\pi b_{22}} \mathbf{W}_L.$$

进而代入黄坤方程第一个方程的 L 分量, 得

$$\ddot{\mathbf{W}}_L = \left(b_{11} - \frac{4\pi b_{12}^2}{1 + 4\pi b_{22}} \right) \mathbf{W}_L.$$

在平面波的情况下,

$$\omega_{Lo}^2 = -b_{11} + \frac{4\pi b_{12}^2}{1 + 4\pi b_{22}}.$$

将方程 6.12 中的后两个 (关于 b_{12} , b_{22} 的表达式) 代入上式, 会解得

$$\frac{\omega_{Lo}^2}{\omega_{To}^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}. \quad (6.16)$$

介电函数的表达形式

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \frac{\omega_{Lo}^2 - \omega^2}{\omega_{To}^2 - \omega^2}. \quad (6.17)$$

因为 $\varepsilon(0) > \varepsilon(\infty)$, 在高频下离子的位移极化为0, 只有电子位移极化. 所以 $\omega_{Lo}^2 > \omega_{To}^2$.

由介电函数的表达形式可以看到有趣的全反射现象.

当 $\omega_{To} < \omega < \omega_{Lo}$ 时, $\varepsilon(\omega) < 0$. 光在晶体中的折射率为 $n = \sqrt{\varepsilon}$, 此时折射率为虚数. 即

$$n = i\kappa.$$

在介质中的传播矢 \mathbf{k} 为

$$k = \frac{n\omega}{c} = i \frac{\kappa\omega}{c}.$$

光场为

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_o e^{ikx - i\omega t} = \mathbf{E}_o e^{-\kappa\omega x/c} e^{-i\omega t}.$$

可以看到 $\omega_{To} < \omega < \omega_{Lo}$ 时, 电磁波不可能在晶体中传播, 只能在界面上全反射. 其中 ω_{Lo} 和 ω_{To} 分别为全反射的上下界. 因此从光学测量上很容易确定这两者的值.

反射系数

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|.$$

在 $\sqrt{\varepsilon} = i\kappa$ 时,

$$R = \left| \frac{i\kappa - 1}{i\kappa + 1} \right| = 1,$$

发生全反射.

4 能带论

能带理论是目前研究固体中**电子**运动的一个主要理论基础, 是建立在量子力学理论上发展起来的. 最早出的成就在于定性地解释晶体中电子运动的普遍特点. 例如: 固体为什么有导体, 半导体, 绝缘体之分? 电子的平均自由程为什么会远大于原子之间的间距?

首先要说清的是: 晶体是复杂的多体系统, 其自由度在 10^{23} 量级, 体系的总哈密顿量为

$$H = \sum_i \frac{M_i}{2} \dot{\mathbf{u}}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \sum_{ij} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2.$$

其中第一项为原子核的动能; 第二项为核之间的库仑能; 第三项为电子与核的势能; 第四项为电子之间的库仑能; 第五项为电子的动能.

显然, 该 H 太过于复杂, 无法直接求解, 需要做简化.

- A. 由于电子的质量 $m_e \ll M_i$, 所以可以认为电子对于原子核的运动影响是瞬时相应的, 也就是说原子核振动的速度远小于电子的速度. 因此可以将而电子的运动与原子核的分开, 认为电子处于**原子核骨架**中游动. 这样的话, 我们只需关注电子的哈密顿量:

$$H_e = - \sum_{ij} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j).$$

这样的近似被称作 **Born-Oppenheimer 近似**.

- B. 上式中的 H_e 仍是一个复杂的多体问题, 电子 i 和电子 j 的运动时相互关联的, 即每个电子的运动都要受到其他电子的运动的牵连. 一个很自然的近似是: 在研究晶体某一个电子运动时, 将原子核和其他电子对该电子的作用采用一个平均场来处理. 即晶体中电子是独立处在其他电子和原子核的平均场中. 研究其中一个电子的运动情况就可以代表晶体中所有电子的运动情况, 这样就讲一个相互作用的多体问题简化成无相互作用的单体问题, 使问题大大简化. 这就是**单电子近似**. 值得一提的是在单电子近似中, 电子之间关联效应被平均场代替, 因此无法研究电子强关联的体系 (比如超导体).
- C. 在大多数情况下, 固体的物理化学性质是与价电子的行为密切相关的. 原子在结合成

固体时, 只有价电子发生大的变化, 而内层电子变化不大. 这样在研究中只考虑价电子, 将内层电子和原子核看成一个离子实, 这就是**价电子近似**.

在价电子运动的等效场中, 主要包括: 1) 离子实的势场; 2) 其他价电子的平均势场; 3) 电子波函数的反对称性而带来的交换关联作用.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}).$$

4.1 Bloch 定理

晶体中的价电子不再束缚于个别的原子, 而是在一个等效场中运动(公有化), 其状态也与孤立的原子中的状态不同. 由于晶体结构的周期性, 电子受到的等效场也就有相同的周期性. 即

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = V(\mathbf{r}).$$

设有平移操作算符 $T(\mathbf{R}_l)$, 由上面可知

$$[T(\mathbf{R}_l), V(\mathbf{r})] = 0.$$

而,

$$T(\mathbf{R}_l) \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} = \frac{\partial^2}{\partial (x_i + R_{l,i})^2} T(\mathbf{R}_l) = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} T(\mathbf{R}_l)$$

因此

$$[T, H] = 0. \quad (1.1)$$

所以有 T, H 的共同本征波函数. 设 $\psi(\mathbf{r})$ 是这样的一个本征波函数. 由平移的特点

$$\begin{aligned} T(\mathbf{R}_n) &= T(n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) = T(n_1 \mathbf{a}_1) T(n_2 \mathbf{a}_2) T(n_3 \mathbf{a}_3) \\ &= [T(\mathbf{a}_1)]^{n_1} [T(\mathbf{a}_2)]^{n_2} [T(\mathbf{a}_3)]^{n_3}. \end{aligned}$$

下面由波恩-卡曼条件来确定平移操作算符的本征值.

我们只考虑 \mathbf{a}_1 方向, 其他方向是一样的.

$$\psi(\mathbf{r} + N_1 \mathbf{a}_1) = \psi(\mathbf{r}).$$

于是

$$T(N_1 \mathbf{a}_1) \psi(\mathbf{r}) = \lambda(\mathbf{a}_1)^{N_1} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}).$$

那么可以设 $\lambda(\mathbf{a}_1) = e^{i\alpha}$, 且 $e^{iN_1\alpha} = 1$. 考虑到要与 \mathbf{a}_1 方向对应起来, 我们取

$$N_1\alpha = h_1 2\pi = h_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1.$$

于是

$$\lambda(\mathbf{a}_1) = e^{ih_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 / N_1}.$$

同理,

$$\lambda(\mathbf{a}_2) = e^{ih_2 \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 / N_2}.$$

$$\lambda(\mathbf{a}_3) = e^{ih_3 \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_3 / N_3}.$$

因此我们可以看到, 平移操作算符的本征值与 h_1, h_2, h_3 有关. 记

$$\mathbf{k} = h_1 \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} + h_2 \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} + h_3 \frac{\mathbf{b}_3}{N_3}. \quad (1.2)$$

这样的话, 本征值与本征函数由 \mathbf{k} 所标记, 因此我们用 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 代替之前的 $\psi(\mathbf{r})$ 来表示平移算符的本征函数. 即有

$$T(\mathbf{R}_l)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

这便是 **Bloch 定理**.

在晶体中 l, m, n 不再是好的量子数, 而 k_1, k_2, k_3 才是好的量子数.

从方程1.3可以看出, 每次移动 \mathbf{R}_l 会吐出相应的指数因子. 因此, 我们设

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}.$$

这样的话

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.4)$$

现在我们来详细考察方程1.3.

显然

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}.$$

满足方程1.3. 并且对于任意的 \mathbf{K}_h ,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) \cdot \mathbf{r}}.$$

也能满足这一要求. 再考虑到平面波的完备性, 我们断言 $\{e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) \cdot \mathbf{r}}\}$ 构成了一个对于平移算符 $T(\mathbf{R}_l)$ 的本征值为 $\lambda_{\mathbf{k}}$ 的一个完备集合 (\mathbf{K}_h 取遍所有倒格矢). 我们称这一集合为 \mathbf{k} 族.

因此, 任意的 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 可以写作

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}_h} \alpha(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) e^{i\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.5)$$

其中 $\alpha(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h)$ 作为傅里叶系数. 很容易证明它是满足方程1.4的.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}_h} \alpha(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) e^{i(\mathbf{K}_h + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}}.$$

由于这里 \mathbf{K}_h 只是充当了求和伪标, 显然

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k} + \mathbf{K}_h}(\mathbf{r}).$$

因此 \mathbf{k} 与 $\mathbf{k} + \mathbf{K}_h$ 描述的是同一态, 或者说, 它们联合起来描述同一个态. 因此我们往往把 \mathbf{k} 限制在第一布里渊区内, 称为**简约波矢**. 即

$$-\frac{b_i}{2} < k_i \leq \frac{b_i}{2}.$$

$$-\frac{N_i}{2} < h_i \leq \frac{N_i}{2}.$$

既然联合起来描述同一个态, 那么 $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h)$. 因此来说, 同一族的能量是简并的.

现在以一维晶格为例回顾一下这些平移对称性. 晶体长度 L , 共 N 个原胞, 晶格常数 a .

由于晶体的周期性边界条件, 我们有傅里叶变换波矢 $k = 2\pi n/L$, 其中 n 从 $-\infty$ 取到 $+\infty$, 这时还没有考虑晶体.

当加了晶格常数以及原胞的平移对称性的时候, 我们有了平移操作算符 T , 同时之前任意取的整数 n 变为每次增加 $N = L/a$, 得到的平面波又回到同一族, 即 $\exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]$ 与 $\exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) \cdot \mathbf{r}]$ 描述的是同一个态. 这便是原胞对称性带来的要求.

4.2 一维晶格中的近自由电子

在金属中, 原子实的价电子的束缚较弱. 价电子的行为与自由电子相近, 称为近自由电子. 一维晶格中的 Schrodinger 方程为

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_k(x) = E(k) \psi_k(x) \\ V(x + na) = V(x) \end{cases}$$

将 $V(x)$ 展成傅里叶级数

$$\begin{cases} V(x) = \sum_n V_n e^{i2\pi nx/a} \\ V_n = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) e^{-i2\pi nx/a} dx \end{cases}$$

当 $n = 0$ 时,

$$V_0 = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) dx.$$

为相互作用势的平均值. 我们取它为 0. 则

$$V(x) = \sum'_n V_n e^{i2\pi nx/a}.$$

其中 \sum' 表示 $n \neq 0$ 的求和. 另外, 由 $V(x)$ 为实数可知 $V_{-n} = V_n^*$. 所以

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum'_n V_n e^{i2\pi nx/a} \\ &= H_0 + H'. \end{aligned}$$

可以将 H' 看做微扰量 (近自由电子近似), 利用微扰法求解 Schrodinger 方程, 即

$$\begin{cases} E(k) = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots \\ \psi_k(x) = \psi_k^{(0)}(x) + \psi_k^{(1)}(x) + \psi_k^{(2)}(x) \dots \end{cases}$$

其中 $E_k^{(n)}$ 和 $\psi_k^{(n)}(x)$ 分别表示第 n 阶的微扰能量本征值修正项和波函数修正项.

显然 0 级能量和波函数就是

$$\begin{cases} E(k)^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ \psi_k^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \end{cases}$$

其中 L 为一维晶格的总长. $k = 2\pi l / Na = 2\pi l / L$. 但要注意, 由于 0 级波函数是没有晶格的波函数, 所以上节关于平移操作算符以及所谓 k 与 $k + K_h$ 是同一个态的概念在这里是不成立的. 因此我们这里暂时不使用简约波矢 (但是会看到, 当加入以 a 为周期的势能后, k 族的概念便

开始成立了). 一阶微扰能量:

$$E^{(1)}(k) = \left\langle \psi_k^{(0)} \left| H' \right| \psi_k^{(0)} \right\rangle = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-ikx} \sum_n' V_n e^{i2\pi nx/a} e^{ikx} dx = 0.$$

二阶微扰能量:

$$\begin{aligned} E^{(2)}(k) &= \sum_{k \neq k'} \frac{|H'_{kk'}|^2}{E^{(0)}(k) - E^{(0)}(k')}. \\ H'_{kk'} &= \frac{1}{L} \int_0^L e^{-ikx} \sum_n' V_n e^{i2\pi nx/a} e^{ik'x} dx \\ &= \sum_n' V_n \frac{1}{L} \int_0^L e^{-ikx} e^{i2\pi nx/a} e^{ik'x} dx \\ &= \sum_n' V_n \delta_{k, k' + 2\pi n/a} \end{aligned} \quad (2.1)$$

其中第三个等号利用了平面波的正交性.

因此

$$|H'_{kk'}|^2 = \sum_n' |V_n|^2 \delta_{k, k' + 2\pi n/a}.$$

于是

$$\begin{aligned} E^{(2)}(k) &= \sum_{k \neq k'} \frac{\sum_n' |V_n|^2 \delta_{k, k' + 2\pi n/a}}{\hbar^2(k^2 - k'^2)/2m} \\ &= \sum_n' \frac{2m|V_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2(k - 2\pi n/a)^2}. \end{aligned}$$

所以在二阶微扰下

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_n' \frac{2m|V_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2(k - 2\pi n/a)^2}.$$

其中

$$V_n = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) e^{-i2\pi nx/a} dx.$$

一阶微扰波函数

$$\begin{aligned}
 \psi_k^{(1)}(x) &= \sum_{k'} \frac{H'_{k'k}}{E^{(0)}(k) - E^{(0)}(k')} \psi_{k'}^{(0)}(x) \\
 &= \sum_{k'} \frac{\sum_n' V_n \delta_{k,k'-2\pi n/a}}{\hbar^2(k^2 - k'^2)/2m} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x} \\
 &= \sum_n' \frac{2mV_n}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2(k + 2\pi n/a)^2} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+2\pi n/a)x} \\
 &= \sum_n' \frac{2mV_n^*}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2(k - 2\pi n/a)^2} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k-2\pi n/a)x}
 \end{aligned}$$

所以在一阶微扰下

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \sum_n' \frac{2mV_n^*}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2(k - 2\pi n/a)^2} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k-2\pi n/a)x}. \quad (2.2)$$

这是一个定态方程, 显然第一项为入射波, 而后面的求和项代表散射波. 用前面的方式描述的话,

$$\begin{aligned}
 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{K}_h} \alpha(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) \cdot \mathbf{r}}. \\
 \alpha(k - 2\pi n/a) &= \begin{cases} 1, & n = 0 \\ \frac{2mV_n^*}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2(k - 2\pi n/a)^2} \frac{1}{\sqrt{L}}, & n \neq 0 \end{cases} \quad (2.3)
 \end{aligned}$$

当 k 的取值远离布里渊区边界 $n\pi/a$ 时, V_n 的值是小量, $E(k)$ 和 $\psi_k(x)$ 的形式与自由电子非常接近, 行为与自由电子相似.

但是当 $k = n\pi/a$ 时 (布里渊区边界), $k' = k - 2\pi n/a = -\pi n/a$, 与入射波方向相反, 大小相同, 这时微扰能量波函数出现发散项, 不能够用非简并态微扰法. 此时必须采用简并态微扰法处理.

4.3 一维晶格中的 Bragg 反射

回忆 Bragg 公式 $2d_{h_1 h_2 h_3} \sin \theta = n\lambda$, 即

$$k \sin \theta = \frac{n\pi}{d_{h_1 h_2 h_3}},$$

其中 $d_{h_1 h_2 h_3}$ 是晶面 $(h_1 h_2 h_3)$ 的间距.

对于一维情况 $\theta = 90^\circ$, $d = a$. 于是当 $k = n\pi/a$ 时, 出现加强的光散射. 此时 $k' = -n\pi/a$, $|k| = |k'|$. 在这时候, 入射波与散射波的分量大小就处于同一量级, 不可以再将 $e^{ik'x}$ 看做微扰来处理. 也就是说, 在 $k = n\pi/a$ 这个特殊族内, 每两个互为相反数的波矢成对构成了简并态空间.

设晶体中电子的 0 阶近似波函数由入射波 $\psi_k^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$ 和散射波 $\psi_{k'}^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik'x}$ 组合而成. 即

$$\psi(x) = A\psi_k^{(0)}(x) + B\psi_{k'}^{(0)}(x).$$

在 k 接近布里渊区边界时,

$$k = \frac{n\pi}{a}(1 + \Delta), \quad k' = k - \frac{2\pi n}{a} = \frac{n\pi}{a}(\Delta - 1).$$

于是,

$$H\left(A\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle + B\left|\psi_{k'}^{(0)}\right\rangle\right) = E_k\left(A\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle + B\left|\psi_{k'}^{(0)}\right\rangle\right).$$

再分别求两个态矢分量的投影:

$$\begin{cases} A\left\langle\psi_k^{(0)}\right|H\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle + B\left\langle\psi_k^{(0)}\right|H\left|\psi_{k'}^{(0)}\right\rangle = AE_k. \\ A\left\langle\psi_{k'}^{(0)}\right|H\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle + B\left\langle\psi_{k'}^{(0)}\right|H\left|\psi_{k'}^{(0)}\right\rangle = BE_k. \end{cases} \quad (3.1)$$

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) = H_0 + H'.$$

显然

$$\left\langle\psi_k^{(0)}\right|H_0\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle = E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

$$\left\langle\psi_k^{(0)}\right|H_0\left|\psi_{k'}^{(0)}\right\rangle = 0.$$

关于 H' 的期望已经被设定为 0.

$$\left\langle\psi_k^{(0)}\right|H'\left|\psi_k^{(0)}\right\rangle = \int_0^L V(x)dx = V_0 = 0.$$

而由前面式子 2.1, 可以得到

$$\left\langle\psi_k^{(0)}\right|H'\left|\psi_{k'}^{(0)}\right\rangle = V_n, \quad n = \frac{a(k - k')}{2\pi}.$$

因此有矩阵方程

$$\begin{pmatrix} E_k^{(0)} - E_k & V_n \\ V_n^* & E_{k'}^{(0)} - E_k \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0.$$

令这个矩阵的行列式为0, 得

$$E_k^2 - (E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)})E_k + E_k^{(0)}E_{k'}^{(0)} - |V_n|^2 = 0.$$

令 $T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$. 则上述方程变为

$$E_k^2 - E_k T_n [(1 + \Delta)^2 + (1 - \Delta)^2] + T_n^2 (1 - \Delta^2)^2 - |V_n|^2 = 0.$$

解得,

$$\begin{aligned} E_k &= T_n(1 + \Delta^2) \pm \sqrt{|V_n|^2 + 4T_n^2\Delta^2} \\ &= T_n(1 + \Delta^2) \pm \left(|V_n| + \frac{2T_n^2\Delta^2}{|V_n|}\right). \end{aligned} \quad (3.2)$$

当 k 处于布里渊区边界上时, $\Delta = 0$, 此时有

$$E_k^\pm = T_n \pm |V_n|.$$

容易证明, 对应的波函数分别为

$$\psi_k^+ = \frac{1}{\sqrt{2L}}(e^{ikx} + e^{-ikx}), \quad \psi_k^- = \frac{1}{\sqrt{2L}}(e^{ikx} - e^{-ikx}).$$

当 $\Delta \neq 0$, 分别写出两个能量

$$E^+ = T_n + |V_n| + \left(T_n + \frac{2T_n^2}{|V_n|}\right)\Delta^2.$$

即在小邻域内 E^+ 为以 $n\pi/a$ 为顶点, 开口向上的抛物线.

$$E^- = T_n - |V_n| - \left(\frac{2T_n^2}{|V_n|} - T_n\right)\Delta^2.$$

即在小邻域内 E^- 为以 $n\pi/a$ 为顶点, 开口向下的抛物线. 根据电子的能量在布里渊区边界

附近的变化特点也可以看出在 $k = n\pi/a$ 是产生驻波.

$$v_g|_{k=n\pi/a} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{d\hbar k} = 0.$$

综合以上结果, 可以看出一维近自由电子的行为特点 (能量, 波函数).

- k 在远离布里渊区边界时, 电子的行为类似自由电子, 其 E_k 关系为抛物线, 波函数为平面波.
- k 在布里渊区边界附近时, 电子收到晶格的散射, 行为偏离自由电子. E_k 关系变成开口向上(下)的抛物线.
- 在布里渊区边界上, 电子受到强烈散射, 能量不连续, 能隙宽度为 $2|V_n|$, 并且此时形成驻波.

4.4 平面波方法

三维情况下的 Schrodinger 方程

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = V(\mathbf{r}) \end{cases}$$

将 $V(\mathbf{r})$ 展成 Fourier 级数,

$$\begin{cases} V(\mathbf{r}) = \sum_l V_{\mathbf{K}_l} e^{i\mathbf{K}_l \cdot \mathbf{r}}. \\ V_{\mathbf{K}_l} = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{cell}} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}_l \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{V_c} \int_{\text{crystal}} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}_l \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \end{cases}$$

与之前一样, 我们选取

$$V_0 = \frac{1}{V_c} \int_{\text{crystal}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0.$$

于是

$$V(\mathbf{r}) = \sum_l' V_{\mathbf{K}_l} e^{i\mathbf{K}_l \cdot \mathbf{r}}.$$

其中 \sum' 表示 $\mathbf{K}_l \neq 0$ 的求和. 将 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 表示成平面波的线性组合:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m \alpha(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{r}}.$$

为方便起见, 之后将 $\alpha(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m)$ 写作 $\alpha(\mathbf{K}_m)$. 将哈密顿量作用上去

$$\frac{1}{\sqrt{V_c}} \sum_m \alpha(\mathbf{K}_m) \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_m)^2 + V \right] e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{r}} = \frac{E_{\mathbf{k}}}{\sqrt{V_c}} \sum_m \alpha(\mathbf{K}_m) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{r}}.$$

左边用 $\langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_n | = \frac{1}{\sqrt{V_c}} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}}$ 作用上去 (求该族内的各个分量), 得

$$\sum_m \alpha(\mathbf{K}_m) \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_m)^2 - E_{\mathbf{k}} \right] \delta_{m,n} + \sum_m \alpha(\mathbf{K}_m) \frac{1}{V_c} \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = 0.$$

注意到第二项刚好是对 $V(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换. 则有

$$\alpha(\mathbf{K}_n) \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2 - E_{\mathbf{k}} \right] + \sum_{m \neq n} \alpha(\mathbf{K}_m) V(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m) = 0.$$

注意到这是一个 \mathbf{k} 族内的矩阵方程, 理论上它可以用来严格求解 $E_{\mathbf{k}}$, 被称作 **中心方程**.

由于 \mathbf{K}_n 是任意倒格矢, 这样的方程共有无数个. 在实际计算过程中, 常常设置一个能量截止 \mathbf{K}_{\max} , 选取有限个平面波 $|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| < \mathbf{K}_{\max}$, 这样就得到关于组合系数 $\alpha(\mathbf{K}_n)$ 的有限其次方程组成的齐次方程组. 该齐次方程组有非零解的条件为其系数行列式为 0, 可以求出 $E_{\mathbf{k}}$ 的取值和相应的波函数. 实际计算过程中 \mathbf{K}_n 选取的数目越多, 精度越高.

下面讨论中心方程的近似求解

A. 当 \mathbf{k} 远离布里渊区边界时, $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 的行为和自由电子相似, 这样在组合系数中, 只有 $\alpha(0)$ 是大量, 其余的 $\alpha(\mathbf{K}_n)$ 均为小量.

$(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m)$ 是小量, 所以在第二项的求和项中, 我们仅仅取 $m = 0$ 作为一阶小量. 于是有

$$\alpha(\mathbf{K}_n) \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2 - E_{\mathbf{k}} \right] + \alpha(0) V(\mathbf{K}_n) = 0.$$

即

$$\alpha(\mathbf{K}_n) = \frac{V_{\mathbf{K}_n} \alpha(0)}{E_{\mathbf{k}} - \hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2 / 2m} \approx \frac{V_{\mathbf{K}_n} \alpha(0)}{\hbar^2 [k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2] / 2m}.$$

这样的话, 波函数为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{K}_n}' \frac{2mV_{\mathbf{K}_n}}{\hbar^2[k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2]} \cdot \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)\cdot\mathbf{r}}.$$

这和之前求出的一阶微扰波函数一样 (方程2.2).

利用刚刚得到的 $\alpha(\mathbf{K}_n)$ 代回到中心方程中去 (取 $\mathbf{K}_n = 0$), 迭代出能量的二阶修正项:

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_m' V(-\mathbf{K}_m) \alpha(\mathbf{K}_m) \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{\mathbf{K}_n} \frac{2m|V_{\mathbf{K}_n}|^2}{\hbar^2[k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2]}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

其中利用了 $V(-\mathbf{K}_m) = V^*(\mathbf{K}_m)$. 这个能量修正同样囊括了我们之前的一维晶格的二阶能量修正. 两种方法本质一样, 只是在整个过程中近似的时间点不同而已.

- B. 当 $k^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2$ 时, 上述得到的 E 与 ψ 的求和项中 n 这一项出现发散, 这是因为电子波函数受到了晶体的强烈散射. 这样在 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m \alpha(\mathbf{K}_m) \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m)\cdot\mathbf{r}}$ 中, 除了 $\alpha(0)$ 是一个大量以外, $\alpha(\mathbf{K}_n)$ 也是一个大量, 其余皆为小量. 因此, $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 可以近似为

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = A|\mathbf{k}\rangle + B|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n\rangle.$$

于是中心方程变为

$$\begin{cases} \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_{\mathbf{k}} \right] \alpha(0) + V(-\mathbf{K}_n) \alpha(\mathbf{K}_n) = 0. \\ \left[\frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2}{2m} - E_{\mathbf{k}} \right] \alpha(\mathbf{K}_n) + V(\mathbf{K}_n) \alpha(0) = 0 \end{cases}$$

这是一个矩阵方程, 令其行列式为0, 并注意到 $k^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2$, 最终解得

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V(\mathbf{K}_n)|.$$

其实, 由 $k^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2$ 可以解出 \mathbf{k} 与 \mathbf{K}_n 的几何关系, 如图所示.

显然, 当 \mathbf{k} 落在 $-\mathbf{K}_n$ 的中垂面上时, 必有 $|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| = k$, 此时出现能量的不连续. 而 \mathbf{K}_n 的中垂面是布里渊区的边界. 所以当 \mathbf{k} 落在布里渊区边界时, 电子能量出现能隙. 事实上, 造成这种能量断裂的原因是电子的德布罗意波遭到与 $-\mathbf{K}_n$ 相垂直的晶面的布拉格反射 (回忆倒格矢和对应晶面垂直). 在垂直于晶面的方向上产生驻波. 因此,

电子的速度在布里渊区边界上是平行于边界的。

4.5 紧束缚方法

4.5.1 Wannier 函数

设晶体中电子波函数 $\psi_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 是 H 的本征态, 其中 α 为能带级数, \mathbf{k} 为简约波矢. 这样的话可以固定 \mathbf{r} , 对 $\psi_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 在波矢空间 \mathbf{k} 内作离散傅里叶变换:

$$W_\alpha(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \psi_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k}}. \quad (5.1)$$

变换结果 W 被称作 Wannier 函数.

反过来有

$$\psi_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n W_\alpha(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k}}.$$

可以证明 Wannier 函数有如下特点:

1. 不同能带, 不同个点的 Wannier 函数正交.

$$\begin{aligned} \int_{V_c} W_\alpha^*(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) \cdot W_\beta(\mathbf{R}_{n'}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \frac{1}{N} \int_{V_c} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \psi_\alpha^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k}} \psi_\beta(\mathbf{k}', \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{R}_{n'} \cdot \mathbf{k}'} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k} - i\mathbf{R}_{n'} \cdot \mathbf{k}'} \int_{V_c} \psi_\alpha^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_\beta(\mathbf{k}', \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k} - i\mathbf{R}_{n'} \cdot \mathbf{k}'} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})} \delta_{\alpha\beta} \\ &= \delta_{\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_{n'}} \delta_{\alpha, \beta}. \end{aligned}$$

即必须在同一个格点, 同一个能级上这个积分才不为0.

2. Wannier 函数描述电子在格点原子附近的行为. 由 Bloch 定理,

$$\psi_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \psi_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

代入方程5.1, 则有

$$W_\alpha(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \psi_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_n).$$

4.5.2 紧束缚法

紧束缚近似的出发点是: 电子在一个格点上原子的附近时, 将主要受到该原子力场的作用, 而将其他原子力场的作用看作微扰. 即电子在格点附近的行为同孤立原子中的电子行为相似, 电子被束缚在晶体中格点的附近, 这被称作**紧束缚 (tight binding)**, 这时可以用孤立原子中电子的波函数近似代替 Wannier 函数. 这时, 对于**简单**晶格的**单一**轨道, 电子的波函数可以表示成:

$$\psi_{\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi_{\alpha}^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (5.2)$$

以下给予证明:

首先, 晶体中电子的 α 能带是由原子的 α 能级相互作用而形成的. 其波函数 $\psi_{\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 可以表示成孤立原子的 α 能级对应的波函数 $\phi_{\alpha}^{\text{at}}$ 的线性组合. 由于我们以下都只关注 α 能带, 所以干脆省去 α 这个角标.

设

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_n \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \alpha(\mathbf{k}, \mathbf{R}_n).$$

由于它满足 Bloch 定理

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

则有

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_m) &= \sum_l \alpha(\mathbf{k}, \mathbf{R}_l) \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_l) \\ &= \sum_n \alpha(\mathbf{k}, \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m) \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \sum_n \alpha(\mathbf{k}, \mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \end{aligned} \quad (5.3)$$

其中第二个等号使用了变量代换 $\mathbf{R}_l = \mathbf{R}_m + \mathbf{R}_n$.

所以

$$\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m) = \alpha(\mathbf{k}, \mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m}.$$

于是有

$$\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{R}_n) = \alpha(\mathbf{k}, 0) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}.$$

因此

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \alpha(\mathbf{k}, 0) \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n).$$

由归一化要求,

$$\begin{aligned}
 \int_{V_c} \psi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} &= |\alpha(\mathbf{k}, 0)|^2 \sum_{m,n} \int_{V_c} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \phi^{*\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r} \\
 &= |\alpha(\mathbf{k}, 0)|^2 \sum_{m,n} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \int_{V_c} \phi^{*\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r} \\
 &= |\alpha(\mathbf{k}, 0)|^2 \sum_{m,n} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \delta_{m,n} \\
 &= |\alpha(\mathbf{k}, 0)|^2 N = 1.
 \end{aligned}$$

其中第二个等号利用了紧束缚近似. 所以最后可取 $\alpha(\mathbf{k}, 0) = \frac{1}{\sqrt{N}}$. 因此,

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n).$$

现在利用得到的能量本征波函数去求解本征能量.

首先对于单个原子, 有

$$\begin{aligned}
 \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \right] \psi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) &= E^{\text{at}} \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \\
 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) &= [E^{\text{at}} - V^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (5.4)
 \end{aligned}$$

另一方面, 我们期待有 $E_{\mathbf{k}}$, 使得

$$(H - E_{\mathbf{k}}) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = 0.$$

即

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + (V(\mathbf{r}) - E_{\mathbf{k}}) \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \right\} = 0.$$

方程5.4代入上式, 得

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} [E^{\text{at}} - V^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + V(\mathbf{r}) - E_{\mathbf{k}}] \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = 0.$$

为了继续求解, 将上式投影到各个子空间 $\phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$, 即两遍同时乘以 $\phi^{*\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 并对 \mathbf{r} 积分,

$$(E^{\text{at}} - E_{\mathbf{k}})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} + \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \int \psi^{*\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)[V(\mathbf{r}) - V^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)]\phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)d\mathbf{r} = 0.$$

做变换 $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}_m$,

$$E_{\mathbf{k}} - E^{\text{at}} = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \int \psi^{*\text{at}}(\mathbf{r}') [V(\mathbf{r}') - V^{\text{at}}(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)] \phi^{\text{at}}(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r}'.$$

由于周期性边界条件和原胞本身的平移对称性造成了每个原胞的周围环境相同, 因此断言右边的一项求和仅仅和 $\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n$ 有关, 与 \mathbf{R}_m 的绝对位置无关. 于是设 $\mathbf{R}_s = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$. 上式变为

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}} &= E^{\text{at}} + \sum_s e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_s} \int \psi^{*\text{at}}(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s)] \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) d\mathbf{r} \\ &= E^{\text{at}} - \sum_s e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_s} J(\mathbf{R}_s). \end{aligned}$$

其中,

$$J(\mathbf{R}_s) = - \int \psi^{*\text{at}}(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s)] \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) d\mathbf{r}.$$

对于S态的非简并波函数, S态是球对称函数, 因此 $V(\mathbf{r}) - V^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s)$ 也是球对称的, 因此最近邻格点的 $J(\mathbf{R}_s)$ 相同. 若只考虑最近邻格点的 J 积分, 记

$$C_s = - \int \psi^{*\text{at}}(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V^{\text{at}}(\mathbf{r})] \phi^{\text{at}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

$$J_s = - \int \psi^{*\text{at}}(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s)] \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) d\mathbf{r}.$$

则有

$$E_{\mathbf{k}} = E_s^{\text{at}} - C_s - J_s \sum'_s e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_s}.$$

其中 \sum'_s 表示除去 $\mathbf{R}_s = 0$ 的最近邻求和.

下面以简立方晶体(简单格子)为例讨论S态紧束缚电子的能带. 简立方中每个格点有6个近邻格点:

$$(\pm a, 0, 0), \quad (0, \pm a, 0), \quad (0, 0, \pm a).$$

得

$$E_{\mathbf{k}} = E_s^{\text{at}} - C_s - 2J_s(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (5.5)$$

4.6 复式晶格非单一轨道紧束缚方法

在以上的讨论中忽略了不同轨道之间, 不同类原子之间的耦合. 因此, 更为一般的情况是晶体中电子的波函数 $\psi_{\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 可以用原子轨道的线性组合作为 $\{\phi_j^{\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\}$ 来展开. 其中 ϕ_j^{β} 是原胞中第 β 个电子的第 j 个轨道波函数, 并且, 它已是经过不同晶格线性组合后的, 即

$$\phi_j^{\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \phi_j^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \mathbf{t}_{\beta}).$$

其中 \mathbf{t}_{β} 是第 β 个原子在原胞中的相对位置.

但实际上, 往往这两个角标被压缩成一个用 j 来表示. 因此总的波函数写成

$$\psi_{\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j A_{\alpha j} \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

代入 Shrodinger 方程,

$$(H - E_{\mathbf{k}}) \sum_j A_j |\phi_{j\mathbf{k}}\rangle = 0.$$

求在子空间中的投影 (左乘以 $\langle \phi_{j'\mathbf{k}}|$), 得

$$\sum_j \langle \phi_{j'\mathbf{k}}| H |\phi_{j\mathbf{k}}\rangle A_j - E_{\mathbf{k}} \sum_j \langle \phi_{j'\mathbf{k}}|\phi_{j\mathbf{k}}\rangle = 0.$$

记 $\langle \phi_{j'\mathbf{k}}|\phi_{j\mathbf{k}}\rangle = S_{j'j}$. 于是有矩阵方程

$$\sum_j (H_{j'j} - E_{\mathbf{k}} S_{j'j}) A_j = 0.$$

令矩阵行列式为 0 得到不同能量本征值, 再代入依次求出相应本征矢.

下面举一维聚乙炔来作为例子演示上述方法的应用.

π 电子是由碳原子的 P_z 轨道电子之间的耦合形成的. 所以不需要考虑 P_x, P_y 轨道之间的耦合. 既然如此, 我们干脆在轨道角标里省去 P_z . 但是这仍是一个复式晶格, 每个原胞中有两个碳原子 AB. 即

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \phi_A^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l).$$

$$\phi_B = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \phi_B^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \mathbf{t}).$$

设

$$\psi = A\phi_A + B\phi_B.$$

用上面所述的方法, 则有

$$\begin{aligned} H_{AA} = H_{BB} &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})} \langle \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) | H | \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})} \delta_{l,l'} \varepsilon_{2P_z} \\ &= \varepsilon_{2P_z} \end{aligned}$$

其中第二行运用了紧束缚近似 (仅考虑相同原胞的积分) 并且设

$$\langle \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) | H | \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \rangle = \varepsilon_{2P_z}.$$

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)} \langle \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) | H | \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'} - \mathbf{t}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)} t (\delta_{l,l'} + \delta_{l-1,l'}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_l (1 + e^{-ika}) t = t(1 + e^{-ika}). \end{aligned} \tag{6.1}$$

其中 $t = \langle \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) | H | \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \mathbf{t}) \rangle$.

同理

$$H_{BA} = t(1 + e^{ika}).$$

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)} \langle \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) | \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'} - \mathbf{t}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{l,l'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)} S (\delta_{l,l'} + \delta_{l-1,l'}) \\ &= S(1 + e^{-ika}). \end{aligned} \tag{6.2}$$

其中

$$S = \langle \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) | \phi^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \mathbf{t}) \rangle.$$

同理

$$S_{BA} = S(1 + e^{ika}).$$

最终矩阵行列式

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{2P_z} - E & (t - SE)(1 + e^{-ika}) \\ (t - SE)(1 + e^{ika}) & \varepsilon_{2P_z} - E \end{vmatrix} = 0.$$

解得

$$E^+ = \varepsilon_{2P_z} + 2t \cos ka/2.$$

$$E^- = \varepsilon_{2P_z} - 2t \cos ka/2.$$

显然, π 电子形成两条能带. $E_+(\mathbf{k})$ 和 $E_-(\mathbf{k})$. 每条能带上能容纳电子 $2N$ 个. 因为一维复式格子中共有 N 个原胞, $2N$ 个原子, 每个 C 原子贡献一个 π 电子, 所以一共有 $2N$ 个 π 电子, 正好占满 E_- 这条能带, 而 E_+ 是全空的.

当 $k = \pi/a$ 时, $\cos ka/2 = 0$. 此时 $E_+(\pm\pi/a) = E_-(\pm\pi/a) = \varepsilon_{2P_z}$. 即两条能带之间的禁带宽度为 0. 因此它是具有 0 带隙的半导体 (这与石墨烯的性质相似). 值得注意的是, 能带数目与初始轨道数目相同.

4.7 正交化平面波与赝势

正交化平面波

平面波 $\exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_l) \cdot \mathbf{r}]$ 是最简单的正交完备函数集. 原则上, 晶体的单电子波函数总可以用平面波展开:

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_c}} \sum_{\mathbf{K}_l} C_n(\mathbf{k}, \mathbf{K}_l) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_l) \cdot \mathbf{r}}.$$

平面波函数作为基函数有如下特点:

- A. 较好的解析形式, 正交归一, 无需考虑交叠积分, 在大多数情况下, 哈密顿的矩阵元在平面波基矢下可以简单地用解析的形式表达.
- B. 可以加上更多的平面波, 以改善基函数集的性质.
- C. 基是非定域的, 即不依赖于原子的位置.

将上式代入单电子 Shrodinger 方程, 并乘以 $e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_l) \cdot \mathbf{r}}$ 后积分, 得:

$$\sum_l \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_l)^2 - E_n(\mathbf{k}) \right] \delta_{l,l'} + V(\mathbf{K}_{l'} - \mathbf{K}_l) \right\} C_n(\mathbf{k}, \mathbf{K}_l) = 0.$$

其中

$$V(\mathbf{K}_{l'} - \mathbf{K}_l) = \frac{1}{\sqrt{V_c}} \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{K}_{l'} - \mathbf{K}_l) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

这是一个矩阵方程组, 该方程组有非零解的条件为系数行列式为0. 求得本征值 $E_n(\mathbf{k})$ 后代回得出对应的本征矢 $C_n(\mathbf{k}, \mathbf{K}_l)$.

原则上说, 无穷多个平面波函数集是一个完备集. 因此, 上述行列式是无穷阶的, 而实际计算中只能取有限个行列式, 通常做法是确定一个截断能 E_{cut} , 动能 $\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_l)^2 < E_{\text{cut}}$ 的所有平面波包含在基集内.

晶体的波函数具有很宽的动量范围: 1) 在靠近原子核附近, 原子核的势能具有很强的区域性, 电子具有很大动量, 波函数也很快地振荡; 2) 而在远离原子核的区域内, 原子核的势场被电子屏蔽, 势能较浅, 变化平坦, 电子的动量很小. 因此, 平面波展开既需要动量大的, 也需要动量小的. 所以平面波展开收敛很慢. 而且即使食用了很多平面波, 也只是收敛到能量最低的基态, 而这些态往往是不是令人感兴趣的. 例如 Al 晶体, 按照 V.Heine 等人的估计, 大约需要 10^{16} 个平面波展开才能收敛到基态, 最低的是 $1S$ 态, 其次才是 $2S, 2P$ 态. 而对晶体的电子性质重要的则是 $3S, 3P$ 态.

针对上述困难, C. Herring 提出了解决的方案. 即所谓的正交化平面波方法 (Orthogonalized Plane Wave, OPW), 其基本思想是:

展开波函数的基函数基中不但含有动量 $\mathbf{k} + \mathbf{K}_l$ 较小的平面波成分, 还包含有在原子核附近具有大动量的孤立原子核附近具有大动量的孤立原子波函数的成分. 且与孤立原子芯态波函数组成的布洛赫波正交, 这种基函数就被称为正交化平面波.

设晶体中内层电子的波函数 $|\phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle$ 为孤立原子芯态波函数 $\phi_c^{\text{at}}(\mathbf{r})$ 的布洛赫和:

$$\phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \phi_c^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l}.$$

假设它是晶体哈密顿算符的本征态:

$$H |\phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle = E_c(\mathbf{k}) |\phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle.$$

定义正交化平面波:

$$|\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_l}\rangle = |\mathbf{k} + \mathbf{K}_l\rangle - \sum_c |\phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \langle \phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle.$$

\sum_c 表示对所有内层芯求和, 而上式被称作施密特正交化方法. 显然得到的 $|\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_l}\rangle$ 已经和 $|\phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle$ 正交.

可以看出, 正交化平面波是平面波扣除其在内层态上的投影, 与内层态波函数正交. 一个正交平面波在远离原子核处的行为就像一个平面波, 而在靠近原子核的区域具有原子波

函数迅速变化的特征. 因此能较好地描述价态的特征.

将晶体中电子的波函数用正交化平面波 $|\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_l}\rangle$ 展开:

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{K}_l} C(\mathbf{k}_l, \mathbf{k}) |\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_l}\rangle.$$

代入单电子 Shrodinger 方程

$$[H - E(\mathbf{k})] |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = 0.$$

求在正交化平面波所构成空间内的投影, 得到一组线性方程.

$$\sum_{\mathbf{K}_l} \{ \langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_{l'}} | H | \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \rangle - E_{\mathbf{k}} \langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_{l'}} | \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \rangle \} C(\mathbf{k}, \mathbf{K}_l) = 0.$$

这是一个矩阵方程. 令其行列式为0可得到能谱. 我们记在芯态空间中的投影算符为

$$P_c(\mathbf{k}) = |\phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \langle \phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})|.$$

其中 P 是 projection 的缩写. 于是

$$|\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_l}\rangle = |\mathbf{k} + \mathbf{K}_l\rangle - \sum_c P_c(\mathbf{k}) |\mathbf{k} + \mathbf{K}_l\rangle.$$

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_{l'}} | H | \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_l} \rangle \\
&= \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_{l'} | H | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle \\
&\quad - \sum_c \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_{l'} | H P_c(\mathbf{k}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle \\
&\quad - \sum_c \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_{l'} | P_c(\mathbf{k}) H | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle \\
&\quad + \sum_{c',c} \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_{l'} | P_{c'}(\mathbf{k}) H P_c(\mathbf{k}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle \\
&= \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_{l'} | H | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle \\
&\quad - \sum_c \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_{l'} | E_c(\mathbf{k}) P_c(\mathbf{k}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle \\
&\quad - \sum_c \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_{l'} | P_c(\mathbf{k}) E_c^*(\mathbf{k}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle \\
&\quad + \sum_c \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_{l'} | E_c(\mathbf{k}) P_c(\mathbf{k}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle \\
&= \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_{l'} | H | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle - \sum_c \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_{l'} | P_c(\mathbf{k}) E_c^*(\mathbf{k}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_l|^2 \delta_{\mathbf{K}_l, \mathbf{K}_{l'}} + V(\mathbf{K}_l - \mathbf{K}_{l'}) - \sum_c \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_{l'} | P_c(\mathbf{k}) E_c^*(\mathbf{k}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle \quad (7.1)
\end{aligned}$$

其中第二个等号的求和项中的前面两项利用了 H 在芯空间中是对角化的. 其中第二个等号的最后一项是因为

$$\begin{aligned}
& \sum_{c',c} P_{c'}(\mathbf{k}) H P_c(\mathbf{k}) \\
&= \sum_{c',c} |\phi_{c'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \langle \phi_{c'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})| H |\phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \langle \phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})| \\
&= \sum_{c',c} |\phi_{c'}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle E_c \delta_{c',c} \langle \phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})| \\
&= \sum_c |\phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle E_c \langle \phi_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})|
\end{aligned}$$

另外, 类似地也容易证明

$$\langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_{l'}} | \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_l} \rangle = \delta_{\mathbf{K}_l, \mathbf{K}_{l'}} - \sum_c \langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_{l'}} | P_c(\mathbf{k}) | \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_l} \rangle.$$

再回头看方程7.1, 最后一步的前两项是普通的平面波方法的矩阵元, 最后一项是区别于这

种方法的 OPW 方法所带来的修正. 由于 $\langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_l | P_c(\mathbf{k}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_l \rangle$ 是正的, 所以这个修正项抵消了部分势能 $V(\mathbf{K}_l - \mathbf{K}_l)$. 这样, 仅仅需要较少的平面波就可以得到满意的结果. 也就是说, 正是这个在原子核附近定域的修正项, 我们才不再需要大数目的高频平面波来精确描述哈密顿的本征波函数.

赝势方法

在大多数情况下, 芯态和价态的能谱在能量上可以明显地区别开来. 化学环境对芯态波函数的影响较小, 在固体的能带中它们构成的能带非常狭窄. 固体的电学性质主要是由费米面附近的电子态所决定, 而计入位于深能级的被填满的芯态的计算量代价是很昂贵的. 对价电子的电子态的研究需要引入赝势的概念. 设晶体的哈密顿量 H 的精确本征态 (价态) 为 $|\phi_v\rangle$, 芯态为 $|\phi_c\rangle$. 即

$$H |\phi_v\rangle = E_v |\phi_v\rangle.$$

$$H |\phi_c\rangle = E_c |\phi_c\rangle.$$

其中 $E_c < E_v$. 用类似正交化平面波的方法, 构造晶体中电子价态的赝势波函数 (其中 PS 为 pseudo 的缩写).

$$|\phi_v^{\text{PS}}\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi_v^{\text{PS}} \rangle.$$

注意 $|\phi_c\rangle$ 与 $|\phi_v\rangle$ 正交, 所以很明显这个波函数没有归一化. 现在来考察这个波函数所满足的方程.

$$\begin{aligned} (H - E_v) |\phi_v^{\text{PS}}\rangle &= (H - E_v) (|\phi_v\rangle + \sum_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi_v^{\text{PS}} \rangle) \\ &= (H - E_v) \sum_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi_v^{\text{PS}} \rangle \\ &= \sum_c (E_c - E_v) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi_v^{\text{PS}} \rangle \end{aligned}$$

注意 $H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$ 于是有

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_c (E_c - E_v) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| - E_v \right) |\phi_v^{\text{PS}}\rangle = 0.$$

记赝势为

$$V^{\text{PS}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \sum_c (E_c - E_v) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|.$$

于是有

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{\text{PS}}(\mathbf{r}) - E_v \right) |\phi_v^{\text{PS}}\rangle = 0.$$

这就是赝势波函数满足的 Shrodinger 方程. 在 V^{PS} 中包含两项, 其中附加的求和项 $\sum_c (E_c - E_v) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|$ 为短程排斥项. 因为 $|\phi_c\rangle$ 是定于在原子核附近的, 因此, 该排斥项抵消了原子核吸引势场中的近程振荡, 进而让势能变得平坦. 若 $|\phi_v^{\text{PS}}\rangle$ 采用平面波展开, 可以很快收敛. 值得注意的是, 虽然 $|\phi_v^{\text{PS}}\rangle$ 不是真实能量波函数, 但它对应的能量本征态却是真实的价态能量 E_v . 另外根据定义 $|\phi_v^{\text{PS}}\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi_v^{\text{PS}}\rangle$, 在远离核的时候

$$|\phi_v^{\text{PS}}\rangle \approx |\phi_v\rangle.$$

同样地, 此时

$$V^{\text{PS}} \approx V(\mathbf{r}).$$

下面的图可以体现这种关系.

在本章开始的讨论中, 将电子看成近自由电子来处理, 实际上就是体现了赝势的思想. 虽然晶体中电子受到的作用势在原子核附近时非常大, 似乎不能用微扰法处理, 但在赝势方法中, 附加的 $\sum_c (E_c - E_v) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|$ 排斥项抵消了原子核势场的吸引, 使 V^{PS} 变得很平坦. 因此, 可以用平面波表示赝势波函数. 但是得到的能量却是真实的价态能量. 这就是近自由电子近似成功的原因.

4.8 电子的准经典方程

在量子力学中, 电子具有波粒二象性, 当把电子看成粒子时, 具有一定的速度; 相当于波的群速. 根据 $\hbar\omega = E_{\mathbf{k}}$,

$$\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}.$$

其中 $\nabla_{\mathbf{k}}$ 表示在波矢空间中的梯度算符. 这是电子的准经典速度 (波包的速度).

该公式可以用量子力学方法证明.

在量子力学中, 一个物理量 A 满足 Heisenberg 方程:

$$\dot{A} = \frac{1}{i\hbar} [A, H].$$

于是有

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H].$$

于是有电子的准经典速度:

$$\mathbf{v} = \left\langle \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right\rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{r}, H] \rangle.$$

由 Bloch 函数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

将梯度算符作用上去,

$$\nabla_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = i\mathbf{r}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

于是

$$H\nabla_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = iH\mathbf{r}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (8.1)$$

以及

$$\nabla_{\mathbf{k}}[E\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})] = (\nabla_{\mathbf{k}}E)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + iH\mathbf{r}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (8.2)$$

所以有

$$[\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}) + i\mathbf{r}H - iH\mathbf{r}]\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (H - E)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

对上式左边乘以 $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ 再对 \mathbf{r} 积分, 并且注意到 H 也可以作用到左边的 $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ 并产生相同的 E , 便有

$$\int_{V_c} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})[\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}) + i\mathbf{r}H - iH\mathbf{r}]\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0.$$

由于 $\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})$ 与 \mathbf{r} 无关, 提出积分式得到

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}) &= \frac{1}{i} \int_{V_c} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})[\mathbf{r}H - H\mathbf{r}]\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{i} \langle [\mathbf{r}, H] \rangle. \end{aligned} \quad (8.3)$$

所以有

$$\mathbf{v} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{r}, H] \rangle. \quad (8.4)$$

这是一个动力学方程, 由能谱告诉我们下一刻电子的速度.

如果有外加力作用在电子上, dt 时间内外力对电子做功为 $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}dt$. 电子的能量也发生相应的改变,

$$dE = \nabla_{\mathbf{k}}E d\mathbf{k} = \frac{\nabla_{\mathbf{k}}E}{\hbar} \frac{d\hbar\mathbf{k}}{dt} dt = \mathbf{v} \cdot \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} dt.$$

根据功能原理, 两式相等, 于是有

$$\left(\mathbf{F} - \frac{d\hbar\mathbf{k}}{dt}\right) \cdot \mathbf{v} = 0.$$

所以在与 \mathbf{v} 平行的方向上有

$$\mathbf{F}_{\parallel} = \hbar \frac{d\mathbf{k}_{\parallel}}{dt}.$$

另外也可以证明在与 \mathbf{v} 垂直的方向上也有

$$\mathbf{F}_{\perp} = \hbar \frac{d\mathbf{k}_{\perp}}{dt}.$$

所以有

$$\mathbf{F} = \hbar \dot{\mathbf{k}}. \quad (8.5)$$

这是一个动力学方程, 告诉我们下一刻在波矢空间中的位置. 值得注意的是方程8.5与牛顿第二定律十分类似, $\hbar \mathbf{k}$ 具有类似动量的意义, 称为**准动量**. 但是 $\hbar \mathbf{k}$ 并不对应于关于确定的动量.

写出分量的动力学方程,

$$\begin{aligned} \dot{v}_{\alpha} &= \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial k_{\alpha}} E \right) \\ &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k_{\beta}} \left(\frac{\partial}{\partial k_{\alpha}} E \right) \frac{dk_{\beta}}{dt} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_{\beta} \partial k_{\alpha}} \frac{d\hbar k_{\beta}}{dt} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_{\beta} \partial k_{\alpha}} F_{\beta} \end{aligned} \quad (8.6)$$

这是一个矩阵方程, 与牛顿定理作对比, 可得到 $\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_{\beta} \partial k_{\alpha}}$ 具有 $1/m^*$ 的意义, 只是这里的 $1/m^*$ 是张量, 即

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}}.$$

如果这个矩阵被对角化了, 那么则有

$$\dot{v}_i = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} F_i.$$

这将与牛顿定律更加相似.

值得注意的是, 由于有效质量是个张量, 外力和加速度方向可以不同. 在有效质量中已经包含了周期性势场对电子的作用 (通过色散关系). 有效质量可以大于也可以小于电子的真实质量, 甚至可以是复数, 还可以是无穷大.

电子动量的改变来自于外力 (外加电场) 传递给电子的动量 ΔP_e 和电子传递给周期势场

的动量 ΔP_l . 当

A. $\Delta P_e > \Delta P_l$ 时, $m^* > 0$;

B. $\Delta P_e < \Delta P_l$ 时, $m^* < 0$;

C. $\Delta P_e > \Delta P_l$ 时, $m^* = \infty$;

以简单立方的紧束缚S能带为例 (5.5),

$$E_S = \varepsilon_S - C_S - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

则,

$$\frac{1}{m^*} = \frac{2J_1 a^2}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \cos k_x a & 0 & 0 \\ 0 & \cos k_y a & 0 \\ 0 & 0 & \cos k_z a \end{pmatrix}.$$

在 Γ 点 $(0, 0, 0) \frac{2\pi}{a}$

$$m_x^* = m_y^* = m_z^* = \frac{\hbar^2}{2J_1 a^2} > 0.$$

在 L 点 $(1/2, 1/2, 1/2) \frac{2\pi}{a}$

$$m_x^* = m_y^* = m_z^* = -\frac{\hbar^2}{2J_1 a^2} < 0.$$

在 X 点 $(1/2, 0, 0) \frac{2\pi}{a}$

$$m_x^* = -\frac{\hbar^2}{2J_1 a^2}, \quad m_y^* = m_z^* = \frac{\hbar^2}{2J_1 a^2}.$$

下面举一个电子在简单力场中运动的例子: 恒定电场下电子的运动. 根据电子的准经典运动方程:

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}.$$

设一外加恒定电场 ε . 则有

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}_0 + \frac{e\varepsilon}{\hbar} t.$$

设 $t = 0$ 的时候, 电子 $\mathbf{k} = 0$ 位于 Γ 点. 此时有

$$\mathbf{k} = \frac{e\varepsilon}{\hbar} t.$$

于是有

$$E(\mathbf{k}) = E\left(\frac{e\varepsilon}{\hbar} t\right).$$

但考虑到能量在倒格空间中的周期性

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) = E(\mathbf{k}).$$

则能量随时间振荡周期为 $T = \hbar K_h / e\varepsilon$. 其中 K_h 为沿 ε 方向上的最小倒格矢.

以简立方的S束缚态为例,

$$E_S = \varepsilon_S - C_S - 2J_S(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a).$$

设外加电场沿着 x 方向, 则有 $\mathbf{k} = (\frac{e\varepsilon}{\hbar}t, 0, 0)$. 电子沿 x 方向的速度为

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} = \frac{2J_1}{\hbar} \sin k_x a = \frac{2J_1}{\hbar} \sin\left(\frac{e\varepsilon a}{\hbar}t\right).$$

显然电子的速度随时间做周期性振荡. 电子的速度在一个周期内的平均为0, 因此没有形成宏观电流(定向移动). 这种振荡被称作**布洛赫振荡**.

这种电子的速度和能量在 \mathbf{k} 空间中的振荡也对应于电子在实空间的振荡. 在实际的材料中, 电子在电场作用下发生运动时, 不仅受到外加电场和晶格周期势场的作用, 还会受到声子(晶格振动), 杂质和缺陷的散射而改变动量, 从而破坏了 $\dot{\mathbf{k}} = e\varepsilon/\hbar$ 的运动规律. 在相邻两次散射之间(τ) 电子的运动遵从上述方程. 要想观察到布洛赫振荡, 必须满足条件 $\omega\tau = e\varepsilon a\tau/\hbar \gg 1$.

这有两种方式达成: 1) 升高电场强度. 但是一般来说 $\tau \sim 10^{-13}$, $a \approx 3\text{\AA}$. 要想达到条件, $\varepsilon \sim 2 \times 10^5 \text{V/cm}$. 但是这样的话就会发生击穿; 2) 提高 a , 达到超晶体的水准. 这个是可行的, 实际上最早的布洛赫振荡就是在人造超晶格中观察到的.

从以上的分析中可以看出: 正是由于晶体中的声子, 杂质和缺陷等对电子的散射作用, 破坏了布洛赫振荡, 才会使电子在外场的作用下发生电流. 这会在后面的章节中专门讨论.

4.9 电子的能态密度

能态密度的定义: 在能量区间 $E \sim E + dE$ 内电子的微观状态数目.

$$dn = D(E)dE.$$

其中 D 为 density 的缩写. 电子能态密度的求法和第三章中介绍的模式密度求法完全相同:

$$D(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{V_c}{4\pi^3} \int_s \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|}.$$

其中 $8\pi^3$ 变成 $4\pi^3$ 是由于每个电子有 2 个自旋.

对于自由电子

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \Rightarrow \quad \nabla_{\mathbf{k}} E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}}{m}.$$

于是, 在对等频面 (等能面) 求积分后有

$$D = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}.$$

对于布洛赫电子 (近自由电子), 在有效质量近似下; 能带底附近的 $E(\mathbf{k})$ 关系可写成:

$$E(\mathbf{k}) = E_b + \frac{\hbar^2}{2m_b^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_b)^2.$$

其中 m_b^* 是在带底的有效质量. 则能带底附近的电子的能态密度可以写为

$$D = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m_b^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_b)^{1/2}.$$

同样地, 能带顶附近的 E 可以写成

$$E(\mathbf{k}) = E_t - \frac{\hbar^2}{2|m_t^*|} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_t)^2.$$

其中 m_b^* 是在带底的有效质量. 则能带底附近的电子的能态密度可以写为

$$D = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m_t^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_t)^{1/2}.$$

4.10 恒定磁场中电子的运动

下面从经典近似和量子力学方法两种路径来讨论恒定磁场中晶体电子的运动, 以及由此引起的许多重要的物理效应. 如回旋共振, De Haas-van Alphen 效应等.

4.10.1 恒定磁场中电子的准经典运动

运动与动力学方程

$$\begin{cases} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E \\ \hbar \dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B} \end{cases} \quad (10.1)$$

1). 因为洛伦兹力不做功, 所以电子的能量在进动过程中保持不变, 即电子在 \mathbf{k} 空间的等能面上运动. 2). \mathbf{B} 的方向上电子的波矢保持不变. 所以在波矢空间中, 电子运动的轨迹是垂直于磁场的平面与等能面的交线.

以自由电子为例

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \\ \dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{m} \mathbf{k} \times \mathbf{B} \end{cases}$$

取 \mathbf{B} 沿 z 方向, 则分量形式:

$$\dot{\mathbf{k}} = \left(-\frac{eB}{m} k_y, \frac{eB}{m} k_x, 0 \right).$$

电子在 $k_x - k_y$ 平面内做匀速圆周运动, 回转频率为 $\omega_o = eB/m$.

利用 $\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k}/m$, 电子在实空间的运动为:

$$\dot{\mathbf{v}} = \left(-\frac{eB}{m} v_y, \frac{eB}{m} v_x, 0 \right).$$

4.10.2 量子力学处理方法

在磁场中, 自由电子的哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{P} + e\mathbf{A})^2.$$

其中 \mathbf{A} 为磁场的矢势. 设 \mathbf{B} 沿着 z 方向, 取 $\mathbf{A} = -By\mathbf{i}$. 显然 $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$ 是被满足的. 因此,

$$H = \frac{1}{2m} [(P_x - eBy)^2 + P_y^2 + P_z^2].$$

这个哈密顿量很简单, 显然, $[H, P_z] = [H, P_x] = 0$. 因此, 波函数可以写作

$$\psi = \psi(x)\psi(y)\psi(z).$$

其中 $P_x\psi(x) = \hbar k_x\psi(x)$, $P_z\psi(z) = \hbar k_z\psi(z)$. 变换到空间位置的表象, 有

$$\psi = e^{ik_z z + ik_x x} \psi(y).$$

代入定态薛定谔方程,

$$(H - E)\psi = 0.$$

得到

$$\frac{1}{2m}[(\hbar k_x - eBy)^2 + P_y^2 + \hbar^2 k_z^2]\psi(y) = E\psi(y).$$

略作化简后,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2m}(\hbar k_x - eBy)^2\right]\psi(y) = (E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m})\psi(y).$$

设 $\omega_0 = eB/m$, $y_0 = \hbar k_x/(eB)$, $\varepsilon = E - \hbar^2 k_z^2/2m$. 上式可写作

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{m\omega_0^2}{2}(y - y_0)^2\right]\psi(y) = \varepsilon\psi(y). \quad (10.2)$$

这是一个以 $y_0 = \hbar k_x/eB$ 为中心, 振动圆频率为 $\omega_0 = eB/m$ 的谐振子波函数. 它的能量本征值为

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0.$$

总的电子波函数为

$$\psi = e^{ik_z z + ik_x x} \psi_n(y).$$

其中

$$\psi_n \propto e^{-\frac{(y-y_0)^2}{(2L_c^2)}} H_n(y - y_0).$$

$L_c = \sqrt{\hbar/eB}$, H_n 为厄米多项式.

相应的能量本征值为

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}.$$

电子在 $x - y$ 平面内的圆周运动对应一种简谐运动, 能量是量子化的, 称为**朗道能级**. 上节还表明, 自由电子的能带 $\hbar^2 k^2/2m$ 发生了变化, 分裂成等间距离散能谱和一条连续谱的叠加.

4.10.3 朗道能级的简并度

¹由上可知, 朗道能级仅仅与 ω_0 有关, 与 y_0 或者说 k_x 无关. 而由于后者是准连续的, y_0 也是准连续的. 由于 $-L_y/2 \leq y_0 \leq L_y/2$, (L_y 表示 y 方向的晶体长度),

$$|k_x| \leq \frac{eBL_y}{2\hbar}.$$

¹注: 在之后讨论中, 我们完全忽略 z 方向的运动.

k_x 是准连续的, 等于 $l_1 \mathbf{b}_1 / N_1$, 因此上式意味着

$$\left| \frac{b_1}{N_1} l_1 \right| \leq \frac{eB}{2\hbar} L_y.$$

$$\Rightarrow |l_1| \leq \frac{eBL_y N_1}{2\hbar b_1} = \frac{eBL_y N_1 a_1}{2\hbar 2\pi} = \frac{eBL_y L_x}{4\pi\hbar}.$$

所以说, 在这样的范围下, 波矢数目为

$$Q = 2|l_1| = \frac{eBL_x L_y}{2\pi\hbar}.$$

再考虑到电子的自旋, 朗道能级的每个能级简并度应该为 $2Q$. 即

$$g_{\text{Land}} = \frac{eBL_x L_y}{\pi\hbar}.$$

其中 L_x, L_y 为简单立方晶体在 x, y 方向上的总长度.

值得注意的是, 朗道能级的简并度与能量无关, 只与磁场强度 \mathbf{B} 以及晶体的尺寸有关. 即所有的朗道能级的简并度相等. 在 \mathbf{k} 空间中, 当无磁场时, 能量为 $\hbar^2 k^2 / 2m$. 令其等于存在磁场时的每一个朗道能级:

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (n + 1/2) \hbar \omega_0.$$

无外加磁场的时候, 对应于能级 n 与 $n + 1$ 两个圆环所夹的带状面积所容纳的电子态数目为

$$\frac{2\pi m}{\hbar} \omega_0 \cdot \frac{2L_x L_y}{(2\pi)^2} = \frac{m\omega_0 L_x L_y}{\pi\hbar} = \frac{eBL_x L_y}{\pi\hbar} = g_{\text{Land}}.$$

这个正好等于朗道能级的简并度 $2Q$.

对于三维体系, 在平行于 \mathbf{B} 的方向, \mathbf{k} 的分量是准连续的, 在垂直于 \mathbf{B} 的方向上形成一个个同心圆环的朗道能级. 所以说在波矢空间中, 电子态不再均匀分布在费米球内, 而是分布在一系列同轴圆柱面上. 圆柱面的半径为

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (n + 1/2) \hbar \omega_0} = \sqrt{\frac{2eB(n + 1/2)}{\hbar}}.$$

随着磁场 \mathbf{B} 的增加, 柱面半径增大, 朗道能级的简并度增加, 这种变化会引起晶体的磁化率, 能量等一些列物理量产生振荡, 这便是接下来要研究的效应.

4.10.4 De Haas-van Alphen 效应

下面以二维电子气在垂直于该二维平面的磁场作用下的能量振荡为例, 分析 De Haas-van Alphen 效应的物理本质.

在没有外加磁场时, 电子分布在圆环带中, 有些太的能量比朗道能级高, 有些比朗道能级低. 如果该朗道及是被完全占据的, 总体能量保持不变 (如图 a).

设此时总能量为 ε , 处于极值, 电子从 $n = 0$ 一直恰好填充到了 $n = n$ 个能级, 接下来逐渐增加 B . 设电子总数为 N , 朗道能级的简并度为

$$g = \frac{m\omega_0 L_x L_y}{\pi \hbar} = \frac{eBL_x L_y}{\pi \hbar} = \frac{eBS}{\pi \hbar}.$$

能级分布为

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

设此时电子没有填满第 $n+1$ 个能级, 则有

$$(n+1)g < N < (n+2)g. \quad (10.3)$$

因为是从 $n=0$ 开始, 所以一共占据了 $n+1$ 个能级. 进而解得:

$$\frac{\pi \hbar N}{eS(n+2)} \leq B < \frac{\pi \hbar N}{eS(n+1)}.$$

总能量为

$$\varepsilon = \frac{\hbar e B N}{2m} + \frac{\hbar e B g}{m} (0 + 1 + 2 \dots + n) + [N - (n+1)g](n+1) \frac{\hbar e B}{m}.$$

其中第一项是把所有电子的 0 点能 $\hbar\omega_0/2$ 提出来, 第二项是前 $n+1$ 个能级的能量和, 最后一项是未填满的最高能级能量和. 上式化简后得

$$\varepsilon = \frac{N \hbar e B}{m} \left(n + \frac{3}{2}\right) - \frac{e^2 B^2 S}{2\pi m} (n+1)(n+2).$$

求导后解得随 B 增加而总能量 ε 递增的区间为

$$\left[\frac{\pi \hbar N}{eS} \frac{1}{n+2}, \frac{\pi \hbar N}{eS} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n+1} + \frac{1}{n+2} \right) \right].$$

这恰好是占据且不超出 $n+1$ 能级的磁场 B 总区间的前半部分.

因此, 我们能看到总能量随着磁场强度的增强而成周期性变化, 且在每次恰好占满某个朗

道能级的时候总能量达到最小值. 考虑到上述总区间宽度 (方程10.3) 是不规则的, 而其相反数是规则的, 因此,

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)_n = \frac{eS}{\pi\hbar N}.$$

下面利用费米能 E_F 表示电子总数 N

仍然设这个二维空间的广度 (面积) 为 S , 则波矢空间的电子态密度为

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

所以

$$\begin{aligned} N &= \frac{2S}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} 2\pi k dk = \frac{S}{2\pi} k_F^2 = \frac{S}{2\pi} \frac{E_F 2m}{\hbar^2} \\ &= \frac{SE_F m}{\pi\hbar^2}. \end{aligned}$$

代入上式得,

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)_n = \frac{e\hbar}{mE_F}.$$

即能量随 $\frac{1}{B}$ 作周期性振荡.

此外, 可以通过另外一种方法求出 $\Delta(\frac{1}{B})$.

每当费米能级 E_F 和朗道能级相等的时候, 电子的总能量达到最大. 因此有

$$\left. \begin{aligned} (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 &= (n + \frac{1}{2})\frac{e\hbar B_1}{m} = E_F \\ (n + \frac{3}{2})\frac{e\hbar B_2}{m} &= E_F \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{1}{B_2} - \frac{1}{B_1} = \frac{e\hbar}{mE_F}. \quad (10.4)$$

上面的分析得出以下物理图像:

磁场使二维电子气的能态在 k 空间中分布在一系列的同心圆环上. 该同心圆环的半径与磁场强度 B 有关. B 发生变化时, 同心圆环的半径发生变化. 每当其中的一个圆环与费米圆相重合的时候, 电子的能量变化最大. 电子的能量随 $\frac{1}{B}$ 做周期性振荡. 振荡周期由 E_F 决定, 因此可以用来测定费米能.

对于三维情况, 磁场使电子气的能态在 \mathbf{k} 空间中分布在一系列的同轴圆柱面上. 即在 k_z 方向准连续, 在 $x-y$ 平面内是一系列的同心圆环. 圆环的半径与磁场强度有关. 且每当其中一个柱面与费米球相切的时候电子的能量总和达到最大, 电子的能量随 $1/B$ 作周期性振荡. 振荡周期为

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

其中 S_F 为费米面在垂直于 \mathbf{B} 方向上的截面积. 在绝对零度下, 系统的磁矩 $M = -\frac{\partial E}{\partial B}$. 感应磁矩随着 $1/B$ 作振荡的周期取决于最大截面积. 这样, 改变 \mathbf{B} 的方向, 可以测出费米面在不同方向的极值界面, 从而可以确定费米面的形状. 这是 De Haas-van Alphen 效应的一个重要应用. 如果费米面在各个方向的极值截面的面积都相等. 则该费米面必定是一个球面.

4.11 导体, 绝缘体和半导体的能带论解释

虽然所有的固体中都包含大量的电子, 但是在导电性上却有很大区别. 有的具有很好的电子导电性; 有的原则上基本观察不到任何导电性. 这一事实在很长时间内都得不到解释. 在能带论的基础上首次对导体, 绝缘体和半导体的区别做出了理论说明.

1. 满带电子不导电

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k}) \quad \implies \quad \mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}(-\mathbf{k}).$$

在 \mathbf{k} 态上的电子在与 $-\mathbf{k}$ 态上的电子的速度大小相等, 方向相反. 在一个电子完全占满的能带中, 尽管就每一个电子来讲, 都带有一定的电流 $-q\mathbf{v}$, 但是 \mathbf{k} 态和 $-\mathbf{k}$ 态的电子电流刚好相互抵消, 所以总的电流为 0.

在外加电场的作用下, $\mathbf{F} = -q\mathbf{E}$, 每个电子的状态 \mathbf{k} 都按 $\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{\mathbf{F}}{\hbar} = -\frac{q\mathbf{E}}{\hbar}$ 变化, 即电子的波矢以完全相同的速度在移动. 根据 $E(\mathbf{k})$ 的周期性, 这并不改变满态中电子的状态分布, 因此总的电流为 0.

2. 部分空缺的能带在外加电场作用下产生电流

在没有外加电场的作用下, 在部分空缺的能带中, \mathbf{k} 和 $-\mathbf{k}$ 态被电子对称填充, 总电流抵消. 但是在外加电场的作用下, 整个电子的分布向一个方向移动, 破坏了原来的对称分布, 电子的电流只是部分地相抵消, 因而产生一个净的电流.

在此基础上, 能带论对导体和非导体提出了如下的基本模型:

- 在非导体中, 电子恰恰填满能量最低的一系列能带 (价带), 在此之上的各带是全空的 (称为导带), 由于满带不产生电流. 所以尽管存在很多电子, 但实际上并不导电.
- 在导体中, 除去完全充满的一系列能带以外, 还有部分被电子填充的能带, 后者可以起导电作用.
- 在非导体中, 还有一类, 其导带底和价带顶之间的间隙 (带隙) 较小 $\sim 1\text{eV}$, 杂质会改变其中电子的占据情况. 价带中少了少量电子, 导带中多了少许电子, 从而产生导电性, 称为半导体.

5 电子与场的相互作用

价电子对晶体的热容量贡献小的原因在于电子是费米子, 遵从 Fermi-Dirac 分布, 受 Pauli 不相容原理的限制.

5.1 Fermi-Dirac 分布和电子气的热容量

在单电子近似下, 晶体中的电子可以看成独立地处在其他电子的平均场中运动, 这样将一个相互作用的多电子系统, 简化成无相互作用的系统. 电子遵从 Pauli 不相容原理, 在温度 T 下, 能量 E 的一个状态上的电子数目为:

$$n = f(E) = \frac{1}{e^{(E_i - E_F)/kT} + 1}.$$

其中 E_F 称为费米能, 又称为单个电子的化学势. $f(E)$ 称为费米分布函数, 其物理意义是能量为 E 的每一个态被电子占据的几率. 显然能量为 E 的状态上的电子不可能超过 1. 值得注意的是, E_F 作为费米能并不一定对应与电子的某个能级. 下面来确定 E_F 的值.

设系统的能级分布为 $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$, 总电子数目为 N , 则有

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{(E_i - E_F)/kT} + 1}.$$

其中 g_i 表示这个能级的简并度. 这个式子就可以由 N 确定费米能. 电子的总能量为

$$U = \sum_i \frac{g_i E_i}{e^{(E_i - E_F)/kT} + 1}.$$

热容量为

$$\begin{aligned} C_V = \frac{\partial U}{\partial T} &= \sum_i \frac{g_i E_i e^{(E_i - E_F)/kT}}{(e^{(E_i - E_F)/kT} + 1)^2} \frac{E_i - E_F}{kT^2} \\ &= \sum_i \frac{g_i E_i}{(e^{(E_i - E_F)/2kT} + e^{-(E_i - E_F)/2kT})^2} \frac{E_i - E_F}{kT^2} \end{aligned}$$

当 E_i 是准连续分布的时候, 可以引入能态密度 $D(E)$ 将对 E 的求和改为积分. 即

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} f(E) D(E) dE, \quad U = \int_{-\infty}^{\infty} E f(E) D(E) dE.$$

能态密度的物理意义是在两个等能面 $E \sim E + dE$ 之间范围内的状态数 $dN = D(E) dE$. 至于求电子能态密度 $D(E)$ 的方法, 和前面求声子能态密度的方法是完全一样的.

$$D(E) = \frac{V_c}{4\pi^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|}.$$

其中 $\int dS$ 是对等能面 (等频面) 的积分. 因此来说, 要想求出 $D(E)$ 就需要知道色散关系 $E(\mathbf{k})$.

以自由电子为例, $E(\mathbf{k})$ 关系为

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad \implies \quad |\nabla_{\mathbf{k}} E| = \frac{\hbar^2 k}{m}.$$

$$\begin{aligned} D(E) &= \frac{V_c}{4\pi^3} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right) \frac{4\pi k^2}{k} = \frac{V_c}{\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right) k \\ &= \frac{V_c}{\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right) \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{1.1}$$

当 $T = 0K$ 时, 情况简单.

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

即在费米面以下的状态是被完全占据的.

E_F 以上的状态是全空的. 但当 $T \neq 0K$ 时, 就没有这种分明的分界. 下面我们把讨论限制在

$T = 0K$ 的情形. 由方程

$$\begin{aligned} N &= \int f(E) D(E) dE \\ &= \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{E_F} E^{\frac{1}{2}} dE \\ &= \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} E_F^{\frac{3}{2}}. \end{aligned}$$

进而得到

$$E_F|_{T=0} = E_F^0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left(\frac{3\pi^2 N}{V_c} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3n\pi^2)^{2/3}.$$

其中 $n = N/V_c$, 为电子密度.

$0K$ 下电子的总动能为

$$U = \int_0^{E_F^0} D(E) E dE = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \frac{3}{5} N E_F^0.$$

因此

$$U \propto N^{\frac{5}{3}}.$$

所以

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

这就是费米能又被称作化学势的原因.

综上所述, 即使在绝对 $0K$ 下, 电子的平均动能也不为 0, 这是 Pauli 不相容原理的必然结果, 因为电子不能都处在 $E = 0$ 的状态.

下面讨论 $T \neq 0$ 的情况.

先看 $f(E)$ 的特点. $f(E)$ 的变化主要发生在费米面附近. 当 $E \ll E_F$ 时 ($E_F - E \gg kT$), $f(E) = 1$. 当 $E \gg E_F$, ($E - E_F \gg kT$), $f(E) = 0$.

由此可知, $\frac{\partial f}{\partial E}$ 只有在 E_F 附近的值不为 0, 其余情况下 $\frac{\partial f}{\partial E} = 0$, 即如图所示. 这一点也可以从表达式直接看出

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial E} &= - \frac{e^{(E-E_F)/kT}}{(e^{(E-E_F)/kT} + 1)^2} \frac{1}{kT} \\ &= - \frac{1/kT}{(e^{(E-E_F)/2kT} + e^{-(E-E_F)/2kT})^2}. \end{aligned}$$

显然当 $|E - E_F| \gg kT$ 时, $\frac{\partial f}{\partial E} \approx 0$. 下面将 U 的求解换一种形式

$$\begin{aligned}
 N &= \int D(E)f(E)dE \\
 &= \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty E^{1/2} f(E) dE \\
 &= \frac{2C}{3} \int_0^\infty f(E) dE^{3/2} \\
 &= \frac{2C}{3} f(E) E^{3/2} \Big|_0^\infty - \frac{2C}{3} \int_0^\infty E^{3/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE \\
 &= -\frac{2C}{3} \int_0^\infty E^{3/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE
 \end{aligned}$$

其中 $C = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$. 由于 $\frac{\partial f}{\partial E}$ 只要集中在费米面附近, 可以将积分下拓至 $-\infty$. 设 $x = (E - E_F)/kT$, 则上式为

$$\begin{aligned}
 N &= -\frac{2C}{3} \int_{-\infty}^\infty E^{3/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE \\
 &= \frac{2C}{3kT} \int_{-\infty}^\infty E^{3/2} \frac{1}{(e^{(E-E_F)/2kT} + e^{-(E-E_F)/2kT})^2} dE \\
 &= \frac{2C}{3kT} \int_{-\infty}^\infty (kTx + E_F)^{3/2} \frac{1}{(e^{x/2} + e^{-x/2})^2} dkTx \\
 &= \frac{2C(kT)^{3/2}}{3} \int_{-\infty}^\infty (x + E_F/kT)^{3/2} \frac{1}{(e^{x/2} + e^{-x/2})^2} dx \\
 &= \frac{2C(kT)^{3/2}}{3} \int_{-\infty}^\infty \left[\left(\frac{E_F}{kT} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \left(\frac{E_F}{kT} \right)^{1/2} x + \frac{3}{8} \left(\frac{E_F}{kT} \right)^{-1/2} x^2 + \dots \right] \frac{1}{(e^{x/2} + e^{-x/2})^2} dx \\
 &\approx \frac{2C(kT)^{3/2}}{3} \left\{ \left(\frac{E_F}{kT} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{(e^{x/2} + e^{-x/2})^2} dx + 0 + \frac{3}{8} \left(\frac{E_F}{kT} \right)^{-1/2} \int_{-\infty}^\infty \frac{x^2}{(e^{x/2} + e^{-x/2})^2} dx \right\} \tag{1.2}
 \end{aligned}$$

其中第五个等号是在 $x = 0$ 处泰勒展开. 利用

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{1}{(e^{x/2} + e^{-x/2})^2} dx = 1, \quad \int_{-\infty}^\infty \frac{x^2}{(e^{x/2} + e^{-x/2})^2} dx = \frac{\pi^2}{3}.$$

上式最终解得

$$N \approx \frac{2CE_F^{3/2}}{3} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 \right\}.$$

利用 $E_F^0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{3\pi^2 N}{V_c}\right)^{2/3}$ 替换掉 N , 可得

$$(E_F^0)^{3/2} = E_F^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 \right\}.$$

或者

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

其中 $T_F^0 = E_F^0/k$. 在常温下 $T/T_F^0 \sim 10^{-2}$, $E_F \approx E_F^0$. 同理, 可以计算电子的总动能或者平均动能:

$$U = \int_0^\infty D(E) E f(E) dE = C \int_0^\infty E^{3/2} f(E) dE = -\frac{2C}{5} \int_0^\infty E^{5/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE.$$

接下来用和上面完全相同的方法可以解得

$$U = \frac{3}{5} N E_F^0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F^0} \right)^2 \right].$$

平均每个电子对热容的贡献为

$$c_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2 k}{2} \left(\frac{T}{T_F^0} \right).$$

所以电子对热容的贡献为一次方趋于0. 在常温下, 由于 $T/T_F^0 \sim 10^{-2}$, c_V 很小, 这主要是由于对热容有贡献的电子主要来源于费米面附近的电子而非所有电子.

5.2 功函数和接触电势

5.2.1 热电子发射和功函数

基本规律: 发射电流 $I \propto e^{-W} kT$, 其中 W 称为功函数.

经典图像: 电子被束缚在深度为 χ 的势阱里, 势阱中的电子遵从经典的麦克斯韦分布.

$$dn = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\mathbf{v}.$$

dn 表示在速度坐标中单位体积内的电子数目 (单位晶体).

则发射电流密度为 (设电流沿 x 方向)

$$dj = (-qv_x)dn.$$

$$j = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \int_{mv_x^2/2 > \chi}^{\infty} dv_x (-qv_x) e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}.$$

因为

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \sqrt{\pi} = \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2}.$$

所以上式等于

$$\begin{aligned} j &= -qn_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right) \int_{\sqrt{\frac{2\chi}{m}}}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \\ &= -qn_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right) \left(\frac{kT}{m} \right) \int_{\chi/kT}^{\infty} e^{-t} dt \\ &= -n_0 q \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} e^{-\chi/kT}. \end{aligned}$$

在经典图像中, 热电子发射的功函数直接给出势阱的深度, 即 $W = \chi$.

量子理论图像:

势阱中的电子并不处在同一能态, 而是处在一条能带上. 经典图像中的电子相当于导带中的电子.

以简单的自由电子为例.

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}, \quad E = \frac{mv^2}{2}.$$

考虑单位晶体体积, 波矢密度为 $1/(2\pi)^3$ 在 $d\mathbf{k}$ 的波矢体积内的量子态数目为

$$\frac{2}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = 2 \left(\frac{m}{2\pi \hbar} \right)^3 dv_x dv_y dv_z.$$

乘以费米分布函数 $f(E)$ 得到 $d\mathbf{v}$ 内的平均电子数目

$$dn = 2 \left(\frac{m}{2\pi \hbar} \right)^3 \frac{1}{e^{(mv^2/2 - E_F)/kT} + 1} dv_x dv_y dv_z.$$

于是,

$$j = 2 \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{mv_x^2/2 > \chi}^{\infty} dv_x \frac{-qv_x}{e^{(mv^2/2 - E_F)/kT} + 1}.$$

要发射热电子, 必须有 $mv_x^2/2 > \chi$, 则有 $e^{(mv^2/2 - E_F)/kT} \gg 1$, 所以

$$\frac{1}{e^{(mv^2/2 - E_F)/kT} + 1} \approx e^{-(\frac{mv^2}{2} - E_F)/kT}.$$

$$\begin{aligned} j &\approx 2 \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 e^{E_F/kT} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y e^{-mv_y^2/2kT} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z e^{-mv_z^2/2kT} \int_{mv_x^2/2 > \chi}^{\infty} (-qv_x) e^{-(\frac{mv^2}{2} - E_F)/kT} dv_x. \\ &= 2 \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 e^{E_F/kT} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right) \left(-\frac{qkT}{m} \right) e^{-\chi/kT}. \\ &= -\frac{4\pi m(kT)^2}{(2\pi\hbar)^3} e^{-(\chi - E_F)/kT}. \end{aligned}$$

量子统计的结果给出发射电流指数形式的温度依赖关系, 功函数 $W = \chi - E_F$.

5.2.2 不同金属中电子的平衡和热接触势

当两个费米能 E_F 不同的金属相接触时, 会发生电荷的转移, 电子由费米能高的金属流回费米能低的金属, 失去电子的金属带正电, 得到电子的金属带负电. 这使得两个金属之间产生接触电势差. 接触电势差的出现阻止电荷的进一步转移, 从而最终达到平衡.

当两金属的费米面上的能量相等时, 达到平衡 (在自由电子近似下, 费米面上的能量 = 动能 + 势能). 即

$$E_F^A - eV_A = E_F^B - eV_B.$$

值得注意的是, 两金属接触时产生的电子转移, 相对于整个金属中的电子是很小的部分, 也就是说达到平衡的时候, 并非两边的浓度相当.

另外, 接触电势在两金属界面处有一定的空间分布, 这一分布是由接触区域内的电荷分布决定的. 如下图所示.

5.3 玻耳兹曼方程

费米面附近的电子对比热和电导有重大贡献, 但导电问题与比热问题的不同之处在于: 导电状态时, 电子受到宏观电场的作用, 其分布与没有电场下的平衡状态的分布不同.

在平衡状态下, 电子的分布函数是能量 E 的函数:

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}. \quad (\text{平衡状态})$$

那么, 在外加电场的作用下, 其分布函数又该如何?

首先根据电子运动的准经典方程,

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{\varepsilon}.$$

其中 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 为外加电场. 这也就是说, 所有电子在波矢空间内以相同速度漂移. 如果在没有电场作用的情况下的平衡分布是费米球. 那么在电场的作用下, 该费米球将沿电场的反方向做刚性漂移. 若没有一个内部机制阻止上述漂移, 电子则将在波矢空间中永远无休止地漂移下去, 永远达不到一个稳定的分布, 这就是布洛赫振荡.

现在回顾下经典电子论对欧姆定律的解释的主要物理基础:

- i) 电子电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 的作用下做加速运动;
- ii) 电子由于碰撞而失去定向移动.

同样, 这里所以来的物理基础也是一样的: 电子受到的碰撞作用 (主要来源于晶体中的杂质, 缺陷, 以及晶格振动, 对电子的散射) 阻止了电子的漂移. 实际上, 在没有外加电场的情况下, 正是依靠这种碰撞, 使系统保持平衡分布. 就如同气体分子保持麦氏分布是碰撞的结果一样.

设该电子在 \mathbf{k} 空间的平衡分布函数为 $f(\mathbf{k})$, 也就是在波矢 \mathbf{k} 对应的量子态上的平均电子数目. 那么对于单位晶体体积而言, 电子的分布为

$$dn = \frac{2}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}.$$

则电流密度为

$$\mathbf{j} = - \int e \mathbf{v} dn = - \frac{2e}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) d\mathbf{k}.$$

无电场时

$$E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k}) \quad \implies \quad f_0(\mathbf{k}) = f_0(-\mathbf{k}).$$

而 $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}(-\mathbf{k})$. 所以 $\mathbf{j} = 0$, 没有电流.

在外加电场的作用下, 分布函数偏离了 $f_0(\mathbf{k})$, 使得 $f(\mathbf{k}) \neq f(-\mathbf{k})$, 破坏了对称性, 从而积分无法抵消. 所以, 一旦确定了分布函数 $f(\mathbf{k})$ 就可以直接计算电流密度. 这种通过分布函数来研究输运过程的方法被称作 **分布函数方法**. 该方法可以一般地概括为一个关于分布函数的微分方程, **玻耳兹曼方程**.

该方程是从考察分布函数如何随时间变化来确定的.

A) 外场引起统计分布在 \mathbf{k} 空间中的漂移.

在恒定的 \mathbf{E} 和 \mathbf{B} 的作用下:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{k}}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \mathbf{F} = \frac{1}{\hbar} \{-e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B}\} \\ &= \frac{1}{\hbar} \left\{ -e\mathbf{E} - \frac{e}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E \times \mathbf{B} \right\}.\end{aligned}$$

分布函数 $f(\mathbf{k}, t)$ 的变化可以通过相应的几何方法来分析: 把 $f(\mathbf{k}, t)$ 看成 \mathbf{k} 空间的“流体密度”, 相应的 $\frac{d\mathbf{k}}{dt}$ 则代表流体各点的流速. 和流体力学的连续性原理相类比, 则有

$$f(\mathbf{k}, t + \delta t) = f\left(\mathbf{k} - \frac{d\mathbf{k}}{dt} \delta t, t\right).$$

所以

$$\begin{aligned}\frac{\partial f(\mathbf{k}, t)}{\partial t} &= \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{f(\mathbf{k}, t + \delta t) - f(\mathbf{k}, t)}{\delta t} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{f(\mathbf{k} - \frac{d\mathbf{k}}{dt} \delta t, t) - f(\mathbf{k}, t)}{\delta t} \\ &= -\nabla f(\mathbf{k}, t) \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt}.\end{aligned}$$

在更为一般的情况下, 例如有温度梯度存在的条件下, f 也是空间位置 \mathbf{r} 的函数, 即 t 时刻在空间 \mathbf{r} 处的单位晶体体积内, 单位波矢体积内的电子数目为 $\frac{2}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$. 这时有

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{d\mathbf{r}}{dt} \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{d\mathbf{k}}{dt} \nabla_{\mathbf{k}} f.$$

这是漂移所引起的 f 的改变.

B) 碰撞项.

由于晶格的振动¹, 或者杂质的存在²等具体原因, 电子不断地发生从一个状态 \mathbf{k} 到另外一个状态 \mathbf{k}' 的跃迁. 这种状态的改变和分子运动论中一个分子遭受到碰撞由速度 \mathbf{v} 变为 \mathbf{v}' 的情况完全类似, 因此, 电子态的这种变化通常称为“散射”.

一般采用一个跃迁几率函数 $\Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ 来描述单位时间单个电子由 \mathbf{k} 跃迁到 \mathbf{k}' 的概率. 需要指出的是, 这里只考虑自旋不变的跃迁 (即同种自旋之间的跃迁), 这种频繁的跃迁显然会引起分布函数的改变.

在 \mathbf{k} 处, $d\mathbf{k}$ 体积内的电子数目为

$$\frac{2}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}, t).$$

¹我们会在后面章节考虑计算.

²本书不考虑.

在 \mathbf{k}' 处, $d\mathbf{k}'$ 体积内可跃迁的空态数目为

$$\frac{1}{(2\pi)^3} [1 - f(\mathbf{k}', t)].$$

注意分子的 1 是由于之前说过的只考虑同自旋态的跃迁. 于是在 δt 时间内, 由 \mathbf{k} 到 \mathbf{k}' 的跃迁使得 \mathbf{k} 态电子数目减少为

$$\frac{2}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k} \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{1}{(2\pi)^3} [1 - f(\mathbf{k}', t)] d\mathbf{k}' \delta t.$$

对 $d\mathbf{k}'$ 积分, 得到的是跃迁导致的 \mathbf{k} 处态的减少

$$\delta t \frac{2}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k} \int_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{1}{(2\pi)^3} [1 - f(\mathbf{k}', t)] d\mathbf{k}'.$$

同样的, 由于 \mathbf{k}' 到 \mathbf{k} 的跃迁而使之在 δt 内, 电子数目增加了

$$\delta t \frac{1}{(2\pi)^3} [1 - f(\mathbf{k}, t)] d\mathbf{k} \int_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \frac{2}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}', t) d\mathbf{k}'.$$

以上两式的差即可得 δt 内 $d\mathbf{k}$ 处电子数目的变化

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{2}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k} \right) \delta t &= \delta t \frac{1}{(2\pi)^3} [1 - f(\mathbf{k}, t)] d\mathbf{k} \int_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \frac{2}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}', t) d\mathbf{k}' \\ &\quad - \delta t \frac{2}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k} \int_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{1}{(2\pi)^3} [1 - f(\mathbf{k}', t)] d\mathbf{k}' \end{aligned}$$

于是有

$$\frac{\partial f(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = [1 - f(\mathbf{k}, t)] \int_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}) f(\mathbf{k}', t) \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} - f(\mathbf{k}, t) \int_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k}', t)] \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}.$$

记

$$b = [1 - f(\mathbf{k}, t)] \int_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}) f(\mathbf{k}', t) \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3},$$

$$a = f(\mathbf{k}, t) \int_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k}', t)] \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}.$$

则

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{k}, t)}{\partial t} \right|_c = b - a.$$

这是碰撞导致的 f 的改变. 其中 c 是 collision 的缩写.

将漂移和碰撞同时考虑在内, 得到玻耳兹曼方程解的一般形式:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla_r f - \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_k f + b - a.$$

定态时, $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$.

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_r f + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_k f = b - a.$$

对于均匀导线, 没有温度梯度 (T 在 \mathbf{r} 空间中为常数), 所以密度分布与 r 无关, 则有

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_k f = b - a.$$

又因为

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon}.$$

最终有

$$-\frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_k f(\mathbf{k}) = b - a. \quad (3.1)$$

5.4 弛豫时间近似和电导率公式

假定没有外场时电子分布为 f_0 , 在外加电场而产生的漂移作用下, 电子分布由原来的平衡态 f_0 变到 f' . 此时撤去外场, 漂移项消失. 在碰撞项的作用下, $f' \rightarrow f_0$, 因此, 碰撞项的作用:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_c = -\frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{k})}.$$

其中 τ 被称作弛豫时间. 这便是通过用弛豫时间来表示碰撞项的作用, 这是我们暂时逃避现实去求解 $b - a$ 的一个思路.

对上式积分得到

$$f - f_0 = (f' - f_0)e^{-t/\tau}.$$

所以 $\tau(\mathbf{k})$ 度量恢复平衡所需要的时间.

由方程3.1,

$$\frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_k f(\mathbf{k}) = \frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (4.1)$$

下面来求解上述方程³.

³2017 期末考试题

A) 迭代法. 将上式写作

$$f = f_0 + \frac{\tau(\mathbf{k})e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}).$$

这种写法可以进而通过迭代来求解. 即一阶近似是将 f_0 放入右边第二项计算出一阶近似下的 $f_{(1)}$, 进而 $f_{(1)}$ 代入微分项求解 $f_{(2)}$, 循环下去直到精度满意为止.

B) 在 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 作为小量的时候 f 围绕 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 展开, 即 $f = f_0 + f_1 + f_2 \dots$, 代入上式得

$$\frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 + \frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_1 + \dots = \frac{f_1}{\tau} + \frac{f_2}{\tau} + \dots$$

令两端同级 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 的项相等, 得到

$$\begin{cases} \frac{f_1}{\tau} = \frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 \\ \frac{f_2}{\tau} = \frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_1 \\ \dots \end{cases} \quad (4.2)$$

由一级 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 项得到

$$f_1 = \frac{e\tau}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0.$$

代入

$$f_0 = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1},$$

得到

$$f_1 = \frac{e\tau}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E \frac{\partial f_0}{\partial E} = e\tau \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial E}.$$

在若电场作用下, 只考虑到这一项即可, 我们有

$$f = f_0 + e\tau \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial E}.$$

电流密度为

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int f \mathbf{v} d\mathbf{k} \\ &= -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int f_0 \mathbf{v} d\mathbf{k} - \frac{2e}{(2\pi)^3} \int f_1 \mathbf{v} d\mathbf{k} \\ &= 0 - \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) \frac{\partial f_0}{\partial E} d\mathbf{k}. \end{aligned}$$

写成分量形式:

$$j_\alpha = \left\{ -\frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int \tau(\mathbf{k}) v_\alpha v_\beta \frac{\partial f_0}{\partial E} d\mathbf{k} \right\} \varepsilon^\beta. \quad (4.3)$$

其中重复的角标表示缩并求和. 记

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int \tau(\mathbf{k}) v_\alpha v_\beta \frac{\partial f_0}{\partial E} d\mathbf{k}.$$

则有

$$j_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} \varepsilon^\beta.$$

这就是欧姆定律的一般形式. 其中 σ 被称作**电导率张量**.

值得注意的是, $\frac{\partial f_0}{\partial E}$ 只有在费米面附近才有贡献. 换句话说电导率主要取决于费米面附近的情况.

下面讨论特殊情况, 要求 1) 这个金属晶体各向同性 ($\tau(\mathbf{k})$ 与 \mathbf{k} 的方向无关); 2) 导带上电子可以用单一有效质量 (常数) 来描述, 即 $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$. 则有

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m^*}.$$

显然

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{2e^2}{(2\pi)^2} \int \left(\frac{\hbar}{m^*} \right)^2 k_\alpha k_\beta \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\mathbf{k}.$$

显然上式中除了 $k_\alpha k_\beta$ 以外, 其余与 \mathbf{k} 有关的标量都是球对称的, 如此 $\alpha \neq \beta$ 时, 积分为奇, 必为 0. 所以有

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_0 \delta_{\alpha\beta}.$$

而

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \\ &= -\frac{2e^2}{3(2\pi)^2} \int \left(\frac{\hbar}{m^*} \right)^2 k^2 \tau(k) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\mathbf{k} \\ &= -\frac{2e^2}{3(2\pi)^2} 4\pi \int \left(\frac{\hbar}{m^*} \right)^2 k^2 \tau(k) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) k^2 dk \\ &= \frac{e^2}{3\pi^2 m^*} \int k^3 \tau(k) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \end{aligned} \quad (4.4)$$

其中最后一个等号利用了代换 $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$. 对于括号中的偏导数, 我们曾经在方程1.2中遇到过. 在这里我们仅仅取第一项 (类似于 δ 函数), 并且注意到

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(e^{x/2} + e^{-x/2})^2} dx = 1,$$

代入上式则有

$$\begin{aligned} \sigma_0 &\approx \frac{e^2}{3\pi^2 m^*} k_F^3 \tau(k_F) \\ &= \frac{e^2}{3\pi^2 m^*} (3n\pi^2) \tau(E_F) \\ &= \frac{ne^2 \tau(E_F)}{m^*}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

该结果与经典电子论的结果形式类似, 只是用弛豫时间代替了经典电子论中的平均自由时, 用有效质量代替了电子质量.

5.5 各向同性弹性散射和弛豫时间

现在从一个具体情形下给出推导弛豫时间的方法.

1. 设各向同性的介质, $E(\mathbf{k})$ 是个相同性的, 与 \mathbf{k} 方向无关, 在 \mathbf{k} 空间的等能面是围绕原点的同心球面. 此时 $\tau(\mathbf{k})$ 也至于 k 大小有关, 方向无关.
2. 散射为弹性散射, 即 \mathbf{k} 之跃迁到能量相同的 \mathbf{k}' 态. 换句话说, 当 $E(\mathbf{k}) \neq E(\mathbf{k}')$ 时, $\Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = 0$.
3. 各向同性的介质要求 $\Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ 只与 \mathbf{k} 和 \mathbf{k}' 之间的夹角有关, 而与两者各自的方向无关.

概括地说, 跃迁只能发生在同一球形等能面上的 \mathbf{k} , \mathbf{k}' 两点, 而且几率大小只与两个矢量夹角有关, 同时有: $\Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k})$.

玻耳兹曼方程:

$$-\frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = b - a.$$

其中

$$\begin{aligned} b - a &= \int_{\mathbf{k}'} \{ [1 - f(\mathbf{k})] f(\mathbf{k}') \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}) - f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\ &= \int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [f(\mathbf{k}') - f(\mathbf{k})] \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}. \end{aligned}$$

将 f 按照 ε 展开 $f = f_0 + f_1 + f_2 \dots$ 仅仅取前两项显然

$$\int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [f_0(\mathbf{k}') - f_0(\mathbf{k})] \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} = 0.$$

因此在一阶近似下,

$$-\frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}) = \int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [f_1(\mathbf{k}') - f_1(\mathbf{k})] \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}.$$

由于 f_0 只是 E 的函数,

$$\begin{aligned} -\frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}) &= \frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \\ &= \frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \frac{\mathbf{k}}{k} \frac{dE}{dk} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \\ &= \frac{e\varepsilon k_x}{\hbar k} \frac{dE}{dk} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \end{aligned}$$

所以有

$$\frac{e\varepsilon k_x}{\hbar k} \frac{dE}{dk} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) = \int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [f_1(\mathbf{k}') - f_1(\mathbf{k})] \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}.$$

原则上求解该微分积分方程便可解出 f_1 .

但这里我们直接取 f_1 的试探解:

$$f_1(\mathbf{k}) = k_x \phi(E).$$

于是,

$$\int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [f_1(\mathbf{k}') - f_1(\mathbf{k})] \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} = \phi(E) \int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (k'_x - k_x) \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}.$$

其中利用了弹性散射的要求 $k = k', E = E'$. 另外, 我们在计算该积分时可以先取 $(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ 再取 x 分量, 并且改积分被限制在了 $k' = k$ 的球壳上.

由于 Θ 仅仅与两个矢量夹角有关, 将 \mathbf{k} 放在积分空间的 \hat{z} 方向上, 在球坐标系中进行积分. 设 $(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ 平行于 \mathbf{k} 方向上的分量记作 $(\mathbf{k}' - \mathbf{k})_{\parallel}$, 垂直于 \mathbf{k} 方向的分量记作 $(\mathbf{k}' - \mathbf{k})_{\perp}$. 如图, 经过 ϕ 从 0 到 2π 的一周积分后, 仅仅有平行分量留下, 垂直分量相互抵消. 而由图易知

$$(\mathbf{k}' - k\mathbf{k})_{\parallel} = -\mathbf{k}(1 - \cos \theta).$$

于是有

$$\begin{aligned}
 b - a &= \int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [f_1(\mathbf{k}') - f_1(\mathbf{k})] \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
 &= \phi(E) \left[\int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \right]_x \\
 &= -\phi(E) \int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (\mathbf{k})_x (1 - \cos \theta) \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
 &= -\phi(E) k_x \int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (1 - \cos \theta) \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
 &= -f_1 \int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (1 - \cos \theta) \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
 &= -(f - f_0) \int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (1 - \cos \theta) \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
 &= -(f - f_0) \frac{1}{\tau}
 \end{aligned}$$

所以

$$\frac{1}{\tau} = \int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (1 - \cos \theta) \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}.$$

5.6 电子声子相互作用

设 \mathbf{R}_l 格点上的离子与 \mathbf{r} 处电子之间的相互作用势为 $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$. 由于离子振动, 格点会偏离 \mathbf{R}_l 从而产生一个微扰哈密顿量:

$$H_{ep} = \sum_l \{V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \mathbf{u}_l) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)\} = - \sum_l \mathbf{u}_l \cdot \nabla V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l).$$

对于含时微扰, 由微扰理论基本公式, 从 \mathbf{k} 到 \mathbf{k}' 的跃迁几率为⁴

$$\Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_q |\langle \mathbf{k}' | H_{ep} | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(\omega_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \pm \omega_q).$$

这被称作**费米黄金规则**. 其中为了方便起见, 将波矢矢量压缩为标量符号, 并且 $\omega_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = (E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}})/\hbar$. 取

$$\mathbf{u}_l = \sum_q \{A_q e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - \omega_q t)} + A_q^* e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - \omega_q t)}\} \mathbf{e}_q.$$

⁴可参见陈鄂生, 李明明《量子力学基本教程》, 山东大学出版社, 第七章.

类比第三章第一节 u_n 的形式. 注意到, 该形式已经包括了同一波矢的往返方向 (\mathbf{k} 与 $-\mathbf{k}$), 同时已经保证 \mathbf{u} 为实数.

于是有

$$\begin{aligned} H_{ep}(t) &= - \sum_{lq} \{ A_q e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} \mathbf{e}_q \cdot \nabla V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \} e^{i\omega_q t} - \sum_{lq} \{ A_q^* e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} \mathbf{e}_q \cdot \nabla V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \} e^{-i\omega_q t} \\ &= \sum_q \left\{ - \sum_l A_q e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} \mathbf{e}_q \cdot \nabla V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \right\} e^{i\omega_q t} + \sum_q \left\{ - \sum_l A_q^* e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} \mathbf{e}_q \cdot \nabla V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \right\} e^{-i\omega_q t} \\ &= \sum_q H_{ep}(\mathbf{q}) e^{i\omega_q t} + \sum_q H_{ep}^*(\mathbf{q}) e^{-i\omega_q t} \end{aligned}$$

其中 $H_{ep}(\mathbf{q}) = - \sum_l A_q e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} \mathbf{e}_q \cdot \nabla V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$.

进一步地,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | H_{ep}(\mathbf{q}) | \mathbf{k} \rangle &= - \sum_l A_q e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} \mathbf{e}_q \cdot \langle \mathbf{k}' | \nabla V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) | \mathbf{k} \rangle \\ &= -i \sum_l A_q e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} \mathbf{e}_q \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) V(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_l} \\ &= -i \sum_l A_q \mathbf{e}_q \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) V(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_l} \\ &= -i N A_q \mathbf{e}_q \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) V(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{K}_h}. \end{aligned}$$

其中第二个等号利用了傅里叶变换的平移性质 ($e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_l}$) 和微分性质 ($\mathbf{k}' - \mathbf{k}$).

$\mathbf{K}_h = 0$ 被称作正常过程, $\mathbf{K}_h \neq 0$ 被称作反常过程. 总之, 在电子-声子相互作用过程中, 存在能量和动量守恒.

$$\begin{cases} E_{\mathbf{k}'} = E_{\mathbf{k}} \pm \hbar \omega_q \\ \hbar \mathbf{k}' = \hbar \mathbf{k} \pm \hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{K}_h. \end{cases} \quad (6.1)$$

其中 \pm 分别对应声子的吸收/发射过程.

5.7 弱磁场下的玻耳兹曼方程与霍尔效应

在外加电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 和磁场 \mathbf{B} 的作用下, 其分布函数满足如下玻耳兹曼方程:

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

即

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

现在介绍**自洽迭代方法**: 选取一个初始的 f 形式代入上式的右边, 求出新的 f , 再代入, 如此反复, 直到两次邻近所得的 f 之差小于某一精度, 其实这也是微扰论的思想.

因为 f 是由 f_0 在外加电场(磁场)的作用下变化而来, 在外场不是特别强的情况下, f 的形式离 f_0 很接近, 所以可将 f_0 当做一个初始值.

将 f_0 代入,

$$\begin{aligned} f^{(1)} &= f_0 + \frac{e\tau}{\hbar}(\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 \\ &= f_0 + \frac{e\tau}{\hbar}(\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E \frac{\partial f_0}{\partial E} \\ &= f_0 + e\tau(\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{v} \nabla_{\mathbf{k}} E \\ &= f_0 + e\tau \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{v} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right). \end{aligned}$$

设导带的电子可以用单一有效质量描述,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m^*}.$$

代入得到

$$f^{(1)} = f_0 + \frac{\hbar e \tau}{m^*} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right).$$

当然, 这和我们在之前章节中算出的一样, 但是当代入求二阶的 f 时, 会发现磁场开始起作用.

$$\begin{aligned} f &= f_0 + \frac{e\tau}{\hbar}(\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f^{(1)} \\ &= f_0 + \frac{e\tau}{\hbar}(\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \left(f_0 + \frac{\hbar e \tau(\mathbf{k})}{m^*} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \right) \\ &= f_0 + \frac{e\tau}{\hbar}(\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 + \frac{e^2 \tau}{m^*}(\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \left[\tau(\mathbf{k}) \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] \end{aligned} \quad (7.1)$$

记最后一项为 I ,

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{e^2 \tau}{m^*} (\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \left[\tau(\mathbf{k}) \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] \\
 &\approx 0 + \frac{e^2 \tau}{m^*} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \left[\tau(\mathbf{k}) \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] \\
 &= \frac{e^2 \tau}{m^*} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\hbar^2 \mathbf{k}}{m^*} \frac{\partial \tau(\mathbf{k})}{\partial E} (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{e^2 \tau}{m^*} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \tau \boldsymbol{\varepsilon} \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{e^2 \tau}{m^*} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \tau (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}) \frac{\partial^2 f_0}{\partial E^2} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}}{m^*} \\
 &= 0 + \frac{e^2 \tau}{m^*} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \tau \boldsymbol{\varepsilon} \frac{\partial f_0}{\partial E} + 0
 \end{aligned}$$

第二个约等号是略去了 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 的二次项, 最后一个等号是考虑到 \mathbf{v} 与 \mathbf{k} 平行, 混合积为 0, 代回上式得到,

$$\begin{aligned}
 f &\approx f_0 + \frac{e\tau}{\hbar} (\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 + \frac{e^2 \tau^2}{m^*} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \\
 &= f_0 + \frac{e\tau \hbar}{m^*} (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{\hbar e^2 \tau^2}{(m^*)^2} (\mathbf{k} \times \mathbf{B}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \\
 &= f_0 + \left(\frac{\hbar e \tau}{m^*} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} + \frac{\hbar e^2 \tau^2}{(m^*)^2} (\mathbf{B} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{k} \right) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right). \tag{7.2}
 \end{aligned}$$

电流密度

$$\begin{aligned}
 \mathbf{j} &= -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \mathbf{v} f d\mathbf{k} \\
 &= -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \mathbf{v} f_0 d\mathbf{k} - \frac{2e}{(2\pi)^3} \int \mathbf{v} \left(\frac{\hbar e \tau}{m^*} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} + \frac{\hbar e^2 \tau^2}{(m^*)^2} (\mathbf{B} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{k} \right) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\mathbf{k} \\
 &= 0 - \frac{2e}{(2\pi)^3} \int \frac{\hbar e \tau}{m^*} \mathbf{v} (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\mathbf{k} - \frac{2e}{(2\pi)^3} \int \frac{\hbar e^2 \tau^2}{(m^*)^2} [(\mathbf{B} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{k}] \mathbf{v} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\mathbf{k} \\
 &= \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2.
 \end{aligned}$$

其中

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \frac{\hbar e \tau}{m^*} \mathbf{v} (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k}) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\mathbf{k}.$$

其中 \mathbf{j}_1 与方程 4.3 一模一样, 我们不再重复计算电导率的过程, 直接给出各向同性的电导率为

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau(E_F)}{m^*}.$$

与方程4.5是一样的, 显然这是电场下遵从欧姆定律的部分. 下面考虑 \mathbf{j}_2 .

$$\begin{aligned}\mathbf{j}_2 &= -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \frac{\hbar e^2 \tau^2}{(m^*)^2} [(\mathbf{B} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{k}] \mathbf{v} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\mathbf{k} \\ &= -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \frac{\hbar^2 e^2 \tau^2}{(m^*)^3} [(\mathbf{B} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{k}] \mathbf{k} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\mathbf{k}.\end{aligned}$$

写成分量形式

$$j_{2\alpha} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \frac{\hbar^2 e^2 \tau^2}{(m^*)^3} (\mathbf{B} \times \boldsymbol{\varepsilon})^\beta \mathbf{k}_\beta \mathbf{k}_\alpha \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\mathbf{k} = \sigma'_{\alpha\beta} (\mathbf{B} \times \boldsymbol{\varepsilon})^\beta.$$

其中重复的角标表示缩并求和, 并且 $\sigma'_{\alpha\beta}$ 为

$$\sigma'_{\alpha\beta} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \frac{\hbar^2 e^2 \tau^2}{(m^*)^3} \mathbf{k}_\beta \mathbf{k}_\alpha \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\mathbf{k}.$$

显然这个张量对角项由于奇性积分为0, 则

$$\begin{aligned}\sigma' &= \sigma'_{11} = \sigma'_{22} = \sigma'_{33} \\ &= \frac{2e}{3(2\pi)^3} \int \frac{\hbar^2 e^2 \tau^2}{(m^*)^3} k^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\mathbf{k}. \\ &= \frac{2e}{3(2\pi)^3} \int \frac{\hbar^2 e^2 \tau^2}{(m^*)^3} 4\pi k^4 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dk \\ &= \frac{e^3}{3\pi^2 (m^*)^2} \int \tau^2 k^3 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \\ &= \frac{e^3}{3\pi^2 (m^*)^2} \tau^3 (3n\pi^2) \\ &= \frac{e^3 \tau^2 n}{(m^*)^2} = \frac{e\tau}{m^*} \sigma.\end{aligned}$$

其中倒数第三行利用了 $(-\frac{\partial f_0}{\partial E})$ 类似于 δ 函数的性质, 倒数第二行利用了 $k_F^3 = 3n\pi^2$. 所以,

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = \sigma \boldsymbol{\varepsilon} + \sigma' (\mathbf{B} \times \boldsymbol{\varepsilon}).$$

设磁场沿 z 方向. 于是

$$j_x = \sigma \varepsilon_x - \sigma' B \varepsilon_y, \quad j_y = \sigma \varepsilon_y + \sigma' \varepsilon_x B, \quad j_z = \sigma \varepsilon_z.$$

若只让 x 方向有电流, 则

$$\varepsilon_z = 0, \quad \varepsilon_x = -\frac{\sigma \varepsilon_y}{\sigma' B}, \quad \varepsilon_y = -\frac{\sigma' B}{\sigma} \varepsilon_x.$$

代回 x 方向分量, 得到

$$j_x = -\frac{\sigma^2 + (\sigma')^2 B^2}{\sigma' B} \varepsilon_y.$$

霍尔系数为

$$R = \frac{\varepsilon_y}{j_x B} = -\frac{\sigma'}{\sigma^2 + (\sigma')^2 B^2} \approx -\frac{\sigma'}{\sigma^2} = -\frac{1}{ne}.$$