



固体物理笔记

专业基础课

梁旭民

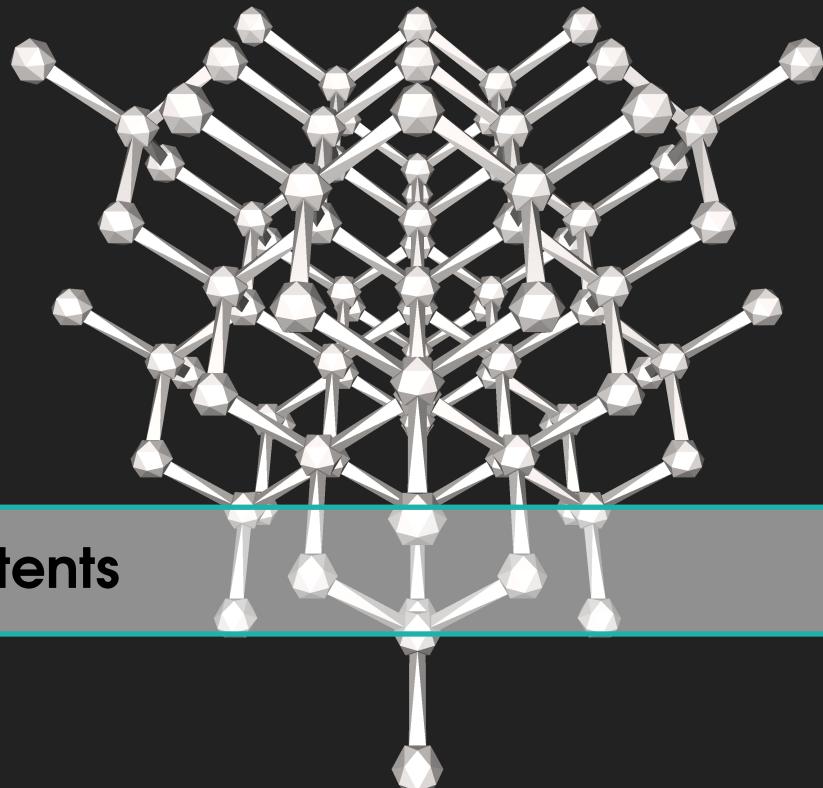
Copyright © 2018 Xumin Liang

EDITED BY XUMIN LIANG

[HTTPS://GITHUB.COM/COSMOSLIANG/REVIEW-FOR-GRE-PHYSICS](https://github.com/CosmosLiang/review-for-GRE-Physics)

All Rights Unreserved.

Version 20180615, August 29, 2018



Contents

0	绪论	9
0.1	关于教材	9
0.2	固体物理学的发展	9
0.3	主要内容	9

I

Part One

1	晶体结构	13
1.1	原子的周期性列阵	13
1.1.1	点阵和基元	13
1.1.2	点阵平移矢量	14
1.1.3	基元和点阵的初基晶胞	15
1.2	点阵的基本类型	17
1.2.1	对称操作	17
1.2.2	惯用晶胞	20
1.2.3	二维点阵类型	21
1.2.4	三维点阵类型	22
1.3	晶面指数系统	25
1.3.1	晶列和晶向	25
1.3.2	晶面指数	25

1.4 简单晶体结构	26
1.4.1 sc,bcc,fcc 结构	26
1.4.2 NaCl 结构	27
1.4.3 CsCl 结构	27
1.4.4 六角密堆积结构	27
1.4.5 金刚石结构	27
1.4.6 立方 ZnS 结构	28
1.5 内容提要	28
2 晶体衍射	29
2.1 晶体衍射的一般介绍	29
2.1.1 入射束	29
2.1.2 Bragg 定律	30
2.2 散射波振幅的推导	30
2.2.1 周期函数的 Fourier 分析	30
2.2.2 倒易点阵矢量	32
2.2.3 简单点阵的倒易点阵	33
2.2.4 倒易点阵的性质	35
2.2.5 Laue 衍射条件	36
2.3 Brillouin 区	39
2.3.1 什么是 Brillouin 区	39
2.3.2 几种简单点阵的第 1Brillouin 区	39
2.4 X-ray 的实验几何图	40
2.4.1 Laue 法	40
2.4.2 旋转晶体法	41
2.4.3 粉末法	41
2.5 基元的几何结构因子	42
2.5.1 体心立方结构的 $S(\vec{G})$	43
2.5.2 面心立方结构的 $S(\vec{G})$	43
2.6 原子形状因子	44
2.7 内容提要	45
3 晶体结合	47
3.1 晶体结合的基本形式	47
3.1.1 内聚能	47
3.1.2 晶体结合的基本形式	47

3.2 惰性元素晶体	48
3.2.1 Van der Waals 互作用	48
3.2.2 排斥互作用	50
3.2.3 Lennard Jones 势	50
3.2.4 平衡点阵常数	51
3.2.5 内聚能	52
3.2.6 体弹性模量	52
3.3 离子晶体	54
3.3.1 静电能	54
3.3.2 Madelung 常数的计算	55
3.4 内容摘要	55
4 声子 I: 点阵振动	57
4.1 一维原子链的点阵振动	57
4.1.1 简谐近似	57
4.1.2 一维单原子点阵的运动方程和色散关系	57
4.1.3 周期性边界条件	59
4.1.4 第 1 Brillouin 区	60
4.1.5 群速	61
4.2 一维双原子点阵的点阵振动	62
4.2.1 运动方程和色散关系	63
4.2.2 光学支和声学支格波	64
4.2.3 简正模式计数	65
4.3 声子	66
4.3.1 声子	66
4.3.2 软声子模式	68
4.4 声子动量	68
4.5 中子的非弹性散射测量声子能谱	69
4.5.1 格波---声子的对照 (元激发的物理思想)	70
4.6 内容摘要	70
5 声子 II: 热学性质	73
5.1 点阵热容	73
5.1.1 简正模式密度	73
5.1.2 点阵热容	77
5.2 非简谐晶体相互作用	81
5.2.1 热膨胀	82

5.2.2	点阵热导率	83
5.2.3	倒逆过程	85
5.3	内容摘要	87

II

Part Two

6	自由电子 Fermi 气体 (金属自由电子论)	91
6.1	金属自由电子论的物理模型	91
6.1.1	Drude 的金属自由电子论	91
6.1.2	Sommerfeld 的自由电子论	92
6.2	能级和轨道密度	92
6.2.1	能级和轨道	92
6.2.2	轨道密度	96
6.3	电子气体的热容	98
6.4	电导和 Ohm 定律	101
6.4.1	电导率	101
6.4.2	弛豫时间的起源	102
6.4.3	金属的实验电阻率	103
6.5	电子在电磁场中的运动	103
6.5.1	漂移速度方程	103
6.5.2	Hall 效应	104
6.6	金属热导率	105
6.7	自由电子模型的局限性	106
6.8	内容提要	106
7	能带 I	107
7.1	近自由电子模型	107
7.1.1	能隙的起因	107
7.2	Bloch 定理	109
7.3	电子在周期势场中的波动方程	111
7.3.1	中心方程	112
7.3.2	电子的晶体动量	116
7.3.3	中心方程的解	117
7.3.4	弱周期势下 BZ 边界附近的近似解	120
7.4	能带图示法	123
7.4.1	简约区图、周期区图和扩展区图	123

7.4.2	空点阵近似	125
7.5	金属和绝缘体	129
7.5.1	能带中的轨道数	129
7.5.2	金属和绝缘体	130
7.6	内容提要	132
8	能带 II	133
8.1	运动方程	133
8.1.1	准经典近似	133
8.1.2	运动方程	133
8.2	空穴	135
8.2.1	空穴的性质	135
8.2.2	电子和空穴在恒定电场下的半经典运动	137
8.3	有效质量	138
8.3.1	有效质量的定义	138
8.3.2	有效质量张量	141
8.3.3	回旋共振	142
8.4	能带理论的限制 (金属—绝缘体转变)	143
8.5	内容提要	144
9	金属 Fermi 面	145
9.1	Fermi 面构图	145
9.1.1	自由电子 Fermi 面构图法	145
9.1.2	Fermi 面的简约区图	146
9.1.3	自由电子 Fermi 面的周期区图	146
9.1.4	近自由电子 Fermi 面	147
9.1.5	Harrison 构图法	150
9.2	电子在恒定磁场下的运动轨道	150
9.2.1	电子轨道、空穴轨道和开轨道	150
9.2.2	电子在波矢空间中运动轨道与在真实空间中运动轨道之间的关系	151
9.3	等能面和轨道密度	152
9.4	紧束缚近似 (Tight-Binding)	153
9.4.1	紧束缚近似的根本原理	153
9.4.2	TB 近似下的电子能谱	153
9.5	Fermi 面测量——De Haas-Van Alphen 效应	156
9.5.1	De Haas-Van Alphen 效应	157
9.5.2	外加磁场下电子轨道的量子化	157

9.5.3 振荡的产生	160
9.5.4 极值轨道	161
9.5.5 实际金属的 Fermi 面	161
9.6 内容提要	162
Bibliography	163
Books	163
Articles	163



0. 绪论

0.1 关于教材

这门课选用的教材是基特尔著《固体物理学导论》(第七版)。这本教材的特点是全书有一个统一的指导思想、有一个统一的线索将所有内容串连起来，这条线索就是周期结构中的波动过程。

目前这本教材的第八版已经出版，而且第八版的中译本也几乎同时出版。下面我们简单的介绍一下第八版的主要修改：

1. 新增加了重要的一章，专门讨论有关纳米物理学的问题。
2. 近年来由于计算机的普及，使得教材的压缩和简化成为可能。新版删除了几乎所有的参考书目，但可以等网查询:<http://www.physicsweb.org/bestof/cond-mat>
3. 新版本还在章节上作了一些较大的调整。

0.2 固体物理学的发展

现代固体物理学大致建立于上世纪三十年代，在此之前，已经在下述四个方面为固体物理学的创建作了准备：

- 1 有悠久历史的晶体学的研究
- 2 固体比热理论的建立
- 3 关于金属导电的自由电子理论
- 4 关于铁磁性的研究

0.3 主要内容

固体物理是研究晶体结构和晶体中原子、电子运动规律的学科。

不能根据固体的外形特点来判断一种固体是否是晶体，应当根据固体内部原子排列的规律性来判断一种固体是否是晶体。若一种固体在微观大范围内（微米数量级）原子的排列是有规律的、周期性的则称为晶体，反之则不是晶体。

晶体有单晶和多晶之分，若将晶体分裂成尺寸为微米数量级的颗粒，这些颗粒称为晶粒。

在晶粒内部原子的排列是有一定规律的，晶粒之间的排列是混乱的，这样的晶体称之为多晶体。

若整个晶体中原子的排列是遵守同一规律，这种晶体称为单晶体。

晶体是由相同的结构单元组成的，固体物理研究的对象是理想晶体，即在晶体中原子的排列遵从完全的严格的周期性。

- 晶体内部原子的排列在任何地方都不会破坏它的周期性。若某个原子的位置与周期性发生了偏离就称为缺陷，这也就是说，**理想晶体是无缺陷、杂质的完整晶体**。
- 理想晶体在各处应遵从同一的周期性，即在边界上的原子也应有这样的周期性。但实际晶体边界上的原子与内部原子的周期性是不一样的。因此**理想晶体应该是无边界的其周期性是无限延伸的，不会在任何地方终止**。

只有充分研究了理想晶体以后，才能研究晶体的缺陷、杂质以及非晶体等。我们这门课所研究的对象是**理想晶体**。

另：参考书目见本讲义最后。

Part One

1	晶体结构	13
1.1	原子的周期性列阵	
1.2	点阵的基本类型	
1.3	晶面指数系统	
1.4	简单晶体结构	
1.5	内容提要	
2	晶体衍射	29
2.1	晶体衍射的一般介绍	
2.2	散射波振幅的推导	
2.3	Brillouin 区	
2.4	X-ray 的实验几何图	
2.5	基元的几何结构因子	
2.6	原子形状因子	
2.7	内容提要	
3	晶体结合	47
3.1	晶体结合的基本形式	
3.2	惰性元素晶体	
3.3	离子晶体	
3.4	内容摘要	
4	声子 I: 点阵振动	57
4.1	一维原子链的点阵振动	
4.2	一维双原子点阵的点阵振动	
4.3	声子	
4.4	声子动量	
4.5	中子的非弹性散射测量声子能谱	
4.6	内容摘要	
5	声子 II: 热学性质	73
5.1	点阵热容	
5.2	非简谐晶体相互作用	
5.3	内容摘要	



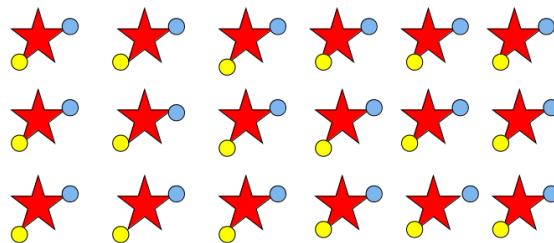
1. 晶体结构

1.1 原子的周期性列阵

1.1.1 点阵和基元

晶体就是原子或原子团在三维空间无限地排列起来的列阵。它的基本特点就是原子或原子团排列的周期性。从这个意义上讲，晶体结构实际上就是周期结构。固体物理的研究对象是周期结构，怎样分析和处理一个周期结构就是本章要解决的问题。

若有一个由五角星排列成的二维周期结构：

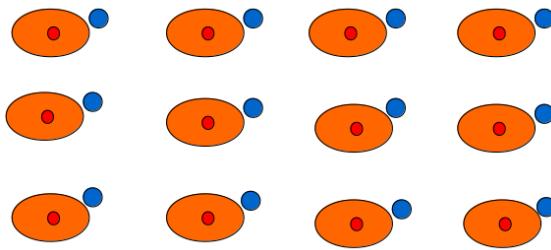


点阵是周期结构中等同点的几何抽象，点阵所描写的或所代表的仅仅是晶体结构的周期性质，点阵不同于周期结构本身，只有把物理实体以相同的方式放置在点阵的阵点上（方位要相同）才能形成周期结构。

现在我们回到晶体结构的研究上来，若有一个二维的晶体结构是由下列原子团重复堆积而成：

基元就是构成晶体结构的原子或原子团，基元以相同的形式排列在空间就构成了晶体结构，基元可以是一个原子，也可以是成千上万个原子或原子团以及分子组成的。

点阵是在空间规则地排列着的点的列阵。它是晶体结构中等同点的几何抽象，从点阵中的任一个阵点去观察，周围的阵点的分布情况和方位是一样的。

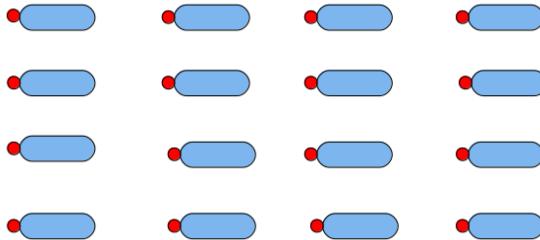


点阵是为了描写晶体结构的周期性从具体晶体中抽象出来的一系列规则排列的点的列阵，基元是组成晶体的具体的原子或原子团，是实实在在的物理实体，基元以相同的方式，即在点阵的阵点上进行重复才能得到晶体结构，这可以归纳为一个公式：

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

1.1.2 点阵平移矢量

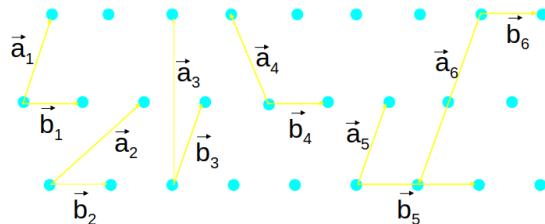
若有一个二维晶体如下图：



为了描写一个点阵，在二维情况下可以选取任意两个不共线的基本矢量，由这两个基本矢量的整倍数的和可以确定点阵中任意一个阵点的坐标（或点阵矢量）：

$$\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} \quad u, v \in \mathbb{Z}$$

这两个基本矢量 \mathbf{a}, \mathbf{b} 就叫作这个点阵的初基平移矢量，简称基矢。



对于一个三维点阵，我们可以选取不共面的三个矢量，由这三个矢量整数倍的线性组合会确定点阵中任一点的位置即：

$$\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad u, v, w \in \mathbb{Z}$$

晶体中等同点的排列称之为 Bravais 点阵（Bravais lattice），是晶体中基元排列周期性的一种数学抽象。

一个三维的 Bravais 点阵可以这样来定义：即由点阵平移矢量

$$\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad u, v, w \in \mathbb{Z}$$

联系起来的诸点的列阵。其中， $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 为不共面的三条基矢。

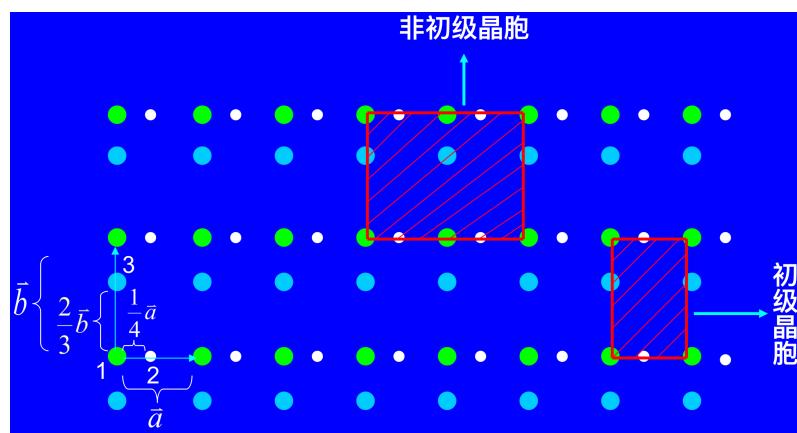
1.1.3 基元和点阵的初基晶胞

各原子的位置用基元中各原子相对于阵点的相对坐标来表示。基元中第 j 个原子的坐标为：

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c} \quad 0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$$

组成晶体的最小体积单元称为初基晶胞，将初基晶胞平移所有点阵平移矢量，初基晶胞必然会填满整个空间既不会留下空隙，也不会自身重叠。

例如有一个二维晶体如下图：



由基矢构成的平行六面体必定是初基晶胞，每个初基晶胞中必定只包含一个阵点。

对于一个点阵，初基晶胞的选取不是唯一的，无论初基晶胞的形状如何，初基晶胞的体积是唯一的，体积就等于基矢构成的平行六面体的体积：

$$V_c = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$$

晶体可以看成是一些相同的积木块堆积起来的。这些积木块往往是一些体积单元，称之为晶胞。组成晶体的最小的体积单元称之为初基晶胞。将初基晶胞平移所有的点阵平移矢量，初基晶胞必然会填满整个空间，既不会留下缝隙、也不会自身重叠。

根据初基晶胞的定义，由基矢组成的平行六面体必定是初基晶胞（在二维情况下是一个平行四边形），初基晶胞必定只包含一个阵点。

对于一个点阵，初基晶胞的选取不是唯一的（因为基矢的选取就不止一种，因而晶胞的选取也不止一种），无论初基晶胞的形状如何，初基晶胞的体积是唯一确定的，初基晶胞的体积就等于基矢构成的平行六面体的体积。

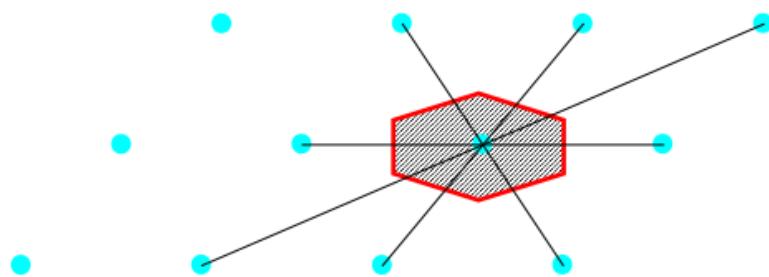
初基晶胞和基元是两个完全不同的概念，初基晶胞是一个体积单元，而基元是具体的原子或原子团，是一个结构单元。一个初基晶胞只包含一个阵点，也就是说一个初基晶胞中只有一个基元。

我们今后还有一种常见的晶胞叫做 Wigner-Seitz 晶胞，它是这样来构成的：

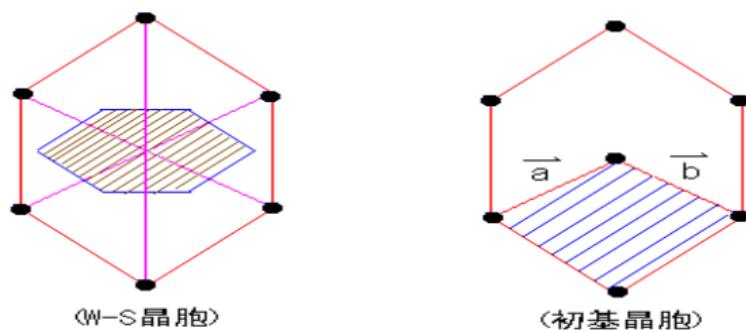
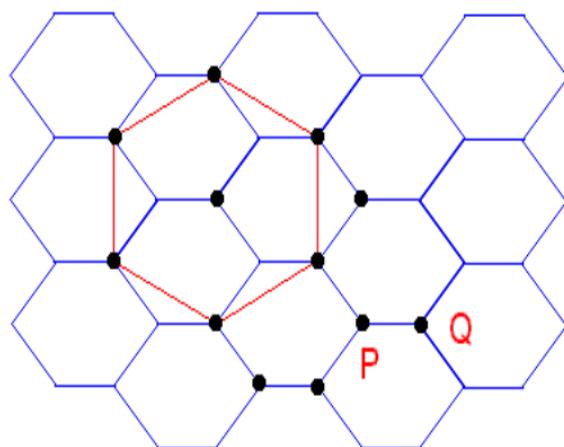
- (1) 把某个阵点同所有与它相邻的阵点用直线连接起来。
- (2) 在这些连线的中点处做垂直面（二维情况下做垂直线），这些垂直面（或垂直线）所围成的最小体积（或最小面积）就称作 Wigner-Seitz 晶胞。

W-S 晶胞是一个初基晶胞，也就是说，把这个晶胞平移所有点阵平移矢量，它会填满整个空间，既不会留下缝隙，也不会自身重叠。

W-S 晶胞是一个初基晶胞，它的对称性可以反映出整个晶体的对称性，是一种非常重要的晶胞。（如下图）



下面我们以二维蜂巢状网络作为一个例子，来看它的基矢、Bravais 点阵、初基晶胞以及 W-S 晶胞等



1.2 点阵的基本类型

1.2.1 对称操作

Bravais 点阵有一些基本性质，对称性是其基本性质之一。点阵的类型是由点阵的对称性来区分的。

所谓点阵的对称操作是这样一种运动或动作，将点阵经过这样一种操作后，点阵中的所有阵点都会落到操作前的等价点上，这种操作的结果是把点阵引入到与原始状态完全等价的构型上。

对称操作通常包括两大类：

- 平移对称操作

把点阵或晶体平移点阵矢量群中的任一矢量的操作称之为平移对称操作。经过这种操作点阵（或晶体）自身是还原的，这种性质称为平移对称性。

- 点对称操作

在操作的过程中点阵或晶体中至少有一个点是保持不动的，这种操作称为点对称操作。同样，经过点对称操作，点阵或晶体也观察不到任何变化。

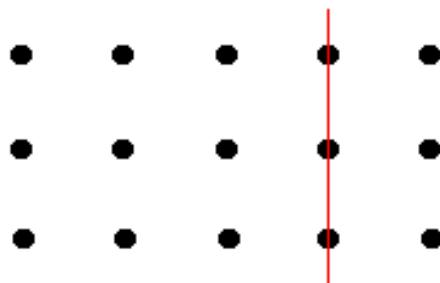
点对称操作主要分以下几类：

(1) 转动

将点阵（或晶体）绕通过某一定点的轴进行旋转，如果每转动 $\frac{2\pi}{n}$ 点阵都是自身还原的，则相应的转动轴，我们称之为 n 重转动轴。转动轴的符号用 1, 2, 3, 4, 6 表示。

(2) 镜面反映

若一个点阵以通过某一定点的平面为镜面，将点阵反映为它的镜象，点阵是自身还原的，这种对称性称为镜面对称性，这种操作称为镜面对称操作。通常用符号 m 或 σ 表示。

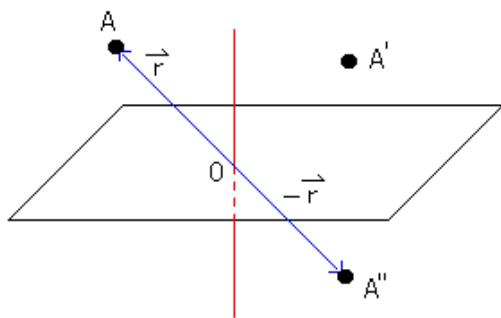


(3) 中心反演

通过某一定点的直线为轴，将点阵或晶体先转动 180° ，然后通过过这一点而垂直于旋转轴的平面再作镜面反映的操作称为中心反演。这样的操作效果相当于把 (x, y, z) 变成为 $(-x, -y, -z)$ 。原点 O 称为对称心，中心反演一般用 i 表示。

(4) 转动反演

通过过某定点的轴把点阵先转动 $\frac{2\pi}{n}$ ，再进行中心反演，相应的转动轴称为 n 重转动反演轴，用符号 n 表示， n 只可能取 1, 2, 3, 4, 6。



(5) 转动反映

绕通过某一定点的转轴将点阵先转动 $\frac{2\pi}{n}$, 接着对垂直于转轴的平面作镜面反映。

转动轴、对称心、镜面等这些几何元素，即进行对称操作所依靠的几何元素称为对称元素。

对称操作是一种运动、是一种动作，只有当晶体存在对称元素时才能进行对称操作，对称操作只有与对称元素相联系才可能进行，它们是相互关联的，对称元素的存在只有依靠对称操作才能证实。

点阵（或晶体）中的对称元素：

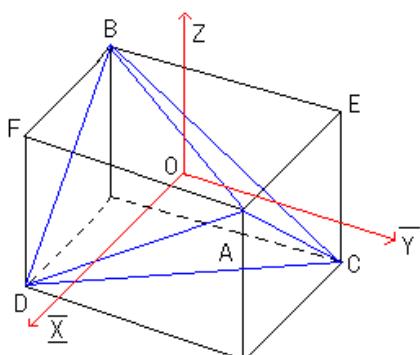
- (a) 转动轴: 1,2,3,4,6
- (b) 转动反演: 4
- (c) 对称心: i
- (d) 镜面: m

一种点阵可以同时存在若干种对称元素。对称操作的一种特定的组合方式叫做点群。点群在“群论”中有严格的定义，点群代表的是点阵或晶体的对称性，也就是点阵或晶体能进行什么样的对称操作。

立方晶系的对称性（对称操作）：

- 对称元素：

(1) 有 3 个相互垂直的四重轴，绕这些四重轴将点阵转 $\frac{\pi}{2}$ ，点阵是自身还原的，通常把四重轴叫做立方轴，它通过立方体的中心点，记作 4。



(2) 有 4 个三重轴，即体对角线的连线，点阵或晶体转动 $\frac{2\pi}{3}$ 是自身还原的，记作 3。

(3) 有 6 个二重轴，即立方体的一个边的中点到对面的另一条对边中点的连线，绕这样的轴每转动 π ，点阵是自身还原的，记作 2。

(4) 有一个对称心，作中心反演点阵自身是还原的，记作 i 。

- 立方晶体的对称操作：

有 1 个四重轴就会有 3 种对称操作： $\frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$ (2π 另外考虑)，共有 3 个四重轴共有 $3 \times 3 = 9$ 种对称操作。

有 4 个三重轴就会有两种对称操作 $\frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}$ (2π 另外考虑)，共有 4 个三重轴一共有 $4 \times 2 = 8$ 种对称操作。

有 1 个二重轴就会有一种对称操作 π (2π 另外考虑)，共有 6 个二重轴就会有： $6 \times 1 = 6$ 种对称操作。

所有的转动 2π 算一种对称操作。因此立方晶体的纯转动对称操作有： $9 + 8 + 6 + 1 = 24$ 种。

每一个转动对称操作再作中心反演还是对称操作（由于立方晶体有一个对称心），所以立方晶体的全部对称操作为： $24 \times 2 = 48$ 种。

正四面体的对称操作：

- 对称元素

(1) 一个正四面体可在立方体中画出，它的四个面都是正三角形，边长是立方体的面对角线，立方体的中心为 O 点，有 3 个立方轴，这些轴虽然是立方体的四重轴但不是四面体的四重轴，而是二重轴。因为每转动 π 晶体自身是还原的。所以正四面体有 3 个二重轴。

(2) 体对角线的延长线是正四面体的三重轴（也是立方体的三重轴）。每转动 $\frac{2\pi}{3}$ 晶体自身是还原的，共有 4 个三重轴。

(3) 立方轴既是正四面体的二重轴又是四重转动反演轴（正四面体虽然没有对称心，没有四重轴，但有四重转动反演轴）。共有 3 个四重转动反演轴。

(4) 还有 EFDC 是对称面，对此面进行镜面反映，正四面体无变化，这样的对称面共有 6 个。

- 正四面体的对称操作

1 个 2π : 1

3 个二重轴： $3 \times 1 = 3$

4 个三重轴： $4 \times 2 = 8$

3 个四重轴： $3 \times 2 = 6$

6 个对称面 m

对称操作共有 $1 + 3 + 8 + 6 + 6 = 24$ 种

其中：纯转动对称操作 $1 + 3 + 8 = 12$ 种

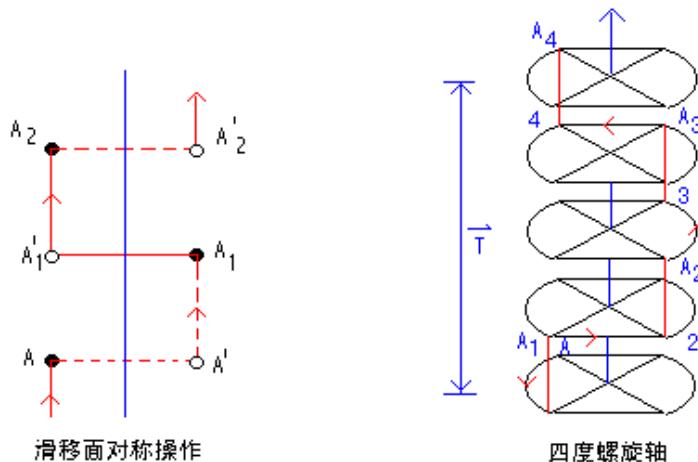
正四面体只具有立方体的一部分对称操作，因此它的对称性没有立方体高。

上面讲的对称性主要是点对称性，即在操作的过程中至少有一个点保持不动。若再考

考虑到平移对称性，还有两种对称操作，这两种对称操作只有晶体结构才有，点阵没有这种对称操作。一种是 n 重螺旋轴，另一种是滑移面对称。

将晶体结构绕定轴转动 $\frac{2\pi}{n}$ ，接着再对转轴平移 $\frac{T}{n}$ ， T 为沿轴向的最短的平移周期，这个轴称为 n 重螺旋轴。

将晶体先作镜面反映，再滑移 $\frac{T}{n}$ 后可得到原子的等价点，这种操作称为滑移面对称操作。



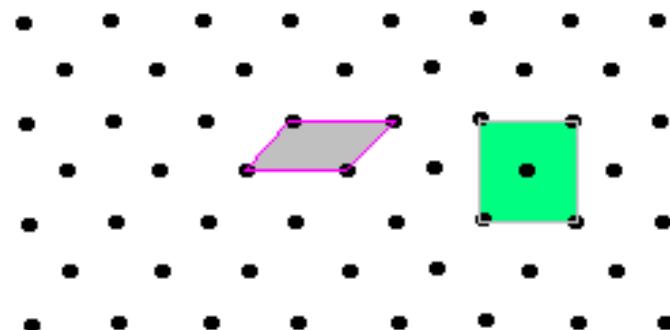
1.2.2 惯用晶胞

为了能反映出点阵的对称性，选取的晶胞称为惯用晶胞。惯用晶胞选取的原则是在反映点对称性的前提下，体积最小的晶胞。

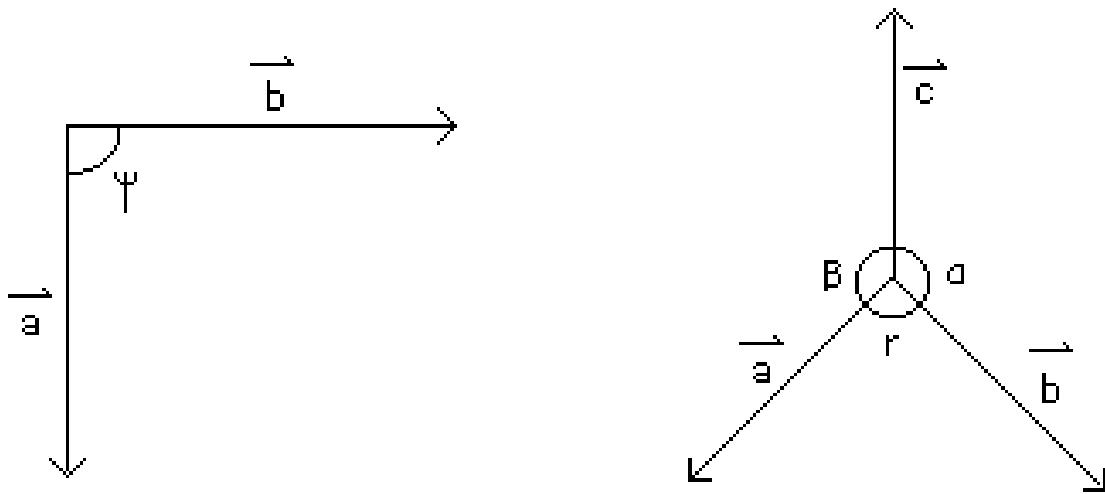
惯用晶胞可以是初基的，也可以是非初基的，若一个初基晶胞能反映出点阵的对称性。那么它也就是惯用晶胞。比如立方点阵，初基晶胞也就是惯用晶胞。惯用晶胞的体积总是等于初基晶胞体积的整数倍

$$V = nV_c$$

n 为惯用晶胞中的阵点数。



为了反映点阵的对称性就要考虑点阵所选取的惯用晶胞的晶胞参数。二维空间中是晶胞的棱长和夹角，三维情况下，是三棱的长 a, b, c 及三棱之间的夹角。

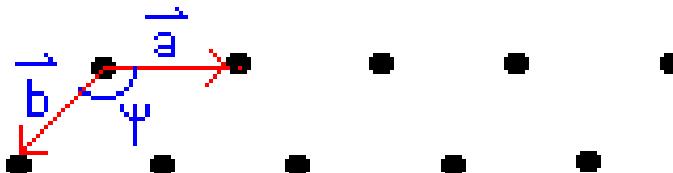


经常用到的一个物理量是点阵常数。所谓点阵常数是描写惯用晶胞几何尺寸的数字。如立方点阵的点阵常数只要知道棱长 a 即可，长方体为三棱长 a, b, c 。

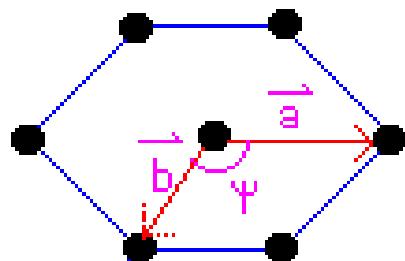
1.2.3 二维点阵类型

(1) 二维斜方

$a \neq b, \psi$ 是任意的，只有独立操作 1. 是二维点阵中对称性最低的一种。

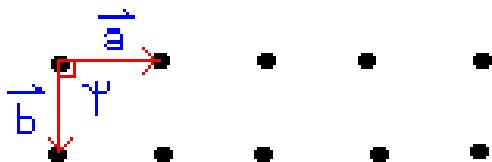


(2) 二维六角



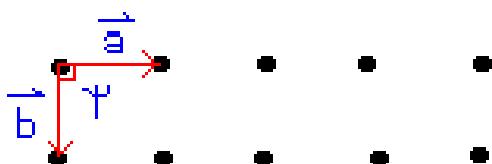
由对称操作 3,6 要求，阵点分布如图。 $a = b = 120^\circ$ ，它既是初级晶胞又是惯用晶胞。

(3) 二维正方



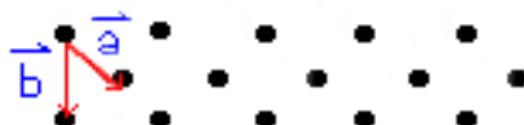
由点对称操作 4 要求, $a = b, \psi = 90^\circ$ 。

(4) 二维矩形



由镜面对称性所要求。二维矩形 $a \neq b, \psi = 90^\circ$ 。

(5) 二维有心矩形



由镜面对称性所要求。二维有心矩形 $a \neq b, \psi = 90^\circ$ 。

1.2.4 三维点阵类型

在三维空间点对称操作与平移对称操作的组合共有 14 种，因此三维空间只有 14 种 Bravais 点阵，分属 7 个晶系。

(1) 立方晶体

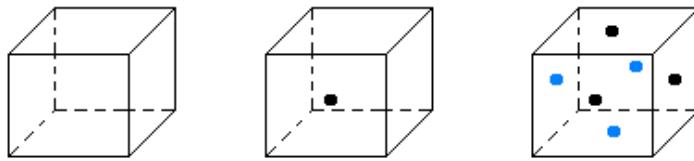
有三种不同的类型，这三种点阵的惯用晶胞都是立方体，惯用晶胞的几何特征是 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

立方晶系有三种 Bravais 点阵，即简单立方 (sc)，体心立方 (bcc) 和面心立方 (fcc)。

这三个点阵的点对称性相同，惯用晶胞相同，但平移对称性不同。

a. 简单立方点阵 (sc)

惯用晶胞也是它的初级晶胞，初级晶胞与惯用晶胞的体积相等，都等于 a^3 ， a 是立方点阵的点阵常数， $V = V_c = a^3$ 。简单立方点阵的基矢的选取通常取它的 3



个立方轴作晶轴，若用 Descartes 坐标表示，它的三个基矢分别为

$$\vec{a} = a\hat{x} \quad \vec{b} = b\hat{y} \quad \vec{c} = c\hat{z}$$

每一个阵点有 6 个最近邻的阵点，最近邻距离就是点阵常数 a 。

b. 体心立方 (bcc)

在 sc 点阵的体对角线中点上放一个阵点，这个阵点与角隅上的阵点是等价的。(如对二维有心点阵，从任一阵点去看周围的阵点分布都是相同的)。

体心立方点阵与 sc 点阵一样，都具有立方体的点对称性，但平移对称性不同，故属于不同的点阵类型，体心立方点阵的基矢的选取通常用一种比较对称的取法，取一个顶点到相邻的三个体心点，这组基矢用 Descartes 坐标表示为：

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \\ \vec{b}' &= \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{c}' &= \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})\end{aligned}$$

体心立方点阵的每一个阵点的最近邻阵点有 8 个， a 是惯用晶胞的边长。惯用晶胞中有两个阵点，相对于立方轴，这两个阵点的坐标为： $(0,0,0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

c. 面心立方 (fcc)

在 sc 点阵的每一个面的中心附加一个阵点，惯用晶胞也是一个立方体，点对称操作与 sc 点阵一样，平移对称操作与 sc 点阵不同，惯用晶胞也不是初级晶胞，因为惯用晶胞中含有 4 个阵点（8 个顶点算一个，每个面心算 $\frac{1}{2}$ 个，共有 6 个面），惯用晶胞的体积是初级晶胞体积的 4 倍，即初级晶胞的体积。

面心立方点阵基矢的选取通常取一个顶角点到最近面心的矢量为基矢，用 Descartes 坐标写出来就是：

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \\ \vec{b}' &= \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{c}' &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z})\end{aligned}$$

(2) 四角晶系

将立方体沿某一晶轴拉长，立方体就变成了四角体，惯用晶胞的晶胞参数 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，四角体的对称性比立方体要低，若将立方晶系的三种 Bravais 点阵的 c 轴都拉长，就过渡到两种四角晶系的 Bravais 点阵，即简单四角和体心四角，体心四角是由 bcc, fcc 点阵沿 c 轴拉长得到的。

(3) 正交晶系

将四角晶系的另外一个晶轴再拉长，就得到正交晶系，惯用晶胞的晶胞参数 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，正交晶系有四种 Bravais 点阵。分别为简单正交、底心正交、体心正交、面心正交，惯用晶胞都一样，正交晶系的点对称性低于四角晶系。

(4) 单斜晶系

进一步将正交晶系变形，即将其一晶轴倾斜，就过渡到单斜晶系，对于单斜晶系 $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ ，单斜晶系有两种 Bravais 点阵：简单单斜和有心单斜（上下底面各有一个阵点），它比正交晶系的点对称性还低。

(5) 三斜晶系

将单斜晶系的另一个晶轴再倾斜就得到三斜晶系，对于三斜晶系，惯用晶胞的晶胞参数 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ ，它只有一种 Bravais 点阵，即简单三斜，这是对称性最低的 Bravais 点阵，只有转动 1 的对称性。

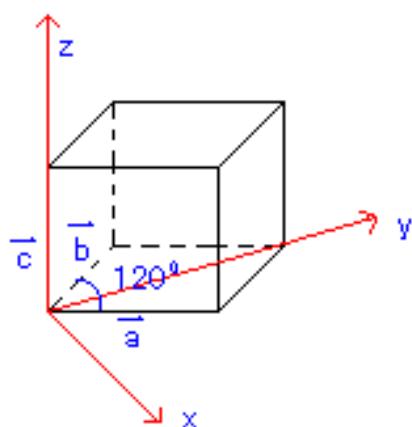
(6) 三角晶系

将一个完整的正方体沿体对角线方向拉长，三个晶轴不正交，但夹角相等，边等长，惯用晶胞的特征是 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$ ，对称性低于立方体，只有 1 种 Bravais 点阵。

(7) 六角晶系

前面六种晶系均可由立方体变形得到，但六角晶系不能由立方体变形得到，惯用晶胞的特征是： $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ，惯用晶胞是菱形正棱柱，如选用如图的直角坐标系，基矢用 Descartes 坐标表示为：

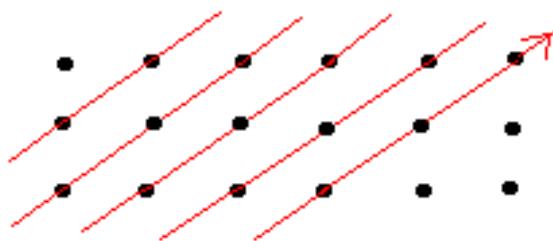
$$\begin{aligned}\vec{a}' &= \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y} \\ \vec{b}' &= -\frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y} \\ \vec{c}' &= c\hat{z}\end{aligned}$$



1.3 晶面指数系统

1.3.1 晶列和晶向

由于点阵和晶体有平移对称性，点阵中的阵点可以看作分布在一系列相互平行的直线上，一组相互平行的直线称为晶列，晶列的方向就是阵点分布的方向，晶列的方向称为晶向，它代表阵点排列的方向，一个点阵可以有不止一种晶列，通常晶体暴露在外观的都是晶向，为了描写晶向，通常要给出晶向指数。



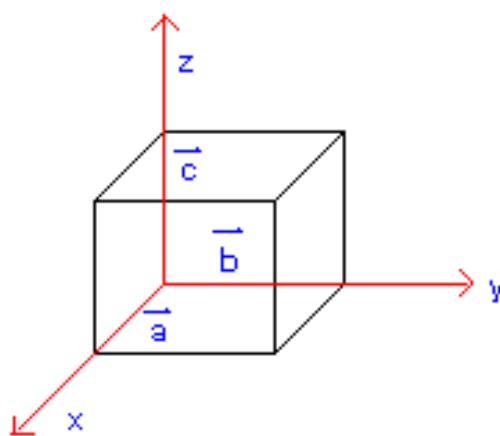
首先选定晶轴，然后取晶列方向最短的平移矢量，把它的三个指数放在方括号中表示晶向，则此晶向为：[uvw]。

也可以取晶列方向上的任一矢量，用基矢表示，然后把 $R_1R_2R_3$ 化成三个互质的最小整数，放在方括号中，仍为 [uvw]。

值得注意的是：要确定一个的晶向指数，首先要定出晶轴，知道晶轴后，沿晶列方向的最短平移矢量的指数就是晶向。

1.3.2 晶面指数

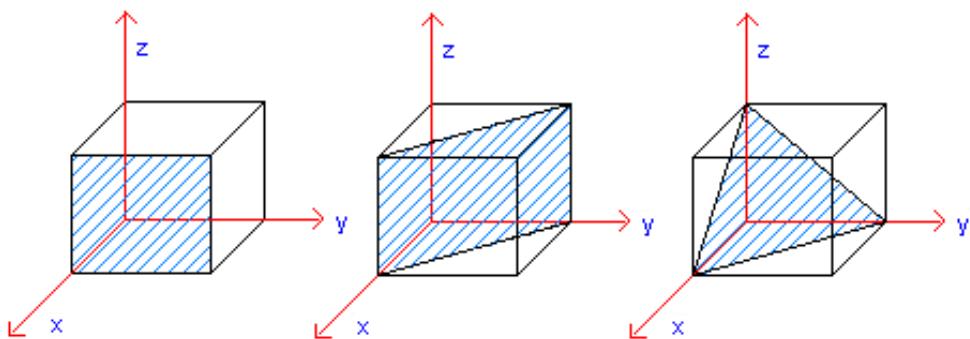
点阵中的阵点可以看作是分布在一系列相互平行的平面上，这些相互平行的平面是等间距的，在每一个平面上的阵点分布情况是完全一样的，因此随便哪一个平面都可以代表这一组平面，这一组相互平行的称为平面族，一组相互平行的点阵平面应当把所有的阵点概括无遗，这是由点阵的平移对称性所决定的。



首先要确定原点和晶轴，任取一个阵点为原点，取 3 个晶轴，晶轴的端点必定是阵点，这些端点必定要落在这组平行平面的某些平面上，若 a 落在第 h 面上， b 落在第 k 个平面上， c 落在第 l 个平面上，也就是说这组平面必须是等间距的切割晶轴，分别将 a, b, c 切割成 h, k, l 等份，这一组平面中距原点最近的那个平面在三个晶轴上的截距分别为 $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$ ，通常我们用晶轴的长度为单位量度截距，最近的平面截距为 $\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, \frac{1}{l}$ ，我们把 hkl 括在圆括号中，表示为 (hkl) ，它就作为这组晶面的晶面指数。若截距无穷大（平行于晶轴）则倒数为 0。

根据以上分析，我们可以确定找出一个晶面指数的基本方法：

- (1) 先找出晶面在三个晶轴上的截距值，晶轴可以是初基的，也可以是非初基的。
- (2) 将这些数取倒数。
- (3) 通常将三个数化成三个互质的整数，放在圆括号中 (hkl) ，若选定的晶轴是初基的（即是基矢），则 hkl 是不含公约数的。



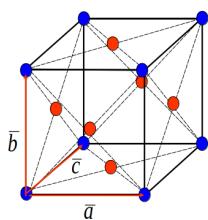
1.4 简单晶体结构

1.4.1 sc,bcc,fcc 结构

在 sc,bcc,fcc 点阵的每一个阵点上放上一个同种原子就变成了 sc,bcc,fcc 晶体结构。例如金属钠是在 bcc 点阵的每个阵点上放上一个原子得到的晶体。

对于 bcc 结构，若选的点阵是 bcc 点阵，初基晶胞只有一个原子，但还可选用立方点阵来处理，这时基元中将要包含两个原子，由于 bcc 结构的 Bravais 点阵不是正交点阵，故常用 sc 点阵来处理，换了晶轴就意味着换了点阵，相应的基元也要换。

fcc 结构的 Bravais 点阵是 fcc 点阵，基元是一个原子，这种方法由于基矢不正交，处理不方便，我们常选用立方晶轴，这就意味着点阵发生了变化，相应的基元也要变化，因此 fcc 结构可用 sc 点阵处理，基元就包含有 4 个原子。



1.4.2 NaCl 结构

将 Na^+, Cl^- 交替放在 sc 点阵的阵点上，每个离子周围有 6 个异类离子作近邻，sc 点阵不是 $NaCl$ 结构的 Bravais 点阵， Na^+ 与 Cl^- 不是等同点，但 Na^+ 和 Cl^- 分别在 fcc 点阵的阵点上，因此 $NaCl$ 结构是两个 fcc 点阵套起来的，一个 fcc 点阵上放的是 Na^+ ，另一个点阵上放的是 Cl^- 离子，所以 $NaCl$ 结构的是点阵 fcc 点阵，基元中包含有一个 Na^+ 和一个 Cl^- 。

通常我们把一个晶体结中一个原子最近邻的原子数称为配位数。

- sc 晶体的配位数为 6
- bcc 晶体为 8
- fcc 晶体为 12

$NaCl$ 结构的配位数为 6，每一个离子周围有 6 个异类离子为近邻。

配位数的高低反映了晶体结构的原子排列的紧密程度，配位数高原子排列就紧密，反之则比较稀松。

1.4.3 CsCl 结构

$CsCl$ 结构是在 sc 点阵的阵点上放一种离子，而在体心位置上放另一种离子形成的，每个离子周围有 8 个异类离子作近邻，它是 Bravais 点阵是 sc 点阵（每一种离子都分别形成 sc 点阵），它是由两种 sc 点阵分别放不同离子穿套而成的（相对位移了 $\frac{1}{2}$ 体对角线长），最小基元应包含 2 个离子，一个 Cs^+ 和一个 Cl^- 。

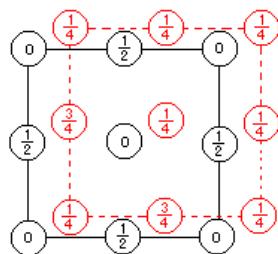
由于 $CsCl$ 结构的点阵是 sc 点阵，则惯用晶胞就是初基晶胞， $CsCl$ 结构的配位数是 8，很多离子晶体都有 $CsCl$ 结构， $NaCl$ 和 $CsCl$ 结构是最常见的两种离子晶体结构，它们在一定条件下可以相互变化，这种变化称为结构相变。

1.4.4 六角密堆积结构

将原子看成刚性硬球，在一个平面上按最紧密排列，这样一个原子排列最紧密的平面我们通常称为密排面。把一个个密排面按最近密方式堆积起来就是密堆结构。在排列时第二层球的球心要对准第一层球的球隙，这种排法只有两种可能的选取，一种是放在 A 位置，第三层再回到 A 位置。第四层再放在 B 位置，这种以 ABABAB… 排列的方式称为六角密堆结构。

1.4.5 金刚石结构

它是由两个 fcc 点阵，每个点阵放上同种原子，沿体对角线平移 $\frac{1}{4}$ 体对角线长穿套起来的，这个结构的 Bravais 点阵是 fcc 点阵，它的初基基元包含两个原子，基元中两个原子的坐标用惯用晶胞的晶轴写出就是 (000) 和 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ，将这两个原子组成的基元按 fcc 点阵的排列便可得金刚石结构，惯用晶胞中有 4 个基元，共有 8 个原子。



1.4.6 立方 ZnS 结构

两个 fcc 点阵放不同原子沿体对角线平移 $\frac{1}{4}$ 体对角线长穿套而得，也称闪锌矿结构，它的 Bravais 点阵仍为 fcc 点阵，基元由一个 S 原子和一个 Zn 原子组成，这两个原子的坐标为 (000) 与 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ，惯用晶胞中含 8 个原子，4 个 S 原子与 4 个 Zn 原子。

1.5 内容提要

1. Bravais 点阵和初基矢量
2. 初基晶胞（原胞）
3. 惯用晶胞（单胞）
4. Wigner-Seitz 晶胞 (W-S 晶胞)
5. 晶体结构
6. 简单晶体结构
7. 晶面指数和晶向指数
8. 对称操作
9. 7 种晶系和 14 种 Bravais 点阵

2. 晶体衍射

2.1 晶体衍射的一般介绍

2.1.1 入射束

通常作为晶体衍射而用的入射波有

(1) 光子

$$E = h\mu = \frac{hc}{\lambda} \quad \lambda(\text{\AA}) = \frac{12.4}{E} (\text{keV})$$

若波长为 1\AA 、 E 约为 12.4keV ，属于 X-ray 范围，用来作为入射束的 X-ray 可以是连续谱或单色的，可用来分析晶体结构。

(2) 中子

其 de Broglie 波的关系是：

$$E = \frac{h^2}{2M_n\lambda^2} \quad \lambda(\text{\AA}) = \frac{0.28}{[\varepsilon(\text{eV})]^{\frac{1}{2}}}$$

要使 $\lambda = 1\text{\AA}$ ，则 $E \sim 0.08 - 0.1\text{eV}$ 。中子不带电，它在晶体中所受的散射主要是原子核的散射，但中子的磁距较大，主要研究磁性物质之间的相互作用。

(3) 电子

电子的能量与波长之间的关系：

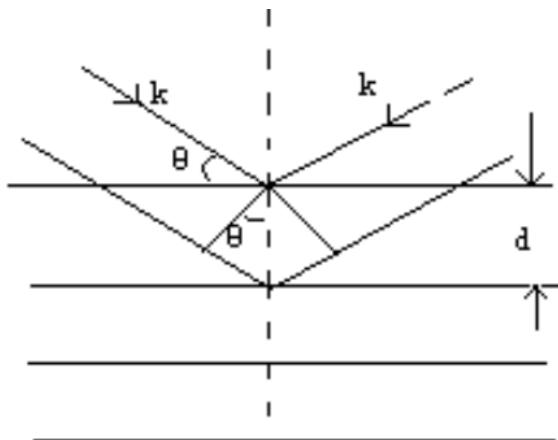
$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad \lambda(\text{\AA}) = \frac{12}{[\varepsilon(\text{eV})]^{\frac{1}{2}}}$$

当电子波波长为 1\AA ， $E = 150\text{eV}$ 。

电子在晶体中既受电子散射，又受原子散射，所以电子波在晶体中的散射很强，穿透晶体的能力很弱。

2.1.2 Bragg 定律

Bragg 把晶体分解成相互平行的晶面，每一个晶面都相当于一个半透明的镜子，当 X-ray 射到晶面上时，晶面要反射一部分 X-ray 并将大部分 X-ray 透射到下一个晶面。当从相邻的晶面上来的反射波有相同的位相，称为 Bragg 峰，这种现象称之为 Bragg 反射。先



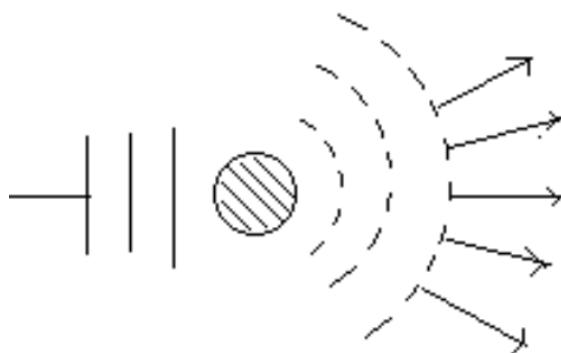
计算相邻镜面反射的波程差是多少，相邻镜面波程差为： $2d \sin \theta$

当波程差等于波长整数倍时，就会发生相长干涉，即当 $n\lambda = 2d \sin \theta$ ， n 称为反射级，上式也称为 Bragg 定律，即 λ 与 d 有相同数量级，若 $\lambda \gg d$ ，则不能观察到 Bragg 反射。

2.2 散射波振幅的推导

Laue 认为晶体是由放在点阵点上的微观物体（离子、原子团）组成，X-ray 与晶体物体的相互作用归结为组成晶体的原子或原子团中的电子对电磁波的散射。

当 X-ray 入射到晶体中时，每个离子或原子都将作为散射中心或者说作为新的子波源，以特定的波长和特定的方向将入射波再散射出去，当从各个散射中心来的散射波相长干涉时，将出现散射波的极大值，散射波的强度决定于每个晶胞中电子的数目和电子的分布。



2.2.1 周期函数的 Fourier 分析

晶体结构的特点在于平移对称性，晶体中任何一个用平移矢量联系起来的点都具有相同的物理性质。 $\Lambda(\vec{r} + \vec{T}) = \Lambda(\vec{r})$ ，是代表如电荷密度、磁距密度、质量密度等局域性质的

物理量，电子浓度为

$$n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{T})$$

对于任何一个周期函数常常用来处理问题的方法是作 Fourier 分析，看它由什么样的平面波分量组成，波矢的取值如何，这种处理方法是处理周期结构中波动过程的基本出发点。

考虑一个具有晶体点阵周期性的函数：

$$n(x) = n(x + a)$$

$n(x)$ 的 Fourier 级数可用三角函数或指数函数来表示：

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} \left[C_p \cos\left(\frac{2\pi px}{a}\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi px}{a}\right) \right]$$

C_p, S_p 为实数， $\frac{2\pi px}{a}$ 为保证 $n(x)$ 具有晶体点阵的周期性

$$n(x+a) = n_0 + \sum_{p>0} \left[C_p \cos\left(\frac{2\pi px}{a} + 2\pi p\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi px}{a} + 2\pi p\right) \right] = n(x)$$

写成指数函数的形式：

$$n(x) = \sum_p n_p e^{\frac{i2\pi px}{a}}$$

每一个指数项叫做一个 Fourier 分量，是一个平面波。波矢量为： $k = \frac{2\pi p}{a}$ ， p 为整数。

可以证明对于实函数 $n_p = n_{-p}^*$

$$\begin{aligned} \therefore n(x) &= n^*(x) \\ \sum_p n_p e^{\frac{i2\pi px}{a}} &= \sum_p n_p^* e^{-\frac{i2\pi px}{a}} \end{aligned}$$

当左边 $p = p'$ 和右边 $p = -p'$ 同时成立时，得到相同的 Fourier 分量，左边 $n_p e^{\frac{i2\pi p' x}{a}}$ ，右边 $n_{-p'}^* e^{\frac{i2\pi p' x}{a}}$ ，要上面的等式成立，必须有 $n_{p'} = n_{-p}^*$ ，实周期函数的 Fourier 分量必然满足这个关系。

倒易点阵是 Fourier 空间中的点阵，倒易点阵的阵点告诉我们一个具有晶体点阵周期性的函数 Fourier 级数中的波矢在波矢空间的分布情况，倒易点阵阵点分布决定于晶体点阵的周期性质，一个给定的晶体点阵，其倒易点阵是一定的，因此，一种晶体结构有两种类型的点阵与之对应：晶体点阵是真实空间中的点阵，量纲为 $[L]$ ；倒易点阵是 Fourier 空间中的点阵，量纲为 $[L]^{-1}$ 。

如果把晶体点阵本身理解为周期函数，则倒易点阵就是晶体点阵的 Fourier 变换，所以倒易点阵也是晶体结构周期性的数学抽象，只是在不同空间（波矢空间）来反映，其所以要变换到波矢空间是由于研究周期性结构中波动过程的需要。

以上分析同样可用于三维情况，对：

$$n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{T})$$

总可以找到一组波矢，将展成 Fourier 级数，这些波矢在空间的规则排列，构成三维倒易点阵：

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

以倒易点阵矢量为波矢的平面波具有 T 的周期性。因为 $e^{i\vec{G}(\vec{r}+\vec{T})} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} \cdot e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$

2.2.2 倒易点阵矢量

假定晶体点阵基矢为 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ，倒易点阵基矢为 $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ ，由下式定义：

$$\begin{aligned}\vec{A} &= 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{b} \times \vec{c}) \\ \vec{B} &= 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{c} \times \vec{a}) \\ \vec{C} &= 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a} \times \vec{b})\end{aligned}$$

这样定义的倒易点阵基矢和晶体点阵基矢有如下性质：

$$\begin{array}{lll}\vec{A} \cdot \vec{a} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \cdot \vec{a} = 2\pi & \vec{A} \cdot \vec{b} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \cdot \vec{b} = 0 & \vec{A} \cdot \vec{c} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{B} \cdot \vec{a} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \cdot \vec{a} = 0 & \vec{B} \cdot \vec{b} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \cdot \vec{b} = 2\pi & \vec{B} \cdot \vec{c} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{C} \cdot \vec{a} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \cdot \vec{a} = 0 & \vec{C} \cdot \vec{b} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \cdot \vec{b} = 0 & \vec{C} \cdot \vec{c} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \cdot \vec{c} = 2\pi\end{array}$$

用 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 表示 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ； $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 表示 $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ ，则上式可写成：

$$a_i b_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

表明倒易点阵任一基矢和晶体点阵中的两基矢正交。

与正点阵相同，由倒易点阵基矢 $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ 可以定义倒易点阵矢量

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$$

(h, k, l 为整数)，具有以上形式的矢量称为倒易点阵矢量，即倒易点阵平移矢量，同晶体点阵类似，倒易点阵就是由倒易点阵矢量所联系的诸点的列阵。

可以证明由此定义的倒易点阵矢量 \vec{G} 正是前面由周期函数 $n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{T})$ Fourier 级数中的波矢，即

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \vec{k} = \vec{G}$$

若 $\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, 则 $n(\vec{r})$ 即可用 \vec{G} 展成 Fourier 级数, 用数学式子来表示就是:
若

$$n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{T})$$

则

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

证明:

若:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

则:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} = n(\vec{r})$$

必有

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} = 1$$

只要 $\vec{T} = 2\pi n$ (n 为正整数), \vec{k} 只有唯一的一组并无多组解, 则 \vec{k} 就是周期函数 Fourier 级数中的波矢, 就是倒易点阵阵点。又:

$$\begin{aligned} \because \vec{G} \cdot \vec{T} &= (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \cdot (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) = 2\pi(hu + kv + lw) = 2\pi \cdot z \quad z \in \mathbb{Z} \\ e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} &= 1 \end{aligned}$$

Fourier 级数中的波矢就是这里定义的倒易点阵矢量, 故倒易点阵也就是由 \vec{G} 所联系的诸点的列阵, 只要函数有平移不变性, 就可以用倒易点阵矢量 \vec{G} 展成 Fourier 级数, 或者说, 一个函数如果具有晶体点阵周期性, 它的 Fourier 级数中的波矢只能是倒易点阵矢量。

倒易点阵基矢由晶体点阵基矢定义, 一个晶体点阵的倒易点阵是唯一的, 尽管晶体点阵基矢有不同取法, 倒易点阵基矢也不至一组, 但一种晶体点阵只有唯一的一种倒易点阵与之对应。

2.2.3 简单点阵的倒易点阵

(1) 点阵常数为 a 的一维点阵

正点阵基矢为 $\vec{a} = a\hat{x}$ $\vec{b} = \vec{c} = 0$ $V_c = 0$, 不能用定义来求, 要用正交关系,
倒易点阵的基矢为 $\vec{A} = \frac{2\pi}{a}\hat{x}$ (利用 $\vec{A} \cdot \vec{a} = 2\pi$), 倒易点阵矢量为 $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}n\vec{x}$ ($n \in \mathbb{Z}$)

所以点阵常数为 a 的一维点阵的倒易点阵是点阵常数为 $\frac{2\pi}{a}$ 的一维点阵。

(2) 点阵常数为 a 的二维正方点阵

二维正方点阵的基矢为: $\vec{a} = a\hat{x}, \vec{b} = a\hat{y}, \vec{c} = 0$ 倒易点阵的基矢可用正交关系, 求得:

$$\vec{a} \cdot \vec{A} = 2\pi \quad \vec{a} \cdot \vec{B} = 0 \quad \vec{b} \cdot \vec{B} = 2\pi \quad \vec{b} \cdot \vec{A} = 0$$

$\vec{A} = \frac{2\pi}{a}\hat{x}, \vec{B} = \frac{2\pi}{a}\hat{y}$ 仍是一个点阵常数为 $\frac{2\pi}{a}$ 的二维正方点阵，倒易点阵矢量

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} = \frac{2\pi}{a}h\hat{x} + \frac{2\pi}{a}k\hat{y}$$

(3) 点阵常数为 a 的简单立方点阵

简单立方点阵的基矢为: $\vec{a} = a\hat{x}, \vec{b} = a\hat{y}, \vec{c} = a\hat{z}$, 初基晶胞体积 $V_c = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} = a^3$,

倒易点阵的基矢为:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} = \frac{2\pi}{V_c} \vec{b} \times \vec{c} = \frac{2\pi}{a} \hat{x}$$

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} = \frac{2\pi}{V_c} \vec{c} \times \vec{a} = \frac{2\pi}{a} \hat{y}$$

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} = \frac{2\pi}{V_c} \vec{a} \times \vec{b} = \frac{2\pi}{a} \hat{z}$$

sc 点阵的倒易点阵仍为 sc 点阵，点阵常数为 $\frac{2\pi}{a}$ ，倒易点阵矢量

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{a} (h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z})$$

(4) 点阵常数为 a 的体心立方点阵

正点阵的初基矢量为: $\vec{d}' = \frac{a}{2}(+\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \vec{b}' = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} = \hat{z}), \vec{c}' = \frac{a}{2}(+\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$, 初基晶胞体积 $V_c = \vec{d}' \cdot \vec{b}' \times \vec{c}' = \frac{1}{2}a^3$, 倒易点阵的基矢:

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{b}' \times \vec{c}') = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y})$$

$$\vec{B} = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{c}' \times \vec{d}') = \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z})$$

$$\vec{C} = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{d}' \times \vec{b}') = \frac{2\pi}{a} (\hat{z} + \hat{x})$$

这组基矢决定了的是一个面心立方 (fcc) 点阵，点阵常数为: $\frac{4\pi}{a}$

(5) 点阵常数为 a 的面心立方点阵

面心立方点阵的基矢为: $\vec{d}' = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \vec{b}' = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \vec{c}' = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})$, 初基晶胞体积 $V_c = \vec{d}' \cdot \vec{b}' \times \vec{c}' = \frac{1}{4}a^3$, 倒易点阵基矢:

$$\vec{A}' = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{b}' \times \vec{c}') = \frac{2\pi}{a} (+\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

$$\vec{B}' = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{c}' \times \vec{d}') = \frac{2\pi}{a} (-\hat{x} + \hat{y} = \hat{z})$$

$$\vec{C}' = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{d}' \times \vec{b}') = \frac{2\pi}{a} (+\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$$

这与体心立方点阵的初基矢量形式相同，因此面心立方点阵的倒易点阵是体心立方点阵，点阵常数为 $\frac{4\pi}{a}$

在 14 种 Bravais 点阵中，只有四种点阵的正点阵与倒易点阵不同，这四种点阵是：

体心立方 → 面心立方

面心立方 → 体心立方

体心正交 → 面心正交

面心正交 → 体心正交

其他的点阵、正点阵与倒易点阵的对称操作相同，点对称性不变，倒易点阵的类型与正点阵相同。

2.2.4 倒易点阵的性质

(1) 基矢正交性

正点阵基矢为 \vec{a}_i ($i = 1, 2, 3$)，倒易点阵基矢为 \vec{b}_j ($j = 1, 2, 3$)，则

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 2\pi & i = j \end{cases} \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

(2) 倒易点阵初基晶胞体积

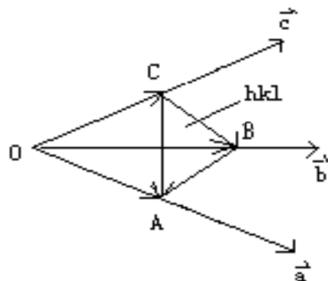
$$\Omega = \frac{1}{V_c} (2\pi)^3$$

(3) 倒易点阵的倒易点阵是晶体点阵本身，即

$$\vec{a} = 2\pi \frac{\vec{B} \times \vec{C}}{\vec{A} \cdot \vec{B} \times \vec{C}} \quad \vec{b} = 2\pi \frac{\vec{C} \times \vec{A}}{\vec{A} \cdot \vec{B} \times \vec{C}} \quad \vec{c} = 2\pi \frac{\vec{A} \times \vec{B}}{\vec{A} \cdot \vec{B} \times \vec{C}}$$

(4) 晶体点阵中一组点阵平面

以晶面指数为 (h, k, l) 的倒易点阵矢量 $\vec{G}_{hkl} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ 与这组晶面正交，并且面间距（即相邻平面之间的距离）为 $d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}$



证明：若离原点最近的 (hkl) 晶面在 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 三个晶轴上的截距为： $|\frac{\vec{a}}{h}|, |\frac{\vec{b}}{k}|, |\frac{\vec{c}}{l}|$ ，只需证明 $\vec{G} \perp \overrightarrow{CA}, \vec{G} \perp \overrightarrow{CB}$ ，则 \vec{G} 肯定垂直于 (hkl) 平面。

$$\begin{aligned} \therefore \overrightarrow{CA} &= \overrightarrow{OA} - \overrightarrow{OC} = \frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l} \\ \overrightarrow{CB} &= \overrightarrow{OB} - \overrightarrow{OC} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l} \end{aligned}$$

而 $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$

$$\therefore \vec{G} \cdot \overrightarrow{CA} = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l} \right) = 2\pi - 2\pi = 0$$

$$\vec{G} \cdot \overrightarrow{CB} = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l} \right) = 2\pi - 2\pi = 0$$

$$\therefore \vec{G} \perp (hkl)$$

面间距 d 就是 \overrightarrow{OA} 或 \overrightarrow{OB} 在法线方向的投影，法线方向就是 \vec{G} 的方向，此时原点也在 (hkl) 晶面族的某一个平面上，因此只要求出原点与 (hkl) 晶面之间的距离即可。

$$\therefore d = \overrightarrow{OA} \cdot \frac{\vec{G}_{hkl}}{|\vec{G}_{hkl}|} = \frac{\vec{a}}{h} \cdot \frac{(h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C})}{|\vec{G}|} = \frac{2\pi}{|G|}$$

上面的结果表明了晶体点阵中的一组晶面可用倒易点阵中的一个阵点来表示（因为定义了倒易点阵中的一个阵点，也就是说这组平面的法线与面间距均可用 \vec{G} 来表示，这组晶面就是唯一确定了）。

知道了 \vec{G} 的方向，晶面组的法线就确定，并且面间距也确定了，一个晶面组反映在倒易点阵中是一个阵点，就是以面指数为指数的倒易矢量：

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$$

(5) 以倒易点阵矢量为波矢的平面波具有晶体点阵的周期性质

以 \vec{G} 为波矢的平面波具有晶体点阵的周期性，既平移后平面波不变，因为

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{T})} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

则

$$\vec{G} \cdot \vec{T} = 2\pi n$$

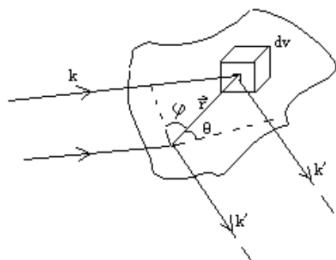
正因为如此，一个有晶体点阵的周期性的函数才能展成波矢为 \vec{G} 的 Fourier 级数，也就是说只有 $\vec{k} = \vec{G}$ 的波才有周期性，才能存在，而不是任意平面波都有周期性，只有 $\vec{k} = \vec{G}$ 的波才与晶体的周期性相协调。

2.2.5 Laue 衍射条件

定理：一组倒易点阵矢量 \vec{G} 确定可能的 X-ray 反射（所谓 X-ray 反射是由各个方向的反射波发生相长干涉而来的），所有的 \vec{G} 对应了可能的反射束。

由于一个 \vec{G} 对应一个可能的反射束，另一个 \vec{G} 对应另一个可能的反射束，故 X-ray 反射的图象就是倒易点阵的沿某个晶带轴的映象（不是晶体点阵的映象）。

下面来证明 Laue 衍射条件，如图：



考虑晶体中的体积元 dV 距原点为 \vec{r} ，晶体中各个方向的散射波相长干涉时相差 \vec{r} 的两点间的散射波有一个波程差与位相差（若散射是弹性散射，即 $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ ），则入射波的波

程差 $r \sin \varphi$, 散射波的波程差 $r \sin \theta$, 由于有这样一个波程差, 相应的位相差为入射波:

$$\frac{2\pi}{\lambda} r \sin \varphi = \vec{k} \cdot \vec{r}$$

散射波:

$$\frac{2\pi}{\lambda} r \sin \theta = -\vec{k}' \cdot \vec{r}$$

总的位相差:

$$(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}$$

相距 \vec{r} 两点的散射波相差的相因子为: $e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}}$

对于 X-ray 的衍射来说, 散射波的振幅与体积元 dV 中的电子数(或电子浓度)成正比, 从位于 \vec{r} 处体积元 dV 的散射振幅正比于 $n(\vec{r})dV$, $n(\vec{r})$ 为电子浓度, 考虑到位相差与原点处位置的差别, 则散射振幅(未考虑比例因子)

$$u = e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} n(\vec{r}) dV$$

所以在整个晶体中散射波的振幅为:

$$u = \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} n(\vec{r}) dV$$

这也就是整个晶体对散射波振幅的贡献。

为方便起见, 引入 $\Delta \vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$, 称为散射矢量, 即散射过程中波矢的改变量, 则整个晶体对散射波振幅的贡献为:

$$u = \int n(\vec{r}) e^{-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{r}} dV$$

$n(\vec{r})$ 是具有晶体点阵周期性的函数。可把 $n(\vec{r})$ 展成 Fourier 级数:

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

把 $n(\vec{r})$ 展成的 Fourier 级数代入积分得:

$$u = \sum_{\vec{G}} \int n_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} - \Delta \vec{k}) \cdot \vec{r}} dV$$

当 $\Delta \vec{k} = \vec{G}$ 时(即等于某一倒易点阵矢量时), 相因子为 1, 积分后这项为

$$\int n_{\vec{G}} dV = V n_{\vec{G}}$$

为极大值, 而对于 $\Delta \vec{k} \neq \vec{G}$ 的其它各项基本上趋于零。所以要使 u 为极大, 则 $\Delta \vec{k} = \vec{G}$, 若 $\Delta \vec{k} \neq \vec{G}$, u 就是一个小量, $\Delta \vec{k} = \vec{G}$ 就是 Laue 衍射条件, 这也是各阵点的散射波相长干涉的条件。

若对散射矢量 $\Delta\vec{k}$ 进行扫描（连续改变入射波矢），也就是让 $\Delta\vec{k}$ 依次等于一个倒易点阵矢量，可得到一系列反射束，由此可得到倒易点阵的映象。这也就是一开始所说的定理：一组倒易点阵矢量确定可能的 X-ray 反射，即：

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \quad \vec{k} + \vec{G} = \vec{k}'$$

对于弹性散射

$$|\vec{k}'| = |\vec{k}| \quad \lambda' = \lambda$$

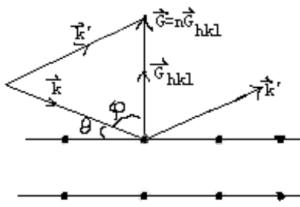
上式两边平方得：

$$(\vec{k} + \vec{G})^2 = (\vec{k}')^2 \quad \text{或} \quad 2\vec{k} \cdot \vec{G} + (\vec{G})^2 = 0$$

由于 \vec{G} 是倒易点阵矢量， $-\vec{G}$ 也是倒易点阵矢量，所以上式可写成

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = (\vec{G})^2$$

这就是周期结构中各阵点弹性散射波的相长干涉条件，这个条件不限于 X-ray，对其它波也同样适用。



实际上弹性散射的 Laue 衍射条件就是 Bragg 定理在倒易空间的表现形式，我们可以证明这一点：

由 $2\vec{k} \cdot \vec{G} = |\vec{G}|^2$ 而因为 $d = \frac{2\pi n}{|\vec{G}|}$, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (这里的 \vec{G} 不是最短的 \vec{G})
由图: $\theta + \varphi = \frac{\pi}{2}$

$$\begin{aligned} \therefore k = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ 则将 } |\vec{G}| = \frac{2\pi n}{d} \text{ 代入 } 2\vec{k} \cdot \vec{G} = |\vec{G}|^2 \\ 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \sin \theta = \frac{2\pi n}{d} \end{aligned}$$

在 Laue 衍射条件中的 \vec{G} 对应的散射峰 (Bragg 峰) 可看作与 \vec{G} 垂直的晶面组的 Bragg 反射，出现在 Bragg 定理中的反射 n 级正好是 \vec{G} 与最短的 $|\vec{G}_{hkl}|$ 之间的倍数。如衍射条件满足时：

$\vec{G}_{(100)}$ 代表 (100) 面的一级反射

$\vec{G}_{(200)}$ 代表 (100) 面的二级反射

$\vec{G}_{(110)}$ 代表 (110) 面的一级反射

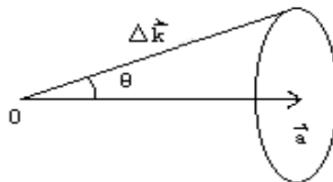
$\vec{G}_{(220)}$ 代表 (110) 面的二级反射

Laue 衍射条件的另一种表达形式是 Laue 方程
因为 $\Delta\vec{k} = \vec{G}$, 分别用 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 点乘, 得:

$$\begin{cases} \vec{a} \cdot \Delta\vec{k} = \vec{a} \cdot \vec{G} = 2\pi h \\ \vec{b} \cdot \Delta\vec{k} = \vec{b} \cdot \vec{G} = 2\pi k \\ \vec{c} \cdot \Delta\vec{k} = \vec{c} \cdot \vec{G} = 2\pi l \end{cases}$$

这就是 Laue 方程, 三个方程同时成立, 等价于 Laue 衍射条件。

Laue 方程意思是: $\Delta\vec{k}$ 应在以 \vec{a} 为轴的锥面上, 夹角是一个恒定值, 同理 $\Delta\vec{k}$ 也应在以 \vec{b}, \vec{c} 为轴的锥面上, 即 $\Delta\vec{k}$ 应同时落在三个圆锥面的交线上, 当对 $\Delta\vec{k}$ 连续扫描使得 $\Delta\vec{k} = \vec{G}$, 就得到一个反射束的极大值, X-ray 实验方法正是利用了这个原理。



2.3 Brillouin 区

2.3.1 什么是 Brillouin 区

Brillouin 区定义为倒易点阵的 Wigner-Seitz 晶胞, 作 W—S 晶胞时的中垂面称为 Bragg 平面。

Brillouin 区是 Laue 衍射条件的几何表示法。

从原点出发最小的 Brillouin 区称为第 1Brillouin 区 (或从原点出发不穿过任何 Bragg 平面所能到达的区域)。

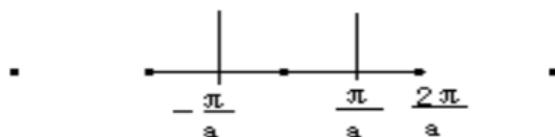
从第 1Brillouin 区出发, 只穿过一个中垂面 (不包括第 1Brillouin 区) 所能到达的区域称为第 2Brillouin 区 (因为波矢空间被中垂面分成了一块块的区域)。

以此类推, 从第 n 个 Brillouin 区出发只穿过一个 Bragg 平面所能到达的不包括 n-1 个 Brillouin 区的那个区域称为第 n+1Brillouin 区。

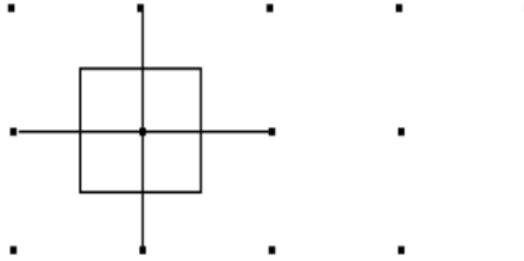
各级 Brillouin 区有相同的体积, 边界是 Laue 衍射条件的几何表示法。

2.3.2 几种简单点阵的第 1Brillouin 区

(1) 点阵常数为 a 的一维点阵的第 1Brillouin 区就是 $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ 的区域。



(2) 阵常数为 a 的二维正方点阵的第 1Brillouin 区就是 $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ (横轴), $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ (纵轴) 的正方形, 面积为: $(\frac{2\pi}{a})^2$



(3) 点阵常数为 a 的简单立方点阵的第 1Brillouin 区就是边长为 $\frac{2\pi}{a}$ 的立方体, 体积为: $(\frac{2\pi}{a})^3$, 倒易点阵的初基矢量:

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \quad \vec{B} = \frac{2\pi}{a} \hat{y} \quad \vec{C} = \frac{2\pi}{a} \hat{z}$$

(4) 点阵常数为 a 的体心立方点阵的倒易点阵为点阵常数为 $\frac{4\pi}{a}$ 的面心立方点阵, 倒易点阵最短基矢为 $\frac{2\pi}{a}(\pm \hat{x} \pm \hat{y}), \frac{2\pi}{a}(\pm \hat{y} \pm \hat{z}), \frac{2\pi}{a}(\pm \hat{z} \pm \hat{x})$, 第 1Brillouin 区是一个菱形十二面体, 体积为

$$\Omega = \vec{A} \cdot \vec{B} \times \vec{C} = \frac{(2\pi)^3}{V_c} = \frac{(2\pi)^3}{\frac{1}{2}a^3} = 2 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^3$$

(5) 点阵常数为 a 面心立方点阵的倒易点阵为点阵常数为 $\frac{4\pi}{a}$ 的体心立方点阵, 最近邻为: $\frac{2\pi}{a}(\pm \hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z})$ 次最近邻为: $\frac{2\pi}{a}(\pm 2\hat{x}), \frac{2\pi}{a}(\pm 2\hat{y}), \frac{2\pi}{a}(\pm 2\hat{z})$, 第 1Brillouin 区是一个截面八面体或十四面体, 第 1Brillouin 区的体积为:

$$\Omega = \vec{A} \cdot \vec{B} \times \vec{C} = \frac{(2\pi)^3}{V_c} = \frac{(2\pi)^3}{\frac{1}{4}a^3} = 4 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^3$$

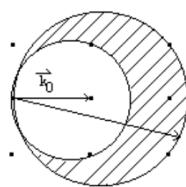
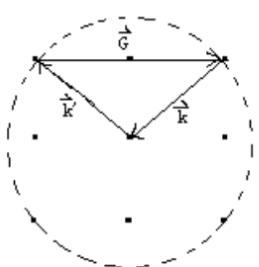
2.4 X-ray 的实验几何图

据 Laue 衍射条件, Ewald 提出简单构图法。

考虑任一晶体的倒易点阵, 在弹性散射中, 波长不变, $k_0 = k'$ 。在波矢空间先画入射波矢, 然后以入射波矢的端点为圆心, 以 k 为半径画一个球, 称为反射球, 当且仅当倒易点阵的阵点落在反射球面上时, $\vec{k}' - \vec{k} = \Delta \vec{k} = \vec{G}$ 时, 满足 Laue 衍射条件, 可得到加强了的反射波, 而球内或球外的点都不满足 Laue 衍射条件。

2.4.1 Laue 法

入射波为连续 X-ray(波长有一定的分布范围, 一般为 $0.2\text{\AA}-2\text{\AA}$) 波矢 $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sim \frac{2\pi}{\lambda_1}$ 方向不变, 反射球的半径在 $\frac{2\pi}{\lambda_0} - \frac{2\pi}{\lambda_1}$ 的范围内变化, 只要倒易点阵的阵点在此范围内都可得到反射束, 由于 $0.2\text{\AA}-2\text{\AA}$ 的范围不太大, 落在此区间的倒易点阵不会太多(是有限的), 因而反射束也不会太多。



2.4.2 旋转晶体法

采用单色 X-ray，但允许晶体的方位发生变化，即对 θ 扫描，底片装在与转动轴同轴的圆筒中，在转动中有些晶面满足 Bragg 定理，即 $2d \sin \theta = n\lambda$ ，根据底片上的图案可分析结构。

晶体旋转，倒易点阵也随之转动，在旋转过程中若有倒易点阵落在球面上则产生反射束，这种方法可用于结构分析。

2.4.3 粉末法

样品为粉末或多晶样品(宏观尺度很小， $1\mu m$ 左右，但从微观角度来看还是很大的，原子是周期排列的)，由于粉末或晶粒的取向是任意的，若 X-ray 的波长及方向固定，就相当于旋转法中的晶体在旋转，而且转轴同时也在旋转，粉末法中的图象与旋转法中让转轴再旋转而得到的图象是很相近的。

无论采取哪种方法， $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ 是满足衍射条件的基本根据，当衍射条件满足时，各阵点来的散射波发生相长干涉(即散射波位相相同)，若每个阵点上是一个单个原子，问题比较简单，若阵点上不是单个原子，而是一个基元，那么问题就比较复杂，这时基元中的每一个原子都会成为点散射中心，基元中的各原子的散射又会发生相互干涉，此时就要考虑基元中各原子的散射波的相互干涉问题。

Laue 衍射条件只是考虑了各阵点上散射波的相长干涉条件，因而对一定的晶体结构，可能会出现尽管 Laue 条件满足，而由于基元中各原子散射波之间发生相互干涉而使得总散射波强度为零的情况，所以要对基元内部作 Fourier 分析。

2.5 基元的几何结构因子

考虑在衍射条件满足时，即 $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ 时，基元内各原子散射波的相互干涉情况以及对总散射波的贡献，我们从散射波振幅的表达式入手

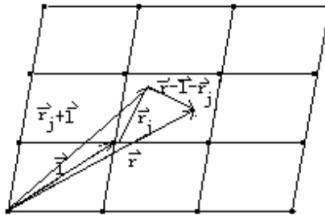
$$u = \int e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} n(\vec{r}) d\vec{v}$$

当衍射条件满足时 $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ ，所以上式可写成

$$u = \int e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} n(\vec{r}) d\vec{v}$$

式中 $n(\vec{r})$ 应当是晶体中各原子在 \vec{r} 点处对电子密度贡献之和，如一个二维点阵，原点在顶角上，晶胞中的所有原子组成一个基元， \vec{r}_j 表示晶胞中第 j 个原子相对于晶胞顶角的位矢，而阵点的位矢为 \vec{l} ，空间任一点 \vec{r} 处的电子浓度应是所有原子在这一点处电子浓度贡献之和，即：

$$n(\vec{r}) \sum_l \sum_j n_j(\vec{r} - \vec{l} - \vec{r}_j)$$



$\vec{l} + \vec{r}_j$ 相当于晶胞中第 j 个原子相对于原点的位矢， $\vec{r} - \vec{l} - \vec{r}_j$ 相当于空间任一点 \vec{r} 与 \vec{r}_j 的位矢，将上式代入散射振幅表达式中可得：

$$u = \int_{\text{全晶包}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} n(\vec{r}) d\vec{v} = \int_{\text{晶包}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \sum_l \sum_j n_j(\vec{r} - \vec{l} - \vec{r}_j) d\vec{v}$$

为求 u ，需作变数变换，令 $\vec{r} - \vec{l} - \vec{r}_j = \vec{r}'$ 则 $d\vec{v} = d\vec{v}'$ 于是

$$u = \int_{\text{晶包}} \sum_l n_j(\vec{r}') d\vec{v}' = \sum_l e^{-i\vec{G}\cdot\vec{l}} \sum_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} \int e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}'} n_j(\vec{r}') d\vec{v}'$$

$$\because \vec{l} = \vec{T}$$

$$\therefore e^{-i\vec{G}\cdot\vec{l}} = e^{-i\vec{G}\cdot\vec{T}} = 1$$

且对 l 求和，就等于晶胞数 N ，则

$$u = N \sum_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} \int e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}'} n_j(\vec{r}') d\vec{v}'$$

令 $\int e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}'} n_j(\vec{r}') d\vec{v}' = f_j(\vec{G})$ 称为原子的形状因子或原子的散射因子，则

$$u = N \sum_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} f_j(\vec{G})$$

令 $\sum_j e^{-G \cdot \vec{r}_j} f_j(\vec{G})$ 称为基元的几何结构因子，则

$$u = NS(\vec{G})$$

$S(\vec{G})$ 代表一个基元（或一个晶胞）里面的各个原子的散射波相互干涉的结果对总散射波振幅的影响。

如果基元中的原子配置使得 $S(\vec{G}) = 0$ ，则基元中无散射波发出，也就是说，此时虽然从点阵的角度来看 Laue 衍射条件是满足的，但基元中无散射波，则空间点阵的衍射要消失，这就是所谓的消光，衍射谱线消失的规律称为消光规律，可用来分析基元中的原子的排列，决定基元中各原子的相对位置、原子的种类和倒易点阵矢量。

由于基元中的原子的位矢可用基矢表示：

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$$

且 $0 \leq x_j, y_j, z_j < 1$ ($\because \vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$) 因此可得基元结构因子的表达式为：

$$S(\vec{G}) = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)}$$

s 为基元中的原子数。

2.5.1 体心立方结构的 $S(\vec{G})$

选用立方惯用晶胞，即 sc 点阵，基元中有两个原子，原子坐标分别为 $(000), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ，若为同种原子，则 $f_1 = f_2 = f$ ，利用

$$\begin{aligned} S(\vec{G}) &= \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)} \\ &= f_1 + f_2 e^{-i(h+k+l)} \\ &= f(1 + e^{-i(h+k+l)}) \end{aligned}$$

$S(\vec{G})$ 通常也写作 $S(hkl)$

当 $h+k+l = \text{奇数时}$ ， $e^{-i\pi \cdot \text{奇}} = -1$ ，此时 $S(\vec{G}) = 0$ ，消光

当 $h+k+l = \text{偶数时}$ ， $e^{-i\pi \cdot \text{偶}} = +1$ ，此时 $S(\vec{G}) = 2f$

如金属钠为体心立方结构，X-ray 衍射不存在 $(100), (300), (111)$ 等谱线，而存在 $(200), (110), (222)$ 等谱线。

2.5.2 面心立方结构的 $S(\vec{G})$

仍选用 sc 点阵，用立方晶轴，基元中有四个原子，坐标为： $(000), (\frac{1}{2}0\frac{1}{2}), (0\frac{1}{2}\frac{1}{2}), (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ，则

$$S(\vec{G}) = S(hkl) = f \left[1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)} \right]$$

当 h, k, l 均为偶数时, $S(\vec{G}) = 4$

当 h, k, l 均为奇数时, $S(\vec{G}) = 4$

当 h, k, l 奇偶均有时, $S(\vec{G}) = 0$

如 $(111), (200)$ 反射时是允许的, 而 $(110), (100)$ 等反射是不允许的。

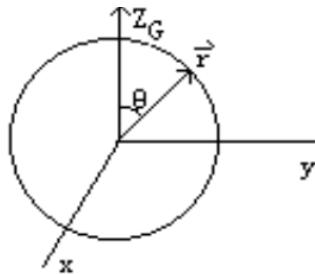
2.6 原子形状因子

晶体物质对 X-ray 的作用归根结底是晶体中的电子对 X-ray 的散射, 是各阵点的散射波的相长干涉条件 $\Delta \vec{k} = \vec{G}$, 前面讲过基元结构因子中有一个 $f_j(\vec{G})$, 称为原子形状因子, 表示第 j 个原子的散射能力。

若原子中的电子是任意分布的, 则原子形状因子的计算较复杂, 但对一些特殊情况, 我们还可以进行分析, 若原子的电子密度的分布是球对称的, 可选择一个坐标轴, 使得 \vec{G} 在 z 的方向, 换用球坐标体积元

$$dv = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$$

则



$$\begin{aligned} f_i(\vec{G}) &= \int n(r) e^{iGr \cos \theta} r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \\ &= 2\pi \int e^{iGr \cos \theta} \sin \theta d\theta n(r) r^2 dr \\ &= -2\pi \int e^{iGr \cos \theta} d \cos \theta n(r) r^2 dr \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned} f_j(\vec{G}) &= 2\pi \int \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr} n(r) r^2 dr = 4\pi \int \frac{\sin Gr}{Gr} n(r) r^2 dr \\ &= 2\pi \int e^{iGr \cos \theta} \sin \theta d\theta n(r) r^2 dr \\ &= -2\pi \int e^{iGr \cos \theta} d \cos \theta n(r) r^2 dr \end{aligned}$$

即

$$f_j(\vec{G}) = 2\pi \int \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr} n(r) r^2 dr = 4\pi \int \frac{\sin Gr}{Gr} n(r) r^2 dr$$

若原子的各部分的电子密度集中于球心上, $n(r)$ 可看作 δ 函数, 原子各部分的电子密度集中于球心上, 就意味着在 $\vec{r}=0$ 处集中了同样的总电子密度, 那么只有 $Gr=0$ 对被积函数才有贡献。

又因为

$$\lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \frac{\sin Gr}{Gr} = 1$$

则

$$f_j(\vec{G}) = 4\pi \int n(r) r^2 dr = Z$$

点电荷的原子形状因子就等于它的原子序数, 无论被积函数 $n(r)$ 是什么样的函数, $4\pi \int n(r) r^2 dr$ 是原子的总电子数。

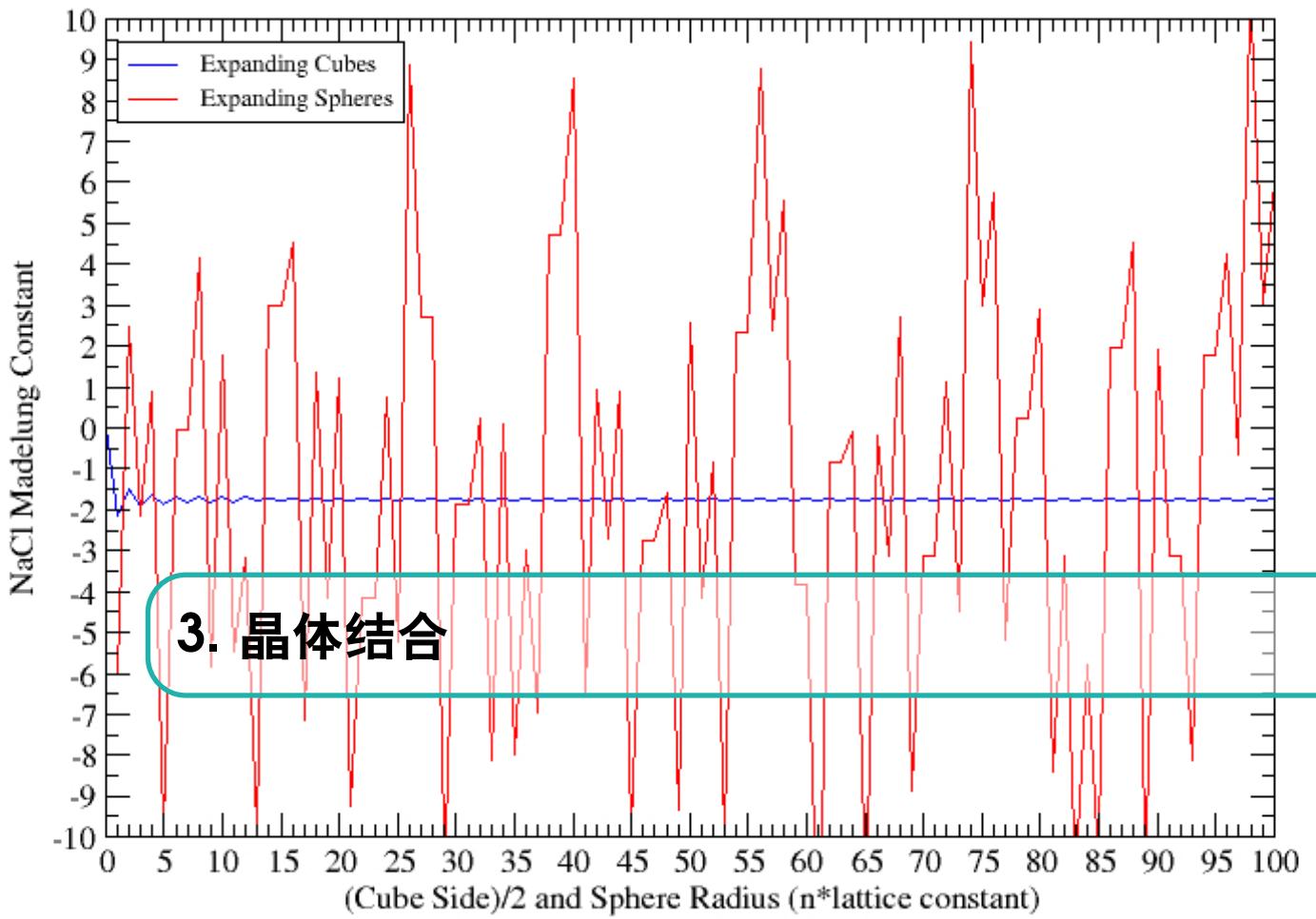
实际上散射波的振幅表达式中是一个电子的散射波对总散射波振幅的贡献为单位进行度量的 ($u = \int n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} dv$), u 是与散射波振幅成正比的量, 并非真正的散射波振幅, 若一个点电荷对散射波振幅的贡献是 u_0 , 则 $u = u_0 \int n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} dv$ 是与散射波振幅成正比的量。

原子的形状因子是原子的散射波振幅与一个点电荷电子散射波振幅之比, $f = Z$ 就表示原子的散射是一个电子散射波的 Z 倍, f_j 实际上是 $n(\vec{r})$ 的 Fourier 变换。

在这里要特别注意零结构因子的物理意义, 即基元中各原子的相对位置使得各衍射波相消, 此时, 尽管 Laue 衍射条件满足, 但从基元中没有散射波发出, 空间点阵的反射就会消失, 相应的衍射谱线就不会出现, 根据零结构因子可以分析基元的组成。

2.7 内容提要

1. 倒易点阵和倒易点阵初基矢量
2. 倒易点阵矢量与晶面指数间的关系
3. X-射线衍射的 Bragg 定律和 Laue 条件
4. Brillouin 区
5. 实验衍射方法
6. 基元的几何结构因子



3. 晶体结合

3.1 晶体结合的基本形式

3.1.1 内聚能

以自由原子的能量为参考点（即零点），原子组成晶体后系统能量的降低称为内聚能，或者说也就是把一个晶体拆散成它的组成单元时，外界需提供的能量。它表示晶体结合的强弱，组成晶体时放出的能量多，拆散时供给的能量也多，内聚能就大。

3.1.2 晶体结合的基本形式

(1) 离子性结合：

以这种形式结合的晶体称为离子晶体。以正负离子作为组成晶体的结构单元，如 NaCl 晶体，以 Na^+ , Cl^- 作为结构单元而形成。引力是异类离子间的库仑引力，斥力来自同类离子间的 Coulomb 斥力及 Pauli 不相容原理，为了能够稳定组合成晶体，正负离子是交替排列的，每一类离子都是以异类离子为最近邻，Pauli 原理产生的斥力是短程力，只有电子态交叠才出现。

(2) 共价结合：

以共价键结合的晶体称为共价晶体。它是以每个原子贡献一个电子组成共价键而形成的，共价键中的两个电子是自旋反平行的，共价键具有饱和性和方向性，一个原子只能与周围一定数目的原子组成共价键，若原子外层电子不到半满（少于 4 个），都可形成共价键，若原子的价电子数大于 4，只有 $8-Z$ 个电子才能形成共价键 (Z 为价电子数)，所谓方向性是指原子只能在价电子出现几率最大的方向形成共价键。

(3) 金属性结合：

原子组成金属晶体后，金属中的原子的价电子脱离母体原子形成自由传导电子

由其与失去了价电子的正原子实之间的库仑作用而结合，原子实淹没在自由电子气体之中，金属结合倾向于原子按最紧密方式排列，对原子的排列方向无要求，因此金属较容易发生形变，原子间可相互移动，有很好的塑性。

(4) Van der Waals 互作用：

Van der Waals 互作用发生在本来就具有稳定组态的原子与分子之间，由 Van der Waals 互作用结合而成的晶体称为分子晶体。

对于惰性气体元素的原子，由于瞬间正负电荷的中心不重合，因此存在瞬间的电偶极矩，对于这种作用经过量子力学和统计物理的详细计算，吸引作用占优势，瞬间偶极矩之间的吸引作用称为范德瓦尔斯互作用。这种作用是短程作用，斥力来源于 Pauli 原理，很多惰性气体晶体都是由这种作用组成的。

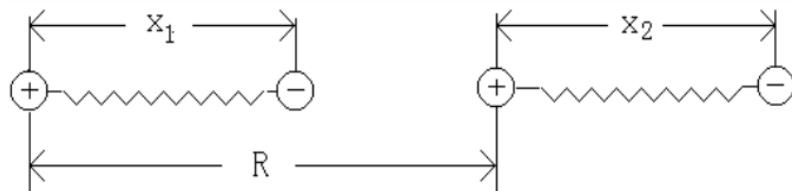
(5) 氢键结合：

以氢键结合的晶体称为氢键晶体。氢有许多独具的特点：

- (a) 氢的原子实是一个质子，尺寸约 10^{-13} cm ，比通常的原子实尺寸要小 10^5 倍。
- (b) 氢有很高的电离能，约 13.6 eV （即把氢的核外电子拿走付出的能量），比 Na, K 高得多。（Na 为 5.14 eV , K 为 4.34 eV ）
- (c) 只有两个电子就可构成满壳层，比其它原子（8个电子）要少。

3.2 惰性元素晶体

这种晶体中的原子或分子靠范德瓦尔斯互作用联系，结合单元为分子或原子。如惰性气体 He, Ne, Ar, Kr, Xe 等，除以外，一般是 fcc 结构，这些晶体的内聚能低（只有十几或几十 kJ/mol ），故熔点低，很易升华为气体，当原子相互靠近到电子态相互交叠时，由于 Pauli 原理产生排斥力，平衡时引力与斥力相平衡。



3.2.1 Van der Waals 互作用

分子晶体中两个原子间的互作用可用两个相同的简谐振子来模拟，即用两个一维谐振子来模拟两个原子间瞬时偶极矩的相互作用。

当两个原子相距很远时，即 R 足够大时，可认为两原子之间无相互作用，此时系统的 Hamilton 量为：

$$H_0 = \frac{P_1^2}{2m} + \frac{1}{2}CX_1^2 + \frac{P_2^2}{2m} + \frac{1}{2}CX_2^2$$

若把势能项用振子的频率来表示，有：

$$\begin{aligned}\therefore \omega_0 &= \sqrt{\frac{C}{m}} \\ \therefore \frac{1}{2}CX_1^2 &= \frac{1}{2}m\omega_0^2X_1^2 \quad \frac{1}{2}CX_2^2 = \frac{1}{2}m\omega_0^2X_2^2\end{aligned}$$

当两个原子相互作用形成分子晶体后，两个原子足够靠近，系统的 Hamilton 量的增量为：

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+X_1-X_2} - \frac{e^2}{R+X_1} - \frac{e^2}{R-X_2}$$

第一项为正电荷之间的互作用，第二项为负电荷之间的互作用，第三、四项分别为两对正负电荷之间的相互作用。

当 $|X_1| \cdot |X_2| \ll R$ 时，上式可展开并取一级近似：

$$H_1 = \frac{e^2}{R} \left[1 + \frac{1}{1 + \frac{X_1-X_2}{R}} - \frac{1}{1 + \frac{X_1}{R}} - \frac{1}{1 - \frac{X_2}{R}} \right]$$

利用

$$\left[1 + \frac{X_1-X_2}{R} \right]^{-1} = 1 - \frac{X_1-X_2}{R} + \left(\frac{X_1-X_2}{R} \right)^2 + \dots$$

忽略高次项，则：

$$H_1 = \frac{2e^2 X_1 X_2}{R^3}$$

在一般物理问题中通常要想办法把交叉项消掉，经常采用的方法是利用正则变换，换成两个振子之间无相互作用的体系来处理，为了消除交叉项，我们引入简正坐标：

$$X_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(X_1 + X_2) \quad X_a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(X_1 - X_2)$$

则：

$$\begin{aligned}P_1 &\equiv m\dot{X}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_s + P_a) & P_1 &\equiv m\dot{X}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_s - P_a) \\ X_1 &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(X_s + X_a) & X_2 &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(X_s - X_a)\end{aligned}$$

代入 Hamilton 量中得：

$$H = H_0 + H_1 = \frac{P_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) X_s^2 + \frac{P_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2e^2}{R^3} \right) X_a^2$$

相当于两个无相互作用的谐振子的 Hamilton 量。

则 $C' = C \mp \frac{2e^2}{R^3}$ 新谐振子的频率为：

$$\omega_s = \omega_0 \left(1 - \frac{2e^2}{CR^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \omega_a = \omega_0 \left(1 + \frac{2e^2}{CR^3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

其中 ω_0 为原来谐振子的频率，即

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{c}{m}}$$

这样就将一个有相互作用的体系，经过正则变换后，换成了无相互作用的体系，可以用这个无相互作用的体系等价地去描写有相互作用的体系。

据量子力学，点阵振动的能量是量子化的

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

此时系统的零点振动能为 ($T = 0K$)：

$$\frac{1}{2}\hbar\omega_s + \frac{1}{2}\hbar\omega_a = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \left[\left(1 + \frac{2e^2}{CR^3}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(1 - \frac{2e^2}{CR^3}\right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

将 $\left(1 \pm \frac{2e^2}{CR^3}\right)^{\frac{1}{2}}$ 展开得：

$$\left(1 \pm \frac{2e^2}{CR^3}\right)^{\frac{1}{2}} = 1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3}\right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3}\right)^2 \pm \dots$$

忽略二次方以上各项，则：

$$\frac{1}{2}\hbar\omega_s + \frac{1}{2}\hbar\omega_a \approx \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \left[2 - \frac{1}{4} \left(\frac{2e^2}{CR^3}\right)^2 \right] = 2 \cdot \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_0\right) \cdot \left[1 - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3}\right)^2 \right]$$

上式说明有相互作用的谐振子之间的零点能，比没有相互作用时的零点能下降一个 Δu ：

$$\Delta u = -\frac{1}{8}\hbar\omega_0 \left(\frac{2e^2}{CR^3}\right)^2 = -\frac{A}{R^6}$$

式中负号代表能量的降低，相当于一种吸引力，从此可看出，Van der Waars 互作用是与距离的六次方成反比的吸引作用，只有当原子非常靠近时才能显示出它的作用，由于它与 Plank 常数有关， $\hbar \rightarrow 0$ 时， $\Delta u \rightarrow 0$ 。因此是一种量子效应，而且是一种短程作用。

3.2.2 排斥互作用

当晶体中的原子非常靠近时，由 Pauli 原理产生了排斥作用，一般无严格的解析表达式，只有两种形式的经验公式，一种是指数形式： $\lambda e^{-\frac{R}{\rho}}$ ，随 R 的增大衰减得相当快，另一种是负幂次方的形式： $\frac{B}{R^n}$ ， n 通常取 $9 \sim 12$ ，Pauli 原理产生的互作用是一种极短程力，随原子间距离的增大急剧衰减。

3.2.3 Lennard Jones 势

$$u(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{A}{R^6} \quad (\text{A,B 均为常数})$$

引入两个新的常数 ϵ, σ , 令 $A = 4\epsilon\sigma^{12}, B = 4\epsilon\sigma^6$, 则有:

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

这里的两个常数 ϵ, σ 通常是从实验中测得的 (据气态数据的测定推算出来), 这个相互作用势称为 Lennard Jones 势。

3.2.4 平衡点阵常数

现在我们把惰性气体晶体的原子定义为放在阵点上的经典粒子, 即不考虑平衡位置附近的零点振动和热振动, 这样处理后, 计算出结果, 再考虑零点振动对结果的影响, 这种处理方法要简便的多, 而且由于忽略了零点能所产生的误差不过 1% 左右。

晶体内总内能应等于所有原子对之间的 Lennard Jones 势之和:

$$u_{ij}(R_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (ij \text{ 原子之间的相互作用势})$$

若要求 i 原子与所有原子间的相互作用势, 就要对除 i 以外的所有原子求和, 即对 j 求和, 用 \sum_j' 表示求和是除了 i 原子, 则 i 原子与所有原子间的相互作用势为:

$$u_i = 4\epsilon \sum_j' \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right]$$

若晶体中有 N 个原子, 则: $Nu_i = 2u_{tot}$ (因为求和时一双原子间的相互作用势计算了两次)

$$u_{tot} = \frac{N}{2} u_i = \frac{1}{2} N \sum_j' u_{ij} = \frac{N}{2} (4\epsilon) \sum_j' \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right]$$

这个能量通常称为点阵能 (晶体的内能)。

引入参量 $P_{ij} = \frac{R_{ij}}{R}$, R 为最近邻原子间距, 则:

$$u_{tot} = \frac{1}{2} (4\epsilon) \sum_j' \left[\left(\frac{\sigma}{P_{ij}R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{P_{ij}R} \right)^6 \right]$$

对于面心立方点阵, 我们可算出 $\sum_j' (P_{ij})^{-12} = 12.13188 = A_{12}$ 同样, $\sum_j' = 14.45392 = A_6, A_{12}, A_6$ 称为点阵和, 因此点阵能:

$$u_{tot} = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} + A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

平衡态下系统的位能最低, 由此可算出平衡时的最近邻距离, 由 $\frac{du_{tot}}{R} = 0$ 即

$$\frac{du_{tot}}{dR} = -2N\epsilon \left[12 \cdot A_{12} \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - 6 \cdot A_6 \frac{\sigma^6}{R^7} \right]_{R=R_0} = 0$$

则

$$\frac{R_0}{\sigma} = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}}$$

	Ne	Ar	Kr	Xe
实验值	1.14	1.11	1.10	1.09
理论值	← — — 1.09 — — →			

对于 fcc 结构代入 A_{12}, A_6 的值，则 $\frac{R_0}{\sigma} = 1.09$ ，也就是说不论是由什么元素的原子组成的分子晶体， $\frac{R_0}{\sigma}$ 是一个常数。

这个计算结果可与实验结果比较：实验值与理论值符合得很好，原子量越大的原子符合得越好，偏差的产生主要是忽略了零点振动的量子效应和热振动。

对于 fcc 立方结构 $R_0 = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ ，由此可求出点阵常数。因为 $\frac{R_0}{\sigma}$ 已知，而 σ 可通过实验测得。

3.2.5 内聚能

以自由原子的能量为参考点，原子结合成晶体后系统能量的降低，亦即平衡态下的点阵能：

$$u_{tot}(R_0) = 2N\varepsilon \left[12.13 \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^{12} - 14.45 \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^6 \right]$$

由 $\frac{R_0}{\sigma} = 1.09$ 代入则： $u_{tot}(R_0) = -2.15(4N\varepsilon)$ 负号代表组成晶体后能量的降低，通常我们习惯用每个原子相应的内聚能，即：

$$\frac{u_{tot}(R_0)}{N} = -2.15(4\varepsilon) = -8.6\varepsilon$$

实验值可与理论值进行比较，从下表中可看出重元素符合的好，轻元素符合的差。

	Ne	Ar	Kr	Xe
实验值 ($E_v/atom$)	-0.02	-0.08	-0.10	-0.17
理论值 ($E_v/atom$)	-0.027	-0.089	-0.120	-0.17

3.2.6 体弹性模量

压缩系数 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ，体弹性模量 B 为 κ 的倒数，即 $B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ ，它表明在温度不变时，随压力的变化体积的变化。

在 $T = 0K$ 时， $du = -PdV$ $-P = \frac{du}{dV} = \frac{du}{dV} - \frac{d^2 u}{dV^2}$ ，所以在 $T = 0K$ 时的体弹性模量

$$B = V \frac{d^2 u}{dV^2}$$

体弹性模量是晶体刚性的一种量度，即产生弹性形变所需能量的量级， B 越大，晶体的刚性越好。

通常习惯用每个原子的体弹性模量、体积、点阵能量等。即

$$v = \frac{V}{N} \quad u = \frac{U}{N}$$

则

$$b = v \frac{d^2 u}{dV^2}$$

为每个原子的体弹性模量。

对于 fcc 结构，立方惯用胞中有四个原子，每个原子相应的体积为 $\frac{1}{4}a^3$ ，最近邻距离 R 与点阵常数之间的关系为： $a = \sqrt{2}R$

由此可得：

$$\frac{1}{4}a^3 = \frac{1}{4} \cdot (\sqrt{2}R)^3 = \frac{\sqrt{2}}{2}R^3$$

则

$$v = \frac{\sqrt{2}}{2}R^3 = \frac{1}{\sqrt{2}}R^3 \quad dv = \frac{3}{\sqrt{2}}R^2 dR$$

做变数变换利用 $\frac{\partial}{\partial v} = \frac{\partial R}{\partial v} \frac{\partial}{\partial R}$ ，则

$$\frac{\partial}{\partial v} = \frac{\sqrt{2}}{3R^2} \frac{\partial}{\partial R}$$

代入 B 的表达式中可得：

$$b = \frac{R^3}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{3R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{\sqrt{2}}{3R^2} \frac{du}{dR} \right)$$

化简后得：

$$b = \frac{\sqrt{2}}{9} R \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{1}{R^2} \frac{du}{dR} \right)$$

平衡时

$$\left. \frac{du}{dR} \right|_{R=R_0} = 0$$

由此可得平衡时的体弹性模量：

$$b_0 = b|_{R=R_0} = \left. \frac{\sqrt{2}}{9R_0} \frac{d^2 u}{dR^2} \right|_{R=R_0}$$

将 $u = 2\varepsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} + A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$ 及 fcc 结构的 $A_{12} = 12.13, A_6 = 14.45$ ，也代入则得：

$$b_0 = b|_{R=R_0} = \frac{4\varepsilon}{\sigma^3} A_{12} \left(\frac{A_6}{A_{12}} \right)^{\frac{5}{2}} = \frac{75\varepsilon}{\sigma^3}$$

这个值可与实验结果进行比较。

轻元素比重元素偏差大，偏差的来源主要是用的模型是简单的经典模型，没有考虑量子效应，没有考虑零点振动能。尽管如此，理论值与实验值符合的还是比较好。

	Ne	Ar	Kr	Xe
实验值 (10^{10} dyn/cm^2)	1.1	2.7	3.5	3.6
理论值 ($\frac{75\epsilon}{\sigma^3}$)	1.18	3.18	3.46	3.81

3.3 离子晶体

组成离子晶体的离子的电荷分布是球对称的，静电 Coulomb 作用是长程作用，要计算离子间的互作用时，不仅要计算近邻离子的互作用，而且还要计算其与其它离子的互作用。

离子与离子之间所有静电作用能的总和（同类离子的排斥作用及异类离子的吸引作用）称 Madelung 能。

3.3.1 静电能

用的模型仍为经典模型，任意一个 i 离子与 j 离子之间的相互作用能可写成（即任意一对离子间的相互作用能）：

$$U_{ij} = \lambda e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} \pm \frac{q^2}{r_{ij}}$$

(Pauli 排斥能取指数形式)

第一项 Pauli 排斥能是短程作用，只对最近邻计算 Pauli 排斥能，而第二项正负离子间的 Coulomb 互作用是长程作用力，则要考虑所有离子的影响。

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{q^2}{R} & \text{对最近邻} \\ \pm \frac{q^2}{P_{ij}R} & \text{对最近邻以远} \end{cases}$$

$P_{ij} = \frac{r_{ij}}{R}$ ，是用最近邻距离 R 为单位度量的两离子间的距离，任意指定的 i 离子与所有离子互作用的总和为：

$$U_i = \sum_j ' U_{ij} = Z \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} \pm \sum_j ' \frac{q^2}{P_{ij}R}$$

Z 为最近邻离子数（即配位数），若晶体中有 N 对离子，则：

$$U_{tot} = N U_i = N \left[Z \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} \pm \sum_j ' \frac{q^2}{P_{ij}R} \right]$$

这就是离子晶体最近邻距离 R 时的内能（点阵能）。

通常为方便起见我们定义一个常数为 Madelung 常数，即：

$$\alpha \equiv \sum_j ' \frac{\pm}{P_{ij}}$$

同类离子取负号，异类离子取正号，与前面的正负号正好相反，这主要是通常选用负离子为参考离子，则遇负取负；遇正取正，比较方便。于是：

$$U_{tot} = N \left(Z \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{\alpha q^2}{R} \right)$$

则：

$$U_{tot}(R_0) = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

负号表示组成晶体后能量的降低，第一项为 Madelung 能（所有静电作用能的总和），后项与 Pauli 原理产生的排斥作用有关，对通常的离子晶体 ρ 一般是最邻距离 R 的 $\frac{1}{10}$ ， $\frac{\rho}{R_0} \sim 0.1$ 这也就是说，在离子晶体中 90% 的能量是 Madelung 能而只有 10% 左右的能量由泡利排斥能引起。

3.3.2 Madelung 常数的计算

Madelung 常数决定于离子晶体的结构类型，是一个很重要的参量：

$$\alpha = \sum_j' \frac{(\pm 1)}{P_{ij}}$$

对一维正负离子键，可看出 Madelung 常数如何计算

$$P_{ij} = \frac{R_{ij}}{R} \quad r_{ij} = P_{ij}R \quad \text{则 } \frac{\alpha}{R} = \sum_j' \frac{(\pm 1)}{r_{ij}}$$

取任一负离子作参考离子（这样 Madelung 常数中的正负号可以这样取，即遇正离子取正号，遇负离子取负号）。则

$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right)$$

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

$$\because \mathcal{L}_n(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

$$\text{当 } x=1 \text{ 时, } \mathcal{L}_n(2) = \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right)$$

$$\therefore \alpha = 2\mathcal{L}_n(2)$$

对三维离子晶体 Madelung 常数的计算是很复杂的，一般这个常数都是给定的。如

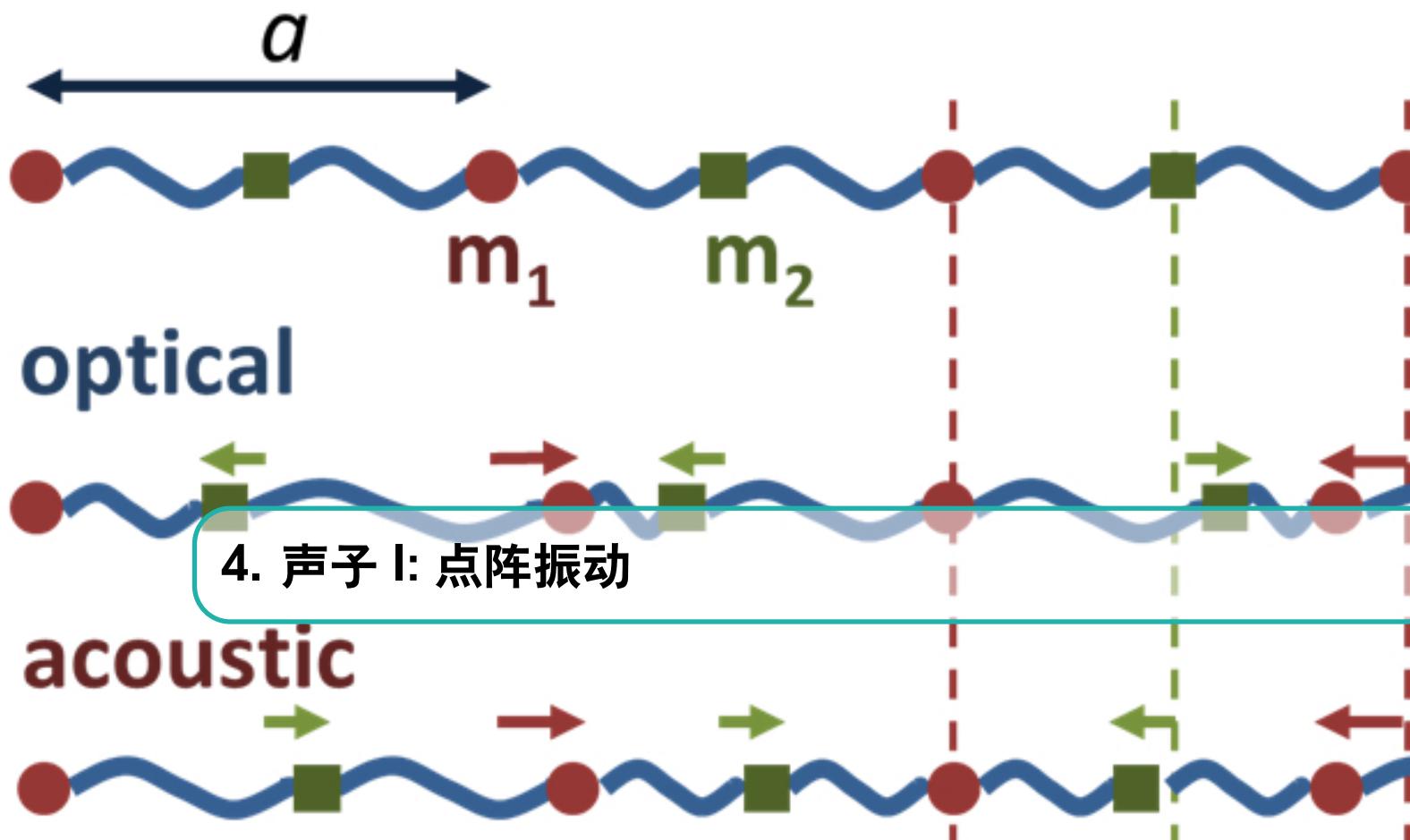
$$\text{NaCl} \quad \alpha = 1.747565$$

$$\text{立方 ZnS} \quad \alpha = 1.6381$$

$$\text{CsCl} \quad \alpha = 1.762675$$

3.4 内容摘要

1. 内聚能
2. Van der Waals 互作用
3. 离子晶体的静电能 (Madelung 能)
4. Brillouin 区
5. 平衡最近邻距离
6. 晶体结合的基本形式



4. 声子 I: 点阵振动

4.1 一维原子链的点阵振动

4.1.1 简谐近似

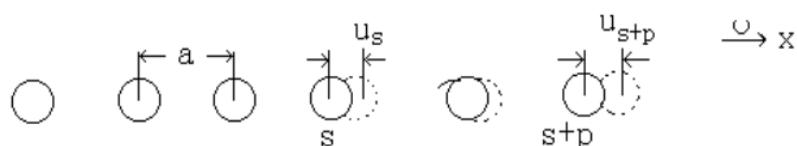
这一章我们要考虑原子在平衡位置附近的振动。这种考虑是建立在简谐近似的基础之上的，所谓简谐近似即认为振动是小振动，振幅很小，这种振动的位移与力之间是满足线性关系的。

$$F = -cx$$

从能量的角度来看，认为原子间有了相对位移后，两原子间的相互作用势也有了变化。将势能展开成级数：

$$u = u_0 + \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_{x_0} x^2 + \dots$$

$$c = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_{x_0}$$



4.1.2 一维单原子点阵的运动方程和色散关系

一维单原子点阵在每个阵点上只有一个原子，第 s 个原子相对于它平衡时的位移是 u_s 。第 s 个原子所受到的来自第 $s+p$ 个原子的作用力与它的对位移 $u_s - u_{s+p}$ 成正比。

第 s 个原子所受到的力等于所有原子作用力的总和:

$$\begin{aligned} F_s &= -\sum_p C_p(u_s - u_{s+p}) \\ M\ddot{u}_s &= \sum_p C_p(u_{s+p} - u_s) \quad s \in \mathbb{N}_+ \end{aligned}$$

当 s 取不同值时, 上述方程为一方程组代表各个原子的位移和运动。

原子在平衡位置附近的小振动可看作是耦合的简谐振子的运动。这种耦合谐振子可以通过正则变换化成一组独立的无相互耦合的简谐振动的运动。经过这样变换的每一个独立的谐振子代表简正模式, 点阵振动的简正模式是指有一定频率、一定波矢的平面波, 第 s 个原子的位移按简正模式解可写成:

$$u_s = u(0)e^{-i(\omega t - ska)}$$

这也就是频率为 ω , 波矢为 k 的平面波对第 s 个原予位移的贡献。这个平面波称之为格波, 把寻找到的运动方程的解带入运动方程就能找出 ω 与 k 的关系即所谓色散关系。

将 $u_s = u(0)e^{-i(\omega t - ska)} = ue^{ika}$ 代入运动方程得 (其中 $u = u(0)e^{-i\omega t}$):

$$M\omega^2 ue^{iska} = -\sum_p C_p [e^{i(s+p)ka} - e^{iska}] \cdot u$$

约去两边相同的因子得:

$$\omega^2 M = -\sum_p C_p (e^{ipka} - 1)$$

e^{ipka} 代表第 $s+p$ 个原子的位移的位相差。

由于点阵有平移对称性 ($+p$ 原子与 $-p$ 原子的力常数相等)。 $C_p = C_{-p}$, 则

$$\begin{aligned} \omega^2 M &= -\left[\sum_{p \geq 0} C_p (e^{ipka} - 1) + \sum_{p \geq 0} C_{-p} (e^{-ipka} - 1) \right] \\ &= -\sum_{p \geq 0} C_p (e^{ipka} + e^{-ipka} - 2) \end{aligned}$$

利用 Euler 公式化简可得:

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p \geq 0} C_p (1 - \cos pka)$$

这就是一维单原子晶考虑了所有原予的作用后得到的格波的频率与波矢所满足的关系。

通常只考虑最近邻原予的作用 (最近邻近似):

$$C_p = \begin{cases} C & p = 1 \\ 0 & p > 1 \end{cases}$$

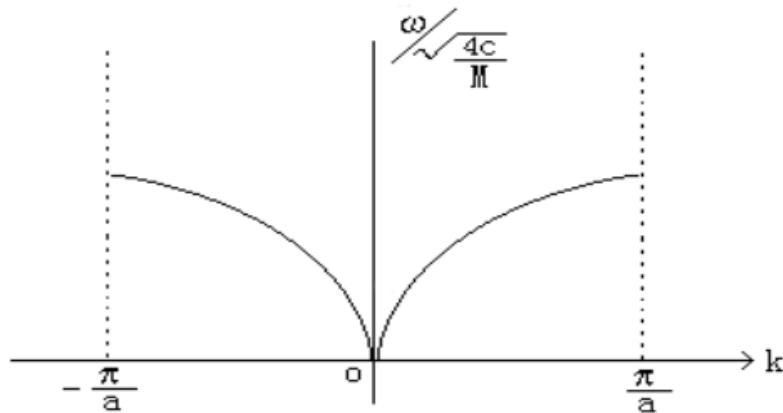
则色散关系变为:

$$\omega^2 = \frac{2C}{M} (1 - \cos ka)$$

或

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2}ka \right|$$

此函数关系在第 1 Brillouin 区的图如下：



简正模式的色散关系是点阵平移矢量 \vec{G} 的周期函数， $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}n$ ($n \in \mathbb{Z}$)，可以证明将色散关系中的 k 换成 $k + \frac{2\pi}{a}n$ 后， ω 是不变的。

$$\sin \left[\frac{1}{2} \left(k + \frac{2\pi}{a}n \right) \right] = \left| \sin \left(\frac{1}{2}ka + n\pi \right) \right| = \left| \sin \frac{1}{2}ka \right|$$

平移后色散关系不变。色散关系是点阵平移矢量的周期函数，它主要是由于我们研究的对象是分立的周期结构所引起的。

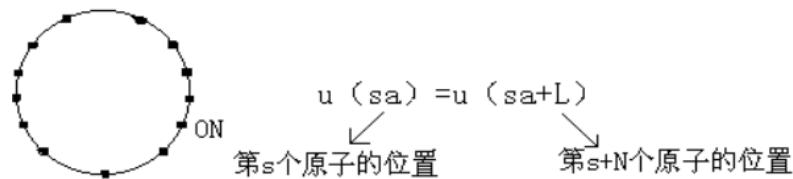
当把 k 换成 $-k$ 时色散关系也不变。即 k 与 $-k$ 对应的频率完全一样（称之为色散关系的反演对称性）

$$\omega(k) = \omega(-k)$$

4.1.3 周期性边界条件

我们前面研究的对象是理想晶体，边界上与内部的原子是一样的，既理想晶体不考虑晶体边界，没有边界效应。长为 L 的一维原子链，要作为理想晶体来对待，就要用到周期性边界条件（即循环边界条件或 Born-von Karman 边界条件）。

所谓周期性边界条件是把实际晶体看作是无限的，要求运动方程的解以晶体的长度 $L = Na$ 为周期，即要求：



这个边界条件的意思是相当于将晶体的首位相接构成一个圆环，第 0 个原子与第 N 个原子重合。

$$u_s = u_{s+N} \quad \text{即: } u_0 = u_n, u_1 = u_{n+1}, \dots$$

因此此边界条件又称为循环边界条件, 经过这样处理, 边界上原子与晶体内部原子的状态一样, 即可把实际晶体当作理想晶体看待。但是在周期性边界条件下, 格波的波矢只能取一系列分立值。

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots$$

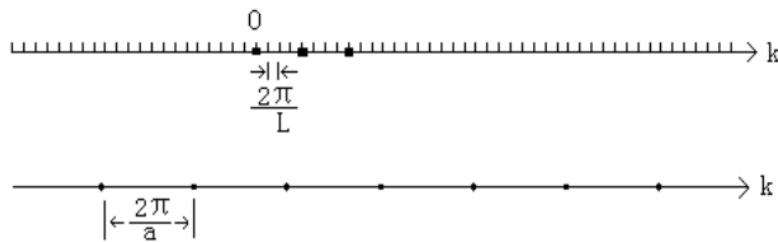
$$k = \frac{2\pi}{L}n \quad (n \in \mathbb{Z})$$

$$u_s = u(0)e^{i(ska - \omega t)}$$

$$u_{s+N} = u(0)e^{i(ska - \omega t)} \cdot e^{iNka}$$

$$k = \frac{2\pi}{L}n \quad \text{则: } e^{inka} = e^{iN \cdot \frac{2\pi}{L}na} = e^{i2\pi n} = 1$$

$\frac{2\pi}{L}n$ 一定不要与倒易点阵矢量 $G = \frac{2\pi}{a}n$ 混淆



$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2}ka \right| \quad k = \frac{2\pi}{L}n \quad n \in \mathbb{Z}$$

由此可从 k 求出 ω , 由于 k 值是无限的, 相应的应有无穷多简正模式, 但实际上在这些简正模式中只有一部分是独立的。即 k 取边界条件允许的值时, 有些格波将对应相同的频率和位移, 因此它们是同一个简正模式。

4.1.4 第 1 Brillouin 区

简正模式的色散关系有一个重要的性质:

$$\omega(\vec{k}) = \omega(\vec{G} + \vec{k})$$

一维时

$$G = \frac{2\pi}{a}n \quad (n \in \mathbb{Z})$$

则

$$\omega(k) = \omega(k + \frac{2\pi}{a}n)$$

当把 k 换成时对应的频率完全一样, 不仅频率相等, 而且与这两个波矢相应的原子的位移情况也一样, 进一步说这两个简正模式是同一个简正模式, 是代表同一个格波。

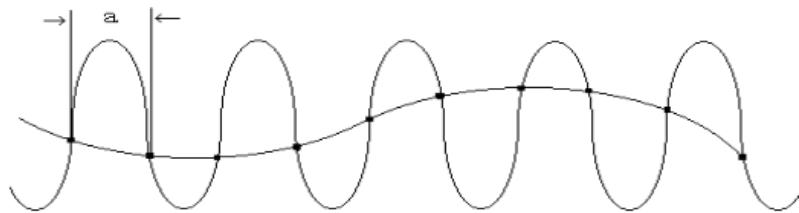
$$u_s = u(0)e^{-i(\omega t - ska)}$$

当 $k \rightarrow k + G$ 时

$$\begin{aligned} u &= u(0)e^{-i[\omega(k+\frac{2\pi}{a}n)t+s(k+\frac{2\pi}{a}n)]} \\ &= u(0)e^{-i[\omega(k)t-ska]} \cdot e^{is2\pi n} \\ &= u(0)e^{-i(\omega t-ska)} \end{aligned}$$

因为 $\omega(k) = \omega(k+G)$ 则 $e^{is2\pi n} = 1$

当波矢 k 平移一个倒易点阵矢量后所给出的简正模式是同一个模式，频率及每个原子的位移都是相同的，这两个格波是同一个格波。



如上图 $\lambda = 5a$ $k = \frac{2\pi}{5a}$ $\lambda' = \frac{5a}{6}$ $k' = \frac{12\pi}{5a}$ $k' - k = \frac{2\pi}{a}$ ∴ k 与 k' 是同一列格波，是同一个简正模式。

在满足周期性边界条件下，凡是波矢相差一个倒易点阵矢量 \vec{G} 的简正模式是同一个简正模式，这样我们就可把格波的波矢 k 限制在第 1Brillouin 区之中，第 1Brillouin 区以外的 k 总可以平移一个 \vec{G} 后用第 1Brillouin 区中的 k 来等价描述，第 1Brillouin 区以外 k 只不过是第 1Brillouin 区中的 k 的重复和再现而已。

在第 1Brillouin 区中有多少 k 值呢？

$$\frac{\frac{2\pi}{a}}{\frac{2\pi}{L}} = \frac{L}{a} = \frac{Na}{a} = N$$

第 1Brillouin 区中的 k 值数目实际上就是晶体中初基晶胞的数目，长为 L 的一维原子链中的独立的简正模式数等于晶体中的原子数。

每一个简正模式代表一个一定频率与波矢的平面波，那么运动方程就有 N 个独立的简正模式解，但这些解都不代表原子的真实位移。

在点阵振动中，我们不研究原子的真实位移，因为这是毫无实际意义的。它对晶体的物理性质（如热学性质等）并没有什么贡献，而有贡献的只是存在有那些简正模式。

4.1.5 群速

若晶体中有一个扰动，有一个原子偏离了平衡位置。由于原子间有相互作用，则这个扰动可以看作是基本格波组成的波包的运动，波包的运动速度是格波的群速， $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ 。它是有一系列格波叠加起来的波包的运动，波包中心所对应的速度为群速度，它是介质中能量传输的速度。

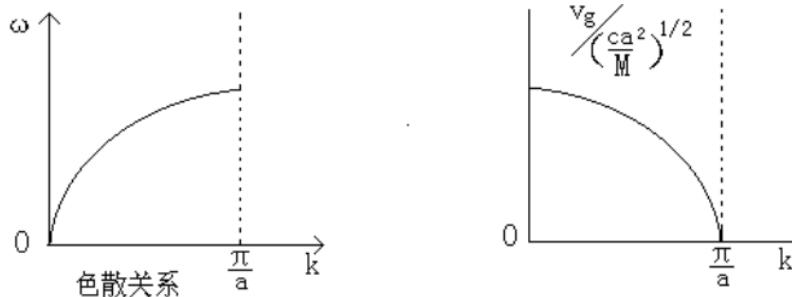
我们将色散关系：

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2}ka \right| \quad k = \frac{2\pi}{L}n \in \text{第 1Brillouin 区}$$

对 k 微商可得:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \left(\frac{Ca^2}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \frac{1}{2}ka$$

可以将此关系作图如下:

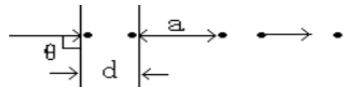


在 Brillouin 区边界上

$$k = \frac{\pi}{n} \quad v_g = 0$$

在 Brillouin 区边界上满足 Laue 或 Bragg 条件, 要发生衍射现象, 这不仅限于对 x-ray, 而任何波只要满足 Laue 或 Bragg 条件都会发生衍射, 格波也不例外, 在一维情况下的 Bragg 反射条件:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad d = a \quad \vartheta = \frac{\pi}{2}$$



$k = \frac{\pi}{a}$ 时, 则 $2a = n\lambda = n\frac{2\pi}{a} = 2an$ (n 只能等于 1, 而不可能大于 1, \therefore 当 $n > 1$ 时 $\lambda < 2a$ 是没有任何实际意义的)。满足 Bragg 反射条件, 而反射波与 λ 射波是两个相反方向的同频, 同波矢的波的叠加。

$k \rightarrow 0$ 时, 相当于 $\lambda \gg a$ (故称为长波极限)。色散关系:

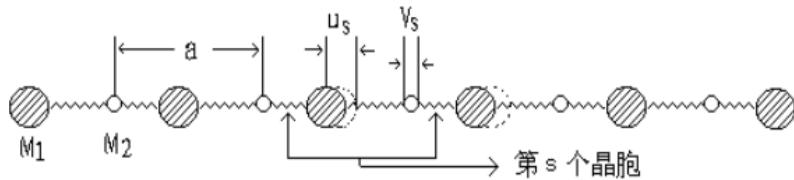
$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2}ka \right| = \frac{Ca^2}{M} |k|$$

因为 $ka \ll 1$, 则 $\sin \frac{1}{2}ka \sim \frac{1}{2}ka$, 它表明当格波的波长比点阵常数大的多时, 可以把格波当作连续介质中的弹性波处理。也就是说可以把晶体看作连续介质, 当 $\lambda \gg a$ 时, 点阵的分立性就显示不出来, 传播时感觉不到分立性, 若波长缩短, 分立结构的特性对格波的影响就逐渐显露出来, 色散关系的线性关系就要改变, 当 $\lambda = 2a$ 时, $k = \frac{\pi}{a}$, 正处在 Brillouin 区边界, 发生了 Bragg 反射。

4.2 一维双原子点阵的点阵振动

考虑一个初级晶胞有两个原子的情况

4.2.1 运动方程和色散关系



一个初基晶胞中两个原子的质量不同，但为了处理问题方便起见，认为原子间的力常数是一样的，在简谐近似下，用最近邻近似，认为各原子之间是用同样的弹簧联系起来的。

若只考虑最近邻近似，第 s 个晶胞中质量为 M_1 的原子所受的力为： $-C(u_s - v_s) - C(u_s - v_{s-1})$ ，其运动方程为

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u}{dt^2} &= -C[(u_s - v_s) + (u_s - v_{s-1})] \\ &= C(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \end{aligned}$$

同理可写出第 s 个晶胞中质量为 M_2 的原子的运动方程为：

$$\begin{aligned} M_2 \frac{d^2 v}{dt^2} &= C[(v_s - u_{s+1}) + (v_s - u_s)] \\ &= C(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \end{aligned}$$

$$u_s = ue^{-i(\omega t - ska)} \quad v_s = ve^{-i(\omega t - ska)}$$

u, v 可以是复数，第 s 个晶胞中质量为 M_1, M_2 的原子的 ω 与 k 相同，但振幅不同，由于 u, v 是复数，故 u, v 可以有一个相因子之差，表示它们之间的相位关系。

我们将回代运动方程得：

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_1 u &= Cv(1 + e^{-ika}) - 2Cu \\ -\omega^2 M_2 v &= Cu(1 + e^{ika}) - 2Cv \end{aligned}$$

这是以 u, v 为未知数的方程组，要有非零解须系数行列式为零。便可得到：

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C(1 + e^{-ika}) \\ -C(1 + e^{ika}) & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

展开此行列式可得：

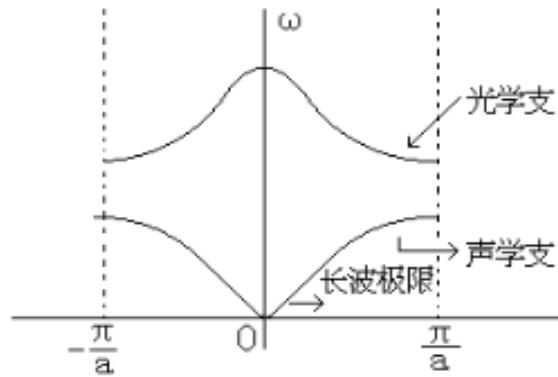
$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0$$

即

$$\omega^2 = \frac{C}{M_1 M_2} \left[M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos ka} \right]$$

上式中取“+”号时，有较高频率称为光学支色散关系，取“-”号时，有较低频率称为声学支色散关系。

把色散关系作图得：



4.2.2 光学支和声学支格波

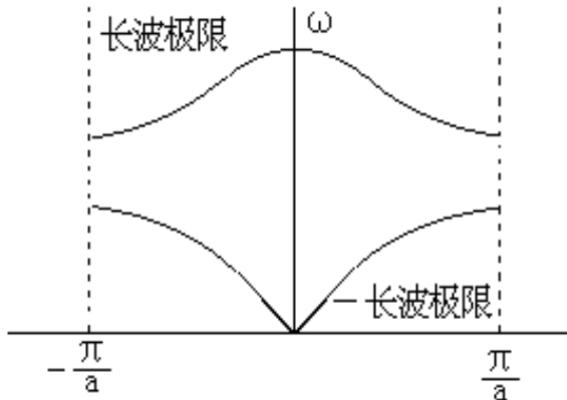
为了讨论比较典型, 我们处理长波极限下的情况。当 $ka \ll 1$ (即波长比点阵常数大得多的光学支与声学支)

$$\cos ka \approx 1 - \frac{1}{2}(ka)^2 \text{ 代入色散关系中:}$$

$$\text{取"+号时} \quad \omega^2 \approx 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) + \mathcal{O}(k^2 a^2)$$

$$\text{取"-号时} \quad \omega^2 \frac{C}{2(M_1 + M_2)} k^2 a^2$$

由 u, v 的方程组, 我们知道:



$$\frac{u}{v} = \frac{C(1 + e^{ika})}{2C - M_1 M_2}$$

当 $ka \ll 1$ 时: 对"+号的一支: $\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1}$ (这是 $k \sim 0$ 时, 将 $\omega^2 = 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$ 带入 u, v 方程组中得到的)

它表明同一个初基晶胞中的两个原子每时每刻的振动位相是相反的, 而且是质心不动的, 不同的初基晶胞有一个位相差 e^{ika} 。在离子晶体中由于它们不断的反位相振动, 电偶极距可与电磁波耦合, 这种振动模式可用光波来激发, 故称之为光学支振动模式, 实际上它是简正模式中的一部分, 而不是光波, 它可与光波耦合, 但不要与光波混淆。

对“-”号支： $\frac{u}{v} = 1$

这表明 $ka \ll 1$ 时，同一初基晶胞中两个原子每时每刻是同位相运动（振动之比为 1），而且连同质心一起作整体运动。不同初基晶胞之间的振动有一个相因子 e^{ika} ，初基晶胞的整体运动存在着类似声波的色散关系 $\omega = vk$ ，有类似声波的性质，故称之为声学支模式。它不是声波。

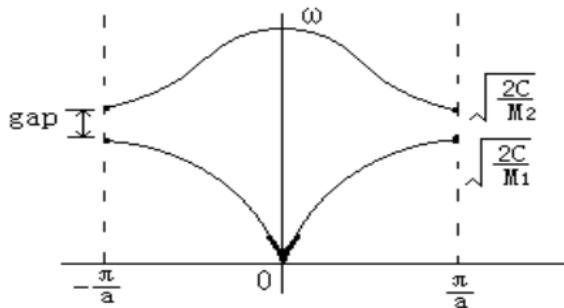
两支模式的区别在于，光学支模式是描写初基晶胞中两个原子相对运动的振动模式，若这两个原子组成一个分子，光学支模式实际上是分子振动模式，描写的是同一个分子中的原子的相对运动情况，声学支模式代表同一初基晶胞中原子的整体运动，若初基晶胞中的两个原子组成一个分子的话，声学支模式则代表分子的整体运动模式，这种振动模式的色散关系类似于声波。但它不是声波。

当 $k = \pm \frac{\pi}{a}$ ，则 $\cos ka = -1$

设 $M_1 > M_2$

$$\text{对声学支 } \omega^2 = \frac{2C}{M_1}$$

$$\text{对光学支 } \omega^2 = \frac{2C}{M_2}$$

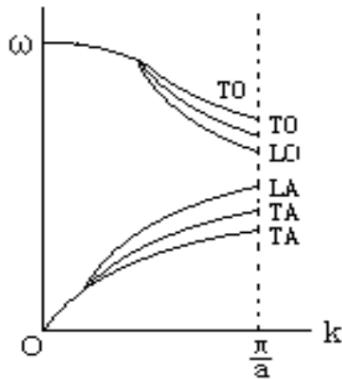


4.2.3 简正模式计数

在前面的讨论中无论是单原子点阵还是双原子点阵我们只讨论一维情况，还没有涉及到简正模式的偏振状态，在三维空间，对一个波矢对应有 3 个偏振态，两个横振动，一个纵振动，对于 3 个不同的偏振态来说原子的力常数是不同的。纵波的原子的运动与波的传播是同向的，原子间的作用力是拉伸力，而横波原子的运动与波的传播是垂直方向的，原子间的作用力是切向力，这样两种力的力常数是不相同的，色散关系也是不一样的。

对于单原子晶体，简正模式的色散关系有三支，每支色散关系对应有 N 个简正模式，则共有 $3N$ 个模式，对于双原子点阵，点阵模式的色散关系有 6 支，3 支声学支，3 支光学支。每支色散关系各有 N 个简正模式，故有 $3N$ 个声学模，在长波极限下它对应于初基晶胞的整体，这种整体运动的自由度共有 $3N$ 个，这 $3N$ 个自由度对应 $3N$ 个声学模式。

光学支也有 $3N$ 个简正模式，对应与初基晶胞中原子的相对运动，有 $3N$ 个自由度。因此总的简正模式（包括光学支，声学支）共有 $3 \times 2 \times N = 6N$ 个，也就是说双原子点阵共有 $6N$ 个简正模式，这 $6N$ 个简正模式对应于晶体中所有原子的总自由度。



推而广之，对于每个初基晶胞中有 P 个原子的点阵，简正模式的色散关系有 $3P$ 支，其中有 3 支是声学支，对应于声学模的三种偏振状态，剩下的 $3P - 3$ 都是光学支，每一支的 k 的取值都有 N 个，因此共有 $3PN$ 个简正模式。其中 $3N$ 个声学模式，剩下的 $3NP - 3N$ 个都是光学模式，无论基晶胞中有多少个原子，色散关系的声学支只能有 3 支，因为声学支对应于初基晶胞中原子的整体运动而这种运动只能有 3 个，剩下的 $3P - 3$ 支都是光学支，代表了初基晶胞中原子的相对振动。

需要说明的是，在色散关系中，对三维晶体而言，通常要指定波矢 k 的方向后才能画出对应的色散关系，即 $\omega - k$ 的关系图。对于晶体中对称性比较高的方向，简正模式可以是简并的。但这并不是说它们的简正模式数减少了，因为此时尽管两支横光学支或横声学支简并，在同一个 k 下它们的频率相同，但时它们处于不同的偏振态，各自仍然是独立的。

4.3 声子

4.3.1 声子

点阵振动可用简正模式来描述，每一个简正模式描写一个一定频率一定波矢和偏振状态的平面波，而每一个平面波对应于一个简谐振动，给定了 k 就可以通过一定的色散关系求出 ω 。一个简正模式就代表一个频率为 ω 的简谐振动，简谐振动的能量是量子化的，一个频率为 ω ，波矢为 k 的简正模式，处于 N 激发态，它的能量为：

$$E_e = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(\vec{k})$$

点阵振动的简正模式（或格波）的能量的量子称为声子。声子是格波能量的量子，并非格波本身，一个频率为 ω ，波矢为 k 的简正模式处在第 N 个激发态，我们就说在这个能量态上，占据了 N 个波矢为 k 频率为 ω 的声子。声子的数目对应于格波激发态的量子数，而格波的简正模式对应于声子的种类。

一个波矢为 k 的第 S 支模式处在第 N 个激发态，我们就说在晶体中存在着 N 个波矢为 k 的第 S 支声子（因为给定了 k 与第 S 支模式则 ω 可由色散关系唯一确定），在晶体中波矢为 k 的纵声学支模式处于 N 激发态，我们就说晶体中有 N 个波矢为 k 的纵声学支声子。

声子这个名词是模仿光子而来（因为电磁波也是一种简谐振动）。声子与光子都代表简谐振动能量的量子。所不同的是光子可存在于介质或真空中，而声子只能存在于晶体之中，只有当晶体中的点阵由于热激发而振动时才会有声子，在绝对零度下，即在 0K 时，所有的简正模式都没有被激发，这时晶体中没有声子，称之为声子真空。声子与光子存在的范围不同，即寄居区不同。

若点阵振动的波矢为 k 的第 S 支的简正模式由于外界干扰而被激发，能量提高了一级，由 $N \rightarrow N + 1$ ，那么我们就说晶体中产生了一个波矢为 k 的第 S 支声子。反之，若由于外界的激发，格波的激发态下降为 $N - 1$ ，则我们说在晶体中淹没了一个波矢为 k 的第 S 支声子。

由于声子是格波简正模式的能量量子，若其能量为：

$$E_e = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega(\vec{k})$$

其量子数 n 可取 $0 \sim \infty$ 的一切值，是不受任何限制的，因此声子服从波色统计规律，在温度为 TK 时，一个波矢为 k ，量子数为 n 的简正模式上的声子数为：

$$n_k = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(\vec{k})}{k_B T}} - 1}$$

我们可以把点阵振动的“波动语言”用“粒子语言”来描述，利用“粒子语言”处理问题要方便的多，在分析格波与格波之间的散射问题时，若采用“粒子语言”就是声子于声子之间的碰撞问题，格波与格波之间的互作用可用声子之间的碰撞来处理。格波与电子波之间的互作用，实际上就可用声子与光子的碰撞来处理，但声子是一种准粒子。而不是基本粒子。

既然格波的能量量子定义为声子，当格波处于较高的激发态时晶体中就布局着较多的声子，即格波振幅较大时，晶体中的声子数较多。因此格波的振幅与声子的数目就有一定的关系，下面我们就讨论这个关系。

考虑长声学波的情况，当 $ka \ll 1$ 且 $\lambda \gg a$ 时，可以把晶体看作连续介质， $u \approx u_0 \cos(kx - \omega t)$ ，此时考虑 u_0 与声子数目的关系。

$u \approx u_0 \cos(kx - \omega t)$ 描述的振动是一个行波，它的能量有一半是动能，另一般是弹性势能，动能的能量密度：

$$E_k = \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2$$

将 $u = u_0 \cos(kx - \omega t)$ 带入得：

$$E_k = \frac{1}{2} \rho u_0^2 \omega^2 \sin^2(kx - \omega t)$$

整个晶体中总动能的平均值为：

$$E_k^{\text{总}} = \frac{1}{4} \rho V \omega^2 u_0^2 = \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

(之所以在右项出现 $\frac{1}{2}$ 因子是因为动能只占整个动能的 $\frac{1}{2}$ ，另外 $\frac{1}{2}$ 是势能)

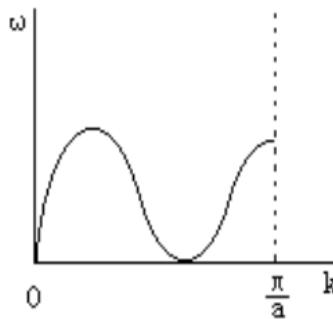
由此可得:

$$u_0^2 = 2 \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega}{\rho V}$$

这就是格波的振幅与声子数之间的关系。

4.3.2 软声子模式

当 $k = 0, \omega = 0$ 时代表整个晶体中原子的整体运动模式, 除了 $k = 0, \omega = 0$ 外, 若还有 $k \neq 0$ 而 $\omega \neq 0$ 的模式则称为软模 (软声子模式)



4.4 声子动量

声子是格波能量的量子, 格波并不是描写粒子的真实位移的振动, 而是一个简正振动模式, 是描写晶体中某一个原子与所有其他原子的坐标运动。

格波有 $3N$ 个简正模式, 在 $k = 0, \omega = 0$ 时有物理动量, 既所有原子作整体运动的动量, 而其它模式都是相对坐标的运动, 都无物理动量, 这一点还可用数学方法来证明。

考虑一个一维单原子链, 点阵常数为 a , 点阵振动的简正模式:

$$u_s = u(0)e^{-i(\omega t - ska)} = ue^{iska}$$

所有的原子都有位移, 总动量应等于所有原子的位移时间微商 (即对 s 求和)

$$P = M \frac{d}{dt} \sum_{s=0}^{n-1} u_s = M \sum_{s=0}^{n-1} e^{iska} - \frac{du}{dt}$$

利用公式

$$\sum_{s=0}^{n-1} X^s = \frac{1-X^n}{1-X}$$

可得:

$$P = M \cdot \frac{du}{dt} \cdot \frac{1 - e^{inka}}{1 - e^{ika}}$$

$$\because L = na$$

$$\therefore e^{inka} = e^{iLk} = e^{iL \frac{2\pi n}{L}} = e^{i2\pi n} = 1$$

$$\therefore P = 0$$

这就说明格波无物理动量, 它的总动量为零。

声子没有物理动量。但平常这些有声子参与的过程中, 为处理问题方便起见, 我们把量 $\hbar\vec{k}$ 称为声子的准动量或声子的晶体动量, 主要是由于它的性质类似于一个动量。这样凡是有声子参与的碰撞过程中动量守恒依然存在。

在第二章中我们已经讲过, 对 x-ray 的弹性散射条件 $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$, 既是 Laue 衍射条件, 又是波矢选择条件, 凡是满足这个条件沿 \vec{k}' 方向就有反射束, 凡不满足这个条件 x-ray 将沿 \vec{k} 方向传播而不受反射, 若对上式两边都乘以 \hbar , 则可看作动量守恒的形式, 即 $\hbar\vec{k}' = \hbar\vec{k} + \hbar\vec{G}$, 它表明反射光子的动量等于入射光子的动量加上从点阵中获得的动量, $\hbar\vec{G}$ 是从点阵中获得的动量, $-\hbar\vec{G}$ 相当于点阵的反冲动量, 这个动量通常是很难观察到的, 就好象皮球打在墙上而观察不到墙的反冲动量一样。

在 x-ray 的非弹性散射的能量关系中, x-ray 与点阵有能量交换, 这种能量可以激发声子, 也可以从点阵中吸收声子 (吸收点阵的热振动动能) 也就是说这种能量交换既可能激发点阵的热振动, 也可能吸收点阵的热振动。

据量子力学:

$$\vec{k} = \vec{k}' \pm \vec{K} + \vec{G}$$

式中 \vec{k} 为入射波矢, \vec{K} 为声子波矢, $+\vec{K}$ 对应于声子的产生过程。 $-\vec{K}$ 对应于声子的吸收过程, 上式也是 x-ray 在晶体中发生非弹性散射的波矢选择条件。

两边乘以 \hbar 得:

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' \pm \hbar\vec{K} + \hbar\vec{G}$$

当 $\vec{G} = 0$ 时:

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' \pm \hbar\vec{K}$$



4.5 中子的非弹性散射测量声子能谱

格波的色散关系也叫做声子的能谱。它表示频率与波矢之间的关系, 在实际晶体中由于力常数是一个较复杂的量, 色散关系难用数学方法计算出来。通常是用实验方法测得的。

通常我们考虑的是单声子过程, 既吸收或产生一个声子的过程, 单声子过程在整个声子产生和吸收的过程中几率很大。由于非弹性散射, 在散射过程中, 根据能量守恒定律, 入射中子经散射后, 能量和动量也要发生变化, 若能测出中子在散射过程中的能量损失与波矢变化就能测出声子的色散关系来。

若入射中子的波矢为 \vec{k} , 中子质量为 M_n , 散射中子的波矢为 \vec{k}' , 则有:

入射中子的能量:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2M_n}$$

散射中子的能量:

$$E' = \frac{\hbar^2 k'^2}{2M_n}$$

能量守恒:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2M_n} \pm \hbar\omega(\vec{k})$$

动量守恒 (亦称波矢选择条件):

$$\vec{k} + \vec{G} = \vec{k}' + \vec{K}$$

对于产生声子的过程:

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K} - \vec{G}$$

相应地有:

$$\omega(\vec{k} - \vec{k}') = \omega(\vec{K} - \vec{G}) = \omega(\vec{K})$$

代入能量守恒条件, 对于产生声子的过程:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2M_n} + \hbar\omega(\vec{k} - \vec{k}')$$

即:

$$E = E' + \hbar\omega(\vec{k} - \vec{k}') \quad \frac{E - E'}{\hbar} = \omega(\vec{k} - \vec{k}')$$

对于吸收声子的过程:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K} + \vec{G}$$

相应地有:

$$\omega(\vec{k}' - \vec{k}) = \omega(\vec{K} + \vec{G}) = \omega(\vec{K})$$

代入能量守恒条件, 对于吸收声子的过程:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2M_n} - \hbar\omega(\vec{k}' - \vec{k})$$

即:

$$E = E' - \hbar\omega(\vec{k}' - \vec{k}) \quad \frac{E - E'}{\hbar} = \omega(\vec{k}' - \vec{k})$$

这样就可把中子能量的改变 $E - E'$ 作为波矢改变的函数来处理。

入射中子的能量 E 与波矢 \vec{k} 是已知的, 测出 E' 及 \vec{k}' 就可决定色散关系即可测出散射过程中中子能量的增益和损失以及散射中子的 \vec{k}' , 那么 \vec{k} 可由 $(\vec{k} - \vec{k}')$ 或 $(\vec{k}' - \vec{k})$ 定出, 而 ω 可有 $E - E'$ 定出, 这样便可得到色散关系中的一个点, 改变 E 或改变的方向, 再测能量变化和便可求出色散关系中的另一个点, 如此多次取点便可得到整个色散关系。

4.5.1 格波---声子的对照 (元激发的物理思想)

元激发方法就是把有强相互作用的多粒子体系化成准粒子的气体问题来处理的一种方法, 元激发正是针对着我们各种不同物理问题提出来得一类准粒子。

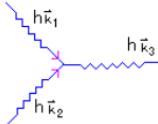
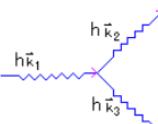
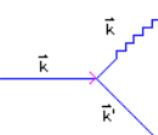
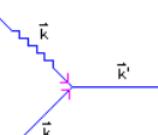
固体物理中的元激发很多, 如能带中的电子、空穴、等离激元、极化子、磁振子、声子等。现代固体理论都是建立在这套处理方法之上的。

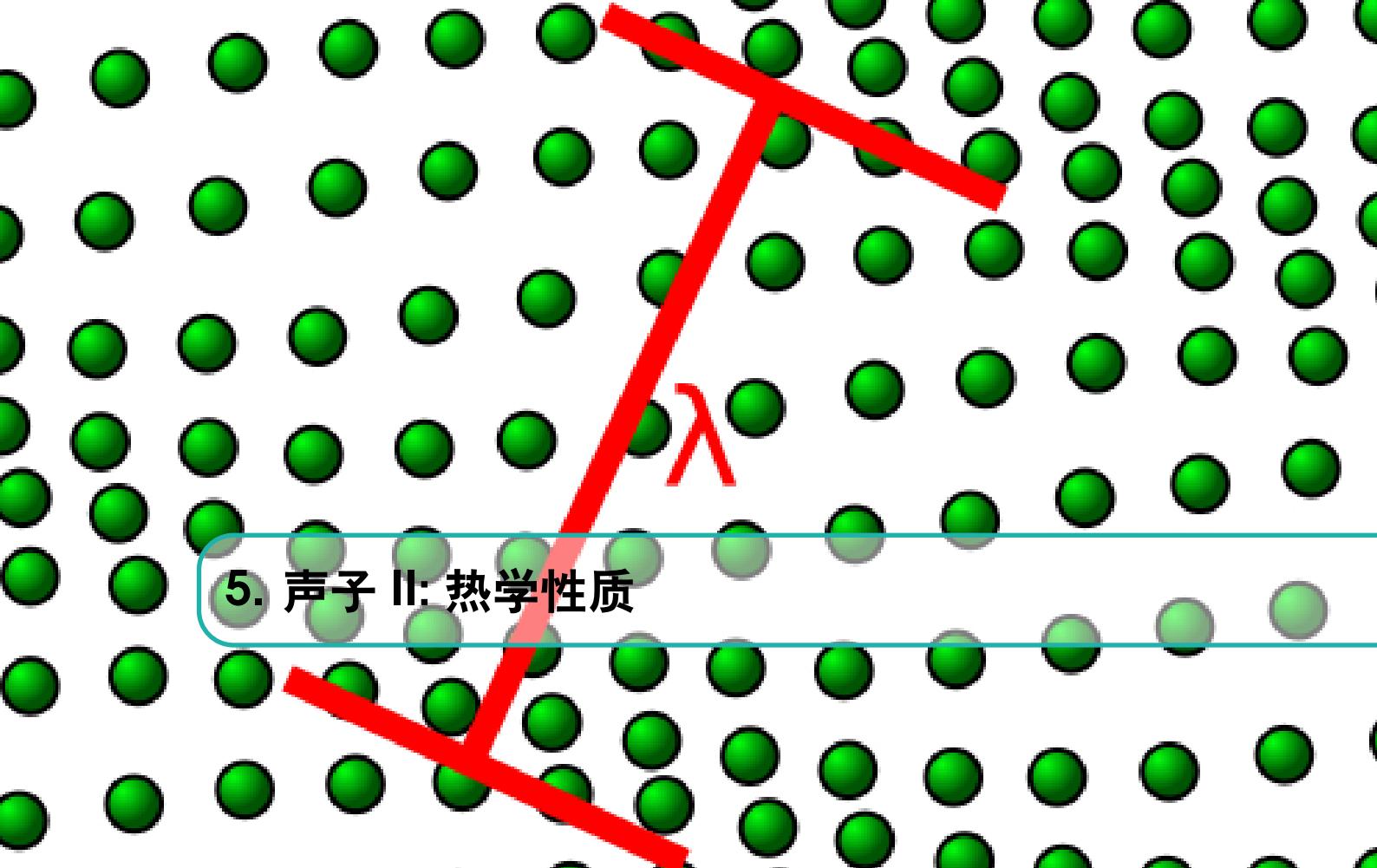
4.6 内容摘要

1. 格波与声子
2. 点阵振动的色散关系

- 3 第 1Brillouin 区
- 4. 声学支和光学支格波
- 5. 软声子模式
- 6. 中子的非弹性散射

项目	格波	声子
1	<p>晶体振动的点阵模式是具有一定频率 $\omega_s(\vec{k})$ 和波矢 k 的平面波称之为格波。$\omega_s(\vec{k})$ 称作格波的色散关系, 波矢 \vec{k} 取周期性边界条件允许的值, 且取第 1Brillouin 区之内, 即:</p> $\vec{k} = \frac{2\pi}{l} n \in \text{第 1Brillouin}$ <p>共有 N 个</p>	声子是格波能量的量子, 点阵振动可以等价地由声子气体描写, 声子的能量是 $\hbar\omega_s(\vec{k})$, 准动量是 $\hbar\vec{k}$
2	<p>晶体点阵振动的基态是所有格波都没有激发</p> $\vec{n}_k = 0$	晶体振动的基态各种声子都不存在, 叫做声子真空。
3	<p>由于热激发或外来因素的影响, 使某一波矢为 \vec{k} 频率为 $\omega_s(\vec{k})$ 的格波从 $n_{\vec{k}} = 0$ 激发到 $n_{\vec{k}} = 0$ 的激发态。</p>	从声子真空中产生 $n_{\vec{k}}$ 个能量为 $\hbar\omega_s(\vec{k})$ 的声子。
4	<p>知道了各种格波 [各种波矢 \vec{k} 及 $\omega_s(\vec{k})$], 晶体振动便完全确定, 晶体振动的状态用量子数表示为</p> $ n_{\vec{k}_1}, n_{\vec{k}_2}, n_{\vec{k}_3}, \dots, n_{\vec{k}_N}\rangle$	<p>知道了各种声子的数目, 晶体振动的量子态就确定了</p> $ n_{\vec{k}_1}, n_{\vec{k}_2}, n_{\vec{k}_3}, \dots, n_{\vec{k}_N}\rangle$
5	简谐近似下, 格波是相互独立的, 互不影响。	简谐近似下, 声子气体是理想气体。
6	<p>格波服从 Boltzman 统计, 在温度为 T 时, 格波处于第 $n_{\vec{k}}$ 能级上的几率为:</p> $P = \frac{e^{-\frac{n_{\vec{k}}\hbar\omega_{\vec{k}}}{k_B T}}}{\sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\frac{n_k\hbar\omega_k}{k_B T}}}$	<p>声子气体服从 Bose 统计, 声子在波矢为 \vec{k}, 频率为 $\omega_s(\vec{k})$ 的模式上布局的声子数为:(在温度为 T 时)</p> $n_{\vec{k}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$

7	<p>非简谐近似下, 格波不再是独立的, 彼此可以相互作用, 格波-格波散射有两种类型:</p> <p>(1) 三个格波相互作用, \vec{k}_1, \vec{k}_2 下降一个能级, \vec{k}_3 上升一个能级, 这种相互作用满足两个守恒定理:</p> $\hbar\omega_{\vec{k}_1} + \hbar\omega_{\vec{k}_2} = \hbar\omega_{\vec{k}_3}$ $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G}$ <p>(2) 三个格波相互作用, \vec{k}_1 下降一个能级, \vec{k}_2, \vec{k}_3 上升一个能级, 守恒定律:</p> $\hbar\omega_{\vec{k}_1} = \hbar\omega_{\vec{k}_2} + \hbar\omega_{\vec{k}_3}$ $\vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \vec{k}_3 + \vec{G}$	<p>(1)</p>  <p>湮没了波矢为 \vec{k}_1 和 \vec{k}_2 的声子, 产生了波矢为 \vec{k}_3 的声子。</p> <p>(2)</p>  <p>湮没了波矢为 \vec{k}_1 的声子, 产生了波矢为 \vec{k}_2 和 \vec{k}_3 的声子。</p>
8	对格波可建立起 Boltzman 输运方程, 计算点阵的输运性质。	对声子气体可引入声子平均自由程的概念, 建立声子的 Boltzman 输运方程, 计算声子气体的输运问题。
9	<p>格波和外来粒子的互作用。(以格波对电子的散射为例)</p> <p>(1) 一个波矢为 \vec{K} 的格波散射一个电子, 散射后格波上升一个能级, 电子波矢由 \vec{k} 变为 \vec{k}'</p> <p>(2) 一个波矢为 \vec{k}' 的格波散射一个电子, 散射后格波下降一个能级, 电子波矢由 \vec{k} 变为 \vec{k}</p>	<p>电子的非弹性散射</p> <p>(1)</p>  <p>能量守恒 $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar\omega_{\vec{k}} + \epsilon_{\vec{k}'}$ 动量守恒 $\vec{k} = \vec{K} + \vec{k}' + \vec{G}$</p> <p>(2)</p>  <p>能量守恒 $\epsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k}'}$ 动量守恒 $\vec{k} + \vec{K} = \vec{k}' + \vec{G}$</p>



5. 声子 II: 热学性质

5.1 点阵热容

不同频率的谐振子系统对热能的贡献应是所有各模式对热能的贡献之和:

$$U = \sum_{s,k} n_s(\vec{k}) \hbar \omega_s(\vec{k})$$

式中 \vec{k} 是简正模式的波矢, s 表示色散关系的第 s 支, $n_s(\vec{k})$ 是某模式上的声子数:

$$n_s(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\vec{k}}{k_B T}} - 1}$$

通常情况下要把热能计算式中对 \vec{k} 的求和用对频率的积分来计算, 为了进行这样的变换, 引入简正模式密度的概念。

5.1.1 简正模式密度

定义: 在频率 ω 附近单位频率间隔中的简正模式数。用 $D(\omega)$ 表示。(有时也用单位体积、单位频率间隔中的简正模式数)

$D(\omega)\omega$ 表示在频率 $d\omega$ 范围内的简正模式数, 模式密度又称为声子的态密度(或能级密度), 引入简正模式密度后, 则热能可表示为:

$$U = \sum_s \int d\omega D_s(\omega) n_s(\omega \cdot T) \hbar \omega_s$$

(1) 一维模式密度的计算

根据模式密度的定义, 对于色散关系的一支来说, $D(\omega) = \frac{dk}{d\omega} \times$ 一维波矢空间单位体积的模式数), $\frac{dk}{d\omega}$ 表示在单位频率间隔中的波矢改变。在频率 $d\omega$ 的范围内的模

式数为 $D(\omega)d\omega$ 模式密度:

$$D(\omega) = \frac{dk}{d\omega} \cdot \frac{L}{\pi} = \frac{1}{\frac{d\omega}{dk}} \cdot \frac{L}{\pi}$$

又因为 $\frac{d\omega}{dk} = v_g$, 所以 $D(\omega) = \frac{L}{\pi v_g}$, 其中 v_g 为群速度。

若 $v_g = 0$, 则模式密度发散, 出现一个奇点, 这个奇点叫做一维模式密度的 Van Hove 奇点, 在奇点晶体的热学性质要出现反常。

(2) 三维模式密度

在三维晶体中, 晶体的尺寸为边长为 L 的正方体, 波矢的取值为:

$$k_x, k_y, k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \pm \frac{2\pi}{L}n, \quad n \in \mathbb{Z}$$

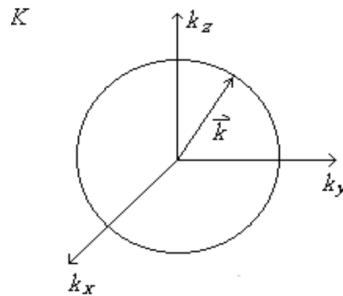
边界条件允许的 k 值均匀地分布在波矢空间边长为 $\frac{2\pi}{L}$ 的小立方体的顶点上, 每个波矢占的体积为 $(\frac{2\pi}{L})^3$, 单位体积中的值为 $(\frac{L}{2\pi})^3$ 。

(1) Debye 模型

所谓 Debye 模型是假定在晶体的波矢空间存在着连续介质弹性波的色散关系, 这相当于长波极限下声学支格波的色散关系 $\omega = v_g k$, $\omega - k$ 的色散关系是线性的, Debye 模型正是由这样一个简单的线性色散关系去替代复杂的色散关系。

一般情况下, 先画出某支色散关系的等能面来, 声子的能量为 $\hbar\omega_s(k)$

能量相同就意味着 ω 相同, 即 $\omega = vk = Const.$, 在波矢空间中 ω 相等的点组成的面称为等能面, 在德拜模型中, 所有 ω 相等的点在波矢空间中为一波矢 k 为半径的球面。



在球内的模式数应为:

球的体积 \times 波矢空间单位体积的模式数 $= \frac{4\pi}{3}k^3 \cdot (\frac{L}{2\pi})^3 = N' \quad k = \frac{\omega}{v}$
所以

$$N' = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\omega^3}{v^3} = \frac{V\omega^3}{6\pi^2 v^3}$$

则模式密度—单位频率间隔中的模式数为:

$$D(\omega) = \frac{dN'}{\omega} = \frac{V\omega}{2\pi^2 v^3}$$

由于对一个有三种偏离振态 (三个声学支), 则有:

对于纵波：

$$D_L(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_L^3}$$

对于横波(两支横波可简并)：

$$D_T(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_T^3}$$

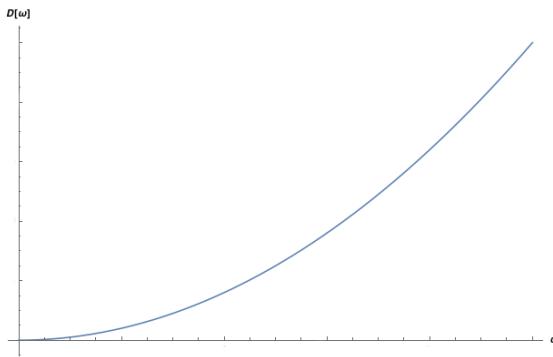
所以总的模式密度：

$$D(\omega) = D_L(\omega) + D_T(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left[\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right]$$

当三种模式都可简并时：

$$D(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3}$$

函数图形如下，是一个抛物线性函数：按连续介质中弹性波的理论，频率是不受任



何限制的，可从0变到∞，则总的模式数：

$$\int_0^\infty D(\omega) d\omega \rightarrow \infty \quad \text{发散}$$

这个结果表明，总的模式数有无限多，而与晶体中的模式数与总自由度相同的结果相矛盾。

为了解决这个矛盾，Debye认为不是所有的频率的模式都存在，而存在着一个频率上限 ω_D ，称为 Debye 截止频率，超过 ω_D 的振动模式是不存在的，而频率小于 ω_D 的模式可用连续介质中的弹性波处理， ω_D 由总的 $3N$ 个声子模式自由度决定：

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N \quad (\text{为初基晶胞数})$$

则

$$\int_0^{\omega_D} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega = 3N \quad \omega_D^3 = \frac{6\pi^2 v^3 N}{V}$$

与 Debye 截止频率相对应的波矢定义为 Debye 截止波矢：

$$k_D = \frac{\omega_D}{v} \quad k_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

k_D 是晶体中格波的最大波矢，以 k_D 为半径在波矢空间画一个球，称为 Debye 球，球内应包含所有的简正模式，即 $3N$ 个模式，球外的短波振动在晶体中是不存在的，而球内的所有模式可用连续介质中的弹性波来处理，球内的模式数应为晶体中所有的模式数，即 $3N$ 个。

如对一个三维点阵常数为 a 的立方点阵，第 1Brillouin 为一边长为 $\frac{2\pi}{a}$ 的立方体，第 1Brillouin 中有 N 个（ N 为晶体中的初基晶胞数），按 Debye 模型（即对晶体使用连续介质中的弹性波的色散关系）， N, k 值只能在 Debye 球中取值，但第 1Brillouin 中的声子模式数也是 $3N$ 个，因此 Debye 模型实际上用一个球代替了第 1Brillouin，也就是说本应在第 1Brillouin 中取的 k 值，而现在是在 Debye 球内取值，显然，Debye 球的体积应等于第 1Brillouin 的体积，根据此模型，模式密度 $D(\omega) - \omega$ 关系应为：

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2v^3} & \omega \leq \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases}$$

(2) Einstein 模型

所谓 Einstein 模型是假定所有的简正模式都具有相同的频率，色散关系曲线是一条水平线，频率不是波矢的函数，这实际上是长光学支模式 $\omega = \omega_E$

$$D(\omega) = N\delta(\omega - \omega_E)$$

上式的系数由整个振动模式决定，若三个光学支都用 Einstein 模型，则：

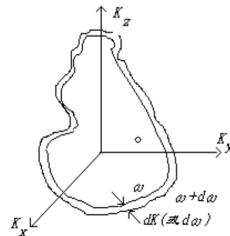
$$D(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$$

(3) 模式密度的一般表达式

若已知一个频率为 ω 的声子的等能面，当频率改变一个小量 $\omega \rightarrow \omega + d\omega$ 时，要求数出在频率间隔 $d\omega$ 中有多少模式，即求出模式密度。

薄壳中的模式数为

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k$$



为计算薄壳的体积，我们在频率为 ω 的声子的等能面上选一个小面积元 ds ，则薄壳的体积为 $ds \cdot dk_{\perp}$ (dk_{\perp} 为频率为 ω 的等能面与 $\omega + d\omega$ 的等能面之间的垂直距离)。

$$\int_{s_\omega} ds_\omega dk_{\perp} = \int_{\text{薄壳}} d^3k$$

而 dk_{\perp} 与频率梯度之间有:

$$|\nabla_k \omega| \cdot dk_{\perp} = d\omega$$

所以

$$dk_{\perp} = \frac{d\omega}{|\nabla_k \omega|} = \frac{d\omega}{v_g}$$

(三维时 $|\nabla_k \omega| = v_g$, 一维时 $\frac{d\omega}{dk} = v_g$) 将 $dk_{\perp} = \frac{d\omega}{v_g}$ 代入上面的积分表达式中有:

$$D(\omega) d\omega = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{s_{\omega}} \frac{ds_{\omega}}{v_g} d\omega$$

利用上式只要知道色散关系及声子等能面的形状就可求出模式密度, 但是在一般情况下利用上式计算模式密度是非常困难的, 上式只不过是一个理论公式而已。

上面的计算只考虑了色散关系的一支, 求出了模式密度, 若有 s 支色散关系, 则:

$$D(\omega) = \sum_s D_s(\omega) = \sum_s \frac{V}{8\pi^3} \int \frac{dS_{\omega s}}{v_{gs}}$$

若在某些点 (或某些频率上) 出现 $v_g = 0$ 的情况, $D(\omega)$ 可能不会是发散的, 但它的一阶导数是发散的, 此时 $D(\omega)$ 将出现奇点, 称为 Van Hove 奇点。

5.1.2 点阵热容

$$U = \sum_s \int d\omega D_s(\omega) n_s(\omega) T \hbar \omega_s$$

$$n_s(\omega \cdot T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s}{K_B T}} - 1}$$

由热能对温度在体积一定时求偏微商, 可得定容热容

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

(1) Einstein 固体的热容

$\omega = \omega_E$, 即所有的模式有相同的振动频率:

$$D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E)$$

$$\int D(\omega) d\omega = 3N$$

则 Einstein 固体的热能为:

$$U = 3N \langle n \rangle \hbar \omega_s$$

代表温度 T 时平均一个模式上的声子数: $\langle n \rangle$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}}} \quad \tau = K_B T$$

所以

$$U = \frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{\tau}} - 1}$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = 3NK_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{\tau} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{\tau}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{\tau}} - 1 \right)^2}$$

当温度较高时：即 $K_B T \gg \hbar\omega_E$ 或 $T \gg \frac{\hbar\omega_E}{K_B}$ ，Einstein 热容 $c_V \sim 3NK_B$ ，这就是点阵热容的经典值（Dulong-Petit 定律）。

当温度较低时， $c_V \sim e^{-\frac{\hbar\omega_E}{\tau}}$ ，按指数规律急剧下降，但实际上固体的热容是按 T^3 规律下降，而不是指数下降，这个模型与实验结果出入较大，主要是模型过于简化，即认为所有简正模式具有相同的频率，低温下一起冻结，温度升高时同时激发，因此导致热容在低温时急剧下降。

(2) Debye 固体的热容

模式密度：

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{3V\omega^2}{2\pi v^3} & \omega \leq \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases}$$

$$u = \int_0^{\omega_D} d\omega D_s(\omega) n_s(\omega, T) \hbar\omega_s$$

则点阵热能为：

$$u = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{3V\omega^2}{2\pi v^3} \right) \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1} \right)$$

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 v^3 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

引入 $x = \frac{\hbar\omega}{\tau}$ $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{\tau} = \frac{\vartheta}{T}$, ϑ 称为 Debye 温度，由 Debye 截止频率定义

$$\vartheta = \frac{\hbar\omega_D}{K_B} = \frac{\hbar v}{K_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

则点阵热能为：

$$u = \frac{3V K_B T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \cdot \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

把 Debye 温度的表达式代入得：

$$u = 9N K_B T \left(\frac{T}{\vartheta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

$$= \frac{3V \hbar^2}{2\pi^2 v^3 K_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1 \right)^2}$$

$$= 9N K_B \left(\frac{T}{\vartheta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Debye 温度是表示固体热学性质主要参数，一般在实验上不是知道 ϑ 求 c_V ，而是测出 c_V 求 ϑ 。若此模型正确的话， ϑ 不应是温度的函数，但实际上由于 Debye 模型是近似模型， ϑ 就是温度的函数。

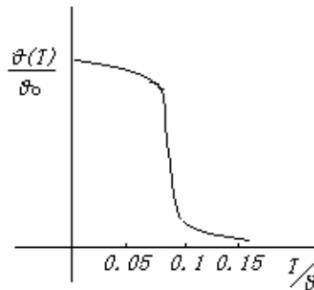
$$\text{Na} \quad \vartheta = 158K$$

$$\text{Si} \quad \vartheta = 625K$$

$$\text{Pb} \quad \vartheta = 88K$$

$$\text{金刚石} \quad \vartheta = 2230K$$

ϑ 是由 ω_D 定义，一般为 10^2 数量级。



$$\vartheta = \frac{\hbar\omega_D}{K_B} \quad \omega_D^3 = \frac{6\pi^2 v^3 N}{V} \quad \omega_D \sim 10^{13} s^{-1}$$

对于一种固体，由于 $v = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}$ ，若 Y 大， ρ 小，则 v 就大。 v 大， ω_D 就大，则 ϑ 就高。对于金刚石， Y 很大， ρ 很小，所以 ϑ 高。

当温度 $T \gg \vartheta$ 时，则 $x \ll 1$ ，积分 $\int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \rightarrow \frac{1}{3} \left(\frac{\vartheta}{T}\right)^3$
此时 Debye 热容：

$$c_V \sim 9N K_B \left(\frac{T}{\vartheta}\right)^3 \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\vartheta}{T}\right)^3 = 3N K_B$$

这时声子的量子统计可用经典统计去代替。

若温度降低，当 $T < \vartheta$ 时， ω 高的模式要冻结，而 ω 低的模式还处于激发状态，因此 Debye 温度 ϑ 实际上是所有模式都处于激发状态转到某些模式被冻结的温度。

点阵热能和热容的表达式为：

$$u = 9N K_B T \left(\frac{T}{\vartheta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$c_V = 9N K_B \left(\frac{T}{\vartheta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

在低温情况下，即 $T \ll \vartheta$ 时，则 $x \gg 1$ ， $x_D = \frac{\vartheta}{T} \rightarrow \infty$ 积分

$$\int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_x^\infty x^3 \sum_{s=1} e^{-sx} dx$$

(利用了公式

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{s=1} e^{-sx}$$

)。

用分部积分法:

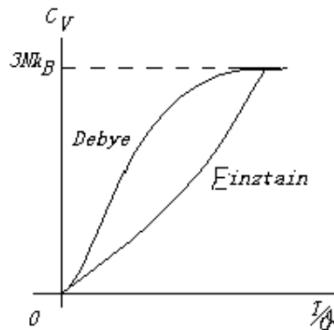
$$\int_0^\infty dx x^3 \sum_{s=1} e^{-sx} = 6 \sum_{s=1} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

则低温下的热能为:

$$u = \frac{3\pi^4 N K_B T^4}{5 \vartheta^3}$$

低温下的热容:

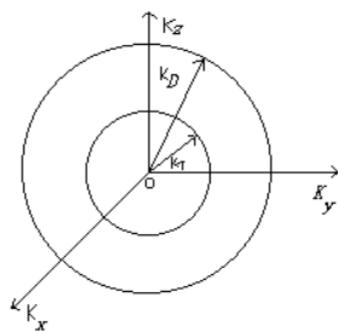
$$c_V = \frac{12}{5} \pi^4 N K_B \left(\frac{T}{\vartheta} \right)^3 = 234 N K_B \left(\frac{T}{\vartheta} \right)^3 = A T^3$$



低温下热容与温度的三次方成正比，这与实验结果相当一致，主要原因是它的基本假设是长声学波模型，在低温下只有频率较低的长波模式才是受热激发的，而频率高的短波模式都已冻结，在这些模式上布居的声子数很少，用线性色散关系去处理问题，恰好与实验结果吻合的好，任何晶体在低温下都可用 Debye 模型处理。

下面用一个简单的物理模型说明规律的由来：

在波矢空间中以 Debye 波矢为半径画一个球



当 $T \ll \vartheta$, 在 Debye 球内受激发的模式有 $\hbar\omega \leq K_B T$ 即声子能量小于 $K_B T$ 的才受激发，若当热能与声子能量相等时的声子波矢为 k_T , $k_T = \frac{K_B T}{\hbar v}$ 在波矢空间以 k_T 为

半径画一个球，此球内的模式是受激发的模式，在温度 T 下能受激发的模式份数等于两球体积之比 $\left(\frac{k_T}{k_D}\right)^3$ ，这个比值实际上就是 $(\frac{T}{\vartheta})^3$ 因为

$$k_T = \frac{K_B T}{\hbar v} \quad k_D = \frac{K_B \vartheta}{\hbar v}$$

所以

$$\left(\frac{k_T}{k_D}\right)^3 = \left(\frac{T}{\vartheta}\right)^3$$

在低温 T 下，能受激发的模式数为 $3N(\frac{T}{\vartheta})^3$ 。每个模式对热能的贡献都 $K_B T$ （属于经典激发），总的热能 $3N(\frac{T}{\vartheta})^3 K_B T$ ，那么低温热容为：

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = 12N K_B \left(\frac{T}{\vartheta}\right)^3 \sim T^3$$

从以上讲述中我们不难看到，固体物理中处理的是有大量粒子存在且粒子之间有强相互作用的体系，不可能精确求解，通常用一些简单的物理模型处理问题，简单模型包含了复杂问题的关键所在。因此在处理物理问题时要注意物理模型的选取，从这个意义上来说，固体物理的发展史也可以说是物理模型的演变史。

5.2 非简谐晶体相互作用

简谐近似是把原子之间的互作用势在平衡位置附近按 Taylor 级数展开：

$$u(x + \delta) = u(x_0) + \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x_0} \delta + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_{x_0} \delta^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial x^3}\right)_{x_0} \delta^3 + \dots$$

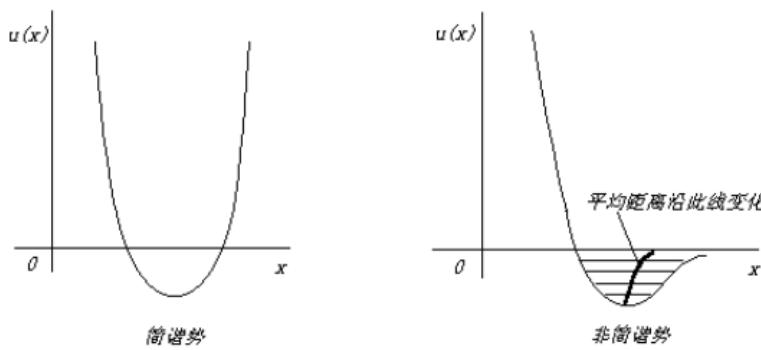
只取到平方项，则

$$F = -\frac{\partial u}{\partial x} = -c\delta \quad c = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_{x_0}$$

在这个近似下，格波都是独立的，简正模式间无互作用。

若考虑展开式的高次项，得到的模式不再是相互独立的，此时也不能再定义独立的声子了，如果非简谐项相对于简谐项是一些比较小的量，此时可近似认为格波是独立的，但还要考虑格波间的相互作用，即可把高次项作为微扰来考虑，此时的声子气体就不再是理想气体。

若原子间的相互作用势是严格的简谐势，则声子间无相互作用，没有能量交换，若果真如此的话，那么一个晶体就不可能进入热平衡状态，由外界干扰而激发产生的声子数不会变化。但实际上声子很快要进入热平衡分布，因此外界干扰而激发的声子很快要消失掉，正是由于有非简谐作用的存在才可能有热膨胀和热传导。



5.2.1 热膨胀

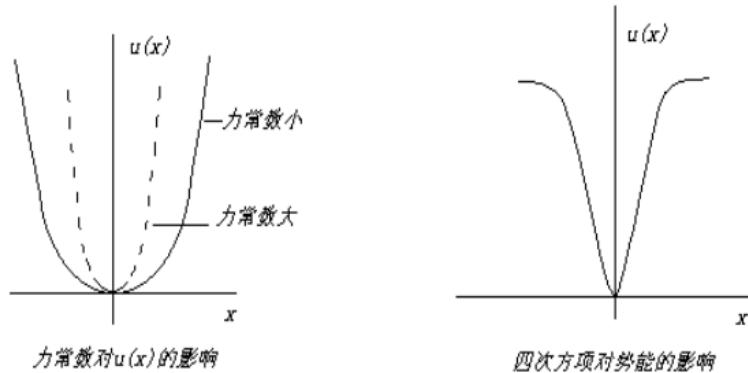
若两个原子之间的互作用势是简谐势，则其图形应为严格的抛物线，随振幅的增大，两原子之间的平均距离不会增大，就不可能有热膨胀，热膨胀是由于原子之间互作用势是不对称（其图形不是严格的抛物线）而引起的，由于原子间平均距离增大引起了热膨胀。

在非简谐情况下：

$$u(\delta) = c\delta^2 - g\delta^3 - f\delta^4 + \dots \quad c = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_{x_0} \quad g = -\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial x^3} \right)_{x_0} \quad f = \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} \right)_{x_0}$$

第一项为简谐项，第二项引起势能函数的不对称性（即三次方项）， g 本身是负值，因此势能曲线一边平缓，一边陡峭。

再看第一项与第三项的和， $u = c\delta^2 - f\delta^4$ 其中 c' 相当于力常数这样一个量， c' 是 δ 的函数，随 δ 的增大 c' 减小， $f\delta^4$ 表示大振幅下势能的减小。



只考虑势能函数的前三项时

$$u(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$$

(x 是相对于平衡位置的位移)

按 Boltzmann 统计，在温度 T 下的平均位移为：

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\beta u(x)} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta u(x)} dx}$$

式中

$$\beta = \frac{1}{K_B T}$$

先看分子项:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\beta u(x)} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\beta(cx^2 - gx^3 - fx^4)} dx$$

考慮到位移是小位移, 则:

$$e^{-\beta(gx^3 + fx^4)} = 1 + \beta gx^3 Z + \beta fx^4 + \dots$$

忽略高次项后得:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\beta cx^2} (1 + \beta gx^3 + \beta fx^4) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta cx^2} (x + \beta gx^4 + \beta fx^5) dx = \left(\frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{4} \right) \left(\frac{g}{c^{\frac{5}{2}}} \right) \cdot \beta^{-\frac{3}{2}}$$

分母项

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta u(x)} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta cx} dx = \left(\frac{\pi}{\beta c} \right)^{\frac{1}{2}}$$

在经典范围内原子间位移的平均值为:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} K_B T$$

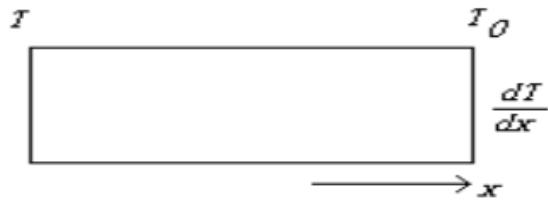
仅与温度 T 有关

正是由于势能函数曲线的不对称性, 才导致了线膨胀系数的变化:

$$\alpha = \frac{1}{x_0} \frac{d \langle x \rangle}{dT} = \frac{3}{4} \frac{K_B g}{c^2 x_0}$$

5.2.2 点阵热导率

我们引入声子平均自由程的概念, 即连续碰撞之间的平均距离, 用气体分子运动讨论声子对热能的输送。



单位时间、单位面积上流过的热能称为热能流密度:

$$J_\mu = -K \frac{dT}{dx}$$

(负号表示 J 与 $\frac{dT}{dx}$ 反向, 即 J 与温度梯度反向) 这就是热传导方程。

在晶体中相距 l_x 的两点的温度差应为: $\Delta T = l_x \cdot \frac{dT}{dx}$, 若 x 代表平均自由程, 则 ΔT 为在 x 方向走过范围的温度差, 用 c 代表声子热容 (一个声子对热容的贡献)。则 $C = nc$ (n 为声子浓度)。用 v 代表 x 方向声子的群速度。则单位时间内通过单位面积的热流应当为:

$$J = -nv_x c \Delta T$$

(nv_x ——为单位时间、单位面积上流过的声子数, $c\Delta T$ —声子在一次碰撞中放出的热能)

$$J_u = -Cv_x l_x \frac{dT}{dx} = -Cv_x^2 \tau \frac{dT}{dx}$$

(上式中利用了 $l_x = v_x \tau$, τ 称为弛豫时间, 即两次碰撞之间的时间间隔)

由于对不同的声子有不同的群速度值, 并且在 x, y, z 三个方向 v 是均分的, 考虑到这一点, v_x^2 则应由 $\langle v_x^2 \rangle$ 代表, 由于能量均分, 所以可以得到:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

因此

$$J_u = -C \langle v_x^2 \rangle \tau \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} C \langle v^2 \rangle \tau \frac{dT}{dx}$$

对于长声学声子: $v = Const.$ ($\omega = vk$), 此时

$$J_u = -\frac{1}{3} C v l \frac{dT}{dx} \quad (\tau = \frac{l}{v})$$

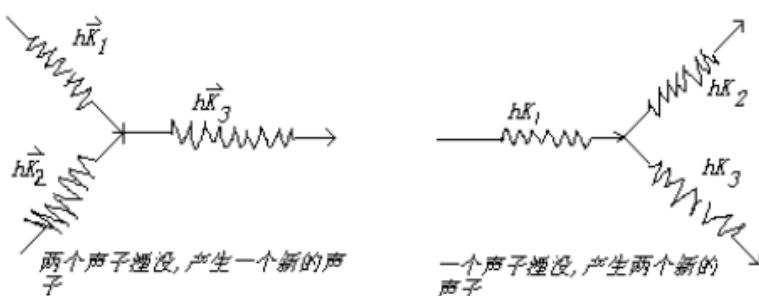
与 $J_u = -K \frac{dT}{dx}$ 相比较, 可得

$$K = \frac{1}{3} C v l$$

这就是点阵热导率的表达式。

声子的平均自由程决定于声子的碰撞, 主要机制有:

(1) 声子与声子的碰撞 (这是最主要的机制) 也就是说格波与格波之间的散射, 一般有两种情况:



(2) 声子与样品中杂质缺陷的碰撞

也就是说格波遇到晶体中杂质缺陷时的散射, 此时一般力常数要发生变化, 对于纯单晶体, 这种机制是很少的。

(3) 声子与样品边界的碰撞

即格波在样品边界处的散射，与样品的几何尺寸有关。

考虑了上述三种机制，则声子总的自由程由上述三种机制决定：

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_a} + \frac{1}{l_b} + \frac{1}{l_c}$$

(碰撞几率)

若温度 T 高，则声子浓度 n 大，据 Bose 分布，在高温情况下：

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} \approx \frac{K_B T}{\hbar\omega}$$

频率为 ω 的声子数增大，则 l_a 减小，因为 $\langle n \rangle \propto T$ ，所以高温下 $l_a \propto \frac{1}{T}$ ，在低温下：
 $\langle n \rangle \approx e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T}}$

n 随温度 T 降低按指数规律急剧下降，则 l_a 增大很快，当温度 T 下降到接近 $0K$ 时，
 $l_a \rightarrow \infty$ ，此时声子的平均自由程由 l_b 决定，倘若试样非常纯净， l_b 也很大，则声子的平均
 自由程就由样品的边界决定，这种情况称为尺寸效应，此时点阵的热导率 $K \sim CVD(D$ 为常数)

5.2.3 倒逆过程

前面我们已经得到点阵的热导率 $\kappa = \frac{1}{3}Cvl$ 温度为 T 时一个模式上的平均声子数为：

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{K_B T}} - 1}$$

声子之所以进入热平衡分布，使得某一个区域的平均声子数为 $\langle n \rangle$ ，要依靠声子之间的碰撞，靠非简谐效应，声子与声子在碰撞中交换能量，而声子与样品边界或杂质缺陷之间的碰撞是没有能量交换的，是属于弹性碰撞，这种碰撞对实现热平衡是没有贡献的。

声子与声子的碰撞有两种过程，一种是正规过程，一种是倒逆过程。两声子发生碰撞的波矢选择条件是 $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G}$ ，即两个声子湮灭，产生一个新的声子，在此过程中有能量守恒 $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$ ， \vec{G} 的选择要使得 \vec{k}_3 在第 1 Brillouin 区之内，若 \vec{k}_3 已在第 1 Brillouin 区之内，则 $\vec{G} = 0$ ， $\vec{G} = 0$ 的碰撞过程我们称为正规过程，此时的波矢选择条件可以写成，

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$$

碰撞前后的总动量保持不变。

正规过程对热平衡是没有贡献的，这就意味着当由于外界干扰使声子获得了某一方向的定向运动的动量，在由非平衡态向平衡态过渡时，定向运动的动量应当逐渐减到零，这样才能使系统进入热平衡状态，为了能进入热平衡状态，显然应当存在这样一种机制，它能衰减声子定向运动的动量，如果没有这种机制，声子就不可能进入热平衡状态。

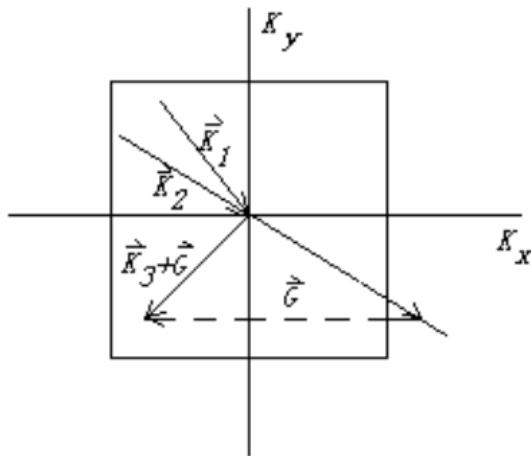
正规过程不会使声子团定向运动的动量衰减，因为尽管在碰撞过程中有的声子湮灭，有的声子产生，但是碰撞前后总动量保持不变，如果由于外界干扰使得声子团产生了一个

定向运动，那么在正规过程中，这个声子团就要一直作定向运动，因为碰撞前后总动量保持不变，正规过程不会干扰它的定向运动。

对声子进入热平衡分布有贡献的过程是倒逆过程，对于倒逆过程，波矢选择条件为：

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G} \quad \vec{G} \neq 0$$

要满足倒逆过程的条件，相互碰撞的两个声子的波矢必须足够大，使得产生的声子的波矢要超出第 1Brillouin 区只有加上适当的 \vec{G} 才能使 \vec{k}_3 回到第 1Brillouin 区，这个碰撞过程称为倒逆过程。



所谓倒逆过程是碰撞后声子某方向的动量的方向发生了倒转，这种倒转能使声子团的动量发生大幅度变化，如果由于外界激发使声子产生了定向运动动量，那么倒逆过程使声子团的定向运动发生衰减，使得不能由外界激发实现热传导，必须有温度梯度的驱使才能传导热能，因此倒逆过程对热阻有贡献。

第 1Brillouin 区的尺寸与 Debye 球的半径有相同数量级，即 $k_D = \vec{G}$ ，若两个声子碰撞后产生的要超出第 1Brillouin 区，则这两个声子的波矢应在 $\frac{1}{2}k_D$ 附近，这样的声子的能量为

$$\frac{1}{2}\hbar\omega_D = \frac{1}{2}K_B\vartheta$$

类似的声子数目在高温下是比较少的，在低温下是比较少的，据 Bose 分布：

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1}$$

当 $T \gg \vartheta$ 时，具有 $\frac{1}{2}\hbar\omega_D$ 的声子数

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} \approx \frac{K_B T}{\frac{1}{2}\hbar\omega_D} \approx \frac{T}{\vartheta}$$

与温度是成正比的，随着温度的提高，达到 $\frac{1}{2}\hbar\omega_D$ 能量的声子数相当多，声子与声子的碰撞主要是倒逆过程。

当 $T \ll \vartheta$ 时，具有 $\frac{1}{2}\hbar\omega_D$ 能量的声子数

$$\langle n \rangle \propto e^{-\frac{K_B \vartheta}{2k_B T}} \sim e^{-\frac{\vartheta}{2T}}$$

随温度的下降按指数下降，因此在低温下发生倒逆过程的声子数目是急剧下降的，倒逆过程的几率很小，声子与声子的碰撞主要是正规过程，倒逆过程在低温下是冻结的，平均自由程 l 是比较长的。

5.3 内容摘要

1. 简正模式密度（声子能级密度）
2. Einstein 模型和 Debye 模型
3. 点阵热容
4. 非简谐效应
5. 点阵热膨胀
6. 点阵热导率
7. 倒逆过程
8. 点阵的自由能和 Gruneisen 常数

Part Two

6 自由电子 Fermi 气体 (金属自由电子论) . . . 91

- 6.1 金属自由电子论的物理模型
- 6.2 能级和轨道密度
- 6.3 电子气体的热容
- 6.4 电导和 Ohm 定律
- 6.5 电子在电磁场中的运动
- 6.6 金属热导率
- 6.7 自由电子模型的局限性
- 6.8 内容提要

7 能带 I 107

- 7.1 近自由电子模型
- 7.2 Bloch 定理
- 7.3 电子在周期势场中的波动方程
- 7.4 能带图示法
- 7.5 金属和绝缘体
- 7.6 内容提要

8 能带 II 133

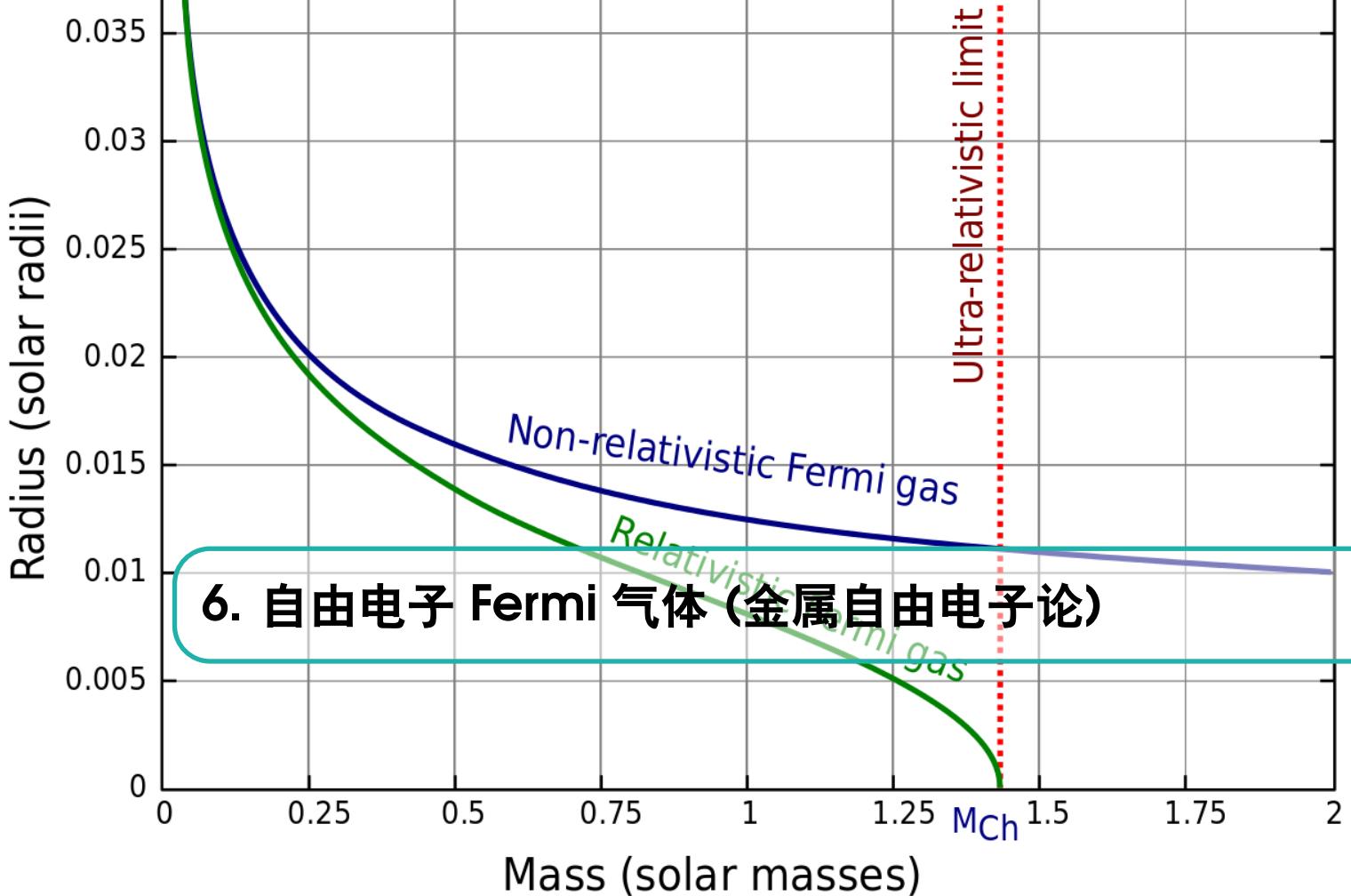
- 8.1 运动方程
- 8.2 空穴
- 8.3 有效质量
- 8.4 能带理论的限制 (金属—绝缘体转变)
- 8.5 内容提要

9 金属 Fermi 面 145

- 9.1 Fermi 面构图
- 9.2 电子在恒定磁场下的运动轨道
- 9.3 等能面和轨道密度
- 9.4 紧束缚近似 (Tight-Binding)
- 9.5 Fermi 面测量——De Haas-Van Alphen 效应
- 9.6 内容提要

Bibliography 163

- Books
- Articles



6. 自由电子 Fermi 气体 (金属自由电子论)

6.1 金属自由电子论的物理模型

6.1.1 Drude 的金属自由电子论

Drude 的经典理论将自由电子看作是经典离子气体，服从 Boltzman 分布（速度分布），与中性稀薄气体一样去处理，认为电子之间无相互作用，同时也不考虑原子实势场的作用，这样一个简单的物理模型处理金属的许多动力学问题是成功的。

这套理论有以下基本假设：

(1) 金属晶体中的这些传导电子除了与原子实的碰撞之外，不受任何原子实的作用，也就是忽略了原子实与传导电子之间的相互作用，这种近似称为自由电子近似。

如果忽略了原子实与传导电子之间的相互作用，同时又忽略了电子与电子之间的相互作用，成为独立电子近似。

(2) 传导电子简单地和正离子相碰撞（受正离子的散射），每次碰撞都急剧地改变传导电子的速度。

(3) 电子与原子实在单位时间中相碰撞的几率为 $\frac{1}{\tau}$ ，在 dt 时间内相碰撞的几率为 $\frac{dt}{\tau}$ 。 τ 称为弛豫时间，既电子在两次连续碰撞之间所经历的时间间隔。

(4) 传导电子通过与正离子的碰撞而和周围的环境达到热平衡，每次碰撞后电子都以新的面貌出现，碰撞后的速度是随机的，碰撞后的速度与碰撞时的地点和时间有关，而与碰撞前的状态无关。

(3) 和 (4) 又称为弛豫时间近似。

6.1.2 Sommerfeld 的自由电子论

Sommerfeld 的自由电子论认为传导电子不应看作经典粒子气体，而应当看作自由电子 Fermi 气体。忽略传导电子与原子实之间的相互作用，忽略传导电子之间的相互作用，这种自由电子气体服从 Fermi-Dirac 统计规律。

传导电子在金属中自由运动，电子与电子之间有很强的排斥力，电子与原子实之间有很强的吸引力。Sommerfeld 自由电子理论认为把原子实的电荷抹散成一个正电荷背景(这样周期势场就不存在了)好像“凝胶”一样。这种“凝胶”的作用纯粹是为了补偿传导电子之间的排斥作用，以至于使得这些传导电子不至于因为彼此之间很强的排斥作用而从金属晶体中飞溅出去，这就相当于“凝胶”模型。

按照 Sommerfeld 模型，电子在正电荷的背景中运动不受正电荷的散射，电子所受到的散射纯粹来自周期结构的破坏与偏离，这些散射是：

(1) 电子与声子的碰撞

原子实固定在阵点上是不散射电子的，只有原子实在平衡位置附近振动才会产生声子，才会出现声子与电子的碰撞。

(2) 电子与夹杂缺陷的散射

由于夹杂缺陷的存在破坏了晶体的周期势场，因而会引起散射。

(3) 电子与电子之间的散射

这是由泡利原理引起的，几率很小。

6.2 能级和轨道密度

6.2.1 能级和轨道

一维能级和轨道

若有一长为 L 的样品，写出其中传导电子的 schrodinger 方程为：

$$\hat{H}\psi_n(x) = \epsilon_n\psi_n(x)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} \quad \hat{P} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

一维自由电子气体的定态 shrodinger 方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_n(x) = \epsilon_n\psi_n(x)$$

$$\text{令 } k^2 = \frac{2m\epsilon_n}{\hbar^2}$$

$$\frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} + k^2\psi_n(x) = 0$$

解此方程的边界条件有两种选法：

(1) 固定边界条件

$\psi_n(0) = \psi_n(L)$ 即电子不能跑到晶体外边去。在固定边界条件下，schrodinger 方程的解具有驻波形式，而能量的本征值：

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad n \in \mathbb{N}_+$$

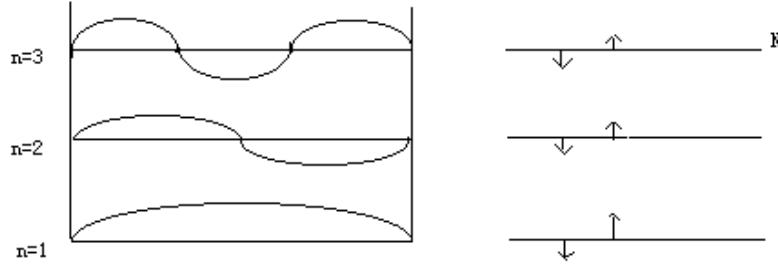
波函数为

$$\psi_n = A \sin kx \quad k = \frac{n\pi}{L} \quad n \in \mathbb{N}_+$$

描写一个电子的量子态需要两个量子数:

能量量子数 $k(n)$

自旋量子数 $m_s = \pm \frac{1}{2}$



在 $T=0K$ 时, 电子的能级与轨道填充时有两个原则:

- a. 先填能量低的能级
- b. 服从泡利原理

在 $T=0K$ 时, 电子所能填充到的最高能级称为 Fermi 能级:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F \pi}{L} \right)^2$$

由于每个能级上只能存在有自旋相反的两个电子, 所以

$$n_F = \frac{1}{2} \cdot N$$

则有

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N \pi}{2L} \right)^2$$

其中, $\frac{N}{L}$ 为单位长度上的电子数 (电子浓度)。

(2) 周期性边界条件

$$\psi_n(x+L) = \psi_n(x)$$

在此条件下 schrodinger 方程的解是行波解, 不再是驻波解。

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= A e^{ikx} \quad k = \frac{2n\pi}{L} \quad n \in \mathbb{Z} \\ \psi_n(x+L) &= A e^{i \frac{2n\pi}{L} (x+L)} = A e^{i \frac{2n\pi}{L} x} e^{i 2n\pi} = \psi_n(x) \end{aligned}$$

能量本征值:

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2n\pi}{L} \right)^2$$

三维能级和轨道

三维情况下自由电子的 Schrodinger 方程为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_n(\vec{r}) = \epsilon_n \psi_n(\vec{r})$$

在固定边界条件下有驻波解:

$$\psi_n(r') = A \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}_+$$

若在三个方向都用周期性边界条件:

Schrodinger 方程的解在三个方向都以 L 为周期重复, 即:

$$\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z)$$

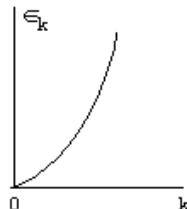
$$\psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z)$$

此时 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ (省去了归一化常数), 波矢 k_x, k_y, k_z 取一系列分立值:

$$k_x = \frac{2n_x \pi}{L} \quad k_y = \frac{2n_y \pi}{L} \quad k_z = \frac{2n_z \pi}{L} \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

将 $\psi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$ 回代 Schrodinger 方程可求出能级

$$\epsilon_{k'} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$



这就是色散关系, 能量随波矢的变化是抛物线函数。

对于一个三维晶体, 需要的量子数为:

(1) 波矢 k (三个分量 k_x, k_y, k_z)

(2) 自旋量子数 $m_s = \pm \frac{1}{2}$

给定了 k' 就确定了能级, k' 代表同能级上自旋相反的一对电子轨道。

在波矢空间自由电子的等能面是一个球面

$$\epsilon_{k'} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \text{Constant.}$$

在波矢空间是一球面方程, 不同能量的等能面是一系列同心球面。

电子在 $T = 0K$ 时所能填充到的最高等能面称为 Fermi 面, 我们知道自由电子的等能面是球面, 在 $T = 0K$ 时, Fermi 面把电子填充过的轨道与电子未填充过的轨道完全分开

了，即 Fermi 面内所有的轨道都被填充，Fermi 面外边都是空轨道，这一点对金属是非常主要的，因为只有 Fermi 面附近的电子才能决定金属的动力学性质。

Fermi 面包围的体积称为 Fermi 球，Fermi 球代表 $T = 0K$ 时电子填充的全部轨道，Fermi 球的半径称为 Fermi 波矢，用 k_F 表示，则有

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

Fermi 速度：

$$\vec{v}_F = \frac{\hbar}{m} \vec{k}_F$$

(Fermi 面上的电子速度)，这就是能量为 Fermi 能的那些电子的速度， $T=0K$ 的最大速度为 V_F ，最大波矢为 k_F 。

三维时，每个波矢的体积为 $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}$ ，每个波矢代表自旋相反的两个轨道，Fermi 球的体积为 $\frac{4}{3} \cdot \pi k_F^3$ ，则：

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

轨道数等于总电子数，则有

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

其中，

V ——晶体体积

$\frac{N}{V}$ ——单位体积中的电子数，又称为电子密度

所以，Fermi 波矢由电子气的密度唯一地决定：

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

相应的 Fermi 能：

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

也由电子气的密度唯一地决定。

Fermi 速度：

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

也唯一决定于电子气密度，电子气的密度越大， ϵ_F, v_F, k_F 都越大。

如一些典型金属的 Fermi 面参数：

特别要注意的是， E_F 是 $T = 0K$ 时的能量，它不是热能 $K_B T$ 。室温下电子的热能为 $\frac{1}{40} \approx 0.025eV$ ，Fermi 能比室温下的热能要高得多。Fermi 能是 $T = 0K$ 时电子所固有的动能。

Fermi 波矢是 Fermi 球的半径， v_F 是基态时电子气的最高速度，Fermi 温度定义为： $T_F = \frac{\epsilon_F}{K_B}$ ，费米温度一般在 $10^4 K$ 的数量级， $\epsilon_F = K_B T_F$ 。

6.2.2 轨道密度

Fermi 分布函数:

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

μ 是电子气的化学势, 在给定的体系中, 在给定的温度下, 由电子气的总数决定:

$$\int_0^\infty f(\varepsilon, T) D(\varepsilon) d\varepsilon = N$$

当 $T \ll T_F$ 时:

$$u \approx \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \cdot \left(\frac{K_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] + \left(\frac{K_B T}{\varepsilon_F} \right)^4$$

与处理点阵振动的热能相仿, 由电子气的轨道密度 $D(\varepsilon)$ 可求出电子气的内能, 轨道密度定义为:

在能量 ε 附近, 单位能量间隔中的轨道数定义为轨道密度。

在 $d\varepsilon$ 能量间隔中的轨道数为 $D(\varepsilon)d\varepsilon$, 色散关系为:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot k^2$$

与点阵振动的情况相仿, 在讲声子时我们讲过一维情况下的模式密度为: $D(\omega) = \frac{L}{\pi v_g} (L$ 为晶体长度), 相应的对电子气有:

$$D(\varepsilon) = \frac{2L}{\pi} \left(\frac{d\varepsilon}{dk} \right)^{-1}$$

之所以乘以 2 是因为每一个 k 对应于两个自旋相反的电子。一维时的群速度: $v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk}$, 对于点阵振动, 模式密度的一般表达式为:

$$D(\omega) = \frac{V}{8\pi^3} \int_{s_\omega} \frac{ds_\omega}{|\nabla_k \omega|}$$

相应的电子气的轨道密度的一般表达式为:

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi} \int_{s_\varepsilon} \frac{ds_\varepsilon}{\nabla_k \varepsilon}$$

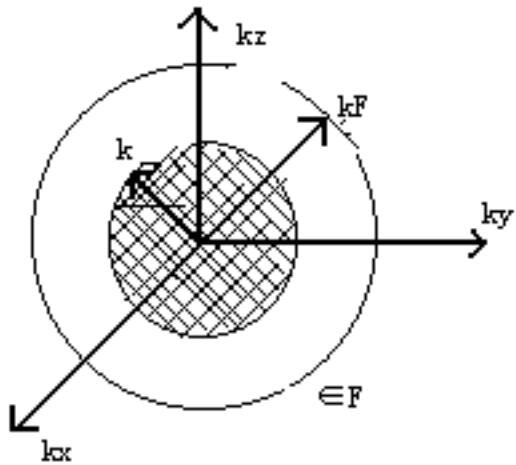
(由于自旋 $\times 2$)

总电子数与 Fermi 能的关系:

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

在波矢空间中能量为 ε 的等能面所包围的轨道数为:

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



下面推导此式: 因为

$$k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$$

在波矢空间, 波矢为 k 的球的球体体积为 $\frac{4}{3}\pi k^3$, 每个 k 值占的体积为 $(\frac{2\pi}{L})^3$, 每个 k 又对应自旋相反的一对电子, 则:

$$2 \times \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{(\frac{2\pi}{L})^3} = \frac{2\frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}}{\frac{8\pi^3}{v}} = N(\varepsilon)$$

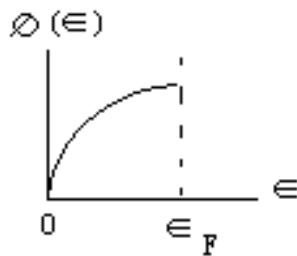
所以

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

此可得轨道密度:

$$D(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

$D(\varepsilon)$ 是 ε 的抛物线函数。最主要的是 Fermi 面附近的轨道密度, 将 $N(\varepsilon) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$, 两



边取对数得:

$$\ln N(\varepsilon) = \frac{3}{2} \ln \varepsilon + Constant.$$

两边取微商得:

$$\frac{dN(\varepsilon)}{N(\varepsilon)} \frac{3d\varepsilon}{2\varepsilon}$$

$$D(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{3}{2} \frac{N(\varepsilon)}{\varepsilon}$$

Fermi 面附近的轨道密度近似等于总电子数除以 Fermi 能:

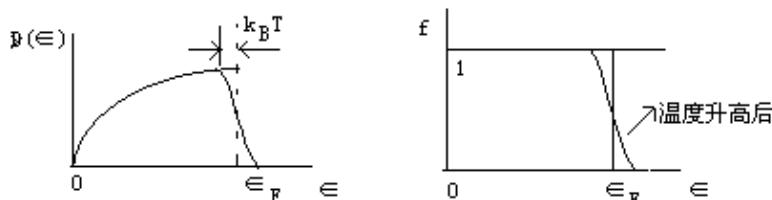
$$D(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F} \approx \frac{N}{\varepsilon_F}$$

6.3 电子气体的热容

当晶体温度升高时, 每个电子对热容都有贡献, 晶体中只有 N 个电子, 按经典理论: $c_v = \frac{3}{2}NK_B$, 实际上自由电子的热容达不到此值的 1%。根据 Drude 模型是没法解释的。

按 Sommerfeld 的自由电子模型, 电子气服从 Fermi 统计规律及 Pauli 原理, 在 $T = 0K$ 时, 电子气充满了 Fermi 球内的所有轨道, 当温度 T 上升时, 并不是 Fermi 球内的电子都受到热激发, 这是因为在每个 k 值上只能有自旋相反的两个电子, 由于 Pauli 原理限制, 热激发 ($K_B T$) 是低能激发, 远离 Fermi 面的电子不可能被激发(因为附近无空轨道), 只有 Fermi 面以外才有空轨道, 因此只有 Fermi 面附近的电子才能被激发, 要激发远离 Fermi 面的电子必须用高能激发(如光激发等), 而 $k_v T \ll \varepsilon_F$, 所以远离 Fermi 面的电子是冻结的。

电子气的轨道密度为抛物线关系, Fermi 分布函数为:



在 $T = 0K$ 时, 轨道全占满, 但当温度 T 上升时, Fermi 面附近的电子可能激发到高轨道上去, 在温度 T 时能受热激发的电子数(只看到数量级)大约为: $\frac{K_B T}{\varepsilon_F} N$, 则在温度 T 时电子气热能的增加为:

$$\Delta\varepsilon \approx \left(\frac{K_B T}{\varepsilon_F} \right) N K_B T$$

而电子气的热容为:

$$c_{el} = \frac{\partial \Delta\varepsilon}{\partial T} \approx K_B N \left(\frac{K_B T}{\varepsilon_F} \right) = K_B N \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

而在经典理论中 $c \approx K_B N$

$$\text{当 } T \approx 300K \text{ 时, } T_F = 10^4 K \quad \frac{T}{T_F} = 0.01$$

考虑了自由电子的 Fermi 分布与 Pauli 不相容原理, 用这样一个定性的模型解释了热容与经典理论的差别与矛盾, 由此可看到 Fermi 面的重要性。

下面再从定量的角度来计算电子气的热容，在 $T = 0K$ 时：

当能量 $\epsilon < \epsilon_F$ 时， $f(\epsilon, T) = 1$

当能量 $\epsilon > \epsilon_F$ 时， $f(\epsilon, T) = 0$

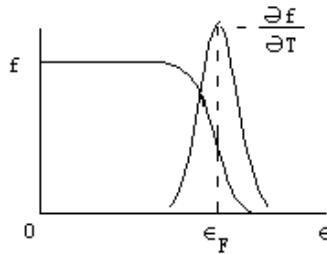
基态下电子气的总能量：

$$E_1 = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon$$

当温度升高到 $T K$ 时电子气的总能量：

$$E_2 = \int_0^{\infty} \epsilon D(\epsilon) \cdot f(\epsilon, T) d\epsilon$$

这两个能量之差就是电子气温度升高时的热能。



当温度 T 升高时，随温度变化比较大是在 Fermi 面附近，在远离 Fermi 面的地方，随温度的变化很小。

总电子数： $N = \int_0^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon = Constant.$ 不随温度变化。所以

$$\frac{\partial N}{\partial T} = 0 \quad \epsilon_F N = \int_0^{\infty} \epsilon_F D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon = Constant.$$

即： $\epsilon_F \frac{\partial N}{\partial T} = 0$ 或 $\int_0^{\infty} \epsilon_F D(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon = 0$

又因为 $c_{el} = \int_0^{\infty} \epsilon D(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon$

再加上一项等于零的积分对 C_{el} 无影响，则：

$$\begin{aligned} c_{el} &= \int_0^{\infty} \epsilon D(\epsilon) \frac{\partial \epsilon}{\partial T} d\epsilon - \int_0^{\infty} \epsilon_F D(\epsilon) \frac{\partial \epsilon}{\partial T} d\epsilon \\ &= \int_0^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) D(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon \end{aligned}$$

上式表示只在 Fermi 面附近求积分，若把 $D(\epsilon)$ 换成 $D(\epsilon_F)$ ，即只考虑 Fermi 面附近的轨道密度，则：

$$c_{el} = D_{\epsilon_F} \int_0^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon$$

又因为

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}} + 1}$$

μ 是温度的函数, 当 $T \ll T_F$ 时, μ 近似等于 ϵ_F , 由此引起的误差在 $\frac{T}{T_F}$ 的二次方的数量级。

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\epsilon - \epsilon_F}{K_B T^2} \left[\frac{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{K_B T}}}{\left(e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{K_B T}} + 1 \right)^2} \right]$$

所以

$$c_{el} = D(\epsilon_F) \int_0^\infty \frac{(\epsilon - \epsilon_F)^2}{K_B T^2} \frac{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{K_B T}}}{\left(e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{K_B T}} + 1 \right)^2} d\epsilon$$

令 $x = \frac{\epsilon - \epsilon_F}{K_B T}$ 则有:

$$c_{el} = D(\epsilon_F) (K_B^2 T) \int_{-\frac{\epsilon_F}{K_B T}}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$

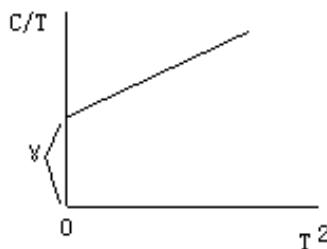
考虑到 $K_B T \ll \epsilon_F$ 则

$$-\frac{\epsilon_F}{K_B T} \approx -\infty$$

而 $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}$ 于是 $c_{el} = D(\epsilon_F) (K_B^2 T) \frac{\pi^2}{3}$ 又因为 $D(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F}$ 所以 $c_{el} = \frac{\pi^2}{2} N K_B \frac{K_B T}{\epsilon_F} = \frac{\pi^2}{2} N K_B \left(\frac{T}{T_F} \right) = \gamma T$

金属的热容应是两部分热容之和, 即自由电子 Fermi 气与点阵对热容的贡献之和, 低温下电子气的热容 $c_{el} \propto T$, 而点阵对 c_V 的贡献为

$$c_V \propto T^3 \quad c = \gamma T + A \cdot T^3 = c_{el} + c_{La}$$



在室温下电子气对热容的贡献小的可以忽略, 但在低温下电子气的热容就显示出来了, 低温下 $c = \gamma T + AT^3$ 或 $\frac{c}{T} = \gamma + AT^2$, 由 $\frac{c}{T} \propto T^2$ 的直线关系, 由截距可求出 γ , 斜率可决定 A , 由实验直线可定出这两个常数。而

$$\gamma = \left(\frac{\pi^2}{2} K_B N \left(\frac{1}{T_F} \right) \right) \quad T_F = \frac{\epsilon_F}{K_B} = \frac{1}{K_B} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left(\frac{3\pi^2 N}{v} \right)^{\frac{2}{3}}$$

由此可求出 γ 理论值, 但 γ 理论值与 γ 观测值的差别很大。

按照近代固体理论, 晶体中的电子与真空中的自由电子不同, 不再是一个基本粒子, 而是一个准粒子, 把晶体中的电子与周围的互作用看作一个整体, 晶体中的电子就好一个穿了衣服的电子一样。

电子与周围环境的互作用主要有:

(1) 电子与原子实周期点阵的互作用。

电子在周期势场中运动，周期势场的作用改变了电子的质量，称为能带有效质量。

(2) 电子与声子的互作用。

原子实在平衡位置作小振动，电子运动到原子实附近时，由于电子与原子实之间的库仑作用要干扰原子实的振动，这种互作用可用一种畸变势来描写，电子要改变离子实的势场而运动。

(3) 电子与电子的互作用。

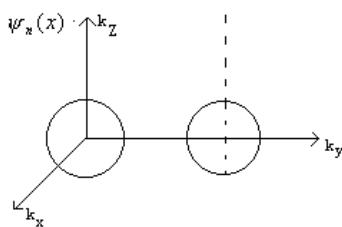
在稠密电子气中，电子间有很强的库仑排斥作用，不论电子运动到什么地方都存在这种互作用，这样一种互作用也可考虑到电子质量的改变中。

6.4 电导和 Ohm 定律

6.4.1 电导率

在基态下，自由电子填充了 Fermi 球的所有轨道，即边界条件允许的每个 k 值上都分布了自旋相反的两个电子，当温度升高时，Fermi 面附近的电子要被热激发，在无外电场时，在波矢空间 Fermi 球内的 k 的分布是对称的，有一个波矢为 k 的电子，就有一个波矢为 $-k$ 的电子，或者说有一个速度为 v 的电子，就有一个速度为 $-v$ 的电子(有中心反演对称性)，所以整个 Fermi 球内的电子的平均速度为零，对电流无贡献，无外电场时就没有电流。

在恒定电场作用下，Fermi 球中的所有轨道上的电子都会受到电场力的作用，这个力会使波矢发生变化，由于 Fermi 球内的所有电子的波矢都发生了变化，而且由于外加恒定电场，变化率都相同，则 $\frac{dk}{dt} = -\frac{eE}{\hbar}$ ，因而 Fermi 球就以一定的速度在波矢空间漂移，其运动方向与电子运动方向相反，球心离开了原点，在恒定电场下，Fermi 球就以恒定速度漂移下去。



反映在真实空间中，是每个电子的动量发生了变化，但 $\frac{dp}{dt}$ 是恒定的，电子是作匀加速运动，即单位时间内电子的速度变化率是相同的，电子的运动速度越来越快。在恒定电场作用下就不会有恒定电流，而电流就会越来越大，这是与事实不符合的。

我们必须考虑碰撞机制，电子与声子及杂质缺陷的碰撞。正是由于这种碰撞使得电子的附加动量有所减小，才能抑制 Fermi 球的漂移，当这种碰撞消耗的动量与 Fermi 球漂移速度增大的积累相平衡时，Fermi 球将不再漂移。即：(等号右边为单位时间内耗散的动量)

$$-e\vec{E} = \frac{\hbar\delta\vec{k}}{\tau}$$

其中，

τ ——弛豫时间

$-eE$ ——定向运动动量的积累 (相当于球心的位移)，单位时间内耗散的动量为 $\frac{\hbar\delta k}{\tau}$ ，当两项动量变化相等时，Fermi 球就不动了。

电子的漂移速度为：

$$\delta v = \frac{\hbar\delta k}{m} \quad \hbar\delta k = -eE\tau \quad \delta v = -\frac{eE\tau}{m}$$

电子对电流的贡献：

$$j = -ne\delta v \quad n \text{是电子气密度}$$

则有欧姆定律

$$j = \frac{ne^2\tau}{m} E$$

相应的电子气的电导率：

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad m^* \text{是电子的有效质量}$$

从这里我们可以看到在其它条件不变的情况下 σ 随 n 增大而增大，这是合理的，因为浓度 n 增大，载流子的数目就增多。电导率 σ 与 m^* 成反比也在预料之中， m^* 越大就是粒子的惰性越大，也就越难于加速。 σ 与 τ 成正比，是因为 τ 实际是连续两次碰撞的时间间隔，即平均自由寿命，所以 τ 越大，电子在两次碰撞间被电场加速的时间越长，因而漂移速度越大， σ 也就越大。

电子有两种不同性质的速度，一种是电子在外加电场中的定向运动速度，称为漂移速度，另一个是无规运动速度，是由于电子的无规运动引起的，即使没有外电场，电子也仍象普通气体分子那样做无规则运动，电子到处乱动，并不断被散射而改变运动方向，这种运动在电场中也照样存在，它不会对电流有所贡献，但有外场存在时，有一个与外电场反向的净附加速度，这个速度是叠加在无规运动速度之上的，电子无规运动的速度比漂移速度要大。

决定金属中电子运动平均自由程的有三种机制：

1 样品中杂质缺陷对电子的散射。

2 电子与声子的碰撞，既电子受格波的散射，严格的周期势场是不散射电子的，只有周期场遭到破坏时才产生对电子的散射，这种碰撞依赖于温度，随温度的升高，碰撞几率增大。

3 电子与电子的碰撞，由于 Pauli 原理的限制，这种几率较小。

6.4.2 弛豫时间的起源

我们曾引入 τ 作为两次碰撞之间的弛豫时间，但未曾讨论过它的起源，由周期结构中的波动理论，当电子波通过周期性的晶格时，将没有散射，除非周期性遭到破坏，Bragg 条件被满足，因此规则晶格内电子波是不会被散射的，电子在晶体中的碰撞只能是同声子与杂质原子或缺陷之间的碰撞，正因为如此，弛豫时间 τ 也就是电子与声子等碰撞的时间间隔。

6.4.3 金属的实验电阻率

引入电子与杂质碰撞的弛豫时间 τ_i , 电子与热声子的碰撞弛豫时间 τ_l , 则 $\frac{1}{\tau_i}$ 与 $\frac{1}{\tau_l}$ 分别表示电子与杂质、电子与热声子碰撞的几率, 那么电子与杂质碰撞、电子与热声子碰撞对电阻率的贡献分别为:

$$\rho_i = \left(e^2 \tau_i \frac{n}{m} \right)^{-1} \quad \rho_l = \left(e^2 \tau_l \frac{n}{m} \right)^{-1}$$

两种机制彼此独立时总的散射几率为:

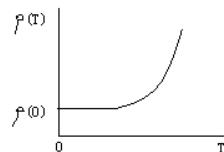
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_l}$$

对电阻率的总贡献为 (Matthissen 定则):

$$\rho = \rho_i + \rho_l$$

根据 Matthissen 定则, 金属的电阻率应是温度 T 的函数:

$$\rho(T) = \rho_i + \rho_l$$



作 $\rho - T$ 曲线, 外推到 $T = 0K$, 此时 $\rho_l = 0$, 则可得纯粹由样品的杂质决定的电阻率, 称为剩余电阻率, 它是一个结构敏感量, 是表征着样品纯度(或完美性)的特征量。

通常对金属来说由于热声子散射导致的电阻率有一个经验公式:

$$\rho = \left(\frac{T}{\theta_R} M \right) f \left(\frac{T}{\theta_R} \right)$$

当 $T \gg \theta_R$ 时, $f \sim 1$, $\rho_l \sim T$, 即 ρ_l 与温度成正比, 温度升高时, 声子密度增加, 碰撞几率增加, 所以 ρ 增加。

但当 $T \ll \theta_R$ 时, $f \propto \left(\frac{T}{\theta_R} \right)^4$, 热声子的电阻率 $\rho_l \sim T^5$ 。

6.5 电子在电磁场中的运动

6.5.1 漂移速度方程

由于外力 $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$, 使电子获得定向运动的动量, $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar\delta\vec{k}$, 电子与声子及杂质原子间的碰撞可考虑成摩擦阻力, 由于摩擦阻力而使单位时间内定向运动动量的改变(摩擦力为 $f = \frac{p}{\tau}$):

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} - \vec{f} = \vec{F} - \frac{\vec{p}}{\tau}$$

而在外加电磁场作用下:

$$\vec{F} = -e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{B} \right) \quad (c \cdot G \cdot s)$$

则外加电磁场作用下电子的漂移速度方程为

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \vec{v} = -e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{B} \right)$$

若设磁场 \vec{B} 的方向沿 z 轴方向, 漂移速度方程的三个分量的方程式为

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_x = -e \left(E_x + \frac{B}{c} v_y \right)$$

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y = -e \left(E_y + \frac{B}{c} v_x \right)$$

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_z = -e E_z$$

若外电场是一个静电场 E , 外磁场是一个静磁场 B , E 、 B 不随时间而变化, 则 $\frac{dv}{dt} = 0$, 既过程达到稳定时, 电子的速度也不随时间变化, 则:

$$v_x = -\frac{e\tau}{m} E_x - \omega_c \tau v_y$$

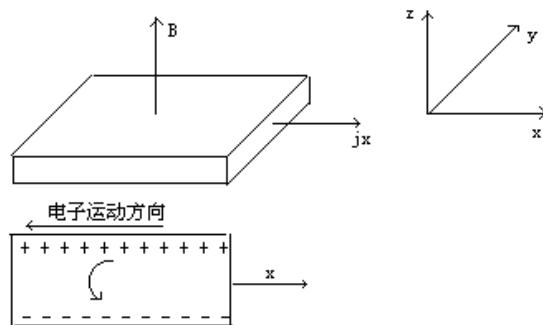
$$v_y = -\frac{e\tau}{m} E_y + \omega_c \tau v_x$$

$$v_z = -\frac{e\tau}{m} E_z$$

其中, $\omega_c = \frac{eB}{mc}$ 称为回旋频率。

6.5.2 Hall 效应

由上面的漂移速度方程我们能讨论 Hall 效应, 如下图:



若一晶体上沿 x 方向有一电流, 此时在 z 方向加一磁场电子受洛伦磁力作用而向 $-y$ 方向偏移, 偏移的结果使样品边界上有电荷积累, 产生了一个 $-y$ 方向的电场, 这种现象称为 Hall 效应, 产生的这个电场称为 Hall 电场, 它阻止电子向 $-y$ 方向偏移, 若 Hall 电场力与 Lorentz 力达到平衡时, 电子就不再偏移, 达到平衡时 $v_y = 0$ (在金属中不形成电流), 此时:

$$v_x = -\frac{e\tau}{m} E_x$$

$$-\frac{e\tau}{m} E_y + \omega_c \tau v_x = 0$$

由此可得:

$$E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{eB}{mc} \tau E_x$$

定义 $\theta = \omega_c \tau$ 称为 Hall 角。

$$\theta = \omega_c \tau = -\frac{E_y}{E_x}$$

定义 Hall 系数: 单位电流、单位磁场产生的 Hall 电场

$$R = \frac{E_y}{j_x B}$$

则

$$R = -\frac{1}{nec} \quad (c \cdot G \cdot s)$$

$$R = -\frac{1}{ne} \quad (SI)$$

其中

$$j_x = \sigma E_x = \frac{ne^2 \tau}{m} E_x$$

n 是电子气的密度, c 为光速, 负号表示金属中的电流来自带负电荷的电子, 而对半导体材料 Hall 系数有可能为正, n 越大, R 越大, 对于金属来说, 由于 $n \sim 10^{22}$, Hall 效应很微弱, 而对半导体材料 $n \sim 10^{17}$, Hall 效应较明显, 由此可通过测量 R 来计算载流子的密度, 自由电子模型无法解释出现正电子密度。

6.6 金属热导率

在第三章里对于声子, 我们有一个热导率的表达式: $k = \frac{1}{3} cvl$, 其中 c 是热容, v 是群速度, l 是平均自由程。

对于自由电子 Fermi 气体我们完全可以借用这个公式, 只不过把 c 换成单位体积电子气的热容: $c_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 n K_B \frac{T}{T_F}$, 把 v 换成电子的 Fermi 速度(因为受碰撞的只有 Fermi 面上的电子), l 换成电子的平均自由程 $v_F \tau$, 则:

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{K_B} = \frac{1}{2K_B} m v_F^2$$

$$k_{el} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} \pi^2 n K_B^2 T \right) v_F^2 \frac{\tau}{\epsilon_F} = \pi^2 n K_B^2 T \frac{\tau}{3m}$$

Wiedemann—Fantz 定律: 金属的热导率与电导率之比:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = L \cdot T$$

其中, L ——称为 Lorentz 数

$$\text{因为 } \sigma = ne^2 \frac{\tau}{m} \text{ 所以 } \frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2 n K_B^2 T \frac{\tau}{3m}}{ne^2 \frac{\tau}{m}} = \frac{\pi^2 K_B^2}{3e^2} T$$

$$L = \frac{\pi^2 K_B^2}{3e^2} = 2.45 \times 10^{-8} W \cdot \Omega / K^2$$

实验上测得的结果与理论计算符合的很好, 这是自由电子模型很成功的一个方面。

6.7 自由电子模型的局限性

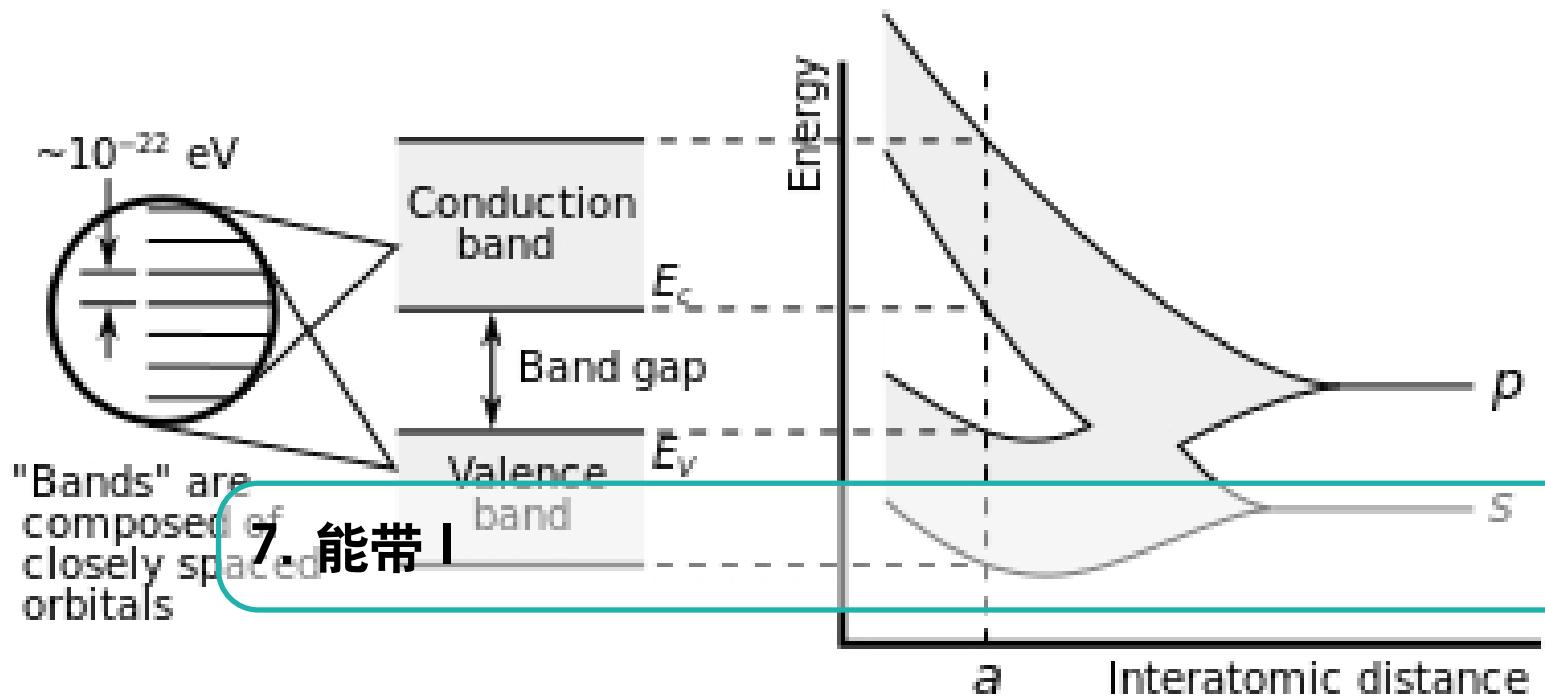
1. 该模型认为，在其它条件相同情况下，按照 $\sigma = ne^2 \frac{\tau}{m}$ ，电导率应与电子浓度成正比，但是令人惊奇的是，尽管二价金属以至三价金属的电子浓度较大，可是它们的电导率却总是低于一价金属(如 Cu、Ag、Au)，这与电导率与电子浓度成正比的说法有矛盾。
2. 据金属自由电子模型，金属的 Hall 系数应为负值，而某些金属如 Be、Zn、Cd 等的 Hall 系数却是正的，这用自由电子模型无法解释。
3. 用自由电子模型，根据：

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

自由电子的 Fermi 面应为球形，但通常测定的 Fermi 面的形状并非球形的。

6.8 内容提要

1. 金属自由电子论的物理模型
2. Fermi-Dirac 统计
3. 三维自由电子气体的能级和状态密度
4. 自由电子在基态下的性质
5. 自由电子气体的热学性质
6. 电导和 Ohm 定律
7. 电子在外加磁场中的运动
8. 金属热导率

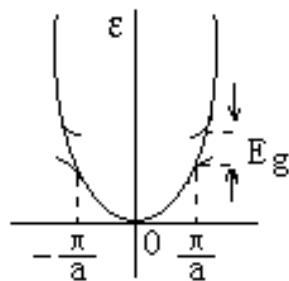


7.1 近自由电子模型

近自由电子模型认为：电子在晶体中要受周期势场的作用，但这个势场的平均势场是一个很微弱的势场，平均势场是周期势场 $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T})$ ，由于 $U(\vec{r})$ 很弱，可以用量子力学中的微扰论来处理，这时 Shrodinger 方程中的 Hamilton 量既有动能又有势能。

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + U(\vec{r}) \quad U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T})$$

这里 $U(\vec{r}) \ll \frac{P^2}{2m}$ ，这样可用自由电子的波函数代替电子的零级波函数，用微扰论求解 Shrodinger 方程，这样一种物理模型称之为近自由电子模型或准自由电子模型，这也就是 Sommerfeld 的自由电子模型再加上弱周期势的修正。



7.1.1 能隙的起因

对于一维点阵 (点阵常数为 a)，电子的波函数 $\Psi = e^{ikx}$ ，若 k 远离 Brillouin 区边界时 (即 $k \neq \pm \frac{\pi}{a}n$ 时)，电子波不受 Bragg 反射，从各原子散射的波没有确定的位相关系，对入

射波的传播无什么影响，与 X-ray 在晶体中的传播是相同的。

但当 $k = \pm \frac{\pi}{a}n$ 时，如 $k = \frac{\pi}{a}$ ，此时平面波满足 Bragg 条件，波程差为 $2a$ ，相位差为 2π ，从相邻的原子反射的波有相同的位相，发生相长干涉，产生向反方向传播的波，这个波同样受到其近邻原子的 Bragg 反射，再一次反向，这样就形成了向相反方向传播的两列行进波，平衡时两波叠加形成驻波。

有两种形态的驻波：

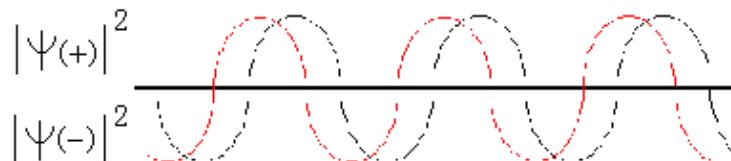
$$\Psi(+) = e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2\cos\frac{\pi x}{a}$$

$$\Psi(-) = e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2i\sin\frac{\pi x}{a}$$

这是由自由电子的行波在 Bz 边界上的 Bragg 反射而形成的，两个驻波使电子聚积在不同的区域内。

$$|\Psi(+)|^2 = \rho(+) \propto \cos^2 \frac{\pi}{a}x \quad \text{说明电子尽可能地处在原子时周围}$$

$$|\Psi(-)|^2 = \rho(-) \propto \sin^2 \frac{\pi}{a}x \quad \text{说明电子尽可能地处在原子时之间}$$



下面我们分别计算一下这两种情况下电子的平均能量。

因为 $\rho(+)$ 这种分布时的能量低 $\rho(-)$ 分布时能量高，电子的平均能量是不同的，没有周期势场的 $E - k$ 曲线是一条抛物线，在有周期势场存在时，在 Brillouin 区边界上分裂成两个波函数，相应的能量也分成两个，一个 E^+ 、一个 E^- ，可以证明，对 $\Psi(+)$ 的电子的能量与 $\Psi(-)$ 的电子的能量是不同的，这个能量差就是能隙，这个能隙就是所谓的禁带。

为简单起见，我们考虑势场是谐和势（简谐势）

$$U(x) = u \cos \frac{2\pi}{a}x \text{ 对于 } L = 1 \text{ 的单位晶体}$$

$$\Psi(+) = \sqrt{2} \cos \frac{\pi}{a}x \quad \Psi(-) = \sqrt{2} \sin \frac{\pi}{a}x$$

$\sqrt{2}$ 为归一化因子，对 $\rho(+), \rho(-)$ 计算平均能量

$$\rho(+) : \int_0^1 \rho(+) U(x) dx$$

$$\rho(-) : \int_0^1 \rho(-) U(x) dx$$

$$E_g = \int_0^1 \rho(+) U(x) dx - \int_0^1 \rho(-) U(x) dx$$

$$= 2u \int_0^1 \left(\cos^2 \frac{\pi}{a}x - \sin^2 \frac{\pi}{a}x \right) \cos \frac{2\pi}{a}x dx$$

$$= u$$

实际的势场并非是上面的简单形式，而是一个复杂函数，但可用倒易点阵矢量展成 Fourier 级数，展成余弦势的叠加，在一级近似下，在 Brillouin 区边界都有能量间隙。

$$u(x) = \sum_n u_n \cos \frac{2\pi}{a} nx \quad E_g = U_n$$

能隙的大小等于相应的 Fourier 分量， U_n 是收敛的，能隙的宽度越来越小。电子能量跃变点的边界。

7.2 Bloch 定理

在存在周期性势场时，电子满足的 Shrodinger 方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

其中 $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T})$

Bloch 定理是关于周期势场中单电子 Shrodinger 方程的本征解的形式的问题。

Bloch 定理：

对于一个周期势场，单电子 Shrodinger 方程的解必定具有形式：

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

即波函数为一个周期性函数与一个平面波相乘的形式，其中 $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ 是一个具有晶体点阵周期性的函数。

$$U_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})$$

\vec{T} 为点阵平移矢量。

把波函数平移点阵平移矢量可得：

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) &= U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{T})} \\ &= U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \\ &= \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \end{aligned}$$

这也是 Bloch 定理的另一种表达式，利用这种表达式 Bloch 定理可叙述为：

周期势场中单电子 Shrodinger 方程的本征函数 $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ 可以这样来选取，使得与每个 $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ 相联系的有一个波矢 \vec{k} 满足：

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}}$$

由 Bloch 定理可得两个重要结论：

(1) Bloch 定理表明周期势场中电子的本征函数有 Bloch 函数的形式，是一个被周期势场调幅了的平面波，平面波的振幅具有周期势场的周期性，这与自由电子的波函数不同，自由电子的波函数是一个平面波。

(2) Bloch 波函数是周期势场中电子的本征函数，这个波在晶体空间是自由(均匀)传播的，既不随时间和空间而衰减，也不会在传播过程中突然改变形态，即不会由一个 Bloch 波变成另一个 Bloch 波。Bloch 波不会被周期势场所散射，自由电子会受周期势场所散射。Bloch 波之间可以集结成波包，波包表示能量传输，Bloch 电子在完全的周期性势场中是不会显示出电子。

Bloch 定理的证明：

首先从正空间证明：

先定义平移算符，若点阵的平移矢量是：

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

当 u, v, w 取一系列整数值时，它代表平移矢量群，对此，我们可定义平移算符

$$\hat{T}_{\vec{T}} f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{T})$$

把平移算符作用在 Shrodinger 方程中的上得

$$\hat{T}_{\vec{T}} \hat{H} \Psi(\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r} + \vec{T}) \hat{T}_{\vec{T}} \Psi(\vec{r})$$

因为

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \hat{p}^2 + U(\vec{r})$$

\hat{H} 有平移不变性，在周期场中

$$\hat{H}(\vec{r} + \vec{T}) = \hat{H}(\vec{r})$$

则有

$$\hat{T}_{\vec{T}} \hat{H} \Psi(\vec{r}) = \hat{H} \hat{T}_{\vec{T}} \Psi(\vec{r})$$

平移算符与哈密顿算符是对易算符，据量子力学可知，对易算符有相同的本征函数，即 \hat{H} 的本征函数也就是 $\hat{T}_{\vec{T}}$ 的本征函数。

若 $\vec{T} \cdot \vec{T}'$ 是同一平移矢量群中的任意两个矢量，则：

$$\hat{T}_{\vec{T}} \hat{T}_{\vec{T}'} = \hat{T}_{\vec{T}'} \hat{T}_{\vec{T}} \Psi(\vec{r}) = \Psi_{\vec{T} + \vec{T}'}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{T} + \vec{T}')$$

这就是说同一平移矢量群中的两个平移算符彼此是对易的。

现在就一维情况来证明 Bloch 定理：

考虑长为 L 的一维晶体，有 N 个初基晶胞， $L = Na$ ，固体物理考虑的都是理想晶体，不考虑边界，为排除晶体的有限尺寸对问题的限制，采用周期性边界条件，即把晶体首尾相接成一个环型晶体。

Shrodinger 方程的解以晶体长度为周期重复：

$$\Psi(X) = \Psi(X + L) \quad \hat{T} \Psi(X) = \Psi(X + a)$$

$\Psi(x)$ 是周期场中哈密顿算符的本征函数， $\Psi(x)$ 也是平移算符的本征函数：

$$\hat{H}\Psi(X) = \epsilon\Psi(X) \quad \hat{T}\Psi(X) = c\Psi(X)$$

c 为 \hat{T} 算符的本征值。

当用平移算符重复作用时

$$\Psi(x+2a) = \hat{T}\Psi(x+a) = c^2\Psi(x)$$

因为

$$\Psi(x+a) = \hat{T}\Psi(x) = c\Psi(x)$$

将平移算符在波函数上作用 N 次，则

$$\hat{T}\Psi[x + (N-1)a] = \Psi(x+Na) = c^N\Psi(x)$$

按周期性边界条件

$$\Psi(x+Na) = \Psi(x)$$

所以

$$c^N = 1$$

这是由平移对称性得到的。于是 $c = e^{\frac{i2\pi n}{N}}$ ，则有

$$\Psi(x+a) = e^{\frac{i2\pi n}{N}}\Psi(x)$$

令 $k = \frac{2\pi n}{Na} = \frac{2\pi}{L}n$ (周期性边界条件下 k 的允许值)

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

这正是一维点阵中 Bloch 定理的表达式。

对三维晶体在 x 、 y 、 z 方向都用周期性边界条件和平移算符，同样可得：

$$\Psi(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}}\Psi(\vec{r}) \quad c = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}}$$

在以上的证明中，我们没有用到周期势的性质和波函数的具体形式，只用了平移对称性，Bloch 定理是晶体平移对称性的直接结果，不仅适用于周期场中的电子的本征态，而且适用于严格具有完全的平移对称性的体系，它的所有本征函数都具有 Bloch 函数的形式。

7.3 电子在周期势场中的波动方程

周期势场中的 Shrodinger 方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T})$$

现在我们要把 Shodinger 方程和解的形式在波矢空间中表示出来，就要经过量子力学中的表象变换。

7.3.1 中心方程

(1) 势函数和波函数的 Fourier 分析

势函数有平移对称性, 总可以用倒易点阵矢量展成 Fourier 级数, 在一维情况下, $U(x) = U(x+a)$, $U(x)$ 可对倒易矢量展开成 Fourier 级数:

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} \quad G = \frac{2\pi}{a} n \quad n \in \mathbb{Z}$$

若 $U(x)$ 是实函数, Fourier 级数的 Fourier 分量的系数 U_G 有如下性质:

$$U_G^* = U_{-G}$$

因为 $U(x)$ 是实函数, $U^*(x) = U(x)$ 所以

$$\sum_G U_G^* e^{-iGx} = \sum_G U_{-G} e^{-iGx}$$

第二章中讲过, 实周期函数必有此结果:

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} = \sum_G U_{-G} e^{-Gx}$$

对于任意的 $G = G'$, 则上式左边为 $U_{G'}^* e^{-iG'x}$, 右边为 $U_{-G'} e^{-iG'x}$, 要使上面的等式成立, 则必须满足

$$U_{G'}^* = U_{-G'}$$

若势函数具有中心反演对称性:

$$U(x) = U(-x)$$

$$\sum_G U_G e^{iGx} = \sum_G U_{+G} e^{-iGx} = \sum_G U_{-G} e^{iGx}$$

则有

$$U_G = U_{-G}$$

在势函数既是实函数又具有中心反演对称性的情况下

$$U_G = U_{-G} = U_G^* = U_{-G}^*$$

波函数:

一个波函数可对波矢 k 展开成 Fourier 级数, 在周期性边界条件下:

$$k = \frac{2\pi}{L} n \quad n \in \mathbb{Z}$$

$$\psi(x) = \sum_k c(k) e^{ikx}$$

在波矢空间中关键就是 $c(k)$, 只要 $c(k)$ 已知, 则 $\psi(x)$ 在 k 空间的形式就知道了, 此时 $\psi(x)$ 就唯一确定了。

(2) 中心方程的推导

空间的 Schrödinger 方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

把波函数展开成 Fourier 级数, k 取边界条件允许的所有值(包括倒易阵点和非倒易阵点)

$$\psi(x) = \sum_k c(k) e^{ikx} \quad k = \frac{2\pi}{L} n$$

把势函数对倒易矢量展开成 Fourier 级数

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx}$$

将波函数和势函数的 Fourier 级数代入一维 Schrödinger 方程中。

动能项为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k k^2 c(k) e^{ikx}$$

势能项为

$$U(x) \psi(x) = \sum_G e^{iGx} \sum_k c(k) e^{ikx} = \sum_G \sum_k U_G c(k) e^{i(k+G)x}$$

则一维情况下的 Schrödinger 方程变为:

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \psi(x) = \epsilon \psi(x) \\ & \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k k^2 c(k) e^{ikx} + \sum_G \sum_k U_G c(k) e^{i(k+G)x} = \epsilon \sum_k c(k) e^{ikx} \end{aligned}$$

任意指定一个 Fourier 分量(一个波矢代表一个分量), k_0 是边界条件允许的 k 值, 我们看一看各项的系数

第一项分量为 $e^{ik_0 x}$, 当 $k+G=k_0$ 时, $k=k_0-G$, 系数为:

$$\sum_G U_G c(k_0 - G)$$

等式右边, $k=k_0$ 时, 分量 $e^{ik_0 x}$ 的系数为 $\epsilon c(k_0)$

任何一个 Fourier 分量的系数都应满足这个关系:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_0^2 c(k_0) + \sum_G U_G c(k_0 - G) = \epsilon c(k_0)$$

因此可以把 k_0 再写成 k , 则:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 c(k) + \sum_G U_G c(k - G) = \epsilon c(k)$$

式中的 k 是边界条件允许的任意一个 k 值。

为方便起见，我们引入 $\lambda_k = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$ ，代表波矢为的平面波的动能，于是上面的方程可写成：

$$(\lambda_k - \varepsilon)c(k) + \sum_G U_G c(k-G) = 0$$

这就是中心方程。

(3) 中心方程说明的问题

(a) 中心方程是一个代数方程，它是由真实空间中的 Shrodinger 方程（微分方程）演变来的，是周期势场中单电子 Shrodinger 方程在波矢空间的表现形式，这个方程要对 G 求和（这是因为一个给定的势函数展开 Fourier 级数要对 G 求和）。它应包含无穷多项， k 是周期性边界条件允许的任意一个 k 值，这实际上是一个包含无穷多项和无穷多个方程的代数方程组，求解中心方程的目的是求 ε 和各 Fourier 分量的系数，从表面看，这样一个有无穷多个方程，而每个方程又包含有无穷多项的方程组是没法求解的，但是在一些近似条件下，取一些有限项和有限的方程，还可说明许多问题。

(b) 中心方程把波函数的 Fourier 分量 $c(k)$ 及 $c(k-G)$ 联系了起来，在中心方程中对 k 不求和，只对 G 求和，在中心方程中出现的 Fourier 分量的系数为 $c(k)$ 和 $c(k-G)$ ， G 要取所有的倒易点阵矢量，中心方程把 $c(k), c(k-g), c(k-2g), c(k+g), c(k+2g), \dots$ 联系起来了。

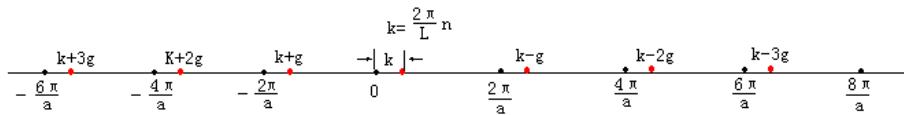
如在一维情况下，令最短的 $g = \frac{2\pi}{a}$ ，所有倒易点阵矢量 G 可写成 $G = \frac{2\pi}{a}n = ng$ $n \in \mathbb{Z}$ ，因此中心方程包含这样一些 Fourier 分量：

$$(\lambda_k - \varepsilon)c(k) + U_g c(k-g) + U_{2g} c(k-2g) + \dots + U_{-g} c(k+g) + U_{-2g} c(k+2g) + \dots = 0$$

在方程中出现的只是

$$c(k), c(k-g), c(k-2g), c(k+g), c(k+2g), \dots$$

我们可以在波矢空间中标出这些分量：



在中心方程中出现的只有与指定的 k 相差一个 G 的 Fourier 分量，统称之为 $c(k)$ 、 $c(k-G)$ ， G 取所有倒易点阵矢量。

也就是说当用中心方程求解波函数的本征函数的 Fourier 分量时，只能求出 $c(k)$ 与 $c(k-G)$ 这样一些系数的分量，而与 k 相差不是一个 G 的那些分量是不出现的。

求解中心方程是为了求解电子波函数的本征函数，在中心方程中消失掉的 Fourier 分量，在中心方程的解中也不会出现，这也就是说，周期势场中单电子 Shrodinger 方程的解不会包括边界条件所允许的所有 k 值的分量，而只包含一些特殊的分量。

$$\Psi(x) = c(k)e^{ikx} + c(k-g)e^{i(k-g)x} + c(k-2g)e^{i(k-2g)x} + \dots + c(k+g)e^{i(k+g)x} + c(k+2g)e^{i(k+2g)x} + \dots$$

式中的 k 值是边界条件的任意一个 k 值。可以简写为：

$$\Psi(x) = \sum_G c(k - G) e^{i(k-G)x}$$

式中的 G 值取所有的倒易点阵矢量。

这就是由中心方程得到的单电子在周期势场中电子波函数的本征函数的形式。

(c) 把含有分量 k 的波函数(本征函数)给一个下标，表示波矢为 k 的 Fourier 分量

只要知道了 k 分量，其它的分量可用 $\vec{k} \pm \vec{G}$ 找出来，波函数就唯一地确定了，即：

$$\Psi_k(x) = \sum_G c(k - G) e^{i(k-G)x}$$

$$\Psi_{k-G}(x) = \Psi_{k+G}(x) = \Psi_k(x)$$

它们都是由相同的 Fourier 分量组成，因此它们都是相同的， $\Psi_k(x)$ 与 $\Psi_{k-G}(x)$ 表示相同的波函数。

(d) 既然 $\Psi_k(x)$ 与 $\Psi_{k+G}(x)$ 是同一个波函数，由相同的 Fourier 级数组成，通常我们就把 k 限制在第 1Brillouin 区之内，用 k 表示，称简约波矢，它所表示的本征函数都可以通过加减适当的 G 用第 1Brillouin 区以内的本征函数来表示，第 1Brillouin 区以外的波函数只不过是第 1Brillouin 区以内的波函数的重复和再现而已。

另外要注意的是，格波不存在比 $2a$ 更短的波长，即波矢超出第 1Brillouin 区是没有物理意义的，然而电子波则不同，电子波是几率波，代表 $|\Psi|^2$ 在 \vec{r} 处电子出现的几率，在阵点以外的空间仍有物理意义，也就是说，对电子波，波矢可超出第 1Brillouin 区，在第 1Brillouin 区以外，它是有物理意义的，只不过与第 1Brillouin 区以内的是重复的，这是与格波不同的地方。

Bloch 定理重述

由中心方程再看 Bloch 定理。

用简约波矢：

$$\Psi_k(x) = \sum_G c(k - G) e^{i(k-G)x}$$

我们现在证明这样一个 Fourier 级数就是 Bloch 函数

$$\Psi_k(x) = \left[\sum_G c(k - G) e^{-iGx} \right] e^{ikx}$$

令

$$\sum_G c(k - G) e^{-iGx} = u_k(x)$$

现在只要证明

$$u_k(x) = \sum_{\vec{G}} c(\vec{k} - \vec{G}) e^{-i\vec{G}x}$$

具有点阵周期性即可证明 $\Psi_k(x)$ 为 Bloch 函数。

$$\begin{aligned} u_k(x+T) &= \sum_G c(k-G) e^{-iG(x+T)} \\ &= \left[\sum_G c(k-G) e^{-iGx} \right] e^{-iGT} \\ &= \left[\sum_G c(k-G) e^{-iGx} \right] e^{-i2\pi} \\ &= \left[\sum_G c(k-G) e^{-iGx} \right] \\ &= u_k(x) \end{aligned}$$

$\Psi_k(x)$ 是 Bloch 函数，即

$$\Psi_k(x) = u_k(x) e^{ikx}$$

以前我们讲过一个具有晶体点阵周期性的函数可用倒易点阵矢量展开成 Fourier 级数，现在我们证明了它的逆定理，即若一个函数可用倒易点阵矢量展成 Fourier 级数，那么这个函数必定有点阵周期性质。

由 Bloch 函数的 Fourier 级数形式

$$\Psi_k(x) = \sum_G c(k-G) e^{i(k-G)}$$

可写成：

$$\Psi_k(x) = c(k_0) e^{ikx} + \sum_{G \neq 0} c(k-G) e^{i(k-G)x}$$

对于三维波函数：

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c(\vec{k}-\vec{G}) e^{i(\vec{k}-\vec{G}) \cdot \vec{r}} = c(\vec{k}_0) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \sum_{\vec{G} \neq 0} c(\vec{k}-\vec{G}) e^{i(\vec{k}-\vec{G}) \cdot \vec{r}}$$

据 Laue 衍射条件 $\Delta k = \vec{G}$ ，在 \vec{k}' 方向有一个反射波 $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}$ ，除第一项外，其它分量的波矢都有 $\vec{k} - \vec{G}$ 的形式，因此它们都是各级 Bragg 反射波， \vec{G} 取所有倒易点阵矢量，即得各级平面的所有反射，就是把所有的反射波加起来，Bloch 波实际是一个平面波与它的各级 Bragg 反射波的叠加。

7.3.2 电子的晶体动量

(1) Bloch 函数的下标 k 是表征本征函数本征态的量子数，描写函数的量子态需要两个量子数，波矢 \vec{k} 和自旋量子数 m_s 。

(2) 如果周期势 $U(\vec{r}) = 0$ ，则 $U_G = 0$ ，此时中心方程为

$$(\lambda_k - \varepsilon) c(k) = 0$$

要使 $c(k)$ 有非零解，则必须 $(\lambda_k - \varepsilon) = 0$ ，即

$$\varepsilon = \lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

这正是自由电子的能量，此时的波函数为 $\Psi_{\vec{k}} = c(\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ ，相当于自由电子的波函数。

这时的波矢 \vec{k} 表示这样的物理意义：

$\hbar\vec{k}$ 代表电子动量的本征值，但 $U(\vec{r}) \neq 0$ ，则 $\hbar\vec{k}$ 不代表电子动量的本征值，Bloch 波是由许多平面波叠加起来的，Bloch 函数不是动量算符的本征函数，而是能量算符的本征函数。我们把动量算符作用到 Bloch 函数上得：

$$\hat{p}\Psi_k(\vec{r}) = -i\hbar\nabla\Psi_k(\vec{r}) = -i\hbar\nabla u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \hbar\vec{k}\Psi_k(\vec{r}) \neq \hbar\vec{k}\Psi_k(\vec{r})$$

所以， $\hbar\vec{k}$ 不是电子动量的本征值。

(3) 凡是有 Bloch 电子参与的碰撞过程中， $\hbar\vec{k}$ 这个量要出现在守恒定律中，它的作用与一个动量的作用一样，所以我们把叫做电子的晶体动量。

用量子力学的方法来计算有 Bloch 电子参与的过程的跃迁几率，可得到波矢的选择定则，对于电子与声子的碰撞：

$$\vec{k} \pm \vec{q} = \vec{k}' + \vec{G}$$

其中，

\vec{k} 为电子波矢

\vec{q} 为声子波矢

\vec{k}' 为电子跃迁后的波矢

\vec{G} 为倒易点阵矢量， \vec{G} 的选取以保证 \vec{k}' 不超出第 1 Brillouin 区，满足上述波矢选择定则的跃迁是允许的，否则就是不允许的。

若对波矢选择定则两边乘以 \hbar ，相当于动量守恒定律：

$$\hbar\vec{k} \pm \hbar\vec{q} = \hbar\vec{k}' + \hbar\vec{G}$$

式中 $\hbar\vec{k}'$ 代表电子跃迁后的动量。

$\hbar\vec{k}$ 出现在动量守恒定律中，相当于一个动量，称为电子的晶体动量，它即非电子动量的本征值，又不是电子动量的平均值，只是它的性质相于一个动量。

电子在外场作用下， $\hbar\vec{k}$ 的变化服从 Newton 定律。

7.3.3 中心方程的解

$$(\lambda_k - \varepsilon)c(k) + \sum_G U_G c(k - G) = 0$$

在中心方程中出现的系数只有 k 、 $k - G$ 的形式，对波矢空间任一点（如 k_0 ）求解，可对此点写出中心方程，这时对有关的 Fourier 分量都要写出中心方程，因为用一个方程是无法求解能量的本征值与本征函数的，只有用一系列的方程列成方程组来求解。

现在我们考虑最简单的情况，假定势函数只包含有两个 Fourier 分量：

$$U(x) = U_g e^{iGx} + U_{-g} e^{-iGx} \quad g = \frac{2\pi}{a}$$

并设 $U_g = U_{-g} = U$ ，则 $G = ng \frac{2\pi}{a} n$ ， $n \in \mathbb{Z}$ ，于是 $U(x)$ 可写成余弦函数的形式：

$$U(x) = 2U \cos gx$$

在波矢空间任意指定一个 k 值，则中心方程为：

$$(\lambda_k - \varepsilon)c(k) + U_g c(k-g) + U_{-g} c(k+g) + U_{2g} c(k-2g) + U_{-2g} c(k+2g) + \dots = 0$$

由于方程中只有 $U_g = U_{-g} = U$ ，而 $U_{2g} = U_{-2g} = \dots = 0$ ，中心方程简化为：

$$(\lambda_k - \varepsilon)c(k) = Uc(k-g) + Uc(k+g) = 0$$

对 $k-g$ 写出中心方程：[把上式中的 k 换成 $k-g$]

$$(\lambda_{k-g} - \varepsilon)c(k-g) + Uc(k-2g) + Uc(k) = 0$$

对 $k+g$ 写出中心方程：

$$(\lambda_{k+g} - \varepsilon)c(k+g) + Uc(k) + Uc(k+2g) = 0$$

但由此引出的中心方程是无穷的，即中心方程是由无穷多的方程组成的奇次方程组。这些方程把 k 、 $k-g$ 、 $k-2g$ 、 $k+g$ 、 $k+2g$ 等波矢联系起来了，这样一个由无穷多个方程组组成的方程组是无法求解的，但在一定的近似条件下，我们把波函数

$$\Psi_k = \sum_G c(k-G) e^{i(k-G)x}$$

的 Fourier 分量只取有限个项，则中心方程是有限的方程组，还是可以求解的。

如对上面势函数只有两个分量的情况下，我们取：

$$c(k-3g) = c(k+3g) = 0$$

即波函数只有五个分量 $c(k)$ 、 $c(k+g)$ 、 $c(k+2g)$ 、 $c(k-g)$ 、 $c(k-2g)$ 时，中心方程只有 5 个。

对 $k-2g$ 写出中心方程为：

$$(\lambda_{k-2g} - \varepsilon)c(k-2g) + Uc(k-g) = 0$$

对 $k+2g$ 写出中心方程为：

$$(\lambda_{k+2g} - \varepsilon)c(k+2g) + Uc(k+g) = 0$$

把上述方程组按一定顺序排列，如 $c(k-2g), c(k-g), c(k), c(k+g), c(k+2g)$ 排列，要使关于有非零解，则其系数行列式须满足：

$$\begin{vmatrix} \lambda_{k-2g} - \varepsilon & U & 0 & 0 & 0 \\ U & \lambda_{k-g} - \varepsilon & U & 0 & 0 \\ 0 & U & \lambda_k - \varepsilon & U & 0 \\ 0 & 0 & U & \lambda_{k+g} - \varepsilon & U \\ 0 & 0 & 0 & U & \lambda_{k+2g} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

若势函数包含有两对 Fourier 分量：

$$\left[U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} \right]$$

如 $U_g = U_{2g} = U_1 \quad U_{-g} = U_{-2g} = U_2$

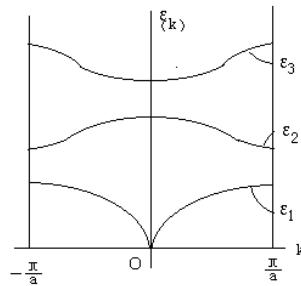
对于波函数取五个分量的情况，这时写出的中心方程的系数行列式为：

$$\begin{vmatrix} \lambda_{k-2g} - \varepsilon & U_1 & U_2 & 0 & 0 \\ U_1 & \lambda_{k-g} - \varepsilon & U_1 & U_2 & 0 \\ U_2 & U_1 & \lambda_k - \varepsilon & U_1 & U_2 \\ 0 & U_2 & U_1 & \lambda_{k+g} - \varepsilon & U_1 \\ 0 & 0 & U_2 & U_1 & \lambda_{k+2g} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

中心方程的解说明的问题：

(1) 对每一个给定的 k 值， ε 是多值的，有多少个 ε 值，取决于波函数 Fourier 分量的个数，对于每一个波矢 k ，有不止一个能量，每一个 ε 值对应一个能带，所以标志电子的一个能量状态，需要两个指标 n, k ，即一个是波矢指标，一个是能带指标，同样标志一个波函数 $\Psi_{n,k}$ 也需要两个指标，因为 $\Psi_{n,k}$ 是将 ε 代入中心方程得到的。

$$\Psi_{n,k} = \sum_G c_n(k-G) e^{i(k-G)x}$$



(2) 将中心方程中的 k 平移一个任意倒易点阵矢量，中心方程所代表的方程组不变，解也是不变的。

$$(\lambda_k - \varepsilon)c(k) + \sum_G c(k-G) = 0$$

k 是边界条件允许的任意值。中心方程把 $k, k - G$ 这些 Fourier 分量联系在一起，若指定 k ，则只能出现的形式的分量， G 取所有倒易点阵矢量。

$$\begin{cases} k, k-g, k-2g, \dots \\ k+2g, k+g, k, \dots \end{cases}$$

若对 k 求解中心方程，则对 $k, k-g, k-2g, \dots$ 都要写出中心方程来，若将 k 平移任意倒易矢量 G ，如 $G = 2g$ ，现在实际上对 $k+2g$ 求解中心方程，现在的中心方程组中只出现与 $k+2g$ 相差一个 G 的所有分量，如 $k+g, k, k-g$ ，也就是说对 $k+2g$ 写出的中心方程组实际上是与对 k 写出的中心方程组相同，所不同的只是方程的顺序有些变化而已。由此解中心方程组解出的能量与波函数也不变。

所以

$$\epsilon_{n,k} = \epsilon_{n,k+G}$$

$$\Psi_{n,k} = \Psi_{n,k+G}$$

同一个能带中的能量是 G 的周期数，同一个能带中的波函数也是 G 的周期函数，这是能带在周期势场中的性质，与格波的色散关系 $\omega_s(k) = \omega_s(k-G)$ 相对应，这些性质都是由周期势场引起的，所以我们只在第 1Brillouin 区内解出所有的能带和轨道就全部解决了电子的能带和轨道问题，在三维情况下：

$$\epsilon_{n,\vec{k}} = \epsilon_{n,\vec{k}+\vec{G}}$$

特别要注意的是：在正空间 $U(\vec{r})$ 有正点阵的平移不变性， $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T})$ ，而波函数没有平移不变性，但在波矢空间，即倒易空间， ϵ 和 Ψ 都对倒易点阵矢量 \vec{G} 有平移不变性。

7.3.4 弱周期势下 BZ 边界附近的近似解

设势函数有三角函数的形式：

$$U(x) = 2U \cos Gx \quad G = \frac{2\pi}{a} n$$

势函数展开包括两个 Fourier 分量：

$$U_G = U_{-G} = U$$

U 比电子在 Brillouin 区边界是的动能要小得多，即：

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G}{2} \right)^2 \gg U$$

现在来求在附近中心方程的解

(1) 当 $k = \frac{G}{2}$ 时

$$\lambda_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

(波矢为 k 的自由电子的能量或波矢为 k 的平面波分量的动能)

$$\lambda_{k-g} = \frac{\hbar^2}{2m}(k-g)^2$$

因为 $\lambda_{\frac{G}{2}} = \lambda_{-\frac{G}{2}} = \lambda$ (波矢为 $\frac{G}{2}$ 与 $-\frac{G}{2}$ 的自由电子的动能是相同的)

$$\Psi_k(x) = c(k)e^{ikx} = \sum_{G \neq 0} c(k-G')e^{i(k-G')x}$$

当 $k = \frac{G}{2}$ 时:

$$\Psi_{\frac{G}{2}}(x) = c\left(\frac{G}{2}\right)e^{i\frac{G}{2}x} + c\left(-\frac{G}{2}\right)e^{-i\frac{G}{2}x} + \dots$$

在波函数中 $\frac{G}{2}$ 的分量与 $-\frac{G}{2}$ 的分量具有同样重要的地位, 在比较粗略的近似下, 必须保留这一对 Fourier 分量 (因为 $k = \frac{G}{2}$ 时这一对分量的 k 是相同的), 而将其它高阶分量略去, 这就是波函数的两分量近似, $\lambda_{\frac{G}{2}} = \lambda_{-\frac{G}{2}}$, 这两个分量有同样重要的地位。

略去高阶项, 对 $k = \frac{G}{2}$ 写出中心方程, 这时势函数有一对分量, 波函数也只有一对分量:

$$\begin{cases} (\lambda_{\frac{G}{2}} - \varepsilon)c\left(\frac{G}{2}\right) + Uc\left(-\frac{G}{2}\right) = 0 \\ (\lambda_{-\frac{G}{2}} - \varepsilon)c\left(-\frac{G}{2}\right) + Uc\left(\frac{G}{2}\right) = 0 \end{cases}$$

这方程组要有非零解, 则必须满足:

$$\left| \begin{bmatrix} U & \lambda - \varepsilon \\ \lambda - \varepsilon & U \end{bmatrix} \right| = 0$$

即: $(\lambda - \varepsilon)^2 = U^2$, 得到: $\varepsilon = \lambda \pm U$

由中心方程在两个分量近似下, 得到了电子的能带为 $\varepsilon = \lambda \pm U$, 若无周期势场电子的能带应为自由电子能带, 但由于弱周期势场的作用, 使能带分成两个, 这两个能量差为:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 2U = E_g$$

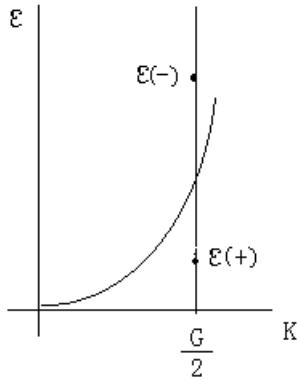
将 $\varepsilon = \lambda \pm U$ 代回中心方程可得波函数的两个解:

$$\Psi(\pm) = e^{i\frac{G}{2}x} \pm e^{-i\frac{G}{2}x}$$

若不考虑归一化因子, Ψ 就有上述形式, 此时:

$$\frac{c\left(-\frac{G}{2}\right)}{\frac{G}{2}} = \varepsilon - \frac{\lambda}{U} = \pm 1$$

与前面的似真性论证得到的结果完全一样。



(2) k 在 Brillouin 区边界 $\frac{G}{2}$ 附近

$G = \frac{2\pi}{a}$ 此时电子的本征函数

$$\Psi(x) = c(k)e^{ikx} + c(k-G)e^{i(k-G)x}$$

因为, k 与 $k-G$ 这两个分量有大约相差的动能, 其它的 G 可略去。

对 $k, k-G$ 分别写出中心方程

$$\left. \begin{aligned} (\lambda_k - \varepsilon)c(k) + Uc(k-G) \\ (\lambda_{k-G})c(k-G) + Uc(k) \end{aligned} \right\}$$

其中 $\lambda_k = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$ $\lambda_{k-G} = \frac{\hbar^2}{2m}(k-G)^2$

要使上述方程组有非零解, 必须满足

$$\left| \begin{bmatrix} \lambda_k - \varepsilon & U \\ U & \lambda_{k-G} - \varepsilon \end{bmatrix} \right| = 0$$

可得: $(\lambda_k - \varepsilon)(\lambda_{k-G} - \varepsilon) - U^2$ 或: $\varepsilon^2 - \varepsilon(\lambda_{k-G} + \lambda_k) + \lambda_{k-G}\lambda_k - U^2 = 0$

由此可得:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\lambda_{k-G} + \lambda_k) \pm \left[\frac{1}{4}(\lambda_{k-G} - \lambda_k)^2 + U^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

为了能清楚看出 ε 和 k 的关系, 我们引入:

$$\tilde{K} = k - \frac{1}{2}G$$

即从 Brillouin 区边界算起的波矢差。

则

$$\lambda_k = \frac{\hbar^2}{2m}(\tilde{K} + \frac{1}{2}G)^2$$

$$\lambda_{k-G} = \frac{\hbar^2}{2m}(\tilde{K} - \frac{1}{2}G)^2$$

代入能量关系式中得:

$$\varepsilon(\tilde{K}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G^2}{4} + \tilde{K}^2 \right) \pm \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} \tilde{K}G \right)^2 + U^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

或

$$\epsilon(\tilde{K}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G^2}{4} + \tilde{K}^2 \right) \pm U \left[1 + \left(\frac{\frac{\hbar^2}{2m} \tilde{K} G}{U} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

当波矢 k 足够靠近 Brillouin 区边界时, 即 \tilde{K} 足够小时, 使得 $\frac{\hbar^2}{2m} \tilde{K} G \ll |U|$ 就可把后项(方括号内的项)用二项式定理展开, 取一级近似得:

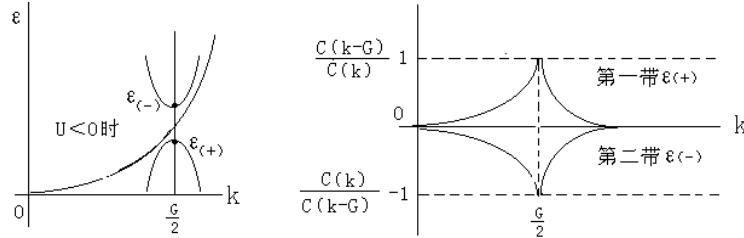
$$\epsilon(\tilde{K}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G^2}{4} + \tilde{K}^2 \right) \pm U \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\frac{\hbar^2}{2m} \tilde{K} G}{U} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

于是

$$\epsilon(\tilde{K}) = (\lambda \pm U) + \frac{\hbar^2}{2m} \tilde{K}^2 \left(1 \pm \frac{2\lambda}{U} \right)$$

式中 λ 是波矢, $k = \frac{G}{2}$ 时自由电子的动能, 能量 ϵ 对 Brillouin 区边界对称。

$\epsilon - \tilde{K}$ 是抛物线函数, 抛物线的顶点分别在 $\epsilon(+)$ 和 $\epsilon(-)$ 两点, 若 $U < 0$, 则势是吸引势, $\epsilon(+)$ 、 $\epsilon(-)$, 如图所示由中心方程可得:



$$\frac{c(k-G)}{c(k)} = \frac{\epsilon - \lambda_k}{U}$$

把中心方程得到的两个根分别代入, 可求出 $\frac{c(k-G)}{c(k)}$ 的关系, 得到如上面右图的关系。

(a) 当 k 远离 Brillouin 区边界时, 分别对两个能带来说, 只有一个平面波分量是主要的, 如对第一带来说, 因为此时 $\frac{c(k-G)}{c(k)} \rightarrow 0$, 即 $c(k) \gg c(k-G)$, 也就是说用一个分量表示就可以了, 离 Brillouin 区边界越远 $c(k-G)$ 越小。对于第二带来说, 只要 k 离 $\frac{G}{2}$ 越远 $c(k-G) \gg c(k)$, $c(k-G)$ 占主要地位, 也只有一个平面波占主要地位。

(b) 当 $k \rightarrow \frac{G}{2}$ 时, 两个分量都是主要的, 此时 $\frac{c(k)}{c(k-G)} \rightarrow 1$

当 $k = \frac{G}{2}$ 时, 两个分量相等, 与前面讲的完全一致。

7.4 能带图示法

7.4.1 简约区图、周期区图和扩展区图

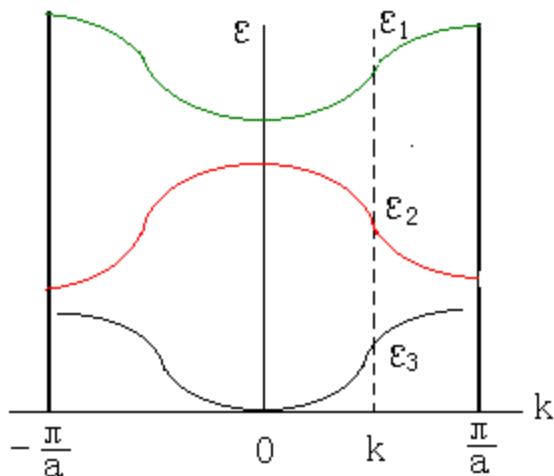
前面我们由中心方程得到了重要的结论: 即对于同一个能带, 能量和波函数都是倒易矢量 \vec{G} 的周期函数:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(x) = \Psi_{n,\vec{k}+\vec{G}} \quad \epsilon_{n,\vec{k}} = \epsilon_{n,\vec{k}+\vec{G}}$$

$\epsilon - k$ 的关系曲线在波矢空间有三种画法:

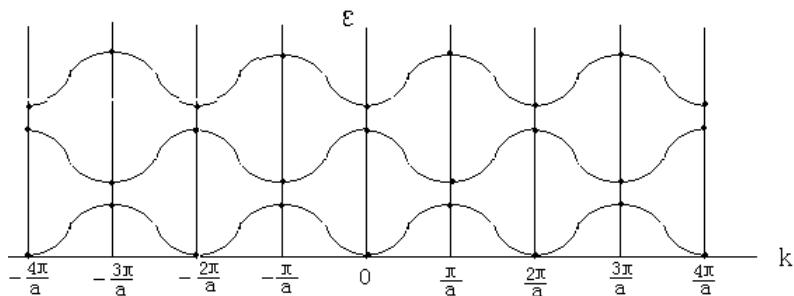
(1) 简约区图

把 \vec{k} 限制在第 1Brillouin 区之中，在第 1Brillouin 区中解出 ϵ_k 与能带，画出能带曲线，如一维时只看 $0 \sim \frac{\pi}{a}$ 范围与前面讲的 $k = \frac{G}{2}$ 附近的图非常相似，能带与能带之间有间隙，对于任一波矢 k 对应有不同的能量值，是 k 的多值函数，只在第 1Brillouin 区之中画图。



(2) 周期区图

把第 1Brillouin 区中的 $\epsilon - k$ 曲线平移 \vec{G} 移到波矢空间其它区域，这样得到的图叫周期区图或重复区图。

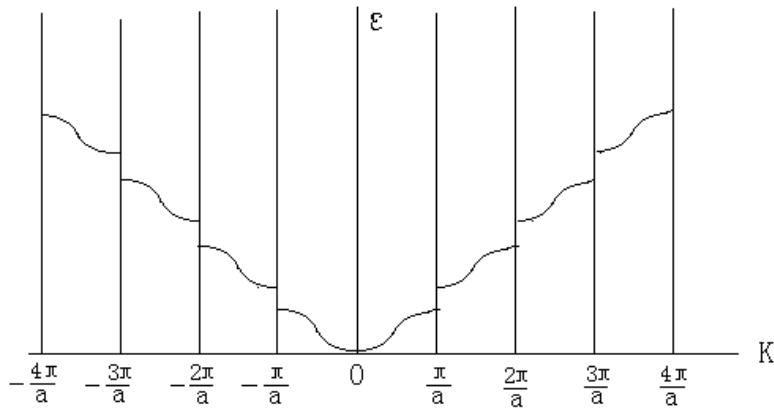


(3) 扩展区图

ϵ, Ψ 都有两个下标 n 和 \vec{k} ，有时需要 ϵ 是 \vec{k} 的单值函数，在这个前提下出现了能带的展区图。

约定在第 1Brillouin 区中画第一带 ($n = 1$)，在第 2Brillouin 区中画第二带 ($n = 2$)，在第 3Brillouin 区画第三带 …，以此类推，由此得到的曲线称之为展区图。

对于简约区图并不是说第 1Brillouin 区以外的能带和轨道是不存在的，而是为了避免重复，周期区图虽然是重复的，但它是最完整的，展区图是在每个 Brillouin 区中只画出一个能带，并不是说其它能带在这些 Brillouin 区中不存在，如在第 3Brillouin 区中的第一、



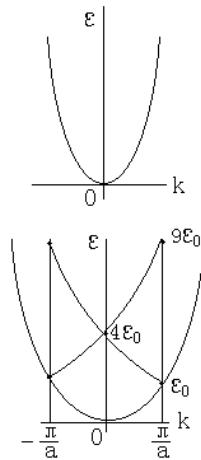
二能带与第 1,2Brillouin 区是一样的，这三种图示在不同的场合都要用到，常用的是简约区图。

7.4.2 空点阵近似

所谓空点阵近似就是点阵依然存在，周期性也存在，但势场为零。当周期势场非常弱 $U(x) \rightarrow 0$ ，对 $U(x) = 0$ 的极限情况，称为空点阵近似。空点阵近似就是周期结构中的自由电子近似。

在一维情况下，自由电子的函数为 $\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$ ($k = \frac{2\pi}{L}n, n \in \mathbb{Z}$)，空点阵近似的 $\epsilon - k$ 图与自由电子的 $\epsilon - k$ 图相同，但有三种图示法，我们采用简约区图。

我们从自由电子的 $\epsilon - k$ 图画出空点阵近似下的 $\epsilon - k$ 图的简约区图，只要把 k 平移适当的移入第 1Brillouin 区就得到空点阵近似下 $\epsilon - k$ 的简约区图。



$$(1) G = 0, \epsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m}k^2, \epsilon(0) = 0$$

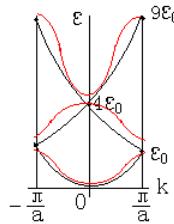
$$\epsilon(\pm \frac{\pi}{a}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = \epsilon_0$$

把第 1Brillouin 区边界的能量写成 $\epsilon(0)$ 作为度量其它能量的单位。

$$(2) \epsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m}(k+G)^2 \quad G = \frac{2\pi}{a} \text{ 在 Brillouin 区中心, } k = 0, \epsilon(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 = 4\epsilon_0$$

在 Brillouin 区边界上，即 $k = \pm \frac{\pi}{a}$ 时， $\epsilon(\pm \frac{\pi}{a}) = \begin{cases} 9\epsilon_0 \\ \epsilon_0 \end{cases}$ 这样就画出了空点阵近似下一维的 $\epsilon - k$ 简约区图。

在弱周期势下，在第 1Brillouin 区边界是，能带都要一分为二，出现能隙，这样就得到了一维情况下弱势场的简约区图。



三维情况下， k 沿不同方向，曲线可能不同，(这是因为晶体本身就是各向异性的)，画 $\epsilon - k$ 图就要指定 k 的方向，如 k 沿 [100] 方向，就表示 [100] 方向的 k 值。

三维情况下空点阵近似的能带的简约区图，即把自由电子的 $\epsilon(k) - k$ 关系曲线， $\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$ 平移到第 1Brillouin 区之中，令 $\vec{k} = \vec{k} + \vec{G}$ ，则简约区中

$$\begin{aligned}\epsilon(\vec{k}) &= \epsilon(k_x, k_y, k_z) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}(k + G)^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} [(k_x + G_x)^2 + (k_y + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2]\end{aligned}$$

这就是简约区中的函数。

三维空间的 $\epsilon(\vec{k}) - k$ 曲线图都是要在波矢空间给定的方向画出，如 sc 点阵的 [100] 方向，为简便起见，令 $\frac{\hbar^2}{2m} = 1$ ，即以 $\frac{\hbar^2}{2m}$ 为能量的度量单位，则简约区中的 $\epsilon(\vec{k})$ 函数为：

$$\epsilon(\vec{k}) = [(k_x + G_x)^2 + (k_y + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2]$$

SC 点阵的倒易点阵矢量表示为 $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z})$ ，给定 h, k, l ， \vec{G} 就给定了。作为一个例子，对 SC 点阵，来研究 k 沿 [100] 方向， $\epsilon(\vec{k})$ 曲线的形状。

(a) $\vec{G} = (000)$ (\vec{G} 以 $\frac{2\pi}{a}$ 为单位表示的指数) 即 $G_x = G_y = G_z = 0$

$$\text{则 } \epsilon(k_x, k_y, k_z) = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

也就是说， k 本来就在简约区中。

在 [100] 方向，即

$$k_x = 1 \quad k_y = k_z = 0 \quad \epsilon(k_x) = k_x^2$$

这就是简约区中的函数沿方向的函数形式。

在第 1Brillouin 区中心 $k_x = 0$

$$\epsilon(000) = 0$$

在第 1Brillouin 区边界

$$k_x = \pm \frac{\pi}{a} \quad \varepsilon(\pm \frac{\pi}{a}) = \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = \varepsilon_0$$

[把第 1Brillouin 区边界是的值作为度量其它能量的单位]。

(b) 最短的 $\vec{G} = [100], [\bar{1}00], [010], [0\bar{1}0], [001], [00\bar{1}]$ 根据这些相对于方向的对称性分组, 对称性相同的取作一组, 因此 $[100]$ 为一组, $[010]$ 为一组, $[001]$ 为一组。

先看 $\vec{G} = [100]$ 和 $[\bar{1}00]$, 这是对 $\vec{k} = [100]$ 对称的, 即 $G_x = \pm \frac{2\pi}{a}$, $G_y = G_z = 0$

代入简约区中的

$$\varepsilon(\vec{k}) = [(k_x + G_x)^2 + (k_y + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2]$$

中得:

$$\varepsilon(\vec{k}) = (k_x + G_x)^2 + k_y^2 + k_z^2 = \left(k_x + \frac{2\pi}{a}\right)^2 + k_y^2 + k_z^2$$

再沿 k_x 方向显示能带, 此时 $k_y = k_z = 0$, 则

$$\varepsilon(k_x) = \left(k_x \pm \frac{2\pi}{a}\right)^2$$

在 Brillouin 区中心 $k_x = 0, \varepsilon(0) = 4\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = 4\varepsilon_0$

在 Brillouin 区边界上

$$k_x = \pm \frac{\pi}{a} \quad \varepsilon(\pm \frac{\pi}{a}) = \left(\pm \frac{\pi}{a} \pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 = \begin{cases} 9\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = 9\varepsilon_0 \\ \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = \varepsilon_0 \end{cases}$$

(c) 再看相对于 $k[100]$ 的另外四个 $\vec{G} = [010], [0\bar{1}0]$, 或 $\vec{G} = [001], [00\bar{1}]$

对于这样两组 \vec{G} , 先写出简约区中的函数形式: $\vec{G} = [010], [0\bar{1}0]$ 时:

$$\varepsilon(k_x, k_y, k_z) = k_x^2 + \left[k_y \pm \left(\frac{2\pi}{a}\right)\right]^2 + k_z^2$$

$\vec{G} = [001], [00\bar{1}]$ 时:

$$\varepsilon(k_x, k_y, k_z) = k_x^2 + k_y^2 + \left[k_z \pm \left(\frac{2\pi}{a}\right)\right]^2$$

沿 k_x 方向的 $\varepsilon(k_x)$ 的形式:

$$\varepsilon(k_x) = k_x^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$$

在 Brillouin 区中心: $k_x = 0$

$$\varepsilon(0)4\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = 4\varepsilon_0$$

在 Brillouin 区边界: $k_x = \pm \frac{\pi}{a}$

$$\varepsilon(\pm \frac{\pi}{a}) = 5\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = 5\varepsilon_0$$

(d) 对于次短的 \vec{G} , 即 $\vec{G} = <110>$ 令 $\vec{G} = [110]$, 对 k_x 方向对称的还有 $[1\bar{1}0], [101], [10\bar{1}]$ 分别写出简约区中的函数

$$\begin{aligned}\varepsilon(k_x, k_y, k_z) &= \left(k_x \pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(k_y \pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 + k_z^2 \\ \varepsilon(k_x, k_y, k_z) &= \left(k_x \pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 + k_y^2 + \left(k_z \pm \frac{2\pi}{a}\right)^2\end{aligned}$$

在 k_x 方向的形式令 ($k_y = k_z = 0$), 则:

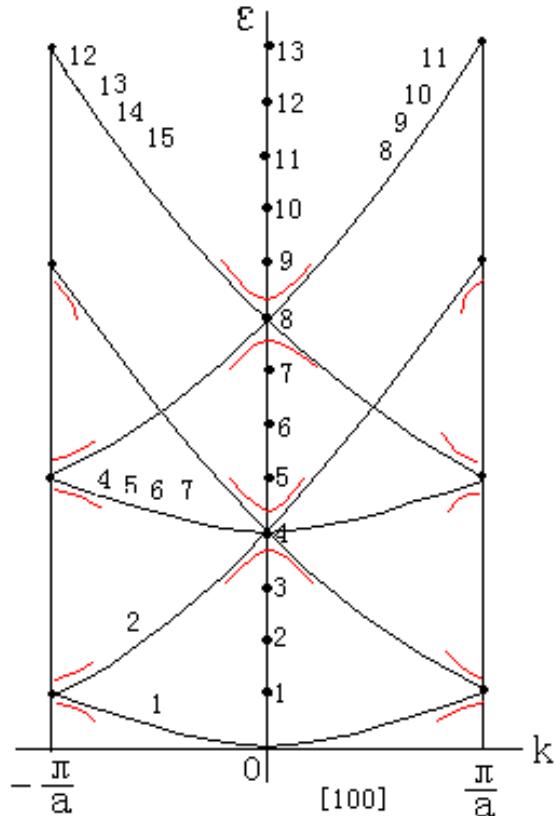
$$\varepsilon(k_x) = \left(k_x \pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$$

在 Brillouin 区中心, $k_x = 0$, $\varepsilon(0) = 8\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = 8\varepsilon_0$

在 Brillouin 区边界,

$$k_x = \pm \frac{\pi}{a} \quad \varepsilon(\pm \frac{\pi}{a}) = \left(\pm \frac{\pi}{a} \pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 = \begin{cases} 13\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = 13\varepsilon_0 \\ 5\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = 5\varepsilon_0 \end{cases}$$

这样就可画出一维情况下, 空点阵近似的能带图。如下图所示



这是空点阵近似的能带若考虑弱周期势的微扰是在区边界上将原来简单带分开就可得近自由电子的能带图 (如图中红线所示)。

上面是 sc 点阵的能带图，对于其它点阵要特别注意 \vec{G} 的选取，因为在上述考虑中 $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ 是采用了惯用轴，但对于如 fcc 点阵， $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ 就不是基矢，($\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ 为 $\frac{2\pi}{a}\hat{x}, \frac{2\pi}{a}\hat{y}, \frac{2\pi}{a}\hat{z}$)，这时就要考虑结构的消光规律，对于 fcc 点阵， hkl 只能取全奇或全偶的指数，除 [000] 外，下一个 \vec{G} 就应取 [111]，再下一个就是 [200]，在作能带图时一定要考虑到消光规律。

空点阵近似下简约区图的作图步骤：

- (1) 对给定的点阵先写出倒易点阵矢量 $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ ，由于 $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ 是惯用晶轴 h, k, l 的取值要考虑到消光规律。
- (2) 把 \vec{G} 依次代入到 $\epsilon(\vec{k})$ 函数中去 [简约区中的 $\epsilon(\vec{k})$]

$$\epsilon(\vec{k}) = (k_x + G_x)^2 + (k_y + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2$$

注意对于波矢空间中的给定方向 \vec{G} 的对称性，对称性相同的 \vec{G} 可同时代入，这样每 $\epsilon(\vec{k})$ 可能是同一曲线或对称性很高的曲线。

- (3) 对波矢空间给定的方向，写出 $\epsilon(k)$ 函数形式

如沿 k_x 方向，则 $k_y = k_z = 0$

如沿 k_y 方向，则 $k_x = k_z = 0$

如沿 k_z 方向，则 $k_x = k_y = 0$

沿 [111] 方向：

$$k_x = k_y = k_z = \frac{k}{\sqrt{3}}$$

- (4) 定出区中心的能量值 $\epsilon(0)$ 和区边界上的能量值，对区边界要注意计算，如沿 [100] 方向，区边界为 $\pm \frac{\pi}{a}$ ，若沿 [111] 方向就不再是 $\pm \frac{\pi}{a}$ ，对于 fcc 点阵，[111] 方向的边界为 $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 处

$$\vec{k} = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{2\pi}{a} \right) = \sqrt{3} \left(\frac{\pi}{a} \right)$$

只有把 \vec{k} 值定准，才能把 ϵ 算准。

7.5 金属和绝缘体

7.5.1 能带中的轨道数

根据前面讲过的能量和波函数的性质：

$$\epsilon_{n,\vec{k}} = \epsilon_{n,\vec{k}+\vec{G}} \quad \Psi_{n,\vec{k}} = \Psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}$$

能带和波函数对波矢 k 有周期性，只要我们对第 1Brillouin 区解出 ϵ 和 Ψ ，则 Bloch 电子的所有能带和轨道都解出来了，第 1Brillouin 区以外的所有波矢代表的轨道只是第 1Brillouin 区以内的轨道的重复而已，一个能带中的轨道数，就指的是这个能带在第 1Brillouin 区之内的轨道数。

在一维情况下，对长为 L 的一维晶体，第 1Brillouin 区的体积为 $\frac{2\pi}{a}$ ，而边界条件允许的每个 k 值占有的体积为 $\frac{2\pi}{L}$ ，则

$$\frac{\frac{2\pi}{a}}{\frac{2\pi}{L}} = \frac{L}{a} = \frac{Na}{a} = N \quad (L = Na)$$

也就是说第 1Brillouin 区中的 k 值的数目与晶体的初基晶胞的数目相同，每个 k 值又对应两个自旋相反的电子，因此每个能带中有 $2N$ 个轨道。

以 sc 点阵为例，对于三维晶体来说，第 1Brillouin 区的体积为 $(\frac{2\pi}{a})^3$ ，则：

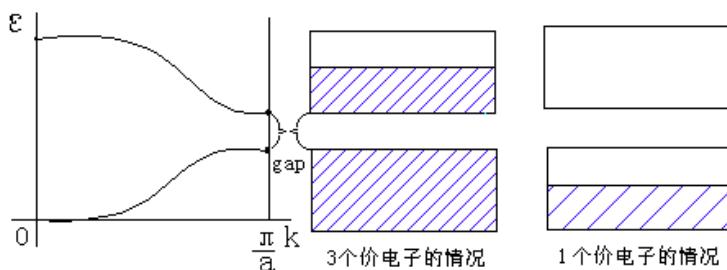
$$\frac{(\frac{2\pi}{a})^3}{(\frac{2\pi}{L})^3} = \frac{L^3}{a^3} = \frac{N^3 a^3}{a^3} = N^3$$

为 sc 点阵的初基晶胞数，我们认为晶体的宏观体积是一个正方体，即：长 \times 宽 \times 高 $= L \times L \times L$ ，则三维时的轨道数为 $2N^3$ 个，这时仍认为 $2N^3 = 2N'$ ($N^3 = N'$)，则能带中仍有 $2N'$ 个轨道。

7.5.2 金属和绝缘体

(1) 金属

若一种固体，每个初基晶胞中包含一个一价原子，晶体中共有 N 个初基晶胞，就有 N 个价电子，这 N 个价电子填充轨道时，只能填满一个能带中 $2N$ 个轨道的一半，另一半是空的，同时其它能带也都是空带，半满的能带在外加电磁场下电子的运动状态可发生变化，对电流有贡献，这样的固体将是所谓的金属。同理，若每个初基晶胞中有 3 个价电子，晶



体中将有 $3N$ 个价电子，可填满一个半能带，完全被电子填满的能带在外加电场下是惰性的，根据泡利原理，电子的状态不可能发生变化，而半满的能带中的电子的状态可能发生变化，这样的固体仍是所谓的金属。

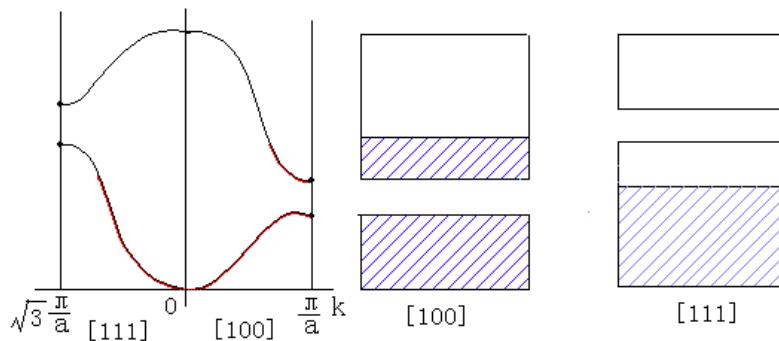
(2) 绝缘体

若一种固体每个初基晶胞中有一个二价原子，在一个能带中有 $2N$ 个价电子，这 $2N$ 个价电子刚好填满一个能带，填满的能带在外加电场下是惰性的，这样的固体将形成绝缘体。

同理，每个初基晶胞中若有两个 2 价原子，则 $4N$ 个电子刚好填满两个能带，这样的固体仍是绝缘体。

(3) 半金属

同理，每个初基晶胞中若有两个2价原子，则 $4N$ 个电子刚好填满两个能带，这样的固体仍是绝缘体。



在波矢空间的不同方向能带可重叠，电子填充时是不论方向而是先占据能量低的轨道，而不是先占据第一带，再占据第二带的，这样 $2N$ 各价电子在填轨道时，可能在某个方向的第一带还未填满时，就去填另一个方向的第二带的少数轨道，使得某一方向的第一带同另一方向的第二能带都是部分填满的，也就是说，这 $2N$ 个价电子本来是可以填满一个能带的，但由于能带的交叠，结果使两个能带都是部分填满的，两个能带在外场作用下对电流都有贡献，但总的贡献还是比较小，这样的晶体称为半金属。

(4) 半导体

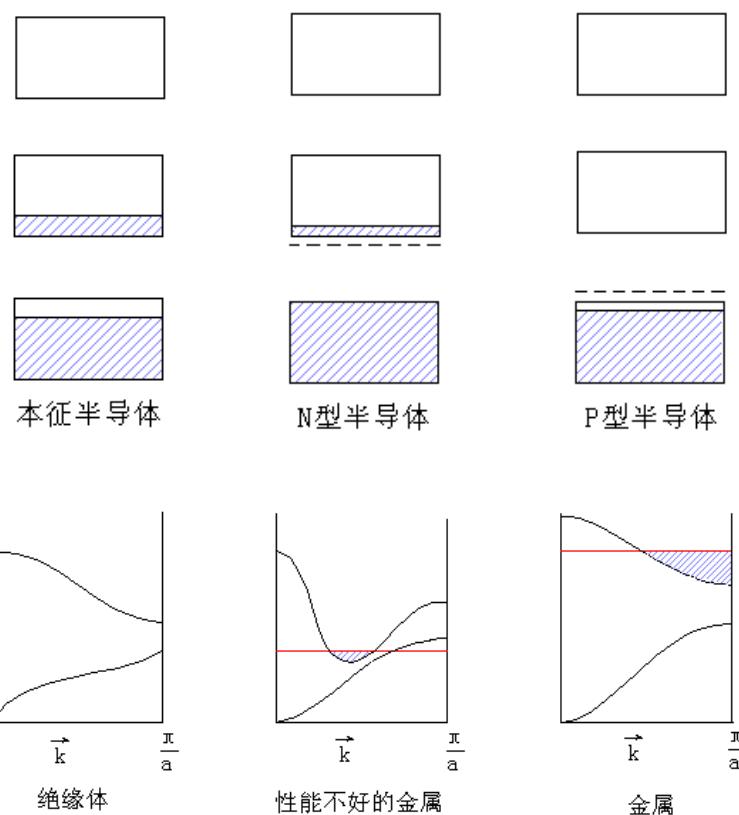
在 $0K$ 时半导体都是绝缘体，半导体性能的出现，主要是温度的升高，出现热激发引起的。

在 $T = 0K$ 时，若初基晶胞中的价电子数是偶数，在无能带交叠的情况下，能带非满带，即空带，我们把电子能填充的最高能带称为价带，而靠近价带的空带称为导带，半导体与绝缘体的差别在于半导体的禁带较小(能隙小)，在温度升高时，一部分电子由于热激发跃迁到导带，在价带中出现少量空轨道，在导带中有少量电子，这样在外场作用下空轨道和电子对电流都有贡献，这样的固体称为半导体，这种半导体称作本征半导体。

还有一种半导体称为杂质半导体，是在IV族的Si、Ge中掺入III族或V族元素形成的，Si、Ge在 $T = 0K$ 时都是绝缘体，Si是金刚石结构，每个初基晶胞中有2个Si原子，Si是4价，每个初基晶胞有8个价电子，刚好填满4个能带。

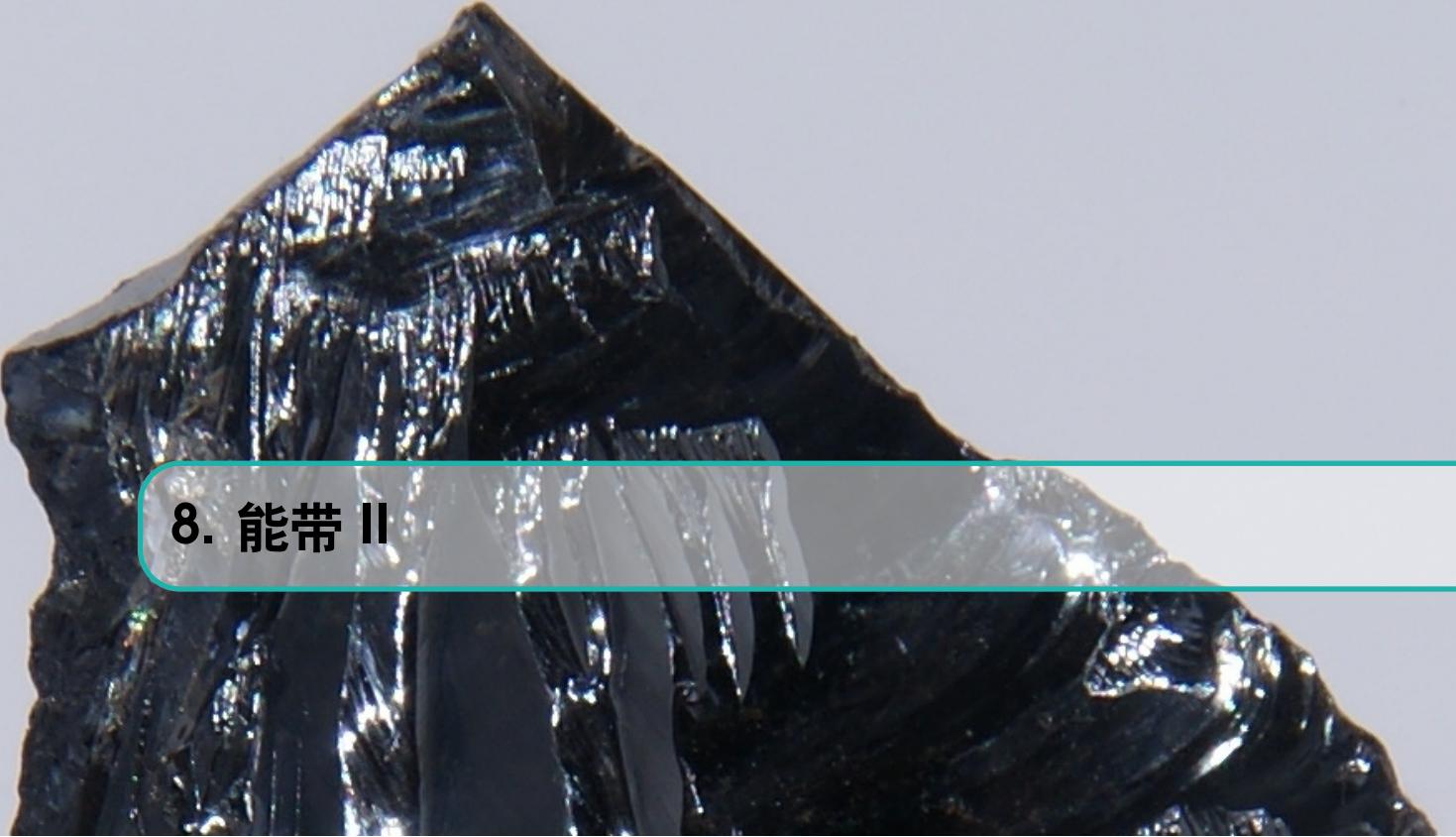
若在Si中掺入了III族元素(称为受主杂质)满带顶部的电子由于热激发可跃迁到杂质轨道，形成空轨道，外加电场下对电流也有贡献，靠空轨道导电，这种半导体称为P型半导体。

若掺入V族元素后，在禁带中将会出现一些杂质能级，杂质的周期性与原物质的周期性不同，破坏了原物质的周期性，由于热激发杂质的价电子可能跃迁到导带中去，在外场作用下这些电子对电流有贡献，靠导带中的电子导电，这种半导体称为N型半导体，V族元素称为施主杂质。



7.6 内容提要

1. Bloch 定理
2. 周期场中电子的波动方程
3. 弱周期势场中的电子 Brillouin 区边界附近的近似解
4. 能隙
5. 能带的简约区、扩展区和周期区图
6. 轨道密度
7. 金属和绝缘体



8. 能带 II

8.1 运动方程

8.1.1 准经典近似

点阵的周期势场是在点阵常数的范围内变化，这样的势场只能用量子力学来处理，因为它是一个微观场，但对于外加的宏观的电磁场，在波包范围内基本是恒定的，因此对于宏观场而言，可把波包的运动看作经典粒子的运动，而采用经典力学的方法来处理。这就是准经典近似方法（或称半经典极限，之所以称“半”是因为对周期场处理仍按量子力学的方法解决）。

8.1.2 运动方程

主要考虑 Bloch 电子在外加电磁场下的运动规律。

Bloch 电子的速度是 Bloch 波包的群速度

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k}$$

三维时：

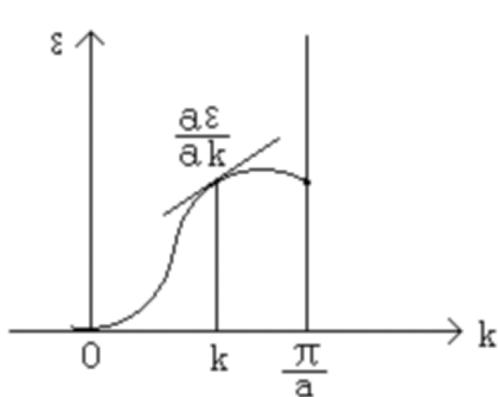
$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k})$$

若外加电场为 \vec{E} ，则外场对 Bloch 电子要做功，在 δt 时间内，电子的能量增加为：

$$\delta \epsilon = -eE v \delta t$$

又因为

$$\delta \epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right) \delta k$$



(即电子能量的变化引起的波矢变化为 δk)

$$\text{又 } v = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right) \quad \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right) = \hbar v$$

比较 $\delta \epsilon = -eEv\delta t$ 和 $\delta \epsilon = \hbar v \delta k$ 则有

$$\hbar \delta k = -eE \delta t$$

即:

$$\delta k = -\frac{eE}{\hbar} \delta t$$

若 δt 足够小, 则有:

$$\hbar \frac{dk}{dt} = -eE = F$$

三维时

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

上式表明了电子在波矢空间的运动规律。从式中可看到: 电子晶体动量的变化率仅决定于外力, 而与周期势场无关。

真实空间中的运动规律

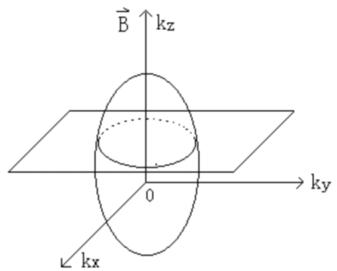
$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k}$$

波矢空间中的运动规律

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

考虑 Bloch 电子在外加磁场 \vec{B} 下运动规律:

$$\begin{aligned} \vec{F} &= -\frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B} & \frac{\hbar d\vec{k}}{dt} &= -\frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B} \\ \vec{v} &= \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \epsilon & \nabla_{\vec{k}} \epsilon &= \frac{\partial \epsilon}{\partial k_x} \hat{k}_x + \frac{\partial \epsilon}{\partial k_y} \hat{k}_y + \frac{\partial \epsilon}{\partial k_z} \hat{k}_z \end{aligned}$$



Bloch 电子的 $\epsilon(k)$ 函数的形式与自由电子不同（自由电子等能面是球面）。但在能带的极值附近，可以近似展开成球面。一般说来 $\epsilon(k)$ 决定于等能面的形状，而等能面的梯度决定了电子在波矢空间的速度

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2 c} \nabla_{\vec{k}} \epsilon \times \vec{B}$$

从上式可看出在外加磁场下，Bloch 电子在波矢空间的运动规律： $\frac{d\vec{k}}{dt}$ ，垂直于电子等能面的梯度。因此波矢 \vec{k} 在电子的等能面上运动。即在外加磁场 \vec{B} 下电子的能量是不变的。同时， $\frac{d\vec{k}}{dt}$ 又垂直于 \vec{B} ，说明在波矢空间 \vec{k} 的运动方向与磁场方向 \vec{B} 是垂直的。 \vec{k} 在与 \vec{B} 垂直的平面上运动。电子既要在等能面上运动，又要在垂直于 \vec{B} 的平面上运动，则只能沿这两个面的交线运动。

8.2 空穴

电子从一个能带跃迁到上一个能带中去，在原能带中留下一个空轨道，这个空轨道称为空穴，空穴是一个几乎充满的能带中的空轨道，它是在波矢空间的能带中的概念，不是真实空间中失去电子后的空位，也不是原子离开原位置后留下的空位缺陷，在外加电磁场下，空穴的行为犹如一个带电量为 $+e$ 的粒子。

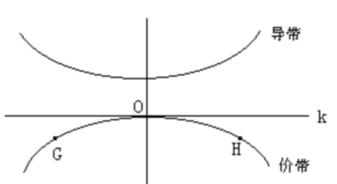
8.2.1 空穴的性质

(1) 空穴的波矢

空穴的波矢是失去的那个电子波矢的负值，既一个能带若失去了一个空轨道，称为空穴，空穴的波矢

$$\vec{k}_h = -\vec{k}_e$$

空穴是描述失去了电子的能带的简洁方法，一个充满的能带失去了电子就产生了空轨



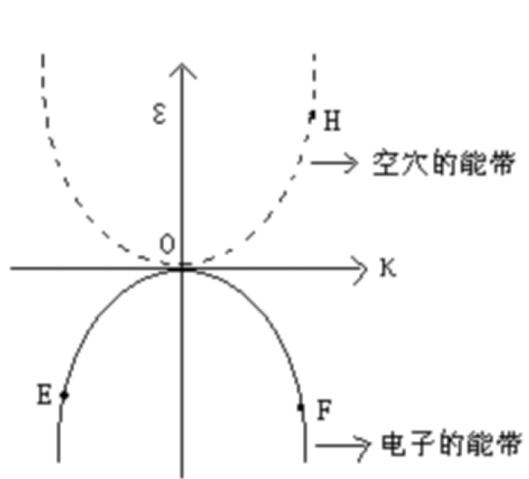
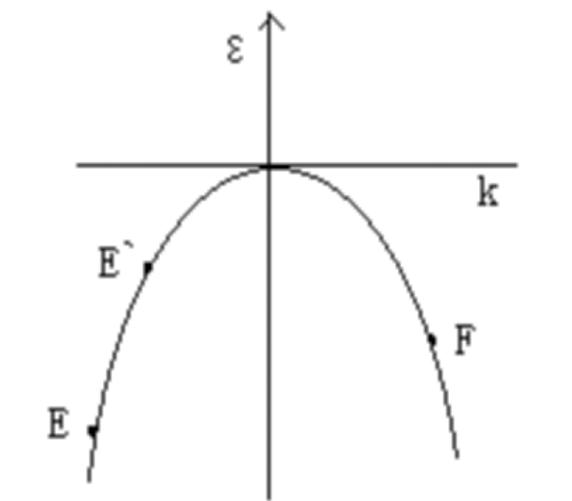
道，空轨道的性质是与失去电子的能带中的集体行为联系在一起的（即拿一个电子，剩下

$2N - 1$ 个电子)，也就是说失去了一个电子的能带既可以用 $2N - 1$ 个电子的集体行为来描写，也可以用一个空穴来描写，空穴的行为是与 $2N - 1$ 个电子的集体行为联系在一起的。空穴是假象的粒子，是准粒子，主要是为了处理问题方便而引入的，空穴的性质由几乎充满的电子的集体行为所决定。

(2) 空穴的能量

$$\varepsilon_h(k_h) = -\varepsilon_e(k_e)$$

即：空穴的能量等于失去的那个电子的能量的负值。



(3) 空穴的速度

$$\vec{v}_h = \vec{v}_e$$

即：空穴的速度与失去了的那个电子的速度相同。

(4) 空穴的有效质量

$$m_h = -m_e$$

即：空穴的有效质量等于失去了的那个电子的有效质量的负值。

电子的有效质量由电子的能带曲线的曲率来定义：

$$\frac{1}{m_e} = \frac{d^2\varepsilon_e(k_e)}{dk_e^2}$$

有效质量是波矢 k 的函数，由于 [空穴和电子的] 能带曲线有中心反演对称性，这两条曲线的曲率是大小相等符号相反的，则可得到：

$$m_h = -m_e$$

(5) 运动方程

在外加电磁场中空穴的运动方程如一个带电荷为 $+e$ 的粒子的运动方程：

$$\hbar \frac{d\vec{k}_h}{dt} = e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_h \times \vec{B} \right)$$

在外加电场下 t 时刻电子的速度为：

8.2.2 电子和空穴在恒定电场下的半经典运动

在外加恒定电场下，电子的波矢的改变满足方程式：

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

在恒定电场中，电子的速度以均匀速度变化，若 $t = 0$ 时刻开始加电场，则在时刻 t 电子的波矢为

$$\vec{k}(t) = \vec{k}(0) - \frac{e\vec{E}}{\hbar} t$$

在外加电场下 t 时刻电子的速度为：

$$\vec{v}[\vec{k}(t)] = \vec{v}[\vec{k}(0) - \frac{e\vec{E}}{\hbar} t]$$

在 Brillouin 区边界上，电子由于受 Bragg 反射形成驻波，驻波的速度为零。所以在 Brillouin 区边界上电子的速度 $\vec{v} = 0$ 在一维情况下电子的速度是有界函数

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk}$$

不像自由电子是线性函数

$$\hbar \vec{k} = m \vec{v}$$

一般情况下，对电流有贡献的不是电子的波矢变化，而是电子的速度变化，若 \vec{E} 恒定，电子的 k 是随时间 t 线性增加，而电子的速度是周期性变化的。那么在恒定电场下 Bloch 电子对电场响应应当是交流的，这个结果显然是错误的。

这主要是我们没有考虑电子的各种散射，电子在运动过程中要与声子、晶体中的杂质等发生碰撞，这种碰撞使得把从电场中得到的定向运动的能量耗散掉使得电子在波矢空间中 \vec{k} 并不是随 t 的改变而线性增大。而在波矢空间中只运动一个很小的距离就停止了。也就是说电子从电场获得的能量与碰撞耗散的能量相等时就不动了。

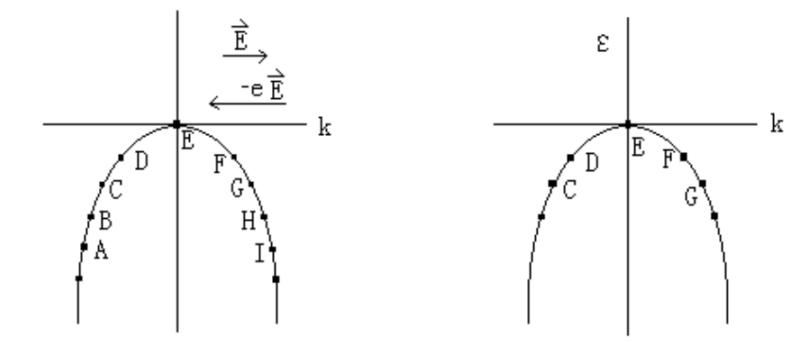
例如：

$$E = 10^2(V/m) \quad \tau = 10^{-14}sec$$

则有

$$\frac{eE\tau}{\hbar} \sim 10^{-1}cm^{-1}$$

也就是说电子在外场下获得的波矢改变为，而一个 Brillouin 区的尺寸 $\frac{1}{a} \sim 10^8 cm^{-1}$ ，即电子的波矢改变仅为 Brillouin 区尺度的 10^{-9} 。换句话说，电子只能在波矢空间在原波矢附近运动一个极小的距离。所以观察不到周而复始的变化，因而电子对外加恒定电场就不可能有周期性的响应。



在外场作用下，空穴由 E 到 D 运动到 D 点，D 位置是空轨道，在下一时刻，电子在电场力 $-e$ (在 $-k$ 方向) 作用下继续向 $-k$ 方向运动，空穴运动到了 C 点，空穴在波矢空间中与电子的运动方向是相同的，都向 $-k$ 方向运动。但是空穴的波矢都沿正 k 方向变化 (在波矢空间 $\vec{k}_h = -\vec{k}_e$)。这个结论与空穴所满足的运动方程是一致的。

半导体的价带是几乎充满的，我们用空穴来处理较方便，而导带中只有少数电子，通常直接用电子图象。半导体的总电流是指价带中的空穴电流加上导的电子电流，但这是对两个能带来讲的。

8.3 有效质量

8.3.1 有效质量的定义

一维情况下， $v = \frac{1}{\hbar} \frac{d\epsilon}{dk}$ ，电子在外场作用下得到的加速度为：

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt}$$

而由运动方程可知: $\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}$ 或 $\hbar \frac{dk}{dt} = F$ 代入上式可得:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} \right) F$$

或

$$F = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} \right)} \times \frac{dv}{dt}$$

我们定义:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} \right)}$$

叫作电子的有效质量, 于是:

$$F = m^* \frac{dv}{dt} = m^* a$$

具有 Newton 第二定律的形式。

上式说明, 在外场作用下, Bloch 电子要得到一个加速度, 我们定义有效质量后, 电子的质量不再是它的惯性质量, 此时的力只包括外力而不包括周期势场的作用。(周期势场的作用已含在有效质量 m^* 中) 这样我们就可用经典的 Newton 定理来处理问题。

现在我们看一看对简单的能带在区边界处电子的有效质量, 在区边界处电子的能谱为:

$$\epsilon(\tilde{k}) = \epsilon(\pm) = \frac{\hbar^2}{2m} \tilde{k}^2 \left(1 \pm \frac{2\lambda}{u} \right)$$

λ 为区边界上自由电子的动能, u 是周期势场的 Fourier 系数。

据有效质量的定义, 看看在价带边与导带边的表达形式, 对抛物线函数求二阶导数后:

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \epsilon(\tilde{k})}{d \tilde{k}^2} = \frac{1}{m} \left(1 \pm \frac{2\lambda}{u} \right)$$

对于价带:

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{m} \left(1 + \frac{2\lambda}{u} \right)$$

对于导带:

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{m} \left(1 - \frac{2\lambda}{u} \right)$$

一般情况下

$$\tilde{K} \sim k \quad u < 0 \quad \lambda \gg |U|$$

对于导带边的电子的有效质量 $m^* < 0$

对于价带边的电子的有效质量 $m^* > 0$

根据

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{m} \left(1 \pm \frac{2\lambda}{u} \right)$$

则

$$\frac{|m_e|}{m} = \frac{1}{\left| 1 \pm \frac{2\lambda}{u} \right|}$$

在禁带宽度的数量级 $u \sim E_g$ 而

$$\frac{2\lambda}{u} \gg 1$$

所以

$$\frac{|m_e|}{m} \sim \frac{E_g}{\lambda}$$

对一般半导体 $E_g \sim (0.2 \sim 2)\text{eV}$, 而 λ 在 20eV 左右。则 $\frac{|m_e|}{m} \sim \frac{E_g}{\lambda} \sim (0.1 \sim 0.01)$ 的范围。所以电子的有效质量只是惯性质量的 $0.1 \sim 0.01$ 。

引入 m^* 后, $\epsilon(k)$ 函数在区边界附近可写成:

对于导带中的电子:

$$\epsilon(\tilde{k}_e) = \frac{\hbar^2 \tilde{k}_e}{2m_e^*} = E_g$$

(能量的零点取在价带边上) 相当于一个自由电子的能谱。

对于价带中的空穴:

$$\epsilon(\tilde{k}_h) = \frac{\hbar^2 \tilde{k}_h}{2m_h^*}$$

也相当于一个自由粒子, 无论是电子或空穴都可用自由粒子来处理, 只不过用有效质量来表示, 只适用于区边界。

电子的晶体动量和电子的速度之间有:

$$\hbar \vec{k}_e = m_e^* \vec{v}_e$$

上式只在区边界附近成立, 因为 $\frac{d\epsilon}{dk}$ 随 k 是逐点变化的, 只有在区边界附近才近似线性关系。

同样空穴的晶体动量与空穴速度之间也有:

$$\hbar \vec{k}_h = m_h^* \vec{v}_h$$

引入有效质量后, 与自由电子的关系就相同了。

运动方程可写成:

$$m_e^* \frac{\vec{v}_e}{dt} = -e \vec{E}$$

或

$$m_h^* \frac{\vec{v}_h}{dt} = e\vec{E}$$

引入电子或空穴的弛豫时间，则电子或空穴在外场下的平均漂移速度为：

$$\vec{v}_e = -\frac{e\vec{E}}{m_e^*} \tau_e$$

$$\vec{v}_h = -\frac{e\vec{E}}{m_h^*} \tau_h$$

电子或空穴在外电场下的电流：

$$\vec{J}_e = -ne\vec{v}_e \quad \vec{J}_h = Pe\vec{v}_h$$

这两部分电流加起来就是半导体的总电流(即价带中的空穴的电流和导带中的电子的电流)。

8.3.2 有效质量张量

在晶体是各向异性的情况下有效质量 m^* 将不再是标量，而是一个张量。电子或空穴的速度：

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

电子或空穴的加速度：

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \left(\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{k}} \right) \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \epsilon = \frac{1}{\hbar^2} (\vec{F} \cdot \nabla_{\vec{k}}) \nabla_{\vec{k}} \epsilon$$

写成分量形式：

$$\frac{dv_x}{dt} = \sum_{\beta} \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} F_{\beta} = \sum_{\beta} \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} F_{\beta}$$

则

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}}$$

是一个张量。

适当选用坐标系总可把张量对角化，这样的坐标系称为主轴坐标系。

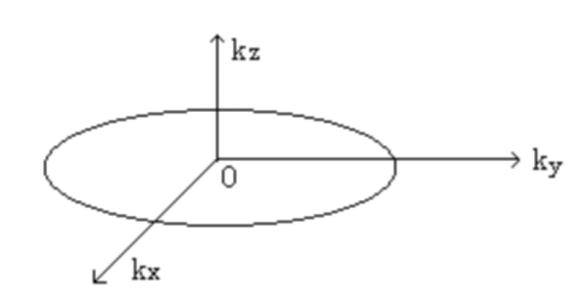
$$\begin{pmatrix} m_1^* & 0 & 0 \\ 0 & m_2^* & 0 \\ 0 & 0 & m_3^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_1^2}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_2^2}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_3^2}} \end{pmatrix}$$

k_1, k_2, k_3 是三个主轴方向的波矢分量, m_1^*, m_2^*, m_3^* 是三个主轴方向的有效质量分量。

若等能面有旋转椭球的形状 (如 Ge, Si) 在导带底附近 (能量极小值的地方):

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_z^2)}{m_t} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{m_l}$$

若坐标轴如图所选, 则沿 k_x, k_y 方向的有效质量为 m_t (短轴方向) 称为横向有效质量, 而沿长轴方向 (k_y 方向) 为 m_l 称为纵向有效质量。



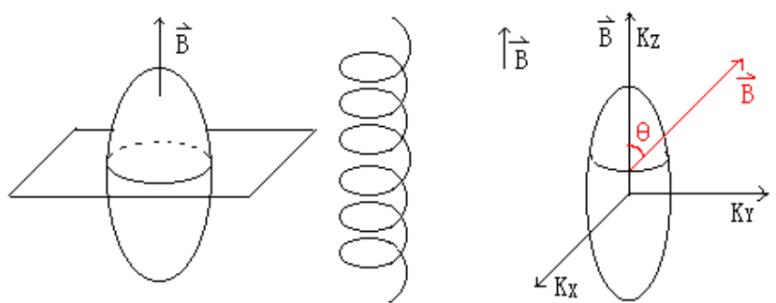
有效质量与等能面形状即 $\epsilon(k)$ 函数有关, 若从实验上测出了有效质量就可分析等能面的形状以及 $\epsilon(k)$ 函数的性质。

8.3.3 回旋共振

在外加恒定磁场的作用下, 自由电子应当在等能面上运动, 它的轨道应当在垂直于磁场的平面与等能面的交线上 (而在真实空间中自由电子在磁场中的运动轨迹应是螺旋线) 回旋频率:

$$\omega_c = \frac{eB}{mc}$$

而 Bloch 电子就与自由电子有所不同, 但若考虑能带边上的电子 (如半导体导带边上的电



子), 在外加磁场作用下电子应在等能面上回旋, 电子在波矢空间的轨道仍是在垂直于磁场的平面与等能面的交线上, 回旋频率为:

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

若函数为:

$$\epsilon(\vec{k}) = \hbar^2 \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_t} + \frac{k_z^2}{m_l} \right)$$

同样磁场 \vec{B} 与 \vec{k}_z 有一夹角 θ (如图中红线所示), 则可以证明:

$$\frac{1}{m^{\star 2}} = \frac{\cos^2 \theta}{m_t^2} + \frac{\sin^2 \theta}{m_t m_l}$$

m^{\star} 中已含有 m_t 和 m_l 的贡献。

若 \vec{B} 在 \vec{k}_x, \vec{k}_y 平面内 ($\theta = \frac{\pi}{2}$), 则 $m^{\star} = \sqrt{m_t m_l}$

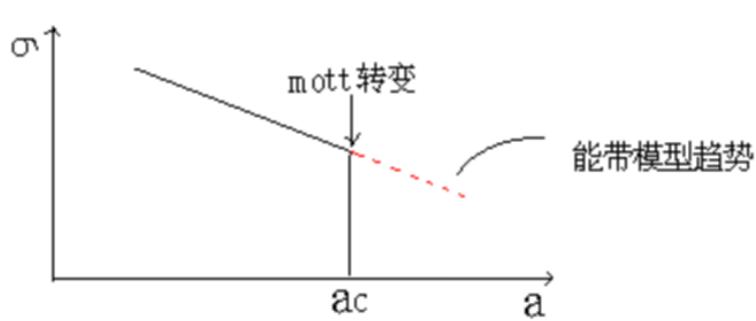
若外加一个与磁场方向垂直的交变电场 $\vec{E}(t)$, 当电场的 ω 等于电子的回旋频率 ω_c 时, 电子会从交变电场中大量吸收能量, 发生能量的共振吸收, 称之为回旋共振, 若改变电场的频率, 根据共振吸收峰的位置, 就可以测出电子的回旋频率 ω_c 来。

要用此方法测电子的有效质量, 需电子在两次碰撞之间的时间中来得及在等能面上回旋一周, 即: $\omega_c \tau \gg 1$, 此时吸收峰的位置才能观察到。

若 $\omega_c \tau \gg 1$ 不满足, 则电子有可能与声子发生碰撞, 要减少电子与声子的碰撞, 具体来说要增大 τ , 就要求低温 (一般在液氦温度) 还要提高样品纯度 (减少与杂质的碰撞), 同时还要提高 \vec{B} , \vec{B} 大则回旋快, 相应需要的 τ 就可小些。

8.4 能带理论的限制 (金属一绝缘体转变)

以 Na 的情况为例来说明。我们知道 Na 是金属, 是一个导体, 这主要是它的 $3s$ 能带是半满的。现在, 我们考虑如果用某种方法使 Na 膨胀, 以致于使它的点阵常数 a 能任意增大, 那么是否对于 a 取任何值时 Na 材料仍然保持是一个导体呢? 如果能带模型是正确的话, 答案将是完全肯定的, 因为不管 a 值如何变化, $3s$ 能带始终是半满的, 它的金属性始终存在。



然而事实上, 上述结论是不完全正确的, 因为当点阵常数 a 继续增加到临界值 a_c 时, 电导率 σ 突然下降为零, 把导体变成了绝缘体, 并且只要 $a > a_c$ 这个结论就一直保持不变, 这样当点阵常数足够大时金属就会变成绝缘体, 这叫作金属一绝缘体转变, 或称 Mott 转变。这个结论用能带理论显然无法解释。Bloch 电子是非局域化的, 这就决定了金属的导电性质。作为一个非局域化的粒子, Bloch 电子要在晶体的每个它所遇到的原子上花费它的一部分时间, 而我们只是以平均的方式计算了不同 Bloch 电子间的相互作用。

我们知道, 能带的宽度决定于交叠积分 (以后会讲到) 的大小。交叠积分取决于相邻原子间的距离即与 a 有关。当 a 增大时能带宽度减小, 在 a 足够大时, 它就变得很窄, 在这种情况下, 能带模型就被破坏了, 因为在能带很窄的情况下, 它要允许在同一个点阵位置

上存在两三个电子，而由于电子间排斥，这种情况是不可能发生的，而当能带较宽时，这种情况并不严重，因为尽管电子的能量都相同，但它们可以用调整动能来补偿其 Coulomb 势能的增加，而对于窄能带来说，电子的动能已经很小，这种重新调整几乎是不可能的。

事实上，在 a 很大时，晶体中电子固有轨道已不再是 Bloch 型，它们被局限在以各自位置为中心的轨道上来缓和很大的 Coulomb 势能。因此电子轨道如同孤立原子中的情况一样被局域化，导电性也就消失了，上述结论，即使能级依然能形成能带，并且能带依然是半满的，也同样是成立的，主要是由于电子轨道变成局域化的了，无所谓“自由电子”从而也就失去了导电性。

8.5 内容提要

1. 准经典近似
2. Bloch 电子在外加电磁场中的运动
3. 在恒定磁场作用下 Bloch 电子在波矢空间的运动行为
4. 空穴
5. 空穴的性质
6. 电子和空穴在恒定电场下的准经典运动
7. 有效质量
8. 回旋共振

9. 金属 Fermi 面

9.1 Fermi 面构图

Fermi 面是 $T = 0K$ 时电子填充的最高等能面, Fermi 面附近的电子决定金属的动力学性质, 自由电子的 Fermi 面是球面, 但晶体中的电子受周期势场的作用, Fermi 面就不再是球面, Fermi 面的形状很重要, 若知道了 Fermi 面的形状就知道了决定金属动力学性质的电子态, Fermi 面是研究金属动力学性质的指南。

能带构图法, 显示的是在波矢空间一定方向能量随波矢的变化, 同能带构图法一样, Fermi 面也有三种构图法, 显示的是波矢空间 $T = 0K$ 时等能面的形状, 三种图示法依据的基本原理仍然是:

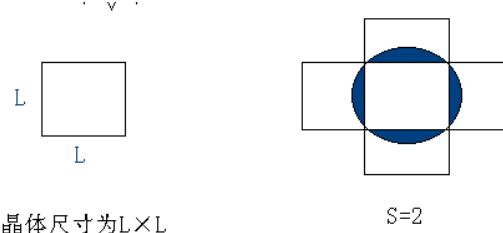
$$\epsilon_{n,\vec{k}} = \epsilon_{n,\vec{k}+\vec{G}}$$

$$\Psi_{n,\vec{k}} = \Psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}$$

我们从自由电子的 Fermi 面出发, 即作空点阵近似下的三种 Fermi 面构图, 知道了自由电子的 Fermi 面, 把周期势场作为一种微扰, 在区边界上加一点修正, 便可得到近自由电子模型的 Fermi 面。(一般金属中的周期势基本上是弱周期势)

9.1.1 自由电子 Fermi 面构图法

我们以二维正方点阵为例, 先画 Brillouin 区, 一般至少要画到第 3Brillouin 区, Fermi 球半径为 k_F , 则晶体中的总电子数为:



$$N' = \left(\frac{\pi k_F^2}{\left(\frac{2\pi}{V}\right)^2} \right) \times 2$$

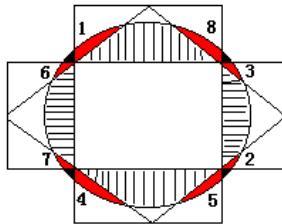
$$k_F^2 = 2\pi \left(\frac{N'}{L^2} \right) = 2\pi \frac{S}{a^2}$$

其中, S 代表每个初基晶胞的电子数, a^2 是初基晶胞的体积, $\frac{S}{a^2}$ 是初基晶胞中的电子浓度。

对于二维正方点阵:

$$k_F = \sqrt{\frac{2S}{\pi}} \left(\frac{\pi}{a} \right)$$

S	1	2	3	4
k_F (以 $\frac{\pi}{a}$ 为单位)	0.79	1.13	1.38	1.59



9.1.2 Fermi 面的简约区图

要把表示同一个轨道的点连接起来, 就要根据

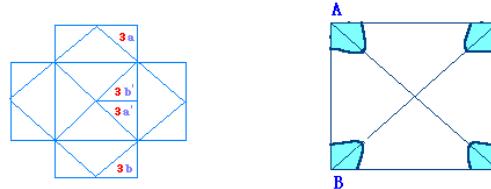
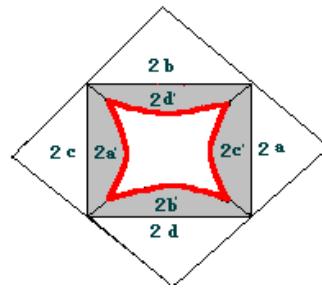
$$\varepsilon_{n,\vec{k}} = \varepsilon_{n,\vec{k}+\vec{G}}$$

$$\Psi_{n,\vec{k}} = \Psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}$$

将第 1Brillouin 区以外的费米面的部分移回到第 1Brillouin 区中, 得出 Fermi 面的简约区图。

9.1.3 自由电子 Fermi 面的周期区图

把自由电子的简约区图加上适当的在波矢空间重复可得到自由电子 Fermi 面的周期区图, 这样第 3Brillouin 区内的简约区图上的四块 Fermi 面就连接在了一起, 成为一个花结型, 此时 Fermi 面就成为完整的, 在简约区图中代表同一轨道的分离点就连在一起了。



9.1.4 近自由电子 Fermi 面

主要考虑周期势场为微扰对电子能量的影响，这些影响主要有：

- (1) 区边界上产生能隙自由电子的 $E(K)$ 函数是抛物线，在弱周期势场作用下，在区边界上有能隙出现，能隙的大小取决于势函数的 Fourier 分量的系数，由于能隙的出现，就会对外加恒定磁场下电子的运动规律产生影响。

无能隙时电子在整个 $E(K)$ 曲线上运动，产生能隙以后，电子的能量只能在同一能带中变化，而不能跨越能隙，只能在同一能带周期性地变化，在外加恒定磁场下，能带中的电子只能在同一能带的等能面上运动。

- (2) 由于周期势场作微扰使得几乎所有 Fermi 面都与区边界正交。在区边界上 $v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k} = 0$, $\epsilon(\vec{k})$ 曲线在区边界处转弯，由于 Bravais 点阵都有中心反演对称性，Brillouin 区也有中心反演对称性，即 k 与 $-k$ 对应的能量相等，且

$$\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{\vec{k}} = - \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{-\vec{k}} \quad (9.1)$$

这是由于 $\epsilon(\vec{k})$ 曲线的中心反演对称性得到的。

从 $\epsilon(\vec{k})$ 函数的平移对称性

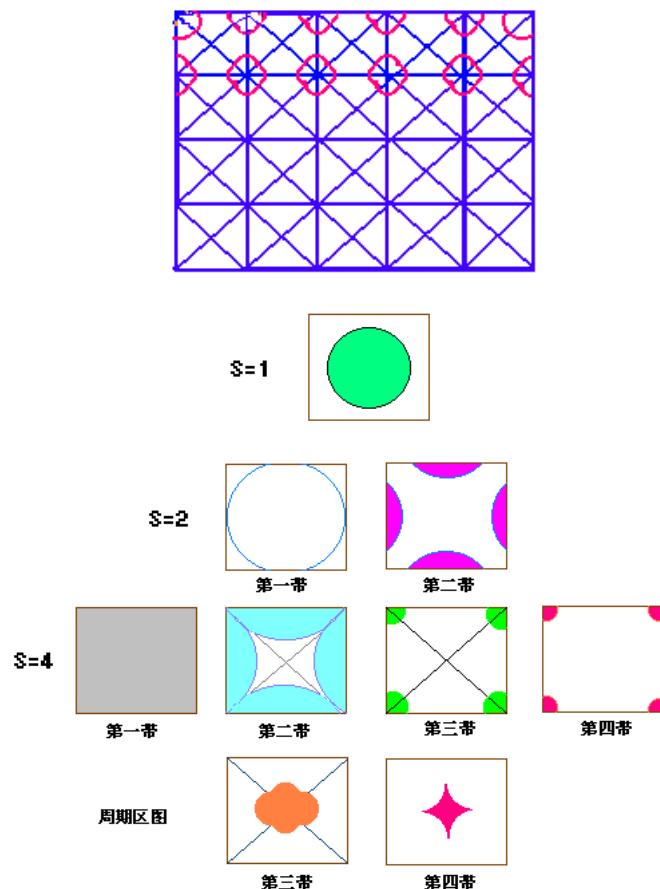
$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon(\vec{k} + \vec{G})$$

显然应有

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{\vec{k}} &= \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{\vec{k} + \vec{G}} \\ \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{\frac{\vec{G}}{2}} &= \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{-\frac{\vec{G}}{2}} \end{aligned}$$

而由 (9.1) 式应有：

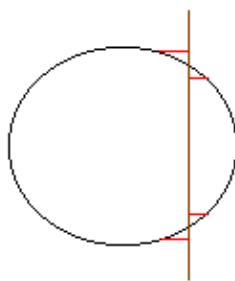
$$\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{\frac{\vec{G}}{2}} = - \left. \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \right|_{-\frac{\vec{G}}{2}}$$



因此则有

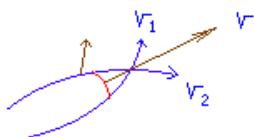
$$\frac{\partial \epsilon}{\partial k} \Big|_{\frac{G}{2}} = 0$$

这说明：在区边界上，波矢沿垂直于区边界的方向变化，能量将是不变化的，即等能面与区边界正交。



(3) 周期势场的作用将使 Fermi 面上的尖角部分钝化 (变圆滑)

以二维正方点阵的第 3 能带为例，在恒定磁场下，自由电子 Fermi 面上的电子沿 Fermi 面运动，若区边界上有能隙出现，则电子只能在第 3 能带的 Fermi 面上（即花结上）运动，在每一点电子的速度垂直于等能面，若花结的尖角不变圆滑的话，电子的速度就不是唯一的。

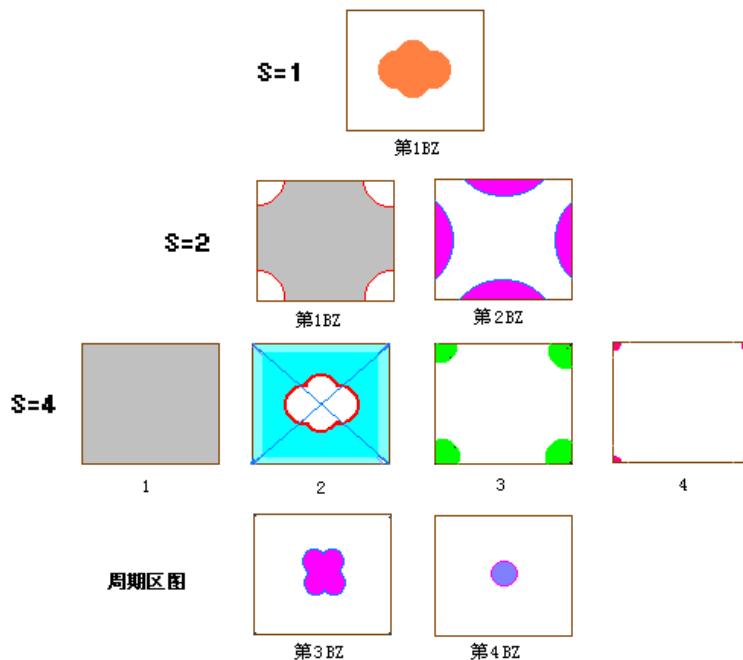


周期势场的作用不仅使电子只能在一个能带中运动, 同时区边界与 Fermi 面垂直, 则必然使花结的尖角变得圆滑, 只有这样才使电子在每一点有一个唯一的速度, 否则在一个点就会有不止一个速度, 因此尖角部位就一定要变得圆滑些, 而且有些 Fermi 面的小片可能在变得圆滑的过程中消失。

(4) Fermi 面包围的总体积决定于电子浓度, 而于点阵作用的细节无关, 也就是说周期势场只能改变 Fermi 面的形状而不能改变体积:

$$N' = \frac{\frac{4\pi k_F^3}{3}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \times 2 \quad k_F = \left(12\pi^2 \frac{s}{a^3}\right)^{\frac{1}{3}}$$

根据以上四点, 我们可以把自由电子 Fermi 面修正为近自由电子 Fermi 面。



Fermi 面的作图可以归纳为下面的基本步骤:

- 画出 Brillouin 区的扩展区图, 至少要画 3 级 Brillouin 区。
- 根据给定的点阵类型及初基晶胞的价电子数算出 Fermi 波矢, 在波矢空间的第一 Brillouin 区以 Fermi 波矢 k_F 为半径按比例画一个球。
- 识别自由电子 Fermi 面落在各级 Brillouin 区的各个部分, 将属于同一 Brillouin 区(或同一能带)的 Fermi 面的各部分平移适当的倒易点阵矢量移回到简约区中去, 这样就得到自由电子 Fermi 面的简约区图。
- 然后修正为近自由电子的 Fermi 面, 若需要周期区图, 只需把简约区图重复即可。

9.1.5 Harrison 构图法

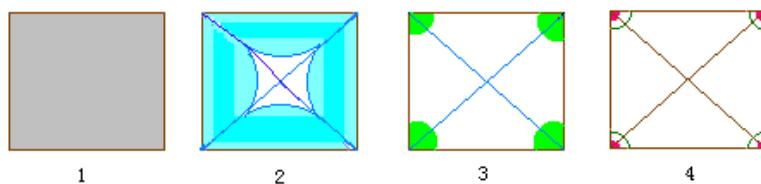
利用此图一次便可得到简约区图和周期区图。

基本方法是：

(1) 首先根据每个初基晶胞中的电子数算出 Fermi 波矢，并对给定的点阵画出倒易点阵。

(2) 在倒易空间以倒易阵点为圆心，以 Fermi 波矢为半径画一个球。

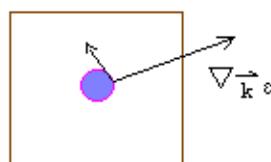
(3) 判断各 Brillouin 区的轨道的原则是：至少是在一个球内的任意点是属于第 1Brillouin 区中已被电子占据的轨道，或至少是被一个球覆盖的区域是第 1Brillouin 区中已被电子占据的轨道，至少是被两个球覆盖的区域是第 2Brillouin 区中已被电子占据的轨道，至少是被三个球覆盖的区域是第 3Brillouin 区中已被电子占据的轨道，依次类推…。第 nBrillouin 区的 Fermi 面是由这样的边界构成，它把至少是由 n 个球所覆盖的区域与 n-1 个球所覆盖的区域分开。利用这种作图方法，一次可得简约区图和周期区图。



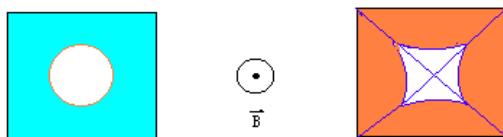
9.2 电子在恒定磁场下的运动轨道

9.2.1 电子轨道、空穴轨道和开轨道

(1) 电子型轨道

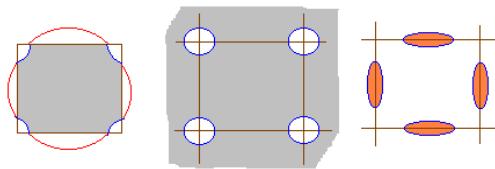


(2) 空穴轨道



$S=2$ 时的二维正方点阵的第一能带的 Fermi 面作图如下：

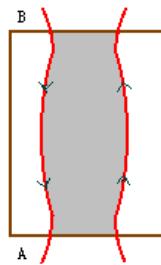
在周期区图中第一能带的 Fermi 面是闭合的，但由能带顶部得到的 Fermi 面是空穴型的（角隅上是空轨道），在外加恒定磁场下，在这样的 Fermi 面上运动的电子表现为好像是带



正电的粒子,若此时测 Hall 系数,则 $R > 0$,表现为正值,第二能带的 Fermi 面在周期区图中是闭合的,它是电子型 Fermi 面,表现为带负电的粒子,此时测 Hall 系数 $R < 0$ 。

无论是电子型还是空穴型,电子的运动轨道是闭合的,称之为闭合型轨道。

(3) 开轨道

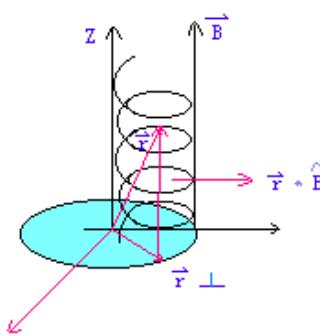


一个三维空间的 Fermi 面,电子运动的轨道类型取决于的方向,因为在 Fermi 面上各种轨道都有,如 Cu 的 Fermi 面,取不同的方向,电子的轨道就可能是电子型、空穴型和开放型。

9.2.2 电子在波矢空间中运动轨道与在真实空间中运动轨道之间的关系

电子在波矢空间中轨道满足:

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = (-e) \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{B} = (-e) \frac{1}{c} \vec{r} \times \vec{B} \quad (9.2)$$



若 \vec{B} 沿 z 方向,用 \vec{r}_\perp 代表电子在真实空间运动的轨道沿磁场方向的投影。

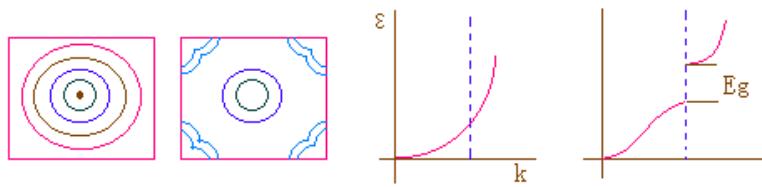
$$\vec{r}_\perp = \vec{r} - (\vec{r} \cdot \hat{B}) \cdot \hat{B}$$

\hat{B} 为磁场方向的单位矢量, $\vec{r} \cdot \hat{B}$ 表示 \vec{r} 在 \vec{B} 方向的投影, 而 \vec{r}_\perp 表示 \vec{r} 在 xOy 平面上的投影。由 (9.2) $\times \hat{B}$ 得:

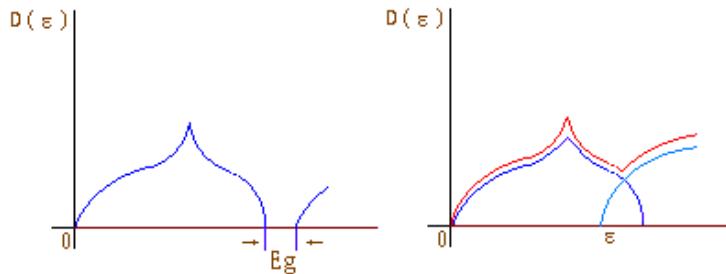
$$\hat{B} \times \frac{\hbar \vec{k}}{dt} = -\frac{eB}{c} [\vec{r} - \hat{B}(\vec{B} \cdot \vec{r})] = -\frac{eB}{c} \vec{r}_\perp$$

9.3 等能面和轨道密度

前面讲的 Fermi 面的作图方法也可用于绝缘体或半导体等能面的作图, 因为金属的 Fermi 面就是等能面之一, 自由电子的等能面是一些同心球面, 若考虑周期势场的微扰, 在区边界上等能面的形状发生改变, 远离区边界时近似为球形(与自由电子相同)。



自由电子的态密度是一个抛物线函数, 由于等能面在区边界处外突不再是一个球面, 使得在区边界处单位能量间隔中的面积增大, 即单位能量间隔中的状态数增大, 也就是态密度增大, 在 A 点处为最大, 当 k 越过 A 点后(在周期区图上)能量等值线开始收缩, 在 P 点就缩成一个点, 态密度降为零, 这是第 1Brillouin 区的态密度的变化关系, 第二能带从 B 点开始, 能量等值线又开始外伸, 由此可看出第一、二能带的态密度的变化规律。

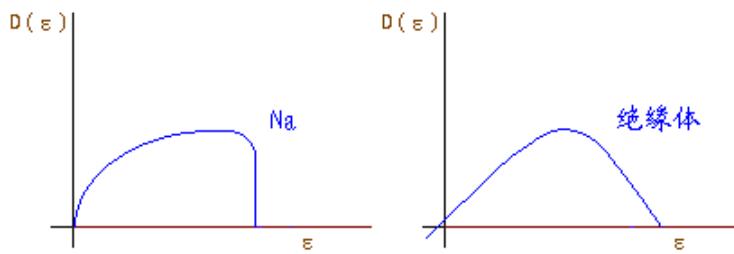


态密度是可用实验方法测定的, 通常用软 X-ray 发射谱, 直接测出态密度曲线, 其原理为: 用阴极射线照在晶体上可激发内层电子, 由外层电子填入内层轨道就会发出 X-ray。假定外层价电子能带是填满的, 它跃迁到内层能级上时, 将发射 X-ray, 由于价电子是准连续地分布于外层能级上, 发射的 X-ray 应是准连续的, 其发射率与发射强度的关系为:

$$\text{发射强度} \propto \text{发射几率} \times D(\epsilon)$$

即发射强度与单位能量之间隔的电子数成正比。

发射的 X-ray 的波长越短, 越容易观察态密度的变化(如 X-ray 波长为 100\AA 左右), 通常用软 X-ray (即能量较低的) 测定, 如对金属钠在某一能量值时 $D(\epsilon)$ 突然下降 [因为金属的价带是半满的, 在空轨道处无电子, 故 $D(\epsilon)$ 下降非常陡峭] 而绝缘体的 $D(\epsilon)$ 是逐渐下降的。]



9.4 紧束缚近似 (Tight-Binding)

9.4.1 紧束缚近似的基本原理

近自由电子模型适用于简单的金属的价电子能带，但对一些过渡金属及半导体、绝缘体，它们的价电子不像金属中价电子那样自由，它们既被束缚于一个原子附近，又有一定的几率在晶体中运动，对于这种结构，用近自由电子模型去处理引起的误差是很大的，必须利用另一种模型--紧束缚近似。

当电子紧紧束缚在原子周围时，电子的波函数相当于孤立原子的波函数，将此波函数作为零级波函数，以原子间的互作用作为微扰来处理单电子的 Schrodinger 方程，这种方法称为紧束缚近似法。实际上紧束缚近似法与近自由电子模型是两个极端模型，紧束缚近似法适用于过渡金属，半导体与绝缘体的能带分析。

9.4.2 TB 近似下的电子能谱

设晶体中第 j 个原子的波函数为: $\phi(\vec{r} - \vec{r}_j)$ ，由此线性组合对 j 求和得到晶体中电子的波函数

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_j c_{\vec{k}j} \phi(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

根据 Bloch 定理，周期势场中电子的波函数必定是 Bloch 函数，因此 $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ 必定为 Bloch 函数，系数 $c_{\vec{k}j}$ 的选取必使 $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ 满足 Bloch 定理。当系数：

$$c_{\vec{k}j} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_j}$$

时， $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ 是一个 Bloch 函数。因为

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{r} + \vec{T}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_j} \phi(\vec{r} + \vec{T} - \vec{r}_j) \\ &= e^{i \vec{k} \cdot \vec{T}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i \vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{T})} \phi[\vec{r} - (\vec{r}_j - \vec{T})] \\ &= e^{i \vec{k} \cdot \vec{T}} \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

根据微扰论计算一级近似下的能量:

$$\begin{aligned}\langle \vec{k} | \hat{H} | \vec{k} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{jm} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_m)} \int \phi^*(\vec{r} - \vec{r}_m) \hat{H} \phi(\vec{r} - \vec{r}_j) d\nu \\ &= \frac{1}{N} \sum_{jm} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_m)} \int \phi_m^* \hat{H} \phi_j d\nu\end{aligned}$$

其中 $\phi_m = \phi(\vec{r} - \vec{r}_m)$, $\phi_j = \phi(\vec{r} - \vec{r}_j)$

为求此积分, 把 \vec{r} 平移一个矢量, 或令 $\vec{r} - \vec{r}_j = \vec{r}'$, $\vec{\rho}_m = \vec{r}_m - \vec{r}_j$ 代表第 m 个原子相对于第 j 个原子的位矢, 于是

$$\begin{aligned}\phi(\vec{r} - \vec{r}_j) &= \phi(\vec{r}') \\ \phi(\vec{r} - \vec{r}_m) &= \phi[\vec{r}' - (\vec{r}_m - \vec{r}_j)] = \phi(\vec{r}' - \vec{\rho}_m) \\ \int \phi_m^* \hat{H} \phi_j d\nu &= \int \phi^*(\vec{r}' - \vec{\rho}_m) \hat{H} \phi(\vec{r}') d\nu = \int \phi^*(\vec{r} - \vec{\rho}_m) \hat{H} \phi(\vec{r}) d\nu\end{aligned}$$

于是电子在一级微扰下的能量为:

$$\langle \vec{k} | \hat{H} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{jm} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_m)} \int \phi^*(\vec{r} - \vec{\rho}_m) \hat{H} \phi(\vec{r}) d\nu$$

两次求和可写成 m 原子的求和的 N 倍, N 是晶体中的原子数即

$$\sum_{jm} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_m)} = N \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_m}$$

所以

$$\langle \vec{k} | \hat{H} | \vec{k} \rangle = N \cdot \frac{1}{N} \sum_m e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_m} \int \phi^*(\vec{r} - \vec{\rho}_m) \hat{H} \phi(\vec{r}) d\nu$$

能量决定于位矢相差 $\vec{\rho}_m$ 的波函数的积分, 这个积分称之为交叠积分, 一般情况下我们认为只有最近邻原子的波函数才交叠, 不是最近邻原子的波函数不交叠, 不交叠时交叠积分分为零。

因此在最近邻近似下, 当 $m = 0$ 时, 表示晶体哈密顿量在原子波函数下的平均值

$$-\alpha = \int \phi^*(\vec{r}) \hat{H} \phi(\vec{r}) d\nu$$

用 $\vec{\rho}$ 代表最近邻原子之间的位置矢量, 则令:

$$\int \phi^*(\vec{r} - \vec{\rho}) \hat{H} \phi(\vec{r}) d\nu = -\gamma$$

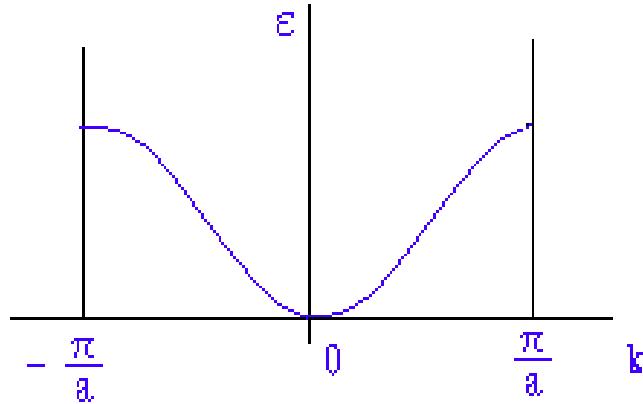
于是:

$$\langle \vec{k} | \hat{H} | \vec{k} \rangle = -\alpha - \gamma \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_m} = \varepsilon_{\vec{k}}$$

这就是紧束缚近似下, 并且只考虑最近邻原子的电子波函数交叠时的电子能量。

以简单立方晶体为例, 对于 sc 晶体, 每个原子有 6 个最近邻:

$$\vec{\rho}_m = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a), (0, 0, \pm a)$$



代入上式可得紧束缚近似下的电子能谱:

$$\epsilon_{\vec{k}} = -\alpha - \gamma(e^{-i\vec{k}_x a} + e^{i\vec{k}_x a} + e^{-i\vec{k}_y a} + e^{i\vec{k}_y a} + e^{-i\vec{k}_z a} + e^{i\vec{k}_z a})$$

用三角函数化简得:

$$\epsilon_{\vec{k}} = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

这就是 SC 晶体 S 态电子的紧束缚能带。

画出 k_x 方向的能带曲线是一个余弦函数

(1) 带宽 带宽决定于函数的极大值与极小值之差:

$$\epsilon_{min} = -\alpha - 6\gamma (\text{在 Brillouin 区中心})$$

$$\epsilon_{max} = -\alpha + 6\gamma (\text{在 Brillouin 区顶角上})$$

所以 $\Delta\epsilon = 12\gamma$

能带的宽度与交叠积分的成正比，不交叠时宽带为零。

(2) 等能面 当 $\epsilon_{\vec{k}}$ 函数是常数时为等能面，由于 $\epsilon_{\vec{k}}$ 函数是三角函数，等能面不再是球面。下面我们讨论等能面的形状。

(a) $ka \ll 1$ (即在区中心的情况)

$$\cos k_x a \approx 1 - \frac{1}{2}k_x^2 a^2 \quad \cos k_y a \approx 1 - \frac{1}{2}k_y^2 a^2 \quad \cos k_z a \approx 1 - \frac{1}{2}k_z^2 a^2$$

代入 $\epsilon_{\vec{k}}$ 函数中: $\epsilon(\vec{k}) = -\alpha - 6\gamma + \gamma k^2 a^2$, 其中 $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$, 等能面显然是球面。

(b) 当 $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$ 附近时 (即在区边界的顶角上)

$$\tilde{K}_x = k_x - \frac{\pi}{a} \quad \tilde{K}_y = k_y - \frac{\pi}{a} \quad \tilde{K}_z = k_z - \frac{\pi}{a}$$

即把原点移到顶角上，代入 $\epsilon(\vec{k})$ 表达式中

$$\epsilon_{\vec{k}} = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

利用

$$\cos(\tilde{K}_x a + \pi) = -\cos \tilde{K}_x a \approx -(1 - \frac{1}{2} \tilde{K}_x^2 a^2)$$

$$\cos(\tilde{K}_y a + \pi) = -\cos \tilde{K}_y a \approx -(1 - \frac{1}{2} \tilde{K}_y^2 a^2)$$

$$\cos(\tilde{K}_z a + \pi) = -\cos \tilde{K}_z a \approx -(1 - \frac{1}{2} \tilde{K}_z^2 a^2)$$

则有

$$\epsilon(\tilde{K}) = -\alpha + 6\gamma - \gamma \tilde{K}^2 a^2$$

(3) 有效质量

$$\epsilon_{\vec{k}} = -\alpha - 6\gamma + \gamma k^2 a^2 \text{(带底)}$$

$$\epsilon(\tilde{K}) = -\alpha + 6\gamma \tilde{K}^2 a^2 \text{(带顶)}$$

表现为各向同性。

所以，在各向同性条件下的有效质量为：

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2}} = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}$$

由此看出有效质量与交叠积分成正比。

对于 bcc 晶体，在最近邻近似下计算 s 能级的能带。它有 8 个最近邻，此时

$$\vec{\rho}_m = \frac{a}{2} (\pm 1, \pm 1, \pm 1)$$

由此可以算出 bcc 晶体的 $\epsilon \vec{k}$ 函数为：

$$\epsilon \vec{k} = -\alpha - 8\gamma \cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_y a \cos \frac{1}{2} k_z a$$

对于 fcc 晶体，每个原子有 12 个最近邻：

$$\vec{\rho}_m = \pm \frac{1}{2} (\hat{x} \pm \hat{y}), \pm \frac{1}{2} (\hat{y} \pm \hat{z}), \pm \frac{1}{2} (\hat{x} \pm \hat{z})$$

由此可以算出 bcc 晶体的 $\epsilon \vec{k}$ 函数为：

$$\epsilon \vec{k} = -\alpha - 4\gamma (\cos \frac{1}{2} k_y a \cos \frac{1}{2} k_z a + \cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_z a + \cos \frac{1}{2} k_x a \cos \frac{1}{2} k_y a)$$

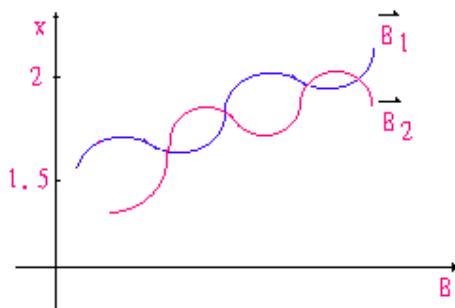
紧束缚近似这种模型与近自由电子模型一样是一种极端模型，这两种模型适用于不同的材料，然而对于一些具体的材料，这两种模型都显的太极端了。要把这两种方法组合起来，可产生许多处理能带的方法，但无论怎样处理，电子的波函数必定是 Bloch 函数。

9.5 Fermi 面测量——De Haas-Van Alphen 效应

其它测量金属 Fermi 面的方法：磁声几何效应、开轨道磁改伸缩、异常趋肤效应、回旋共振、核物理方法、正电子湮灭法、Compton 散射法

9.5.1 De Haas-Van Alphen 效应

1932 年 De Haas 在测量金属 Bi 单晶的磁化率时发现，Bi 单晶的磁化率在低温、强磁场下随静磁场的增加有振荡现象，而且即使改变磁场的方向也仍能观察到磁化率的振荡现象。这种现象称为 DHVA 效应。



9.5.2 外加磁场下电子轨道的量子化

由量子力学可知，在外加恒定磁场下自由电子在波矢空间的运动轨道是闭合的（在等能面上运动），且能量是量子化的：

$$\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c \quad \omega_c = \frac{eB}{mc}$$

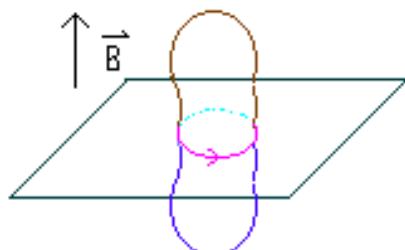
对于 Bloch 电子，只要沿闭合轨道运动，回旋频率与电子运动的等能面的形状、轨道有关：

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

回旋周期：

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{c\hbar}{eB} \oint \frac{dk}{v_\perp}$$

v_\perp 表示电子速度与磁场方向垂直的分量，积分沿闭合回路积一周，电子在 k 空间沿闭合



轨道的回旋频率：

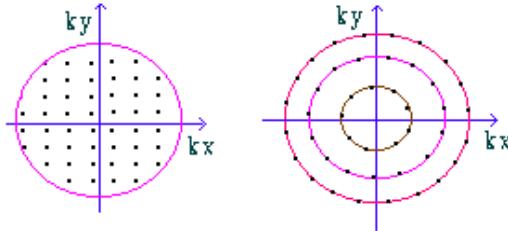
$$\omega_c = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi eB}{c\hbar} \left(\oint \frac{dk}{v_\perp} \right)^{-1}$$

积分与 Fermi 面的形状、轨道的形状有关。

若磁场 \vec{B} 加在 k_z 方向, 我们考虑在 k_x 、 k_y 方向的 $\epsilon(\vec{k})$ 函数的形式, 当 $\vec{B}=0$ 时, 自由电子的函数为:

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$$

k_x 、 k_y 分布在 $(\frac{2\pi}{L})^2$ 这样一些正方格点上。若沿 k_z 方向加一静磁场, 电子沿闭合轨道运动,



能量是量子化的, 电子的能量只能处在 $\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$ 这样一些能级上, 而不再是波矢空间的 $(\frac{2\pi}{L})^2$ 的格点上, 这些能级称为磁能级。

每一个磁能级的能量等值面都是圆, 只有这些面上的点才是 k 允许的取值, 磁能级与磁能级之间的状态是不允许的, 磁场的作用是把电子的状态束缚在磁能级上, 自由电子的磁能级是一系列同心圆, 相邻的磁能级之间的能量差为 $\hbar\omega_c$ 对于 Bloch 电子在外加磁场下沿波矢空间闭合轨道运动, 按量子理论, 其能量也应是量子化的, 所不同的是对 Bloch 电子能量量子化后:

$$\epsilon_n = (n + r)\hbar\omega_c$$

式中 r 是一个常数 (取值在 $\frac{1}{2}$ 附近, 取决于 Fermi 面的形状), 这些磁能级在波矢空间的形状决定于费米面的形状和势场的形式, 每一个磁能级都是能量等值线, 外加磁场的作用仍是把电子的状态束缚在磁场能级上。

特别注意, 再外加磁场作用下, 波矢空间中允许的 k 值要集中到磁能级上去, 而不是落在磁能级上的 k 才允许的, 因为加磁场或不加磁场 k 空间的总的状态数是不变的。这些点在 k 空间各磁能级上的分布是非常密集的, 每个磁能级是一条能量等值线。

(1) 能量相差的两条能量等值线之间的能量差

$$\Delta\epsilon = \Delta k_{\perp} \cdot \nabla_{\vec{k}}\epsilon$$

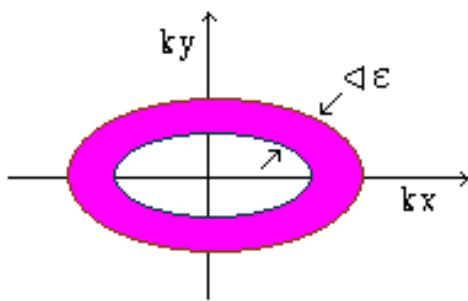
Δk_{\perp} 是垂直于能量等值线的波矢改变, 即能量从 $\epsilon \rightarrow \epsilon + \Delta\epsilon$ 之间的波矢变化。

对于二维情况

$$\Delta\epsilon = \Delta k_{\perp} \cdot \hbar v_{\perp}$$

v_{\perp} 是在 x, y 平面上电子的速度分量, 即与磁场垂直的速度分量, 两个能量等值线之间的面积

$$\Delta s = \oint \Delta k_{\perp} dk$$



而

$$\begin{aligned}\Delta k_{\perp} &= \frac{\Delta \epsilon}{\hbar v_{\perp}} \\ \Delta s &= \oint \frac{dk}{\hbar v_{\perp}} \\ \omega_c &= \frac{2\pi eB}{c\hbar} \left(\oint \frac{dk}{v_{\perp}} \right)^{-1}\end{aligned}$$

故有

$$\omega_c = \frac{2\pi eB}{c\hbar^2} \frac{\Delta \epsilon}{\Delta s}$$

将上面的公式变形为

$$\frac{\Delta \epsilon}{\hbar \omega_c} = \frac{\Delta s}{\frac{2\pi eB}{c\hbar}}$$

这就是 Onsages 的著名结论。

上式说明电子沿闭合轨道运动，其能量是量子化的，能量以 $\hbar \omega_c$ 为单位量子化，则波矢空间中电子回旋轨道的面积以 $\frac{2\pi eB}{c\hbar}$ 为单位量子化。即：

$$\epsilon_n = (n + r)\hbar \omega_c \quad S_n = (n + r) \frac{2\pi eB}{c\hbar}$$

磁能级在 k 空间是能量等值线，随外加磁场增大，磁能级的能量等值线围的面积 S 也增大，相邻的两个磁能级夹的面积为 $\frac{2\pi eB}{c\hbar}$ ，随磁场增大，此面积也越大，由此可看出磁能级夹的面积与量子数无关，随 B 增大，相应的能级要拉开（相邻的能级间的能量差增大），磁能级在 k 空间扩展，相邻的磁能级之间夹的面积也越来越大。

(2) 磁能级的简并度

在周期性边界条件下，波矢空间每个 k 占有的面积 $(\frac{2\pi}{L})^2$ ，波矢空间中相邻的二个磁能级之间的面积为 $\frac{2\pi eB}{c\hbar}$ ，外加磁场后，电子的轨道都分布在磁能级上，则轨道数为：

$$D = \frac{2\pi eB}{(\frac{2\pi}{L})^2} = \rho B$$

D 是不考虑自旋时的磁能级的简并度， ρ 为比例系数 $\rho = \frac{L^2 e}{2\pi \hbar c}$ 。上式说明每一个磁能级上布居的状态数与量子数无关，只与磁场成正比，若外加磁场由弱到强增大，每一个磁

能级包围的面积都增大，每一个磁能级上的状态数也增大，磁能级的简并度也随的增大而增大。

(3) Fermi 面的情况

磁能级是能量等值线，Fermi 面也是能量等值面，当磁场增强时，磁能级一个个向外扩展，若等于某个值时，使得第 $n+1$ 个磁能级刚好与 Fermi 面重合，此时的磁场记为 B_{n+1} ，同时磁能级包围的面积为 S_{n+1} 。

当 $\vec{B} = \vec{B}_{n+1}$ 时， $S_{n+1} = S_F$ 与 Fermi 面面积相等。当 \vec{B} 继续增强， S_{n+1} 要超出 Fermi 面，而第 S_n 个磁能级又要扩展到 Fermi 面附近，将接触到 Fermi 面，此时的磁场为 B_n ，当 S_n 与 Fermi 面重合时。

$$S_n = S_F \quad \frac{S_F}{B_n} = (n+r) \frac{2\pi e}{c\hbar}$$

磁能级一个个向外扩展，到 Fermi 面又脱离 Fermi 面，磁能级上升到 Fermi 面到脱离 Fermi 面的磁场变化的倒数的周期应满足：

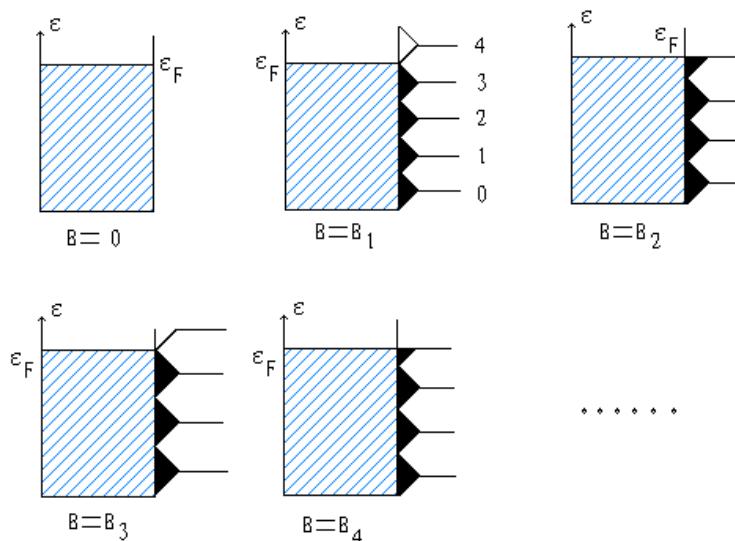
$$S \left(\frac{1}{B_{n+1}} - \frac{1}{B_n} \right) = \frac{2\pi e}{\hbar c} \quad \Delta \frac{1}{B} = \frac{2\pi e}{s\hbar c}$$

这是相邻的两个磁能级依次上升到 Fermi 面又脱离 Fermi 面时磁场的变化应满足的关系。只要磁场的改变量 $\Delta \frac{1}{B} = \frac{2\pi e}{s\hbar c}$ 下一个磁能级又上升到 Fermi 面上……。表现为一个周期现象，当外加磁场 \vec{B} 增大时，相邻的磁能级由接触到脱离 Fermi 面由

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

决定。

9.5.3 振荡的产生



每当磁能级上升到 Fermi 面上将脱未脱之时，系统的能量最高，而上升的电子数与下降的电子数相同时系统的能量最低，系统的能量呈周期性振荡，振荡的周期就是一个磁能级上升到 Fermi 面的周期。

磁化率随 \vec{B} 的增大而振荡，是由于在磁场中电子能量量子化的结果，磁能级在 k 空间包围的面积也是量子化的，磁能级扩展的周期性变化导致了磁化率作周期性振荡。

9.5.4 极值轨道

从数学上可以证明对振荡周期真正有贡献的轨道是极大值和极小值轨道，不大不小的那些轨道对振荡周期无贡献，振荡周期将是极大值轨道和极小值轨道振荡周期的叠加。

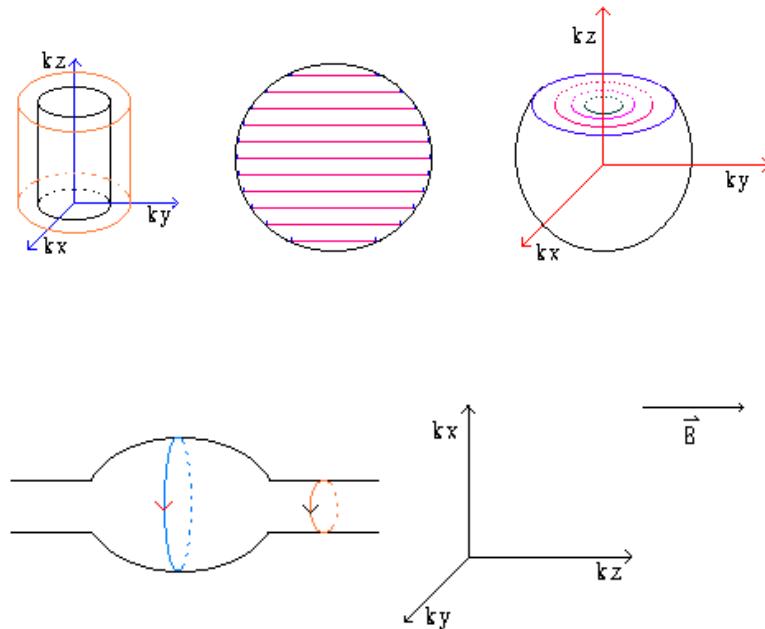
若 k_z 也在变化，则：

$$\epsilon_n(k_z) = \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$$

以上是对自由电子而言。

k_z 取边界条件允许的所有值，由两个量子数 n 和 k_z 决定，当 n 一定时， k_z 取边界条件允许的值，此时的磁能级成为管状的，称为 Landau 管，这个管在平面上的截面是一个圆，Landau 管上的电子不一定有相同能量，Landau 管本身不是等能面。

自由电子

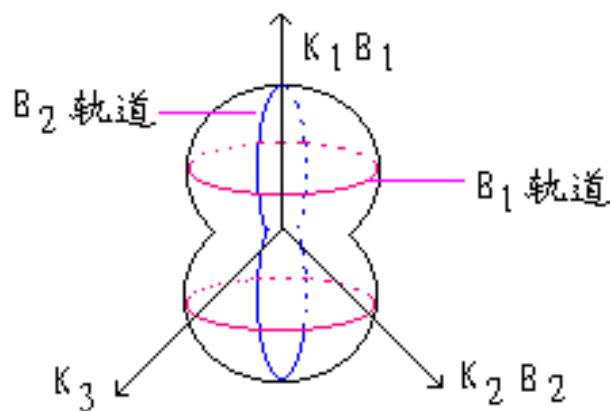


9.5.5 实际金属的 Fermi 面

DHVA 效应的实验条件是强磁场，超低温，高纯度单晶试样，这是为了保证在驰豫时间范围内电子要来得及在轨道上回旋一周，即： $\omega_c\tau \gg 1$ 。

Cu.Ag.Au 的 Fermi 面是第 1 Brillouin 区中的畸变球，当电子浓度 $n = \frac{4}{a^3}$ 时，可算出自由电子的 Fermi 波矢

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \approx \frac{4.9}{a} \quad 2k_F = \frac{9.8}{a}$$



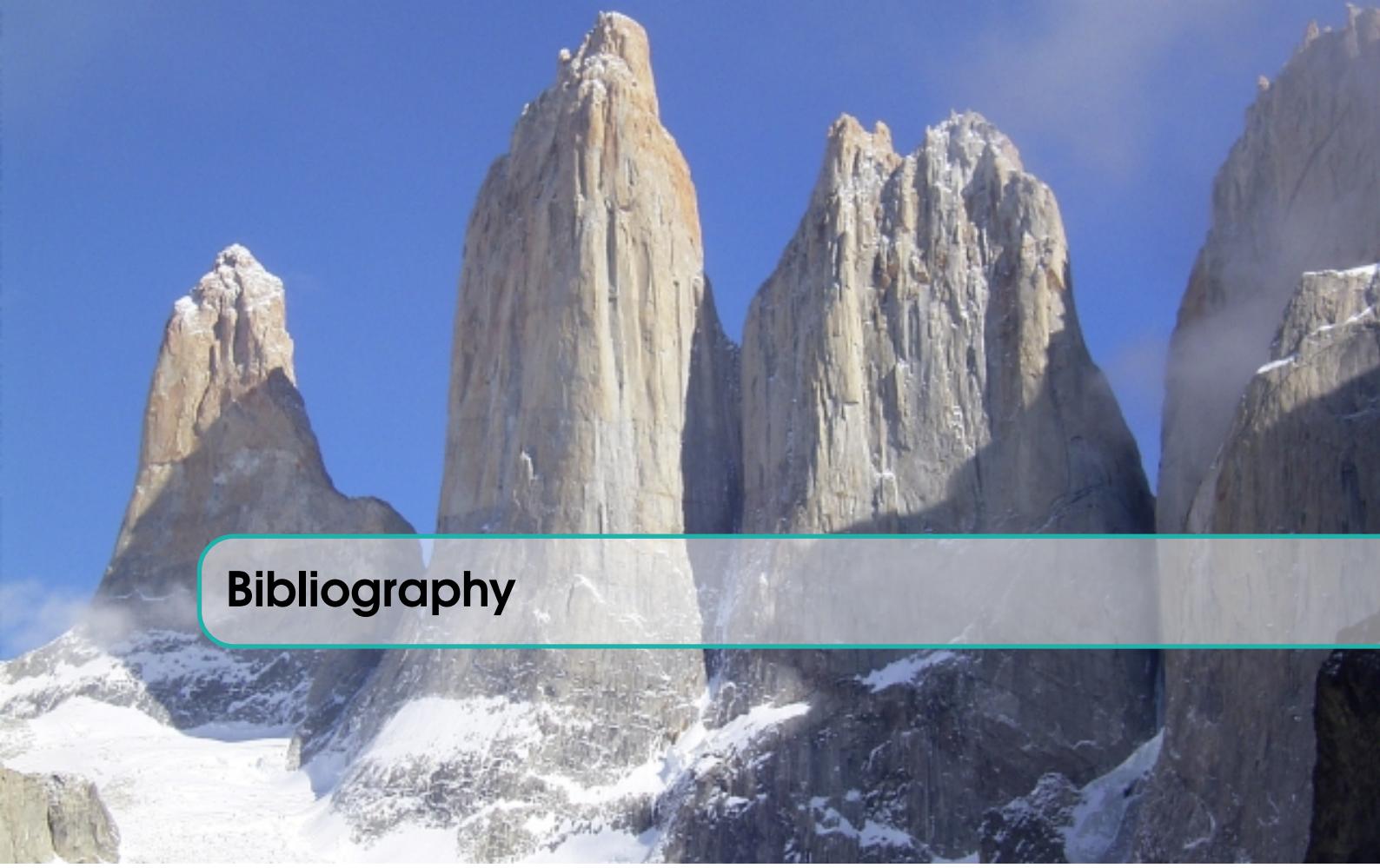
Cu.Ag.Au 都是 fcc 点阵结构, 倒易点阵是 bcc 点阵, 在 k 空间沿 (111) 方向是最短的, 即第 1Brillouin 区的内切球直径为:

$$2k_0 = \sqrt{3} \cdot \left(\frac{2\pi}{a} \right) = \frac{10.9}{a}$$

两个四边形面之间的距为 $\frac{12.57}{a} > \frac{9.80}{a}$, 沿不同方向加磁场, 利用 DHVA 效应测极值轨道便可绘出 Fermi 面。

9.6 内容提要

1. Fermi 面
2. 紧束缚近似
3. 均匀磁场作用下电子的半经典运动
4. De Haas-Van Alphen 效应



Bibliography

Books

1. 基特尔 (Kittel) 著,《固体物理学导论》(第五版) 中译本,科学出版社。
2. 黄昆原著, 韩汝琦改编,《固体物理学》,高教出版社。
3. 顾秉林, 王喜坤编,《固体物理学》,清华大学出版社。
4. 陈洗编,《固体物理基础》,华中理工大学出版社。
5. 刘友之等编,《固体物理习题指导书》。
6. 基特尔 (Kittel) 著,《固体物理学导论》(第八版) 中译本,化学工业出版社。

Articles

<http://www.physicsweb.org/bestof/cond-mat>

