

# 固体物理框架构建

HW Zhong Phys.1701.HUST

2020 年 8 月 17 日

# 目录

<b>I 固体原子论</b>	<b>3</b>
<b>1 晶体结构以及周期性描述</b>	<b>4</b>
1.1 格点和基元	4
1.2 <i>Bravais</i> 格子	5
1.3 原胞和晶胞	5
1.4 晶列以及晶面	6
1.5 习题选讲	7
<b>2 倒格子空间表述以及布里渊区</b>	<b>9</b>
<b>3 晶体衍射</b>	<b>14</b>
3.1 劳厄表述	14
3.2 布拉格表述	15
3.3 布里渊表述	16
3.4 习题选讲	17
<b>4 原子振动及其格波理论</b>	<b>18</b>
4.1 一维单原子链	18
4.1.1 长波极限	20
4.1.2 短波极限	21
4.1.3 波恩——卡门边界条件	22
4.2 一维双原子链	22
4.3 声子 ( <i>phonon</i> )	23
4.4 晶格比热的量子理论	25
4.5 声子谱	26
4.6 <i>Einstein</i> 模型	29
4.7 <i>Debye</i> 模型	30
<b>5 原子的凝聚</b>	<b>32</b>
5.1 一般性的讨论	32
5.2 金属键结合	33

5.3	离子键结合 . . . . .	33
5.4	共价键结合 . . . . .	33
5.5	氢键结合 . . . . .	34
5.6	范德瓦尔斯键结合 . . . . .	34
<b>II</b>	<b>固体电子论</b>	<b>35</b>
<b>6</b>	<b>金属自由电子气模型</b>	<b>36</b>
6.1	状态密度和能态密度 . . . . .	36
6.2	<i>Fermi-Dirac</i> 统计 . . . . .	37
6.3	自由电子气电子比热的量子理论 . . . . .	40
6.4	自由电子气顺磁性的量子理论 . . . . .	41
6.5	习题选讲 . . . . .	42
<b>7</b>	<b>固体能带论</b>	<b>44</b>

## Part I

# 固体原子论

# Chapter 1

## 晶体结构以及周期性描述

在整个体系构建的开始，我并不想直接讨论原子之间或者分子之间的作用力，而是希望先从几何的角度或者说直观的角度认识一下晶体。因此首先讨论一下晶体的结构以及它的周期性的描述。在讨论完了直观的几何构型之后再进一步讨论晶体的性质。而由于晶格本身的周期性导致的物理规律的周期性分布我们可以通过 *Fourier Expansion* 引入倒格子空间的概念。在倒格子空间中我们又可以引入布里渊区这个重要的概念。

首先明确一点，由于老师自编教材的某些定义是错误或者说不符合主流观点的，因此在这里主要参考陆栋先生以及阎守胜先生的教材中所采用的定义以及观点。当然，通常课本中都会仔细地分析面心立方，体心立方，六角密堆的结构特征，但是我在这里并不想赘述，主要是构建一个体系框架。当然在进入具体的微观结构之前还是有必要给出晶体的宏观特征的，晶体具有四大宏观特征：

1. 晶面规则，对称配置
2. 有恒定不变的晶面间夹角
3. 若干个晶面组合成晶带，晶带中相邻晶面的交线称为晶棱，晶带中所有晶棱相互平行，这个方向称为晶带的带轴，通常所说的晶轴是一些重要的带轴
4. 有解理性

这些宏观物性本质上是构成晶体的微观粒子的规则有序的排列的宏观反应。

### 1.1 格点和基元

晶体结构的显著特点就是粒子排列的周期性，其中周期性的阵列就被称为点阵或者格子。每一个“点”都是实际晶体中粒子的抽象，我们称之为**格点**，在具体的晶体中，每一个**粒子（不一定是一个原子或者离子）**都是在空间中重复排列的最小单元，我们称之为**基元**。我们要强调的是基元中往往包括一个或几个原子、离子甚至是分子。我们将这种无限延伸的周期性阵列称为布喇菲格子 (*Bravais lattice*)，布喇菲格子的点就是格点，我们只要将基元放置在格点上就得到了实际的晶体。用一个形象的公式可以概括：

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

这里一定要强调的是，我们看到一个晶体的具体结构时，一定要分清楚到底什么是基元，这里有一个简单的判断标准：**每一个格点都是等价的，因此如果选择了正确的格点，那么每一个格点的环境必然相同，如果选**

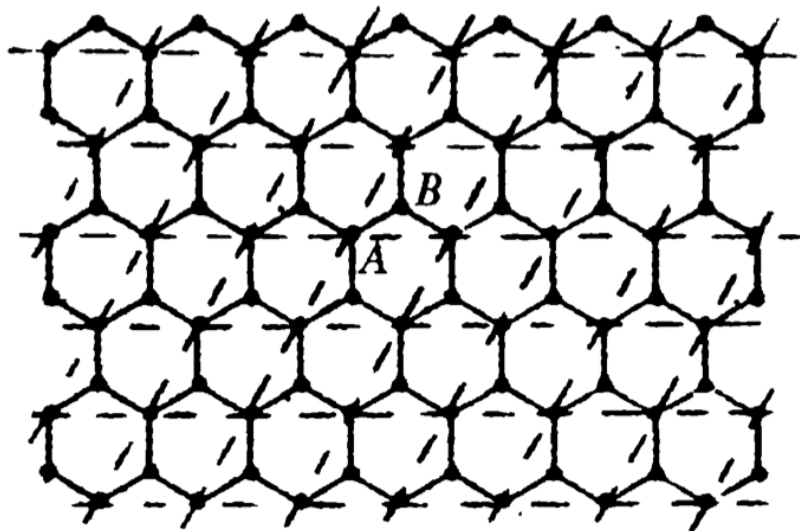


图 1.1: 二维蜂房

择了你所认为的两个格点，但是它们的环境不同，那么这种选择格点的方式就是错误的。如果格点选择错误，最根本的原因是基元的选择错误。我们来看一个非常典型的例子：这个例子里面如果我们认为每一个原子就是格点的话，我们很容易发现这样选取的所谓格点的环境是不完全相同的，我们可以分辨出  $A$  是处于一个  $Y$  型结构，而  $B$  则是处于一个反  $Y$  构型，显然这么去选取格点是错误的。那这其实是我们的基元选择错误。如果我们选取  $AB$  整体作为一个基元，它们的连线中心作为格点的位置，我们就可以得到正确的选择。

## 1.2 Bravais 格子

刚才实际上我们已经给出了 Bravais 格子的定义，我们这里再明确一下，并采用阎先生书中的定义。我们定义 Bravais 格子是矢量：

$$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$$

全部端点的集合，其中的  $\mathbf{a}_i$  是 Bravais 格子的基矢， $\mathbf{R}_l$  称为格矢，端点就是格点。

下面直接给出十四种 bravais 格子以及七大晶系的具体分类。七大晶系分别为三斜，单斜，正交，四角（正方），三角，六角，立方。而十四种格子分别为：简单三斜；简单单斜，底心单斜；简单正交，底心正交，体心正交，面心正交；简单四角，体心四角；简单三角；简单六角；简单立方，体心立方，面心立方。

## 1.3 原胞和晶胞

原胞是晶体中可以体现晶格的周期性的体积最小的重复性的周期单元。当我们平移所有可能的格矢量  $\mathbf{R}_l$  的时候可以没有空隙地填满整个空间，没有重叠也没有遗漏。我们注意的是可能有些人会认为一个原胞中只能含有一个原子，这实际上是错误的理解。一个原胞中实际上是只能含有一个格点，因为基元是放在格点上的，如果对于一个简单的单原子晶体而言确实一个原胞就是一个基元，一个基元也恰好就是一个原子。但是实际上通常的晶体都是多原子的复杂的晶体，一个基元中含有多种原子，因此一个原胞中可以含有多种的多个的原子，但是无论如何一个原胞中都只能含有一个格点。这次稍微再提一下，通常对于简单的晶体而言，

原子都是乖乖地在格点上的，但是实际上如果对于多原子的晶体而言，原子未必处在格点上，这时候我们就需要稍加改动来描述原子的位置：

$$\mathbf{R} = \boldsymbol{\tau} + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$$

下面我们稍微讨论一下晶胞。晶胞的全称是结晶学原胞，原胞的全称是固体物理学原胞，实际上这是两个学科的差异导致的不同定义。但是实际上晶胞相对于原胞而言是更加符合直觉的一种定义。我们定义**晶胞是既能够反应晶格周期性又能够反应晶格对称性的最小的单元**。通常我们会用  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  来表示晶胞基矢。

## 1.4 晶列以及晶面

晶列和晶面顾名思义就是表征晶体内的某些特殊的方向而定义的物理量，比如我们可以选取任意两个格点相连，它们的连线一定会通过无穷多个格点，并且如果将这条连线平移就可以经过所有的格点而没有遗漏。晶列的取向我们就称为晶向，我们有两种常用的表示：第一种采用原胞基矢来表示。选取三个互质的整数  $l_1, l_2, l_3$  就可以表示出一个晶列的方向。记为：

$$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \Rightarrow [l_1, l_2, l_3]$$

我们称  $[l_1, l_2, l_3]$  为晶向指数。但是通常我们也会选择采用晶胞基矢来表示晶列的方向，这次我们可以得到如下结果：

$$\mathbf{R} = m' \mathbf{a} + n' \mathbf{b} + p' \mathbf{c}$$

现在系数有可能并不是整数，但是一定是有理数。我们可以乘上它们的最小公倍数来找到一组互质的整数  $[mnp]$  来表示晶列的方向。要注意的是这样的表示是**没有逗号的**，并且称为晶列指数。

下面来讨论晶面的表示方法。同样是可以原胞基矢和晶胞基矢来定义两组不同的数。我们首先以原胞基矢为例。我们首先找到三个基矢末端格点上的原子所在的晶面，然后考察这个晶面到原点的距离和这族晶面的面间距的比例。比如  $\mathbf{a}_1$  末端格点所在的晶面到原点的距离是面间距的  $h$  倍，于是我们就得到了第一个数，同理可以得到一组数：

$$(l_1, l_2, l_3)$$

但是通常我们是看不到基矢末端的原子所在的晶面的，因此这个方法不直接，但是我们可以反过来考虑。我们直接考虑我们所能够直接看到，直接处理的这个晶面在三个基矢方向上的截距大小，比如截距是  $\frac{1}{2} \mathbf{a}_1$ ，那就说明第一个基矢末端所在的格点所在的晶面距离为离原点最近的晶面到原点所在晶面距离的二倍，我们只需要取截距的倒数然后再做一个互质的操作就可以了。那举一个稍微复杂一点的例子，假如截距分别是  $4\mathbf{a}_1, 1\mathbf{a}_2, 1\mathbf{a}_3$ ，这个怎么理解呢？如果我们不去考虑直接套用公式，那就是

$$\left(\frac{1}{4}, 1, 1\right) \rightarrow (1, 4, 4)$$

也就是说基矢末端格点所在的晶面和距离原点最近的晶面的距离的比例为  $(1, 4, 4)$ ，再翻译一下就原点到  $\mathbf{a}_1$  只有末端有一个晶面，但是到另外两个基矢，中间还可以插入三个晶面。这一点需要好好的体会。

同晶列指数相同，我们也可以采用晶胞基矢去表示晶面方向，这时候就称为

$$\text{密勒指数: } (hkl)$$

我们在后面的学习中会发现通常**晶列指数**和**密勒指数**是我们常用的参数，也就是说我们更加喜欢晶胞，因为他是正的，更加方便。

## 1.5 习题选讲

- [2.4] 金属  $Na$  在  $273K$  因马氏体相变从体心立方转变为六角密堆积结构, 假定相变时金属的密度维持不变, 已知立方相的晶格常数  $a_c = 0.423nm$ , 设六角密堆积结构相的  $c/a$  维持理想值, 试求其晶格常数。  
解: 我们思考一下密度不变意味着什么? 首先质量肯定是不变的因为原子数没有增减, 那就说明整体的体积没有变, 只是由于某种原因被“打歪了”。其实我们可以发现六角密堆积结构和体心立方结构是十分相似的, 我们只需要计算相同“样子”的原胞体积就可以了。很容易可以得到:

$$a_c^3 = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 \times 2 \times c \Rightarrow a = \frac{a_c}{2^{1/6}}$$

这是最简单的方法, 但是老师也采取了一种不同的方法。他从晶胞考虑, 体心立方晶胞中含有 2 个原子, 可以得到一个原子所占体积; 而六角密堆积中一个晶胞含有 6 个原子也可以求出一个原子所占体积, 最终结果也一样, 但是更加麻烦了。

- [2.5] 如将等体积的刚球分别排成简立方、体心立方、面心立方、六角密积以及金刚石结构, 设  $x$  表示刚球体积与总体积之比, 试针对不同的结构求  $x$ 。

解: 这道题并不具体计算, 但是提一下, 这道题目的本质是让我们对晶格的具体结构有**足够的熟悉程度**。我们一定要分清楚不同情况下哪些原子是相切的, 哪些不是相切的。**为了防止混淆出错, 我们最好将晶格常数  $a$  和原子的半径  $r$  做区别对待, 再求出它们的相互关系。**下面一一分析:

对于简单立方而言, 每一个原子都是相切的; 对于体心立方而言, 体对角线是相切的, 但是在计算的时候一定要注意体对角线长度  $\sqrt{3}a = r + 2r + r = 4r$ ; 对于面心立方而言, 是面对角线相切; 对于六角密堆积而言是每个面内自己相切并且和不同层的也相切。并且不同层是插空摆放的, 因此是在重心位置; 金刚石结构是体对角线四分之一处相切。

- [2.9] 求米勒指数

解: 求米勒指数的时候不要太死板, 抓住物理本质, 本质是互质化后的**法矢量方向**, 因此我们只需要找出两个矢量叉乘即可。

- [2.10] 已知三斜晶系的晶体中, 三个基矢为  $a_1, a_2$  和  $a_3$ , 现测知该晶体的某一晶面法线与基矢的夹角依次为  $\alpha, \beta, \gamma$ , 试求该晶面的面指数

解: 这道题目就很有意思了。求面指数本质还是求法矢量。但是也比较灵活。我们可以考虑离原点最近的晶面在三个基矢量上的截距分别为:

$$\frac{a_1}{h_1}, \frac{a_2}{h_2}, \frac{a_3}{h_3}$$

再考虑如何利用三个角度呢? 可以考虑原点到晶面的距离!

$$\frac{d}{\cos \alpha} = \frac{a_1}{h_1}$$

$$\frac{d}{\cos \beta} = \frac{a_2}{h_2}$$

$$\frac{d}{\cos \gamma} = \frac{a_3}{h_3}$$



于是就得到了：

$$\begin{aligned}h_1 &= \frac{a_1 \cos \alpha}{d} \\h_2 &= \frac{a_2 \cos \beta}{d} \\h_3 &= \frac{a_3 \cos \gamma}{d}\end{aligned}$$

关键来了：这就求完了吗？没有！我们必须保证三个数是互质的！因此需要引入一个共同的乘子来保证互质！

$$\left(\frac{a_1 \cos \alpha}{d}, \frac{a_2 \cos \beta}{d}, \frac{a_3 \cos \gamma}{d}\right) \Rightarrow s \left(\frac{a_1 \cos \alpha}{d}, \frac{a_2 \cos \beta}{d}, \frac{a_3 \cos \gamma}{d}\right)$$

通过  $s$  来保证  $sh_1, sh_2, sh_3$  为最小的互质整数。

## Chapter 2

# 倒格子空间表述以及布里渊区

倒格子空间引入的动机和思考。首先明确一点，引入倒空间的最基本的前提条件或者说本质原因是什么呢？很简单，由于晶格的周期性，正是由于这种周期性保证了我们可以用 *Fourier Expansion* 去研究物理性质。在这里，我们可以去做一个类比，我们考虑一下我们从高中就开始接触和学习的波动理论。什么是波？波最根本来讲就是一种周期性的体现，具体来说反映了某种运动或者性质的空间上的周期性的传播。从数学上来考虑一下，我们完全可以把一个周期函数当作一种振动，函数值大小  $y$  就看成在  $t$  时刻，空间位置  $x$  处的位移大小，当然在二维的坐标上是看不出  $t$  的，但是这不妨碍我们理解。这种振动的形式就可以看作一种波的传递，因此我们可以考虑用 *Fourier Expansion* 去研究问题。再说一点，*Fourier Expansion* 的本质是什么呢？就是用完备的函数基——在这里就可以看成是完备的“波基”来展开我们所需要考虑的函数或者说具体的振动模式。

回到固体物理，我们考虑晶格周期性导致的物理性质的周期性，这种周期性我们完全就可以看作是一种波，只不过这里更简单了，不存在时间  $t$  的演化，而是一张定格的照片，直接告诉我们物理性质波的空间分布情况。到这里，我们已经知道了可以用波的思想去刻画晶格的周期性，那么如果数学的表述呢？就是利用之前提到的 *Fourier Expansion*。而 *Fourier* 系数  $K_h$  本质是什么呢？其实可以看作物理性质波的波矢，但是也有区别，因为晶格本身不是连续的一大块，而是由孤立的原子组成的，因此这些系数也只能分立取值。下面我们开始引入倒格子空间。我们考虑某一个物理性质  $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ ，显然这个  $\mathbf{r}$  可以通过加上任意的格矢来平移到其他的原胞中，但是由于晶格的周期性，或者说平移对称性，物理性质只要是在原胞中一个确定的位置，无论在哪个原胞中都是相同的。因为我们认为晶体是无穷大的，其中的每一个原胞都不存在特殊性，这种对称性是十分自然而且必要的。不然怎么称得上平移对称性呢？好了，既然是一个周期函数我们就可以进行 *Fourier Expansion* 如下：

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}_h} \mathcal{F}(\mathbf{K}_h) e^{i\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r}}$$

这里特意用花体的  $\mathcal{F}$  来表示展开系数防止混淆。我们已经知道了这种物理性质具有周期性，那么很自然的我们可以得到：

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}_h} \mathcal{F}(\mathbf{K}_h) e^{i\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{K}_h} \mathcal{F}(\mathbf{K}_h) e^{i\mathbf{K}_h \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)} = \mathcal{V}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$$

从中我们可以轻易地得到以下关系：

$$\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{R}_l = 2n\pi$$

我们非常清楚我们得到这个  $\mathbf{K}_h$  具有波矢的量纲，可以看成一种物理性质波的波矢，但是显然还是和传统意义上的波矢有区别的，具体的区别我们之后会看到，目前我们就把它称为**倒格矢**。如何求出这个倒格矢呢？我

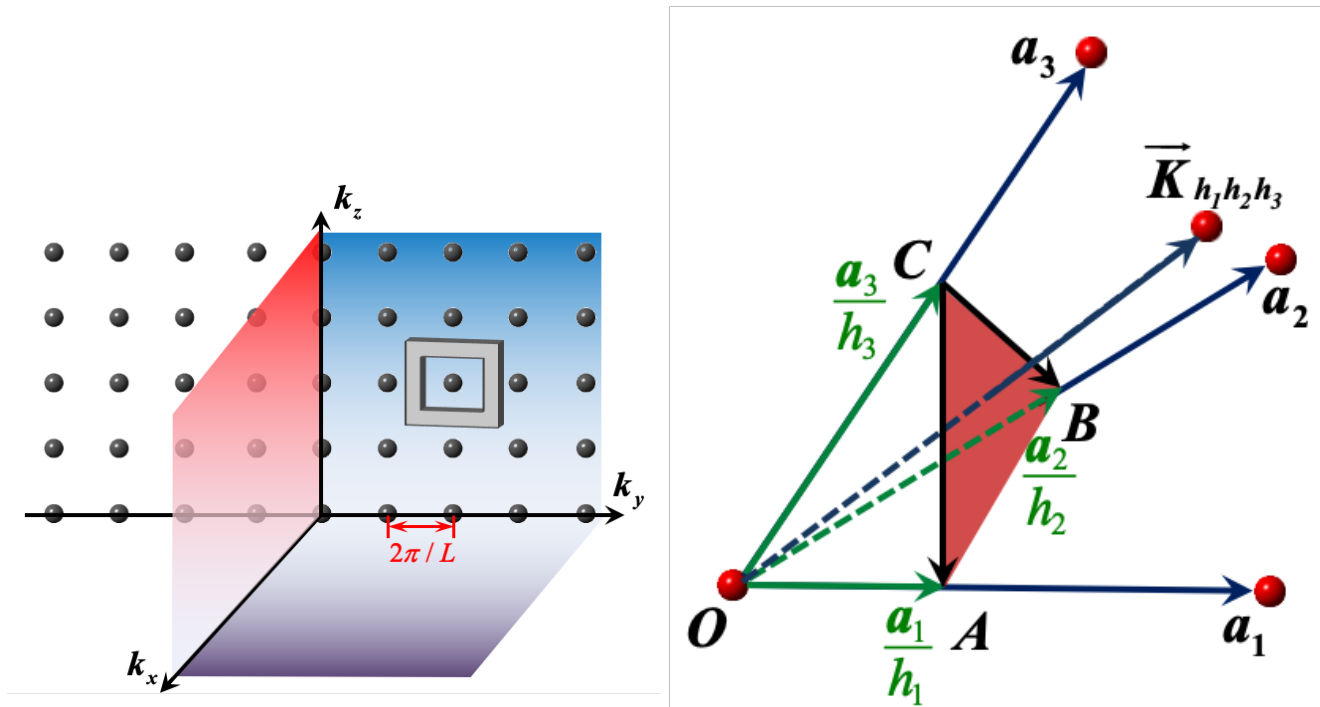


图 2.1: 倒格子

们可以采取以下的途径，有些书本上是先将以下推导作为定义，然后再去寻找某些性质，但是我是直接从性质推导出他们所说的定义，我更加喜欢这种方式，有一种正向的探索的意味，更加符合直线的思维。我们写出格矢的表达式：

$$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$$

不妨就令

$$\mathbf{K}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$$

并且满足如下条件：

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

到目前为止，我们确实是得到了一个合理的表达式，但是具体的  $\mathbf{b}_i$  是什么呢？我们下面尝试利用上述满足的关系把具体的倒格子基矢给定出来：由于  $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_3 = 0$  很显然有

$$\mathbf{b}_1 = m(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \Rightarrow m \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = 2\pi$$

于是我们就得到了：

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \equiv \frac{2\pi}{\Omega}$$

这是十分自然的，另外两个倒格子基矢也可以通过相同的方法定义或者说计算出来。

下面再给出一些倒格子和正格子之间的数学关系。考虑倒格子原胞体积和正格子原胞体积：

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

我们首先考虑后面的两个矢量的叉乘：

$$(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) = (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_1 - (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 = (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \mathbf{a}_1$$

$$\Rightarrow \Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3} \Omega^2 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

接下来考虑晶面族  $(h_1 h_2 h_3)$  和倒格矢  $\mathbf{K}_{h_1 h_2 h_3}$  的关系：

$$\mathbf{K}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$$

假设  $ABC$  晶面是晶面族中最靠近原点的晶面那么就有：

$$A\left(\frac{\mathbf{a}_1}{h_1}, 0, 0\right), B\left(0, \frac{\mathbf{a}_2}{h_2}, 0\right), C\left(0, 0, \frac{\mathbf{a}_3}{h_3}\right)$$

我们可以很容易地写出  $\vec{AB}, \vec{AC}$ ，通过与倒格矢的点乘，我们就会发现倒格矢实际上是垂直晶面的，也就是晶面的法线方向。我们接下来考虑倒格矢  $\mathbf{K}_{h_1 h_2 h_3}$  的长度和晶面族  $(h_1 h_2 h_3)$  间距的关系，同样采用上面一样的物理图像我们就会得到：

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{\mathbf{a}_1}{h_1} \cdot \frac{\mathbf{K}_h}{|\mathbf{K}_h|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_h|}$$

可见最短的倒格矢的长度反比于晶面族的面间距。最后明确最最最重要的一个性质也就是：

$$\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{K}_h = 2\pi n$$

因此可以推论得到如果有两个矢量满足关系式满足  $\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{K}_h = 2\pi n$ ，并且其中一个为正格矢那么另外一个必定为倒格矢。当然要小心一点，没准他考试的时候故意用  $\mathbf{R}_l$  表示倒格矢，然后给出这个关系，那我们要脑袋清楚，这种故意刁难你的情况下  $\mathbf{K}_h$  才是正格矢。

下面开始引入极其重要的一个概念——**布里渊区**。给出布里渊区的定义：所谓布里渊区实际上就是按照既是最小的重复单元又能反映倒格子空间点阵对称性这一特殊的方式将倒格子空间分割成无限多个体积相等的结构单元，每一个结构单元称为一个布里渊区。稍微需要注意的一点是，对于第一第二布里渊区都是十分容易画的，但是一旦画到第三布里渊区就一定要小心了，因为第三布里渊区是由中心倒格点到第三近邻的倒格点连线的中垂线和第一，第二布里渊区的边界这三条边界线围成的，一旦处理不小心很容易多画。这个时候也有一个十分容易的验证方法就是看面积。因为每一个布里渊区的面积都是相同的，以图示为例为  $(\frac{2\pi}{a})^2$ 。

一开始我们为了简单是先从平面情况入手的，但是实际上我们总要面对三维的情形。下面考虑两个常见的情形：体心立方和面心立方。要画出布里渊区第一步当然是要先求出倒格子空间。由于体心立方的三个原胞基矢为：

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

直接暴力叉乘可以得到如下结果：

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{j} + \mathbf{k})$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{k})$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j})$$

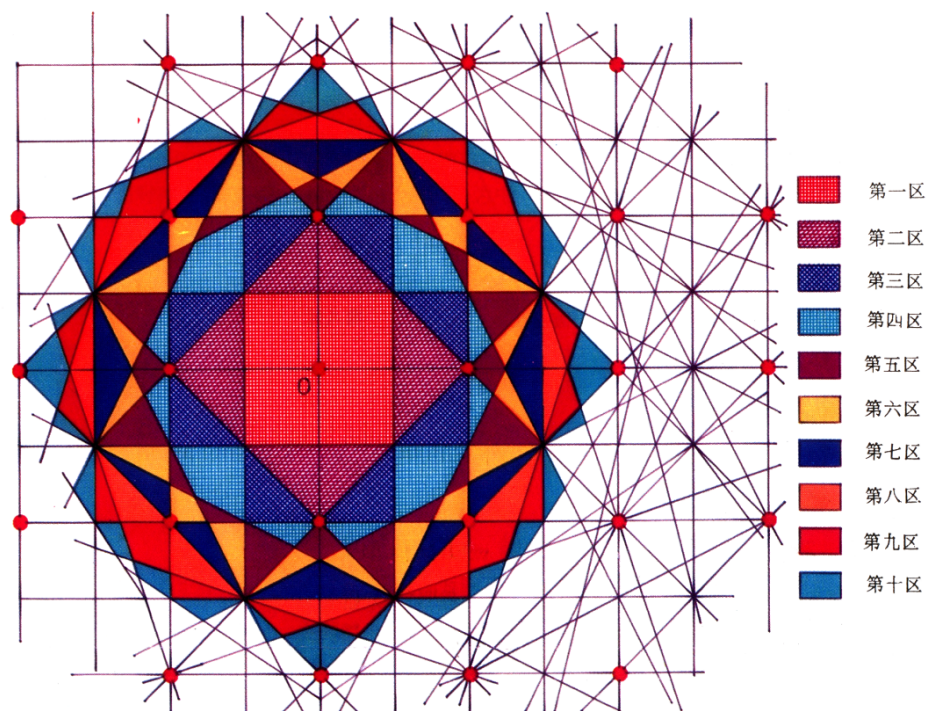


图 2.2: 布里渊区

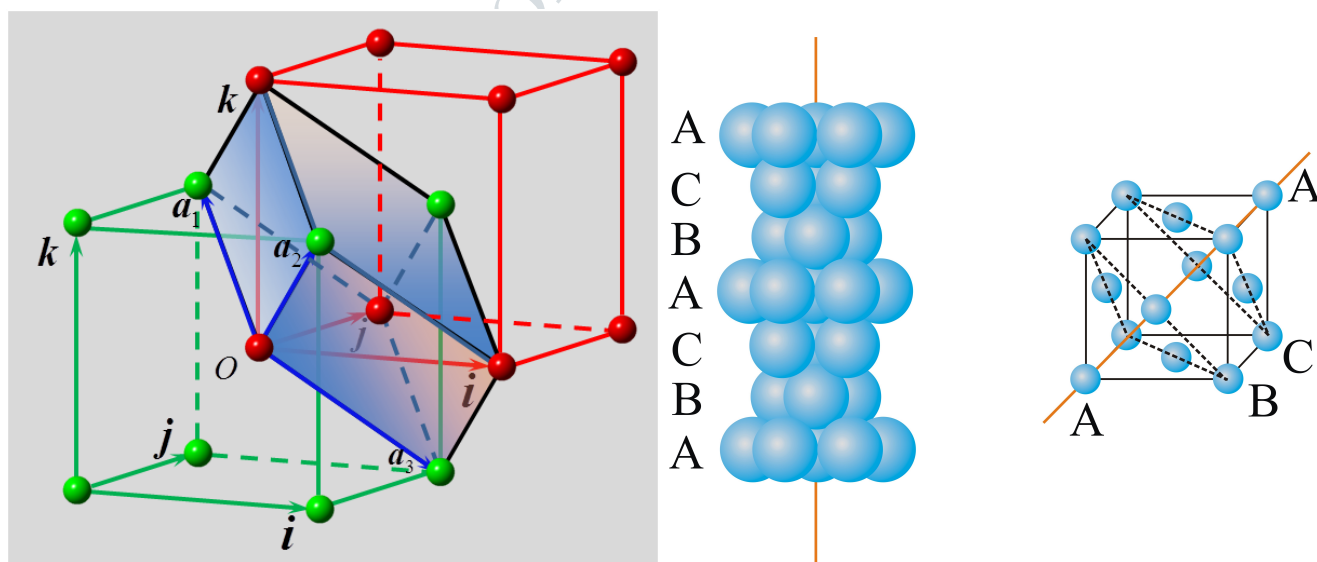


图 2.3: 体心立方和面心立方正格子

我们发现体心立方的倒格子具有面心立方结构！下面我们在面心立方结构中考虑。由于面心立方是密堆积结构，配位数为 12，因此我们要找到 12 个最近邻倒格点而不能遗漏。取立方体顶角的倒格点为原点，那么十二个倒格点的坐标为：

$$\frac{2\pi}{a}(\pm 1, \pm 1, 0), \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, \pm 1), \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, \pm 1)$$

非常恰巧的是这 12 个最近邻的倒格矢的中垂面围成的菱形十二面体体积恰好是倒格子原胞的体积也就是正正好为 **BZI**。同样的，对于面心立方格子我们可以同样分析得到：

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

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

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

它有八个最近邻比面心立方更加显然为：

$$\frac{2\pi}{a}(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$$

但是这样的正八面体的体积大于倒格子空间原胞体积，不是第一布里渊区。还需要考虑六个次近邻倒格点：

$$\frac{2\pi}{a}(\pm 2, 0, 0), \frac{2\pi}{a}(0, \pm 2, 0), \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 2)$$

考虑了它们形成的截角八面体才是 **BZI**。

# Chapter 3

## 晶体衍射

其实晶体衍射是十分重要的一个内容，并且它是我们直接研究晶体微观结构的直接手段。我们总是希望能够直接地对物理的现象进行可视化，而晶体衍射正是这样的一个可视化的手段和工具，通过衍射，我们的晶体就像经过了一个黑箱，进行了数学变换，然后输出**倒格子空间**让我们看到。我们直接看到的并不是直接的正格子结构而是倒格子。

我们首先看最直观的劳厄表述和布拉格表述再讨论布里渊表述以及三种表述之间的等价性。

### 3.1 劳厄表述

根据上图，观察两条光路的光程差我们可以发现：

$$\Lambda = CO + OD = -\vec{R}_l \cdot \vec{SO} + \vec{R}_l \cdot \vec{S} = \vec{R}_l \cdot (\vec{S} - \vec{SO})$$

于是我们可以得到两条光路的相位差 (这里不仔细考虑正负的问题，但是我们应该知道 D 点领先 A 点相位)：

$$\Delta\varphi = k\Lambda = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{R}_l \cdot (\vec{S} - \vec{SO})$$

非常显然当相位差满足以下条件时则衍射加强：

$$\vec{R}_l \cdot (\vec{S} - \vec{SO}) = n\lambda \quad n \in \mathbb{Z}$$

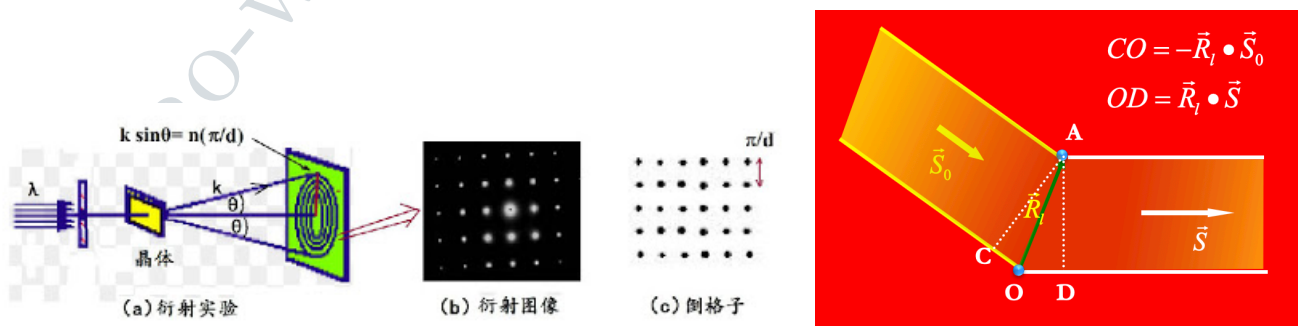


图 3.1: 晶体衍射



当然，我们可以考虑将波长用波矢代替来得到我们更加习惯的表述：

$$\mathbf{R}_l \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = n\lambda \quad n \in \mathbb{Z} \Rightarrow \mathbf{R}_l \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = 2\pi n \quad n \in \mathbb{Z}$$

其实到这里我们就已经发现了  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{K}_h$ ，也就是说入射波波矢和衍射波的波矢应当相差一个倒格矢。从这个角度我们也可以思考出为什么说我们看到的是倒格子空间呢？我们不妨考虑正入射的波，那么在它旁边的亮点的波矢一定和它的波矢相差一个倒格矢，我们直接可以认为这个空间的格矢就是倒格矢，这是自然的。为了使理论更加漂亮一些，我们令  $\mathbf{K}_h$  为最短倒格矢，那么就有：

$$\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{K}_h = 2\pi n$$

我们称  $n$  为衍射级数，而  $(nh_1 \ nh_2 \ nh_3)$  为衍射面指数。

### 3.2 布拉格表述

布拉格表述事实上是我们最先接触到的表述，在原子物理和光学中都已经有所学习并了解。它的物理图像十分清晰和简单。我们之前已经提到了晶面的概念，我们完全可以把晶面当成镜子，当入射光碰到晶面并且

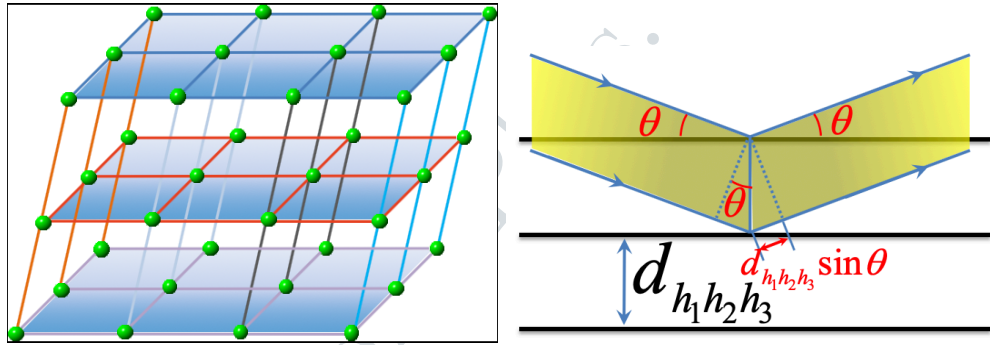


图 3.2: 晶体衍射

满足一定条件的时候就会发生衍射加强的效果，具体的图像在第二幅图中可以得到更加清晰的展示。我们会发现当满足：

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

时就会发生衍射加强。这就是大名鼎鼎的 *Bragg* 反射公式。

当然了，为了理论更加统一和漂亮，我们也可以从倒格子空间的波矢的关系分析来导出布拉格表述。我们考虑如下物理图像：我们会发现在忽略康普顿散射的前提下也就是我们认为  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$  时，事实上构成一个等腰三角形。并且晶面是中垂面（我们是真的通过反射的物理图像来得到几何关系），我们会发现有：

$$\frac{1}{2}n|\mathbf{K}_h| = |\mathbf{k} \sin \theta| = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

同时我们要使用我们之前已经得到一个关系：

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_h|}$$

将这个关系代入上式就可以得到：

$$2d \sin \theta = n\lambda$$



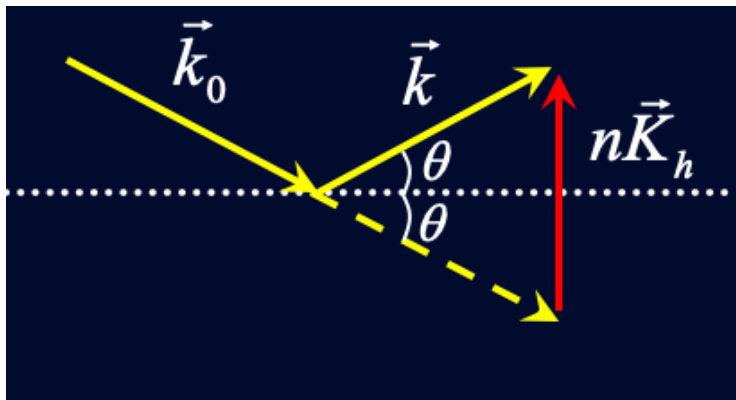


图 3.3: 布拉格衍射

我们再次得到了布拉格反射公式。到目前为止我们已经得到了三种衍射加强的等价表述：

$$\mathbf{R}_l \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = 2\pi n \quad n \in \mathbb{Z}$$

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n\mathbf{K}_h \quad n \in \mathbb{Z}$$

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n \in \mathbb{Z}$$

### 3.3 布里渊表述

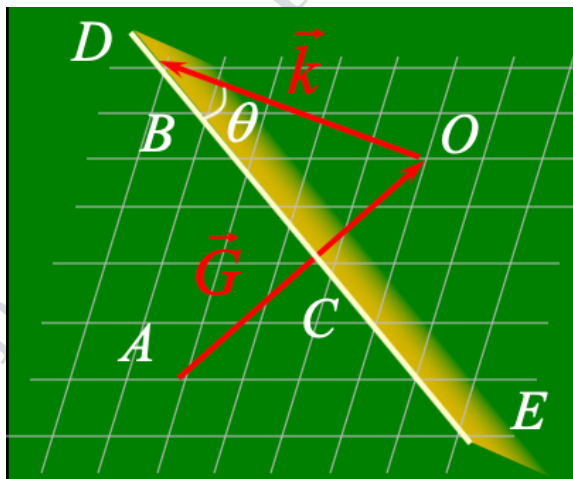


图 3.4: 布里渊表述

我们仍然从  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n\mathbf{K}_h$  出发，我们直接令  $\mathbf{G} \equiv n\mathbf{K}_h$ ，于是就有了

$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k} - \mathbf{G} \Rightarrow |\mathbf{G}|^2 = 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}$$

事实上这个就是晶体衍射的布里渊表述了。当然了我们可以用  $-\mathbf{G}$  代入也成立于是就可以得到：

$$\mathbf{G} \cdot (\mathbf{G} + 2\mathbf{k}) = 0$$

我们观察之可以发现波矢  $\mathbf{k}$  的末端在倒格矢  $\mathbf{G}$  的中垂面上。如果我们再做一做变换就可以得到：

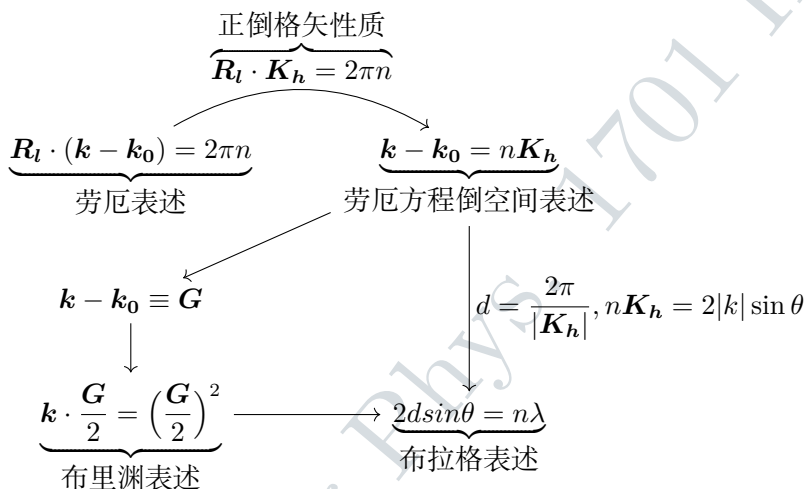
$$\mathbf{k} \cdot \left(\frac{\mathbf{G}}{2}\right) = \left(\frac{\mathbf{G}}{2}\right)^2$$

它有十分重要的物理意义：当入射波到达布里渊区边界的时候会产生反射，反射波和入射波相互干涉导致衍射加强。

不过到目前为止，我们提到了三种表述分别在正格子空间和倒格子空间导来导去但是我们要清楚所有的表述都是等价的，只是物理图像可能稍有不同，我们最需要记住的一点是入射波和出射波的波矢差为一个倒格矢，这是关键！

$$\Delta \mathbf{k} = n \mathbf{K}_h$$

在最后我们为了更加加深理解可以画一个箭头图：



### 3.4 习题选讲

- [3.2] 对正交简单晶格，假设沿三个基矢方向的周期分别为  $a$ 、 $b$  和  $c$  的，当入射 X 射线方向沿  $[100]$  方向（其重复周期为  $a$ ）时，试确定在哪些方向上会出现衍射极大？什么样的 X 射线波长才能观察到极大？  
解：这道题目乍一看到觉得挺简单的，我们来看一看。最先想到的是劳厄表述的倒空间形式：

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

很轻松就可以得到：

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \left\{ \frac{2\pi}{a} h_1, \frac{2\pi}{b} h_2, \frac{2\pi}{c} h_3 \right\} \Rightarrow \mathbf{k} = \left\{ k_0 + \frac{2\pi}{a} h_1, \frac{2\pi}{b} h_2, \frac{2\pi}{c} h_3 \right\}$$

问题来了， $k_0$  我们不知道！我们仅仅知道它的方向，因此我们需要找到别的数量关系！我们想到了仅仅包含出射波矢而不包含入射波矢的布里渊表述，

$$\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{G}}{2} = \left(\frac{\mathbf{G}}{2}\right)^2$$

我们发现：

$$2\pi \left( \frac{n_1}{a} k_x + \frac{n_2}{b} k_y + \frac{n_3}{c} k_z \right) = 2\pi^2 \left[ \left( \frac{n_1}{a} \right)^2 + \left( \frac{n_2}{b} k_y \right)^2 + \left( \frac{n_3}{c} k_z \right)^2 \right]$$

我们的目的就是把  $k_x$  用其他的数表示出来，继续计算即可。

## Chapter 4

# 原子振动及其格波理论

我们下面来讨论一下原子的振动，当然在讨论之前我们必须明确一点，为什么说原子是振动的呢？有什么依据呢？首先根据热统的知识我们知道考虑一个  $N$  个原子组成的晶体，每个原子组成 6 个简谐振子一共有 6 个自由度（一个谐振子两个自由度（平方项），但是一个谐振子被两个原子共用所以  $6 \times 2 \times \frac{1}{2} = 6$ ）于是系统平均能量就为：

$$6N \times \frac{1}{2} k_B T = 3N k_B T \Rightarrow C_V = 3N k_B$$

但是实验发现晶格比热并不是这么简单。其次晶格衍射的实验结果也告诉我们晶体内的原子基本上是在各自的平衡位置不怎么动的。最后我们又发现了拉曼散射这个可以证明原子在其平衡位置附近做小范围运动的实验，我们可以总结出来：**原子是运动的，但是不能乱动，每一个原子有一个固定的平衡位置，原子在其平衡位置附近来回做小范围的运动。**

非常显然的是晶体中原子间的振动是彼此关联的，表现为集体振动，这种原子的集体振动称为晶格振动。

下面我们开始具体考虑几个问题，从最简单的一维单原子链的振动开始讨论：

### 4.1 一维单原子链

我们考虑势能的表达式：

$$U(a + \delta) = U(a) + \left( \frac{dU}{d\delta} \right)_{\delta=0} \delta + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2U}{d\delta^2} \right)_{\delta=0} \delta^2 + \dots \approx U(a) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2U}{d\delta^2} \right)_{\delta=0} \delta^2$$

由于

$$f(\delta) = -\frac{\partial U(\delta)}{\partial \delta} \Rightarrow f(\delta) = -\left( \frac{d^2U}{d\delta^2} \right)_{\delta=0} \delta \equiv -\beta \delta$$

当然这个近似我们在热统里也已经看到过了，这只有在温度不能太低（考虑量子扰动）以及温度不能太高（保证简谐近似）的前提下才是成立的。我们开始考虑第  $n$  个原子的受力情况，有两种方式来考虑，其一就是直接从力的角度思考，我们会发现：

$$f_{right} = \beta(x_{n+1} - x_n) \quad f_{left} = -\beta(x_n - x_{n-1})$$

那么自然就有：

$$f_{total} = f_{left} + f_{right} = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

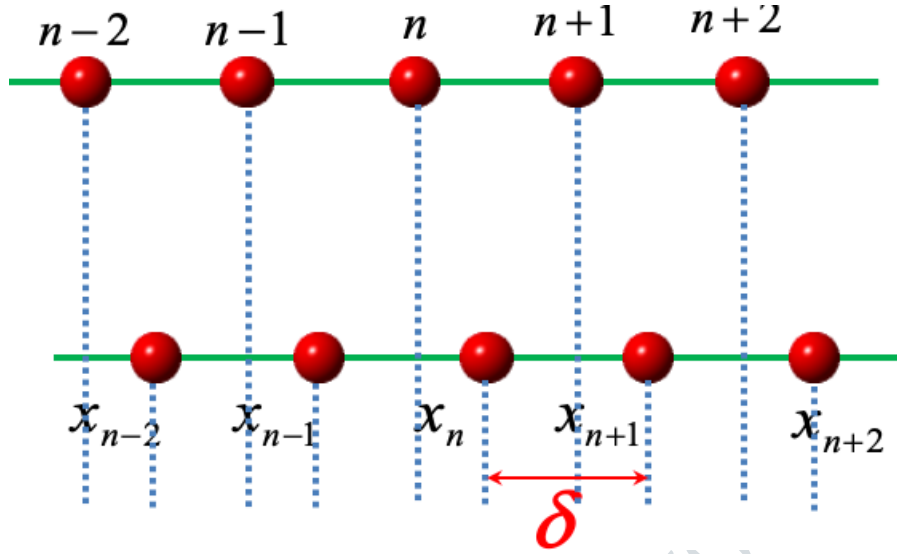


图 4.1: 一维单原子链

我们也可以从势能的角度来考虑这个问题，我们考虑一维单原子链条的总的势能为：

$$U = \frac{1}{2}\beta \sum_n (x_{n-1} - x_n)^2 = \dots + \frac{1}{2}\beta(x_{n-1} - x_n)^2 + \frac{1}{2}\beta(x_n - x_{n+1})^2 + \dots$$

我们仅仅考虑最近邻相互作用得到第  $n$  个原子所受力（事实上也没法考虑别的原子）

$$f_n = -\frac{\partial U}{\partial x_n} = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

于是我们可以写出运动方程来：

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

重点来了，我们怎么解呢？我们不可能去硬解这个包含无穷多个微分方程的方程组，我们需要寻找一个对称性。我们发现每一个原子从整个原子链的角度来看都是等价的，并不是说有某一个原子就特殊，因此它们的振动方程一定是具有相同的形式，相差的只能是一个相位因子，而且相位因子应当只能和格矢相关，有了这些分析我们可以大胆地假设方程的尝试解为：

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

我们可以把  $qna$  认为是第  $n$  个原子振动的初相位。下面我们将具体的解代入方程求解色散关系

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m} [1 - \cos(qa)]$$

不考虑物理， $\omega^2$  正负皆可，但是一旦取负就意味着  $\omega \in \mathbb{S}$ ，那么我们会发现原子的位移无穷无尽地增大，晶格就无法保持稳定了，因此从这个角度来看我们需要保证  $\omega^2 > 0$ 。接下来我们考虑做一些数学变换：

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

这就是我们最重要的**色散关系**！利用相速度和角频率，波矢的关系我们可以得到：

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

这个式子说明波速和波长相关，不同频率的波在介质中传播不同，这也恰好就是色散的由来。我们将色散关系画在  $\mathbf{K}$  空间中，在这里声明一下，我们之前定义的倒空间的基矢的具有  $L^{-1}$  的量纲和动量的量纲相同，因此我们完全可以将动量空间 ( $\mathbf{K}$  空间) 和倒空间认同，不做明确的区分，毕竟在同一个空间中画出相应物理量本质上是合法的，不像正格矢和倒格矢就不应该画在同一个空间中一样。我们经过简单的计算就可以发现色

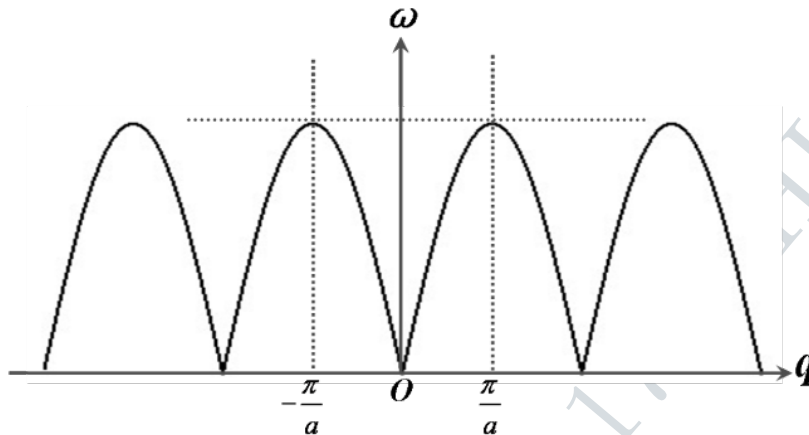


图 4.2: 一维单原子链色散关系

散关系本质上是一个周期函数 (这才是自然的结果，如果不是周期才见鬼了)  $T = \frac{1}{2} \frac{2\pi}{\frac{\pi}{a}} = \frac{2\pi}{a}$ 。我们会发现在这个色散关系同倒格子空间中的周期完全一致！正是由于这个周期性，我们完全可以仅仅关注第一布里渊区的色散关系，其他的直接平移即可。

下面我们给出一个十分 dirty 的结论：一种频率 (一种色散关系) 对应一种格波，因此一维单原子链中只存在一种格波。但是这不代表只能存在一种频率的格波！格波的具体频率和  $q$  有关，实际上是你激发格波的方式有关，因此在半个 (考虑对称) 布里渊区里  $q$  有多少取值频率就有多少取值，但是方向不同也不算同样的格波，因此事实上就是一个布里渊区里  $q$  的取值个数决定了可以存在的格波个数！但是我们要明确它们都属于同一种格波！经过具体的计算我们可以发现这样的格波的最高频率和超声波频率相当，因此我们称之为声频支格波，简称为声学波。

做物理嘛，我们总喜欢考虑一些极限情况，我们来考虑一下波长极大和极小的情况。

#### 4.1.1 长波极限

我们考虑长波极限  $q \rightarrow 0$ , 那么色散关系就简化为

$$\omega \rightarrow qa \sqrt{\frac{\beta}{m}} \Rightarrow v_p \rightarrow a \sqrt{\frac{\beta}{m}} = cste$$

意味着长波极限下格波的相速度为常数。这是一个十分自然的结论，因为极大的波长本质上就是抹匀了晶格本身的不连续性准连续性升格为了严格的连续性。这种情况下格波就接近于连续介质中的弹性波。如何验证？对于弹性波而言：

$$v_E = \sqrt{\frac{K}{\rho}}$$

如果我们将一维单原子链看成连续介质那么就有：

$$K = \beta a, \rho = \frac{m}{a} \Rightarrow v_E = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} = v_p$$

这里稍微提示一下弹性模量的计算：

$$K = -\frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \rightarrow a \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \beta a$$

我们确实发现弹性波和格波的波速是吻合的。说明一维原子链在长波极限下确实可看成为连续介质，而相应的格波可看成是弹性波。我们也可以从另一个角度来验证，我们直接考虑色散关系计算群速度和相速度会发现两者并不相等，但是在长波极限下不连续性被抹匀，两者相同于是格波被等效成弹性波。

#### 4.1.2 短波极限

所谓短波极限就是指波矢  $q$  接近布里渊区边界  $q \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$ ，这里容易产生疑问的点在于接近这个词语的使用，这个非常不容易想象，我们直接认为是值接近就好了。通过计算我们会发现

$$v_p = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{\beta}{m}} \neq 0 \quad v_g = \frac{d\omega}{dq} = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} \cos \frac{qa}{2} \rightarrow 0$$

很显然群速度为 0 意味着能量或者信息的传递速度为 0 这是典型的驻波特征。为什么呢？驻波是怎么形成的呢？这是我们将要回答的问题。为了回答这个问题我们需要考察一个波长内发生的物理过程：我们通过计算很

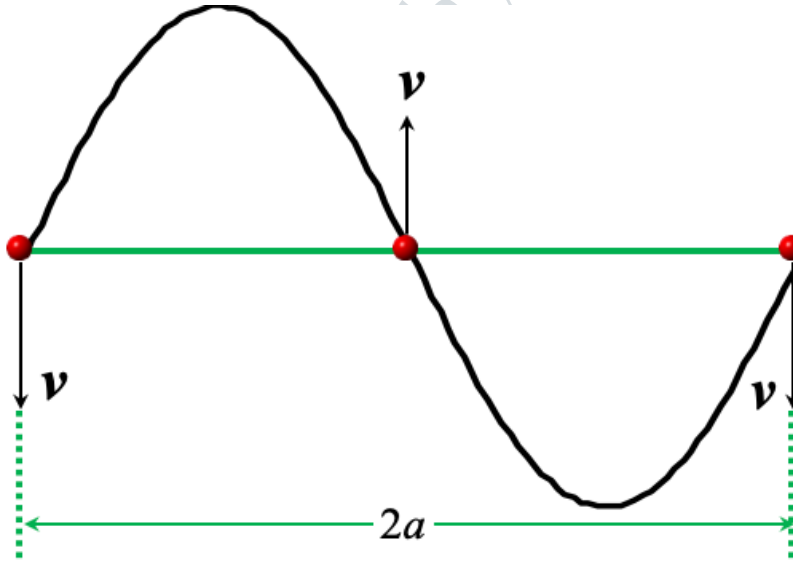


图 4.3: 短波极限

容易发现波长  $\lambda \rightarrow 2a$ ，这意味着一个波长内包含有两个原子，相邻原子位移：

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} = e^{iqa} \rightarrow -1$$

翻译过来就是相邻原子的振动方向相反，之所以形成驻波是因为沿  $+x$  方向传播的格波，到达布里渊区边界时产生全反射，形成具有相同波长但传播方向沿  $-x$  方向的反射波，前进的格波和反射波相干涉导致驻波的形成。

### 4.1.3 波恩——卡门边界条件

这是我们最常用的周期性边界条件的固体物理版本，我们认为  $x_1 = x_{N+1}$ ，换句话说我们认为头和尾的原子属于同一个原子。当然了太直白地给出这个来是十分野蛮不容易让人接受的，我们需要找到一个合理的解释。首先我们考虑一下我们真正要去计算也好模拟也好不可能真的去处理  $N \sim \mathcal{O}(10^{23})$  量级的对象，我们肯定是取很小的一个小“微元”（所谓宏观小，微观大）进行模拟，那么很显然这个微元相对其他微元并不存在特殊性。我们可以想象贪吃蛇，蛇从屏幕一头溢出就会从屏幕另一头伸进来，这和周期性边界条件的物理图像实际上是一样的，可想而知贪吃蛇的设计者也是周期性边界条件的忠实拥趸。

下面我们真的将这个关系翻译成数学语言，代入具体的表达式我们会发现：

$$e^{iqNa} = 1 \Rightarrow qNa = 2\pi l \Rightarrow q = \frac{2\pi}{Na} l \quad l \in \mathbb{Z}$$

我们通常更关心的是一个布里渊区内能够存在的分立取值个数，我们将第一布里渊区人为地取为左开右闭区间：

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

可见在一个布里渊区内，波矢只能取  $N$  个不同的分立值。看到这里我们可以联想一下什么物理量和  $N$  挂钩？这并不是个偶然。

## 4.2 一维双原子链

氯化钠晶体就是一个十分鲜明的例子，我们任意地取一个方向作为研究方向就可以得到交替排布的一维双原子链。需要提到的一点是标号的方式事实上是十分重要的，虽然无论你人为地怎么去标号都不会影响到

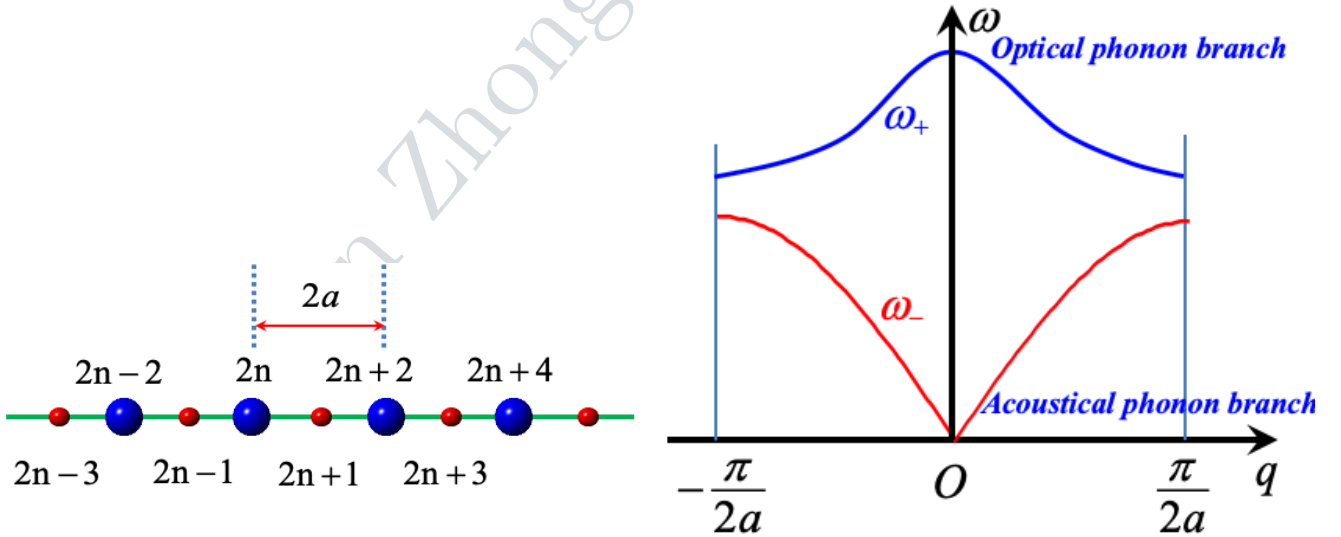


图 4.4: 一维双原子链

物理的本质，但是这会直接影响到尝试解的设置。下面不赘述具体计算直接给出结果：

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



$$M\ddot{x}_{2n+2} = \beta(x_{2n+3} + x_{2n+1} - 2x_{2n+2})$$

设置尝试解：

$$x_{2n+1} = Ae^{i[q(2n+1)a - \omega t]} \quad x_{2n+2} = Be^{i[q(2n+2)a - \omega t]}$$

代入方程令系数行列式为 0:

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

$$\Rightarrow \omega^2 = \frac{\beta}{mM}(m + M) \pm [m^2 + M^2 + 2mM \cos 2qa]^{1/2}$$

这个结论告诉我们**一维双原子晶格中格波存在两种不同的色散关系，也就是存在两种性质完全不同的独立格波！**稍微分析我们可以发现在布里渊区边界产生了频率禁带：

$$\Delta\omega = \sqrt{2\beta} \left( \sqrt{\frac{1}{m}} - \sqrt{\frac{1}{M}} \right)$$

对于低频的声学支不多赘述，其体现的是原胞质心的振动，而光学支反映的是原胞中量子原子之间的相对振动。最后我们总结一下精髓：

- 一个布里渊区内晶格振动的波矢数 = 晶体原胞数
- 总格波个数 = 总自由度数 = 原胞数 × 原胞内原子自由度数
- 晶格振动频谱支数 = 原胞中原子的自由度数

也就是说如果考虑一个  $N$  个原胞的三维晶体，它应当有  $N$  个振动波矢，总的格波数为  $3nN$ ，这  $3nN$  个格波被分成  $3n$  支，每一支含有  $N$  个独立的振动状态 ( $q$ )，仅仅有 3 支声学波剩余  $3(n-1)$  支是光学波，因为声学波描述的是原胞质心的运动，而光学波描述的是原胞内原子的相对运动。无论是声学波还是光学波中纵波和横波的比例都是 1:2。最后全部罗列一遍，在整个晶体内部存在  $N$  个  $q$ ，对应  $3nN$  个格波，其中  $3N$  个声学波，其中  $N$  个纵声学波， $2N$  个横声学波， $3(n-1)N$  个光学波，其中  $(n-1)N$  个纵光学波， $2(n-1)N$  个横光学波。

### 4.3 声子 (phonon)

引入声子的理由也很简单，在之前哈密顿量  $\hat{\mathcal{H}}$  处于高度耦合的状态，不好处理，我们可以参考理论力学中的简正变换或者量子力学中所谓的表象变换来实现解耦“对角化”。最重要的一步是选择

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} e^{inaq} \right\}$$

作为一组完备而且正交归一的基矢。具体的计算过程不在这给出了，总之最后得到的哈密顿算符：

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_q \left[ \frac{\hat{P}_q^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_q^2 \hat{w}_q^2 \right] \quad w_q(t) = \sum_n x_n(t) \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-inaq} \quad P_q = m \frac{dw_q}{dt}$$

总之我们通过这样的变换成功地将一个复杂的耦合问题变为了一个简单的谐振子问题，我们很轻易地将格波量子化了。

$$\epsilon_q = \left( n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_q \quad n_q \in \mathbb{Z}^+$$



于是整个系统的能量就是这  $N$  个格波的能量之和：

$$\epsilon = \sum_q \epsilon_q = \sum_q (n_q + \frac{1}{2}) \hbar \omega_q \quad n_q \in \mathbb{Z}^+$$

如果推广到三维的晶体中就是：

$$\epsilon = \sum_{q,s} (n_{qs} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(\mathbf{q})$$

$q$  可取值的数目等于原胞数目  $N$ ,  $s = 1, 2, \dots, 3n$ ,  $n$  为原胞中的原子数, 事实上就是在用  $q$  区分波矢,  $s$  区分色散关系。在这里我要非常强调一点, 我们确实是把它量子化了, 然后把  $n_q$  解释为某一频率的声子数, 但是如果我们去考虑零点能的时候是不是有多少声子就要考虑多少个零点能呢? 答案是不需要! 为什么呢, 因为它们的本质仍然是简谐振子, 一种声子就是一种格波一种振动, 一种振动只有一个零点能, 这一点从计算的式子中我们也可以清晰地看出来, 一定要注意。

由于零点能会造成发散, 因此我们暂时不考虑零点能, 考虑温度为  $T$  的正则系综那么在这个温度下达到平衡时, 声子能级  $\hbar \omega_s(\mathbf{q})$  上有  $n_{qs}$  个声子数的概率为：

$$P_{n_{qs}} = \frac{e^{-n_{qs} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) / k_B T}}{\sum_{n_{qs}} e^{-n_{qs} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) / k_B T}}$$

因此我们可以求出平均占据数：

$$\langle n_{qs}(T) \rangle = \sum_{n_{qs}} P_{n_{qs}} n_{qs} = \frac{1}{e^{\hbar \omega_s(\mathbf{q}) / k_B T} - 1}$$

从这个式子我们可以十分清晰地看出声子是玻色子, 服从玻色-爱因斯坦统计, 因此对于每个能级而言, 声子的占据数没有限制, 且不守恒, 可以被产生也可以被消灭。怎么去记忆这个式子呢? 我们可以考虑声子数由于是玻色子分母一定是一个减号, 因为只有这样才能让占据数大于 1。我们可以进一步计算出温度  $T$  下的格波的平均热能为：

$$\epsilon_{qs} = \langle n_{qs}(T) \rangle \hbar \omega_s(\mathbf{q})$$

从而就可以计算出总的晶体的平均晶格振动能：

$$E = \sum_{qs} \epsilon_{qs}(T) = \sum_{qs} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{e^{\hbar \omega_s(\mathbf{q}) / k_B T} - 1}$$

虽然声子有很多非常棒的物理性质, 但是我们要澄清一点, 我们量子化格波为声子仅仅是反映它的一种量子特性。声子仅仅是晶格原子集体运动形式的能量激发单元, 声子其实并不是真实的粒子。有两个原因来说明声子并不是真实的粒子：

- 声子不能脱离固体单独存在 这是显然的, 脱离了固体自然没有什么格波, 连波都没有了, 我们量子化的对象都没有了, 显然这样声子本身就是没有意义的东西了。然而对比光子, 光子的存在并不依赖于什么东西。
- 声子并不携带真实的物理动量 对于一维单原子链而言它的物理动量为：

$$p = m \sum_n \frac{dx_n}{dt}$$

若原子链载有波矢为  $\mathbf{q}$  的声子时，相应的格波引起的原子位移为：

$$x_{n,q} = A e^{i(naq - \omega_q t)} = A_q(t) e^{inaq} \Rightarrow P_q = m \frac{dA_q(t)}{dt} \sum_n e^{iqna} = m \frac{dA_q(t)}{dt} N \delta_{q,0}$$

这意味着原子链的所有动量来源于  $q = 0$  模式的贡献，而这个模式代表着晶格整体的均匀平移，压根不存在什么振动，也谈不上什么声子了。因此我们把声子称为准粒子，它的动量称为准动量。

这里稍微解释一下上面的求和问题：

$$\sum_n e^{iqna} = \frac{e^{iqa}(1 - e^{iqNa})}{1 - e^{iqa}}$$

由于周期性边界条件的存在我们知道  $e^{iqNa} = 1$ ，如果  $q \neq 0$  上式实际上等于 0，如果  $q = 0$  那么直接求和就是  $N$ 。

## 4.4 晶格比热的量子理论

我们研究晶格很重要的一个目的是要明白晶格比热的实验事实为什么总是和理论对不上。而有了声子——有了量子化的眼光后我们解决这个问题可能性就大了起来。我们直接算起来！

$$\epsilon_{qs}(T) = \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1}$$

于是这个频率的声子对比热的贡献为：

$$C_V^{qs} = \frac{\partial \epsilon_{qs}}{\partial T} = k_B \left[ \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{k_B T} \right]^2 \frac{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T}}{[e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1]^2}$$

于是所有的声子对晶格比热的贡献求和即可：

$$C_V = \sum_{qs} C_V^{qs} = \sum_{qs} k_B \left[ \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{k_B T} \right]^2 \frac{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T}}{[e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1]^2}$$

下面我们继续考虑极限情况：

### 1. 高温极限

因为  $k_B T \gg \hbar\omega_s(\mathbf{q})$  所以可以将玻尔兹曼因子（虽然不是标准的玻尔兹曼因子，但是还是这么叫吧）泰勒展开：

$$e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} \approx 1 + \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{k_B T} + \frac{1}{2} \left[ \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{k_B T} \right]^2$$

代入热容表达式就可以得到：

$$C_V^{qs} \approx k_B \Rightarrow C_V \approx 3nNk_B$$

同经典的杜隆 - 珀替定律相符。

### 2. 低温极限

计算十分简单可以得到：

$$C_V = \sum_{qs} k_B \left[ \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{k_B T} \right]^2 \frac{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T}}{[e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1]^2} \approx \sum_{qs} k_B \left[ \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{k_B T} \right]^2 e^{-\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T}$$

值得注意的是，我们得到的结果其实还不完善，我们并没有真正求出最后的结果，在陆栋的书上有给出过一个详细的计算，在这里给出：在低温情况下， $\hbar\omega_s(\mathbf{q}) \gg kT$  的情形可以忽略不计，本质上是说我们可以忽略光频支格波！并且在  $k_B T/\hbar$  远远小于声学支色散曲线明显偏离长波极限情况之前，色散关系  $\omega_s(\mathbf{q})$  均可以用线性行为  $c_s(\hat{q})q$  近似。

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{\hbar c_s(\hat{q})q}{e^{\hbar c_s(\hat{q})/k_B T} - 1} \frac{d\mathbf{q}}{8\pi^3}$$

积分范围仅仅限于第一布里渊区内，但是事实上我们可以将积分区域扩大到整个  $\mathcal{K}$  空间（我们理应考虑到全空间，之前是觉得不需要，现在是觉得可以这样来方便计算）计算可见 P131。

## 4.5 声子谱

由于我们的计算过程中充斥了大量的求和，但是求和终究是不方便的一种计算，相比于求和我们更爱积分，因此我们引入声子谱的概念。我们将声子谱函数（晶格振动模式密度函数或者频率分布函数）定义为： $\omega - \omega + \Delta\omega$  频率间隔内的振动模式数  $\Delta n$ 。用数学语言表达就是：

$$g(\omega) := \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\Delta\omega}$$

在上面我们给出了两种观点，或者说计算的方式，第一个是计算整个球体而第二种方式则是计算八分之一球

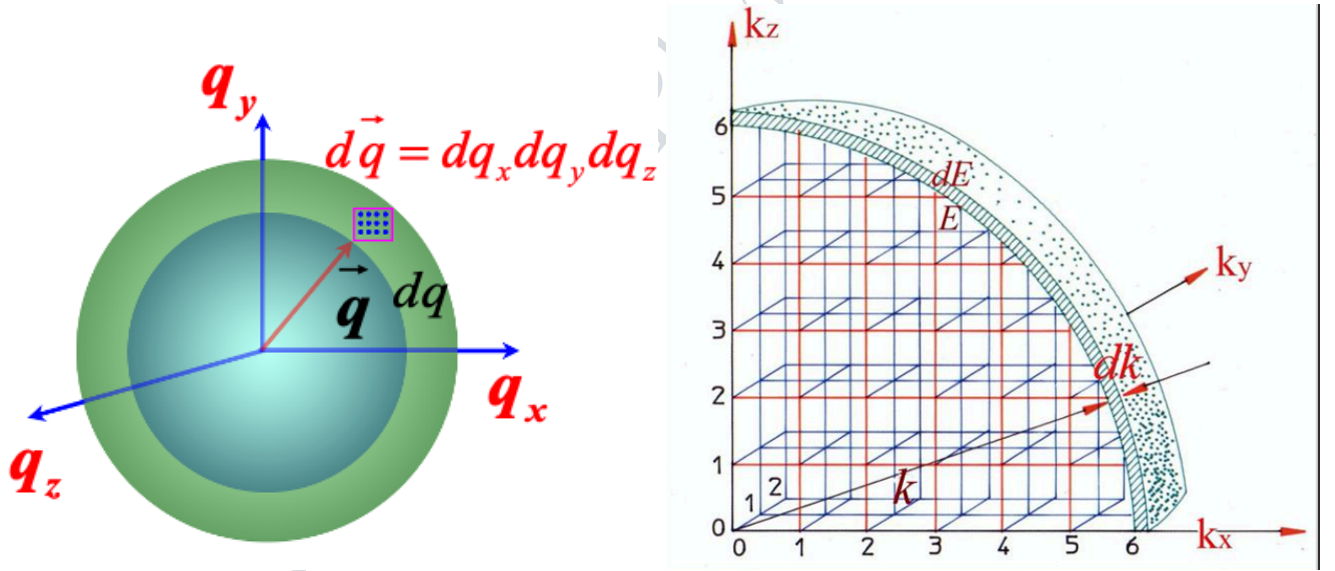


图 4.5:  $\mathcal{K}$  空间

也就是仅仅考虑一个卦限。首先明确两种方式是等价的，本质是分别对应周期性边界条件和驻波边界条件。我们先考虑周期性边界条件：

$$e^{iqL=1} \Rightarrow qL = 2\pi n \quad i.e. \quad q = n \frac{2\pi}{L} \quad n = 1, \dots, N$$

周期性边界条件要求  $\mathbf{q}$  分立取值，每个点在  $K$  空间中占有体积为：

$$\prod_{i=1}^3 \frac{2\pi}{L} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

所以  $\mathcal{K}$  空间中状态点的密度为  $V/(2\pi)^3$ 。当然了我们也可以证明一下利用驻波边界条件是和周期性边界条件等价的。我们考虑驻波边界条件：

$$L = l \frac{\lambda}{2} = l \frac{\pi}{q} \quad l \in \mathbb{Z}$$

但是如果考虑用驻波边界条件的话只需要计算八分之一球体，于是有：

$$\Delta n = \frac{1}{8} \frac{V}{\pi^3} \int dS_\omega dq = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dS_\omega dq$$

比较接下来会得到的结果我们会发现是一样的。下面考虑具体的计算：

$$\Delta n = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dS_\omega dq$$

我们注意了  $\int dS_\omega$  其实是面积分而  $\int dq$  实际上是径向的积分，这本质上是个  $\mathcal{K}$  空间的球坐标积分，结果是体积。但是我们希望得到的其实并不是波矢的关系，而是频率的关系，因此可以考虑如下关系：

$$\Delta\omega = dq |\nabla_q \omega(q)| \Rightarrow dq = \frac{\Delta\omega}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

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

这里需要提醒一点，我们虽然将  $d\omega$  写成了  $\Delta\omega$  看起来是人为地规避了一些数学上 dirty 的地方，但是其实是有依据的，在这里比较详细地给出来，我们仍然记做  $d\omega$ ：

$$d\omega = dq |\nabla_q \omega(q)| \Rightarrow dq = \frac{d\omega}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

于是积分变为：

$$dn = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{|\nabla_q \omega(q)|} d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \oint_S \frac{dS_\omega}{|\nabla_q \omega(q)|} \int_{\omega_0}^{\omega_1} d\omega$$

由于  $|\omega_0 - \omega_1| \ll 1$  我们完全可以认为分母处频率梯度的大小或者说模是不变的。于是就有：

$$dn = \frac{V}{(2\pi)^3} \oint_S \frac{dS_\omega}{|\nabla_q \omega(q)|} \int_{\omega_0}^{\omega_1} d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \oint_S \frac{dS_\omega}{|\nabla_q \omega(q)|} (\omega_1 - \omega_0) \equiv \left[ \frac{V}{(2\pi)^3} \oint_S \frac{dS_\omega}{|\nabla_q \omega(q)|} \right] d\omega$$

因此直接将  $d\omega$  除过去是合法的操作。

根据定义我们就可以得到声子谱函数的表达式了：

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

我们分维度给出具体的计算方式：

$$g_{3D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \iint \frac{dS_\omega}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

$$g_{2D}(\omega) = \frac{S}{(2\pi)^2} \int \frac{dl_\omega}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

$$g_{1D}(\omega) = \frac{L}{2\pi} \int \frac{2}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

在给出具体的分析之前需要强调一点千万要分清楚电子和声子，电子是费米子我们再后面求的是态密度在这里求的是声子谱，这是两个完全不一样的东西！需要分清楚！其次电子由于考虑自旋需要乘 2，但是声子我们这里考虑的是频率数而不是声子数不需要乘 2！简单解释一下变化过程，三维的情况下是对等频面做一个面积分，二维情况下是对等频线做一个线积分，一维情况下就直接蜕化为两个等频点了，也不需要积分了。有了声子谱函数后，我们计算晶格振动能就是一件十分方便的事情了：

$$\langle E(T) \rangle = \sum_{q,s}^{3nN} \langle n_{qs} \rangle \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \rightarrow \int_0^\infty E(T, \omega) g(\omega) d\omega \quad E(T, \omega) = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}$$

当然了声子谱函数需要满足以下条件：

$$\int_0^\infty g(\omega) d\omega = \begin{cases} 3N & \text{(三维单原子晶体)} \\ 3nN & \text{(三维多原子晶体)} \end{cases}$$

因此我们可以直接计算得到晶格的热容：

$$C_V = \int_0^\infty \frac{\partial E(T, \omega)}{\partial T} g(\omega) d\omega$$

我们其实在热统里也接触过这种谱函数的概念，我们很清楚我们可以利用谱函数去计算配分函数最后得到了配分函数就等于得到了热力学系统的一切信息。所以我们在这里给出几个计算声子谱函数的特例作为重点去掌握。其实我们刚才在推导的时候默认了一件非常重要的事情就是我们已经知道了想要研究的体系的色散关系！由此可见色散关系是极其重要的一个概念!!!

### 1. 一维单原子链

我们在前面的计算中已经得到了：

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

我们无脑代公式，首先得计算频率梯度：

$$|\nabla_q \omega(q)| = \frac{a}{2} \omega_m \cos \frac{qa}{2} = \frac{a}{2} \sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}$$

$$g_{1D}(\omega) = \frac{2N}{\pi \sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}}$$

*Question:* 如果我们在考场上突然失忆，脑袋里面仅仅记得声子谱的定义了，我们能否从定义出发而得到正确的答案呢？显然是可以的，我们一起来试试看！

我们考虑波矢大小为  $q - q + dq$  范围内的格波数（声子种类）：

$$\begin{aligned} dn &= 2 \times \frac{L}{2\pi} dq \\ \Rightarrow \frac{dn}{d\omega} &= \frac{L}{\pi} \left( \frac{d\omega}{dq} \right)^{-1} = \frac{Na}{\pi} \frac{1}{\frac{a}{2} \sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}} = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}} \end{aligned}$$

很开心，我们得到了相同的正确答案！不过这是一维情况，如果是我们考虑的是一个二维情形呢？假设我们知道色散关系。我们仍然考虑波矢大小为  $q - q + dq$  范围内的格波数（声子种类）：

$$dn = 2\pi q \times \frac{S}{4\pi^2} dq \Rightarrow \frac{dn}{d\omega} = \frac{S}{2\pi} q(\omega) \left( \frac{d\omega}{dq} \right)^{-1}(\omega)$$

其实从定义出发结果也是很简单的，事实上这个过程本身就是推导出我们最爱用的公式的过程，只不过在状态随意占据的时候 ( $\mathcal{K}$  空间占据为球体) 情形下

$$\oint dS_\omega = \begin{cases} 4\pi q^2 & (3D) \\ 2\pi q & (2D) \\ 2 & (1D) \end{cases}$$

2. 色散关系为  $\omega = cq^2$

- 三维情况

$$\omega = cq^2 \Rightarrow q = \sqrt{\frac{\omega}{c}}$$

在球面上频率的梯度为常数  $2cq$ ，直接无脑代公式可以得到：

$$g_{3D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \iint \frac{ds}{|\nabla_q \omega(q)|} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{2cq} \times 4\pi q^2 = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{c^{3/2}} \times \omega^{1/2}$$

- 二维情况 直接给出结论：

$$g_{2D}(\omega) = \frac{S}{4\pi c} \omega^0$$

- 一维情况

$$g_{1D}(\omega) = \frac{L}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{c}} \omega^{-1/2}$$

## 4.6 Einstein 模型

不得不说爱因斯坦确实厉害，早在格波量子化理论提出之前就提出了晶体中每个原子都以相同频率  $\omega_E$  振动，虽然我们知道这个模型的结果不好，但是确实确实是抓住了问题的本质。我们同样考虑的是正则系综有确定温度，那么这种情况下频率为  $\omega_E$  的声子的平均占据数就为：

$$n = \frac{1}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1}$$

因此很显然平均能量就为：

$$\langle E(T) \rangle = \sum_i^{3N} \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1} = \frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1}$$

然后无脑求导：

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

我们定义一下爱因斯坦热容函数：

$$f_B \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right) \equiv \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2}$$

于是就有：

$$C_V = 3Nk_B f_B \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)$$



可见热统的变化完全取决于这个热容函数的变化，其他都是常数。我们定义一个参量：**爱因斯坦温度**

$$\theta_E := \frac{\hbar\omega_E}{k_B} \Rightarrow f_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) = f_B\left(\frac{\theta_E}{T}\right) = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{e^{\theta_E/T} - 1}^2$$

再次做近似，我们可以发现高温情况时  $C_V \approx 3Nk_B$ ，符合经典理论和实验事实。考虑低温极限却发现

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T}$$

仍然是以指数形式趋近于 0，这仍然是不对的。

## 4.7 Debye 模型

Debye 考虑的是将格波当作连续介质中的弹性波进行计算，但是我们知道仅仅在声学支的长波极限的情况下才能够这样认为，因此事实上 Debye 模型仅仅考虑**长声学波**对晶格比热的贡献。对于 Bravais 格子，对每一个波矢存在三支声学波，其中一支为纵波，两支为横波。无论横纵，我们都知道它们的色散关系：

$$\omega = v_l q (\text{纵波}) \quad \omega = v_t q (\text{横波})$$

我们知道波矢大小在  $q - q + dq$  范围内的格波数目为：

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 dq$$

我们考虑将波矢转化为频率就可以得到：

$$dn = \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right) \frac{V}{2\pi^2} \omega^2 d\omega \equiv \frac{3V}{2\pi^2 \bar{v}^3} \omega^2 d\omega$$

于是我们得到了声子谱函数：

$$g(\omega) \equiv \frac{dn}{d\omega} = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{v}^3} \omega^2$$

于是

$$\langle E(T) \rangle = \int_0^\infty E(T, \omega) g(\omega) d\omega$$

其中  $E(T, \omega)$  等于什么呢？聪明的你应该还记得。但是如果我们直接这么带入进去会发现积分是发散的，问题在哪里呢？问题在于我们积分的时候将  $\omega$  从 0 积分到正无穷，这个可行吗？事实是并不可行，我们一直把波当作弹性波处理，事实上就是对应着长波极限，那么频率就应该有一个上限，你积分到无穷显然是不满足长波极限的近似条件的，因此聪明的 Debye 意识到了这一点，假设存在一个频率上限  $\omega_m$ ，称之为德拜频率。那我们怎么计算出具体的值呢？记住格波数是一个定值，仅仅和原胞数有关：

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = 3N$$

代入积分我们可以轻易地求出这个频率上限为：

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

于是我们可以代入热容的计算公式来得到：

$$C_V = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{v}^3} \int_0^{\omega_m} k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \omega^2 d\omega$$

同样故技重施，我们定义一个德拜温度：

$$\theta_D = \hbar\omega_m/k_B$$

同时令  $\xi = \hbar\omega/k_B T$ ，则有

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

这里注明一下：在得到热容的表达式的时候其实是非常难以计算的，为什么呢？因为我们仔细一看德拜温度里含有德拜频率，我们得把德拜频率用具体的表达式代入才能最后得到这样简单的表达式，这不是一件容易的事。同样定义一个新的函数德拜比热函数：

$$f_D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi$$

高温极限下  $\xi \ll 1, C_V \approx 3Nk_B$ ；低温极限下，也不难算，但是要用到一个特殊的积分：

$$\int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi \approx \int_0^\infty \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi = \frac{4}{15}\pi^4$$

代入即可得到：

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

这个结论是非常符合实验规律的！



## Chapter 5

# 原子的凝聚

在这一部分我们主要关注几种原子的结合方式。

### 5.1 一般性的讨论

在这里只给出几个重要的需要记忆的关系。

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

通过对  $r$  求偏微分可以计算得到原子的平衡位置。

$$u_i = \sum_{j=1}^N u(r_{ij}) \quad (i \neq j)$$

推广到  $N$  个原子组成的晶体则：

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u(r_{ij}) \Rightarrow U = \frac{N}{2} \sum_j u(r_{1j})$$

我们认为固体中的每一个原子都是等价的，因此可以选取某一个来研究。将  $N$  个原子处于自由状态时的能量和结合为固体后的能量做个差值可以得到晶体结合能

$$W = E_N - U(r_0) \equiv -U(r_0) \quad \text{通常取原来能量为 } 0$$

晶体的平衡体积，将设晶体中有  $N$  个原胞，原胞体积为  $\Omega$ ，那么晶体的体积就是  $V = N\Omega$ ，设原胞体积为： $\Omega = \beta r^3$ ，于是有

$$V = N\beta r^3 \Rightarrow V_0 = N\beta r_0^3$$

体弹性模量

$$K = \frac{1}{\kappa_T} = \frac{1}{-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$
$$P = -\frac{\partial U}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial V} = -\frac{1}{3N\beta r^2} \frac{\partial U}{\partial r} \Rightarrow K = \frac{1}{9N\beta r_0} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r=r_0}$$

## 5.2 金属键结合

对单个原子，那些容易脱离原子核束缚的最外层电子称为价电子，失去价电子后剩下的内层电子称为芯电子，原子核和芯电子作为整体称为金属离子。习惯上称固体中失去价电子后的离子为离子实。共有化运动的电子与离子实之间的库仑吸引作用称为金属键。

## 5.3 离子键结合

这是一种非常常见的结合方式，考虑晶体中两个离子之间的作用：

$$u(r_{ij}) = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}$$

同样考虑我们可以得到整个体系的能量，为了方便我们可以假设相邻的离子距离为  $r$ ，那么第  $j$  个离子和第一个离子之间的距离就是：

$$r_{1j} = a_j r \Rightarrow U(r) = -\frac{N}{2} \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{j,j \neq 1}^N \left( \pm \frac{1}{a_j} \right) - \frac{1}{r^n} \sum_{j,j \neq 1}^N \frac{b}{a_j^n} \right]$$

于是可以定义两个物理量来简化这一部分的计算，不过先提醒一下，在这个式子里同号离子取负，异号离子取正。

$$M \equiv \sum_{j,j \neq 1}^N \left( \pm \frac{1}{a_j} \right) \quad B \equiv \sum_{j,j \neq 1}^N \frac{b}{a_j^n}$$

其中  $M$  为马德隆常数，对于一维离子链的计算需要牢牢掌握，其中会用到一个关系：

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

总之离子晶体的能量就可以写为：

$$U(r) = -\frac{N}{2} \left[ \frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n} \right]$$

下面做一个简单的运算，考虑平衡位置：

$$\frac{dU}{dr} = 0 \Rightarrow r_0 = \left( \frac{4\pi\epsilon_0 n B}{Me^2} \right)^{\frac{1}{n-1}} \Rightarrow B = \frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1}$$

而在氯化钠晶体中这个距离就是正负离子之间的距离为  $2r$  为立方体边长，同时也是晶格常数  $a$ ，由于

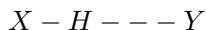
$$\Omega = \frac{1}{4} a^3 = 2r^3 \Rightarrow \beta = 2$$

这里需要注意一点一定要看清楚  $N$  到底对应的总离子数还是说正/负离子的数量，如果是某一种离子数，那不需要除以 2，如果是总离子数，那是需要除以 2 的。

## 5.4 共价键结合

两个原子各贡献一个电子按自旋相反形式配对成共用电子对。共价键有方向性和饱和性这两个性质，并且满足  $8-Z$  规则。

## 5.5 氢键结合



$X, Y$  都是电负性强, 原子半径小的原子。氢原子遇到电负性强的  $X$ , 电子云偏向  $X$  一侧, 使得另一侧几乎呈现质子状态于是吸引到  $Y$ 。

## 5.6 范德瓦尔斯键结合

通过电偶极矩间的相互作用而结合的键称为范德瓦耳斯键, 相应的固体称为范德瓦耳斯固体。范德瓦耳斯力具体分为伦敦力, 葛生力, 德拜力三种。其中**伦敦力**是由瞬时的电偶极矩吸引而产生的作用力, 而与固有的电偶极矩相关的力称为**葛生力**, 如果一个极性分子诱导一个非极性分子产生了电偶极矩, 并且发生作用, 这种力称为**德拜力**。三者中**伦敦力**起主要作用。

下面考虑具体的计算, 一对原子或者分子之间的总相互作用能可以写为:

$$u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

为了方便定义两个物理量:

$$\sigma = \left(\frac{B}{A}\right)^{1/6} \quad \epsilon = \frac{A^2}{4B} \Rightarrow u(r) = 4\epsilon \left[ -\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right]$$

下面考虑  $N$  个原子之间的总相互作用能, 同样我们可以仅仅考虑一个原子, 我们认为其他的原子和他是等价的。

$$U = \frac{1}{2}N \sum_j 4\epsilon \left[ -\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right]$$

稍作变换可以得到

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

其中

$$A_{12} = \sum_j \frac{1}{a_j^{12}} \quad A_6 = \sum_j \frac{1}{a_j^6}$$

具体的计算需要看题目的要求, 比如仅考虑最近邻还是需要考虑到此近邻。这就需要我们对各种晶体结构的几何特征非常熟悉。

## Part II

# 固体电子论

## Chapter 6

# 金属自由电子气模型

我们在之前的讨论中仅仅是从原子的角度去考虑晶体的一些性质，但是固体的导电导热，延展性，金属的光泽等现象是没办法用之前的那些理论去解释的。本质原因是这些现象或者说物理性质是**电子**导致的！因此我们必须构建一些模型去描述金属的电子特性。

首先我们最容易想到也最好处理的情况当然是认为电子电子之间没有相互作用啦！因此特鲁特也是这么想的，他认为**金属被看成是由大量“自由”电子构成的气体，如同理想气体，构成这一理想气体的粒子是彼此没有相互作用的电子**。但是他给出的定义有两个很冥想的问题。1: 构成自由电子气的电子是哪些电子？2: 为什么它们是自由的呢？显然他没办法给出一个合理的解释。之后索末菲觉得特鲁特的想法不靠谱于是就提出了索末菲模型：**金属被看成是大量在均匀分布的正电荷背景上“自由”运动的价电子构成的自由电子气**。这个模型通常被称为金属自由电子气模型有时候也被称为凝胶模型。这里的自由有两层含义：忽略电子和离子实之间的作用；忽略电子和电子之间的作用。下面我们开始具体分析。

### 6.1 状态密度和能态密度

$K$  空间的状态密度已经是我们的老朋友了：

$$\frac{V}{8\pi^3}$$

我们考虑波矢大小在  $k - k + dk$  范围内的球壳内可以包含的电子数目：

$$dN = 2 \times \frac{V}{8\pi^3} \times 4\pi k^2 dk = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon$$

于是我们可以定义出金属自由电子气的能态密度为：

$$g(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} \equiv C \sqrt{\epsilon}$$

在这里再给出一个后面会用到的十分方便又重要的结论：

$$g(\epsilon_F^0) = \frac{3nV}{2\epsilon_F^0}$$

在进入下一部分之前，首先明确一下**能态密度本质上指的是电子能够占据的态的密度**我们需要考虑到自旋项因此一定要乘上 2。

下面我们定义两个非常重要的概念：自由电子气的基态及费米面。自由电子气的基态是指，绝对零度时费米球内所有态均被电子占据而费米球外没有电子占据所对应的态。费米面指的是， $T=0$  时将  $\mathcal{K}$  空间中电子占据态和没有电子占据态分开的界面。（ $\mathcal{K}$  空间中被电子占据的球称为费米球，费米球的表面称为费米面）

我们假设一共存在  $N$  个电子，由于费米球内所有的状态都被电子占据那么就有：

$$N = 2 \times \frac{V}{8\pi^3} \times \frac{4}{3}\pi(k_F^0)^3$$

根据这个关系我们就可以计算出费米波矢：（费米波矢的结论不用硬记，但是这个计算过程是要理解并且记住的）

$$k_F^0 = \sqrt[3]{3\pi^2 n} \text{ (上标 0 表示 } T=0 \text{ 的情况)}$$

顺势我们可以定义出绝对零度时的费米能：

$$\epsilon_F^0 = \frac{\hbar^2 (k_F^0)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

下面我们考虑自由电子气的基态能量：

$$E_0 = 2 \sum_{k < k_F^0} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2V}{8\pi^3} \sum_{k < k_F^0} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Delta k = \frac{V}{4\pi^3} \int_0^{k_F^0} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \times 4\pi k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \frac{\hbar^2 (k_F^0)^5}{10m} = \frac{3}{5} N \epsilon_F^0$$

这个结论是十分重要的需要记住的。我们知道了自由电子气基态整个系统的能量就可以计算一下基态时每个电子的平均能量为：

$$\bar{\epsilon}_0 = \frac{3}{5} \epsilon_F^0$$

事实上我们还能定义出费米速度，费米温度等量单计算过程都是 trivial 的，因此不给出了。但是我们需要建立一些数觉：

$n \sim 10^{22-23}/\text{cm}^3$	$k_F^0 \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon_F^0 \sim 2 - 10 \text{ eV}$	$v_F^0 \sim 10^9 \text{ cm/s}$	$T_F^0 \sim 10^4 - 10^5 \text{ K}$
---------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------	------------------------------------

## 6.2 Fermi-Dirac 统计

下面我们引入一些统计的眼光来看待问题。在热统的学习中，我们认识到了电子作为费米子应当服从的统计不是经典的玻尔兹曼统计而是费米-狄拉克统计：温度  $T$  时，能量为  $\epsilon$  的能级被电子占据的概率为：

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

如果我们考虑一下绝对零度的情况，我们就很容易的发现系统的化学势实际上就是基态费米能

$$\mu(T=0) = \epsilon_F^0 \Rightarrow \mu(T) = \epsilon_F(T) \text{ (顺势而为)}$$

于是我们就可以改写：

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F^0)/k_B T} + 1}$$

其实仔细琢磨一下这个式子很容易碰到一个问题，就是在导出这个统计的时候我们是否考虑了不同自旋态的能量不同？显然是考虑了的，因为我们会发现不同能级的电子占有数总是小于等于 1，因此其实我们是认为不同自旋态就是不同能量态。但是具体计算的时候我们怎么区分自旋向上或者向下呢？我们可以直接乘 2 来计

算。为什么呢？你不是说能量不同吗？是的，在有外磁场的情况下能量确实不同，但是自旋带来的能量差别微乎其微我们可以忽略不计，事实上不如直接看成一个能级，能量完全由波矢决定。我们也可以从另一个角度来感性理解，比如存在有两个能量相同的状态分别叫  $A, B$ ，他们互不影响，那我去计算的时候显然可以得到粒子在他俩的能级上占据的概率是相同的，但是由于我知道他俩能量相同，因此最后我乘 2 即可。换句话说，不论是玻尔兹曼分布，费米-狄拉克分布还是玻色-爱因斯坦分布，处理的是一个能量为  $E$ ，化学势为  $\mu$  的微观态上粒子数的占据概率，而不是考虑满足能量为  $E$ ，化学势为  $\mu$  的所有微观态上的占据概率总和！这是需要理清的重要概念。

我们考虑一下  $T \neq 0$  时候， $\mathcal{H}$  空间中一个壳层微元之间各量子态可能占据的电子数：

$$dN = 2 \times \frac{V}{(2\pi)^3} \times f(\epsilon) \times 4\pi k^2 dk$$

由于我们现在考虑的是非绝对零度时候的电子，因此我们不能保证某一个能级一定有电子填充必须要引入分布函数来计算。不过我们早就知道了上式中抛去新引入的部分本质上就是能态密度函数再乘上能量微元也就是说：

$d\epsilon$  能量间隔内的电子数  $dN = \text{能态密度} \times \text{处在能量为 } \epsilon \text{ 的几率} \times d\epsilon$

$$dN = g(\epsilon) \times f(\epsilon) d\epsilon$$

$$\Rightarrow N = \int_0^\infty g(\epsilon) \times f(\epsilon) d\epsilon$$

我们也可以从另一个角度考虑我们考虑所有的能量态

$$N = \sum_{\epsilon_i} f(\epsilon_i) \rightarrow N = \int_0^\infty g(\epsilon) \times f(\epsilon) d\epsilon = C \int_0^\infty f(\epsilon) \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

我们本来可以对所有能态求和但是事实上这个操作不来，因此就考虑引入能态密度函数来将求和化为积分，但是有意思的一点是我们本来在求和的时候认为具有不同能量的不同自旋态在化为积分的时候被认为是相同的，本来要乘一个 2 但是这个 2 其实已经被包含在能态密度函数中了。最合理的写法应该是这样的：

$$\sum_{\epsilon_i, \sigma_i} f(\epsilon_i, \sigma_i) = N$$

下面我们尝试做这个积分：

$$N = \frac{2}{3} C f(\epsilon) \epsilon^{3/2} \Big|_0^\infty - \frac{2}{3} C \int_0^\infty \epsilon^{3/2} \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} d\epsilon \quad \text{分部积分是固体物理中极其重要的计算手段}$$

$$N = \frac{2}{3} C \int_0^\infty \epsilon^{3/2} \left( -\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon$$

下面继续做一个常用的代换，我们令  $G(\epsilon) = \frac{2}{3} C \epsilon^{3/2}$ ，于是将积分化为：

$$N = \int_0^\infty G(\epsilon) \left( -\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon$$

由于室温远远低于费米温度因此导数项十分类似于  $\delta$  函数，它仅仅在费米能附近有较大值。于是我们对  $G(\epsilon)$  做泰勒展开可以得到：

$$G(\epsilon) = G(\epsilon_F) + (\epsilon - \epsilon_F) G'(\epsilon) \Big|_{\epsilon_F} + \frac{1}{2} (\epsilon - \epsilon_F)^2 G''(\epsilon) \Big|_{\epsilon_F} + \dots$$

于是

$$N = I_0 G(\epsilon_F) + I_1 G'(\epsilon_F) + I_2 G''(\epsilon_F) + \dots$$

这里我们定义了三个积分：

$$\begin{aligned} I_0 &= \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon \\ I_1 &= \int_0^\infty (\epsilon - \epsilon_F) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon \\ I_2 &= \frac{1}{2} \int_0^\infty (\epsilon - \epsilon_F)^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon \end{aligned}$$

十分显然的是  $I_0 = 1, I_1 = 0$ ，计算  $I_1$  的时候我们利用了两个手法，首先是令

$$\eta \equiv \frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}$$

然后就可以将积分化为：

$$I_1 = -k_B T \int_{-\epsilon/k_B T}^\infty \eta \frac{\partial f}{\partial \eta} d\eta \approx -k_B T \int_{-\infty}^\infty \eta \frac{\partial f}{\partial \eta} d\eta = 0$$

为啥为 0 呢？因为被积函数等于偶函数乘奇函数为奇函数且在对称区间上积分。重要的计算是第三个积分。

$$I_2 = \frac{(k_B T)^2}{2} \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{-\eta}}{(e^{-\eta} + 1)^2} \eta^2 d\eta = \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2$$

下面重点讲一下这个积分：

$$\mathcal{I} = 2 \int_0^{+\infty} \frac{e^{-x} x^2}{(e^{-x} + 1)^2} dx$$

第一步处理分母，利用到常用的级数公式：

$$\boxed{\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots (|x| < 1)}$$

这里由于积分范围  $0 \rightarrow \infty$  就保证了  $e^{-x}$  满足这个条件因此有：

$$\mathcal{I} = 2 \int_0^{+\infty} \sum_{mn} (-1)^{m+n} (e^{-x})^{m+n+1} x^2 dx$$

稍作处理可以得到：

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= 2 \int_0^{+\infty} \sum_{n=1}^\infty n (-1)^{n-1} (e^{-x})^n x^2 dx \\ \Rightarrow LHS &= 2 \sum_{n=1}^\infty n (-1)^{n-1} I_1 = 4 \times \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n-1}}{n^2} \end{aligned}$$

而求和项实际上是 *Dirichlet eta function*  $\eta(2)$ ，而

$$\eta(s) = (1 - 2^{1-s}) \zeta(s)$$

因此有：

$$\mathcal{I} = 4 \times (1 - 2^{-1}) \zeta(2) = 2 \times \frac{\pi^2}{6} = \frac{\pi^2}{3}$$

我们将积分结果回代就可以得到：

$$N = \frac{2}{3} C \epsilon_F^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} (k_B T / \epsilon_F)^2 \right]$$



这个式子要得到也没有那么容易，要花一些功夫！我们考虑到一个条件，无论温度怎么变导致概率分布怎么变都不能改变总的电子数，我们考虑绝对零度时的电子数和现在的电子数：

$$\frac{2}{3}C\epsilon_{F_0}^{3/2} = \frac{2}{3}C\epsilon_F^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8}(k_B T/\epsilon_F)^2 \right]$$

我们就可以得到：

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

这个式子直接告诉我们绝对零度时的费米能大于非绝对零度时的费米能但是差别很小。不过费米球确实收缩了！这是一个很容易理解的现象，因为热激发导致一些费米能附近的  $k_B T$  范围能级上的电子被热激发到了更上层的能级。

### 6.3 自由电子气电子比热的量子理论

经典理论预言的电子比热是与温度无关的量并且和晶格比热在同一数量级上。但是事实上电子比热比晶格比热小两个数量级并且和温度相关。算比热本质是算能量。

$$E = \int_0^\infty \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon$$

具体计算方法和刚才一样直接给出计算结果：

$$\begin{aligned} E &\approx \frac{3}{5} N \epsilon_F^0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} (k_B T/\epsilon_F^0)^2 \right] = \frac{3}{5} N \epsilon_F^0 + \frac{\pi^2}{4} N k_B T \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F^0} \right) \\ &\Rightarrow C_V^e = \frac{\pi^2}{2} N k_B T \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F^0} \right) \end{aligned}$$

说明了一个重要的事实，即：金属中虽有大量电子，但只有费米面附近约  $k_B T$  能量范围的电子因热激发跃迁到较高能级的那部分电子才参与了对比热的贡献。如果直接计算  $\epsilon_F^0 - k_B T \sim \epsilon_F^0$  部分热激发电子的贡献可以得到相近的结果说明我们的猜想是正确的。我们考虑单位体积的电子比热：

$$c_V^e = \frac{\pi^2}{2} n k_B T \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F^0} \right) \equiv \gamma T$$

$\gamma$  是一个十分重要的参数，称为索末菲电子比热系数，它可以用来计算费米面的相关参数，我们一起来看看。

$$\begin{aligned} g(\epsilon_F^0) &= 4\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon_F^0} = 4\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{3\pi^2 n} = \frac{3}{2} \frac{nV}{\epsilon_F^0} \\ &\Rightarrow \gamma = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} \frac{g(\epsilon_F^0)}{V} \end{aligned}$$

这个关系十分难以计算!!! 但是如果我们记住上面的关系就可以容易得到。

德拜模型告诉了我们低温下的晶格比热  $C_V^a = bT^3$ ，再考虑到电子系统，我们可以得到总的热容：

$$C_V = C_V^e + C_V^a = \gamma T + bT^3 \Rightarrow \frac{C_V}{T} = \gamma + bT^2$$

可以通过做图得到相关关系。

## 6.4 自由电子气顺磁性的量子理论

我们通常用磁化强度  $M$  来表征物质的宏观磁性。我们考虑正则系综的亥姆霍兹自由能：

$$dF = -SdT - \mathbf{m}d\mathbf{B} \Rightarrow m = -\frac{\partial F}{\partial B}$$

而我们知道  $F = -k_B T \ln Z$  代入就有：

$$m = -k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B}$$

但是要注意，这里的  $\mathbf{m}$  是系统的总磁矩，磁化强度定义为： $\mathbf{M} := \frac{\mathbf{m}}{V}$ ，因此正确的磁化强度的表达式为：

$$M = -\frac{k_B T}{\mu_0 V} \frac{\partial \ln Z}{\partial H}$$

**注：这个结论是和常见的教科书相统一的，老师给的讲义上定义错误很多。**

我们考虑第  $i$  个磁矩由于外加磁场导致的能量为：

$$E_i = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \theta_i \quad (\mu_i = \mu)$$

那么考虑系统的配分函数就有：

$$Z = (Z_1)^N = \left[ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{\beta \mu \mu_0 H \cos \theta} \sin \theta d\theta \right]^N = \left[ \frac{4\pi}{\alpha} \sinh \alpha \right]^N \quad \alpha = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$$

于是可以计算得到

$$m = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \frac{k_B T}{\mu_0} \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = \frac{k_B T}{\mu_0} \frac{\partial}{\partial H} \left[ N \ln \left( \frac{4\pi}{\alpha} \sinh \alpha \right) \right]$$

最后得到

$$m = N\mu \left[ \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right] \equiv N\mu L(\alpha)$$

在高温条件下有：

$$L(\alpha) \sim \frac{1}{3}\alpha$$

因此最后有：

$$M = \frac{N\mu^2 B}{3k_B T V} \Rightarrow \chi = \frac{N\mu_0 \mu^2}{3k_B V} \frac{1}{T} = \frac{C}{T}$$

但是这个结果在低温时并不符合实验事实，本质上是够量子，这一点我们已经在热统的学习中认识到了，现在我们更加仔细地考察一下系统的性质。我们考虑如下物理图像：我们考虑  $\epsilon - \epsilon + d\epsilon$  范围内的电子数  $dN = g(\epsilon)d\epsilon$ 。当没有外加磁场的时候

$$g_+(\epsilon) = g_-(\epsilon) = \frac{1}{2}g(\epsilon)$$

但是一旦加了磁场就会引起额外的能量：

$$g_-(\epsilon) = \frac{1}{2}g(\epsilon - \mu_B B), g_+(\epsilon) = \frac{1}{2}g(\epsilon + \mu_B B)$$

这就会造成图 2 的效果，但是这样显然是不平衡的，会有右边的磁矩向下的电子反转过来。一共会有  $\frac{1}{2}\mu_B B g(\epsilon_F^0)$  电子反转，产生总磁矩

$$m = 2\mu_B \frac{1}{2}\mu_B B g(\epsilon_F^0) = \mu_B^2 g(\epsilon_F^0) B$$

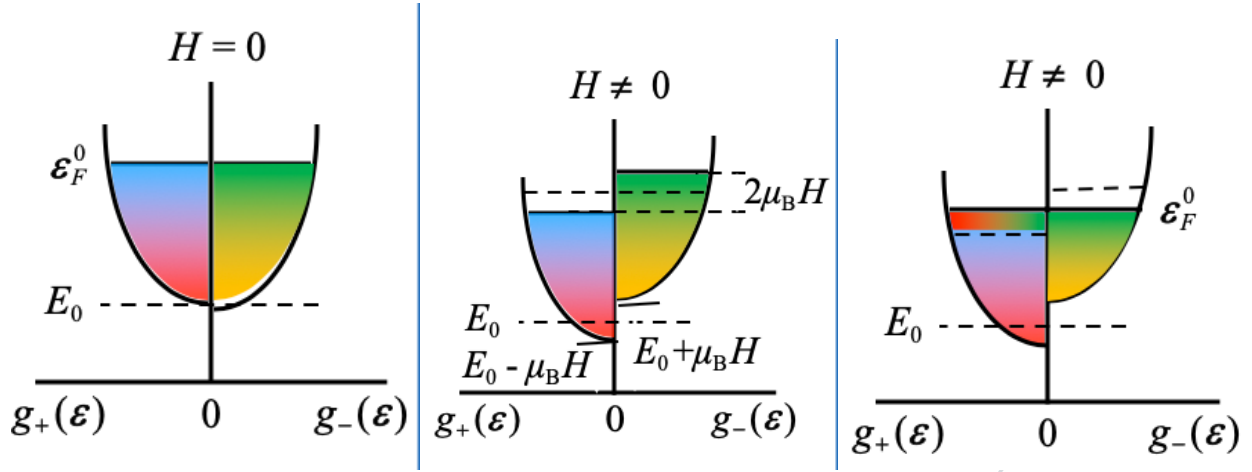


图 6.1: 翻转过程

对应磁化率为:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{m}{VH}$$

我们计算一下非绝对零度时磁矩向上的电子数为:

$$N_+ = \int_{-\mu_B B}^{\infty} g_+(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} g(\epsilon + \mu_B B) f(\epsilon) d\epsilon \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} [g(\epsilon) + \mu_B B g'(\epsilon)] f(\epsilon) d\epsilon$$

同样有:

$$N_- \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} [g(\epsilon) - \mu_B B g'(\epsilon)] f(\epsilon) d\epsilon$$

要注意的是这里的积分下限已经考虑了近似。

$$\Delta N = N_+ - N_- \approx \mu_B B \int_0^{\infty} g'(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

具体计算依葫芦画瓢可以得到:

$$m = \mu_B^2 B g(\epsilon_F^0) \times \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right]$$

## 6.5 习题选讲

:

- [5.4] 已知二维电子气的能态密度为  $g(\epsilon) = \frac{mS}{\pi\hbar^2}$ , 求其费米能。

解: 这是一道非常精彩的题目, 需要牢牢掌握。我们计算费米能一定会用到一个关系就是电子数守恒:

$$N = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \frac{mS}{\pi\hbar^2} \int_0^{\epsilon_F} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1} d\epsilon$$

当然了我们需要先计算出绝对零度时的费米能:

$$N = \int_0^{\epsilon_F^0} g(\epsilon) d\epsilon = \frac{mS}{\pi\hbar^2} \epsilon_F^0 \Rightarrow \epsilon_F^0 = \frac{n\pi\hbar^2}{m}$$

我们继续考虑之前的积分，我们不需要泰勒展开做近似，事实上这个积分可以直接求，我们知道有这样的关系：

$$\int \frac{1}{e^x + 1} dx = -\ln(e^{-x} + 1) + C$$

因此我们直接利用这个公式计算积分：（首先对积分做一个无量纲化处理）

$$N = \frac{mS}{\pi\hbar^2} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1} d\epsilon = \frac{mS}{\pi\hbar^2} \times k_B T \int_{-\beta\epsilon_F}^\infty \frac{1}{e^\xi + 1} d\xi = \frac{mS}{\pi\hbar^2} \times k_B T \times \left[ -\ln(e^{-\infty} + 1) = \ln(e^{\beta\epsilon_F} + 1) \right]$$

$$N = \frac{mS}{\pi\hbar^2} \times k_B T \ln(e^{\beta\epsilon_F} + 1)$$

最后稍微做一些变换就可以得到：

$$\epsilon_F = k_B T \ln\left(e^{\frac{N\pi\hbar^2}{mS k_B T}} - 1\right) = k_B T \ln\left(e^{\frac{n\pi\hbar^2}{m k_B T}} - 1\right)$$

• 5.5, 6, 7

这几道题需要仔细品味，重点在于非绝对零度时候的费米能不能和绝对零度时的费米能认同！一个小经验是在分母中可以替换，但是如果不是在分母，而是在外面的时候千万不能随意替换。

# Chapter 7

## 固体能带论

我们之前讨论了金属的自由电子气模型，确实解决了很多问题。但是仍然无法回答一些问题：加电子密度高的金属反而导电性差，有些固体是导体而有些是绝缘体，金刚石和硅，锗的结构相同，但是金刚石不导电，其他两者却是导电的。这些问题都说明了仅仅靠自由电子气模型是远远不够的，我们必须提出新的视角和看法。因此我们开始研究固体能带理论。

首先考虑存在  $N$  个相距十分远 (互不干扰) 的原子，并且考虑某一个能级 (比如  $1s$  能级)。我们会发现如果有一个电子处于  $1s$  能级，我们其实是有  $N$  个选择的，也就是说这种情况下能级是  $N$  重简并的。但是一旦原子们互相靠近由于相互作用这  $N$  个简并的能级就会解除简并而形成一个能带。也就是说  $s, p, d$  能级分别过渡到  $s, p, d$  能带。

我们要研究整个系统显然得从薛定谔方程入手，要求解薛定谔方程首先得搞明白系统的哈密顿量。我们能考虑到的系统的哈密顿量应该由电子-电子、实-实、电子-实相互作用势能，电子动能，实动能、自旋磁矩等相互作用来贡献。虽然我们能很漂亮地写出哈密顿量，但是事实上，对于一个  $NZ + N$  体问题，我们完全不可能计算，即使是世界上最先进的量子计算机也完全不可能暴力模拟。因此我们的希望是将  $NZ + N$  体问题转化为一个单体问题。但是为了做到这一点我们需要做两个近似：绝热近似和平均场近似。简单来说绝热近似下，我们只需要讨论离子实固定在瞬时位置时  $NZ$  个电子体系的问题，直接把只和离子实相关的项丢掉。再考虑平均场近似，把电子-电子相互作用势能直接令为  $v_e(\mathbf{r}_i)$ ，最终就可以得到单电子哈密顿算符：

$$\hat{\mathcal{H}}_{ei} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_e(\mathbf{r}_i) - \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|}$$

只要解决了单电子的问题，我们就可以得到：

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{NZ}) = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_Z, E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_{NZ}$$

下面我们的问题就从如何求解  $(NZ + N)$  体问题转变为了如何求单体问题的薛定谔方程。好求吗？不好求，我们需要寻找别的途径！聪明的物理学家们发现了一个非常好的性质，平移操作算符和哈密顿算符是对易的，这意味着它们具有相同的本征函数，这也意味着我们可以通过求解平移操作算符的本征方程来得到哈密顿算符的本征函数！由于平移操作算符的一些性质太过显然，这里不再给出。重要的结论是：

$$\hat{T}_{\mathbf{R}_l} \psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \psi(\mathbf{r}) \quad \mathbf{k} = \frac{t_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{t_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{t_3}{N_3} \mathbf{b}_3$$

这个结果表明了  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l}$  实际上就是对应平移操作算符的本征值。

Bloch 定义了一个函数

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r})$$

我们利用平移操作算符作用会发现它具有和晶格相同的平移对称性，因此我们就可以得到晶体中电子的波函数形式为：

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

我们称之为布洛赫波函数！翻译一下就是在周期性饰场中运动的电子，其波函数式按照晶格周期调幅的平面波的形式。我们还可以得到一个十分重要的推论，对于薛定谔方程的每一个本征解都存在一组波矢  $\mathbf{k}$ ，使得

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

对于所有格式成立。这个是容易证明的。

我们可以把  $k$  理解为电子波矢，但是实际上我们很容易发现布洛赫波函数并不是动量算符的本征函数，事实上我们认为：矢量  $\mathbf{k}$  具有电子波矢的含义，是标志电子在具有平移对称性的周期场中的不同状态的量子数。我们将  $k$  限制在第一布里渊区内它的取值为：

$$-\frac{N_j}{2} < l_j \leq \frac{N_j}{2}$$

很显然一共有  $N_1N_2N_3 = N$  个取值。