

固体物理期末复习

黄晨

physchenhuang@gmail.com

2021 年 7 月 14 日

写在前面：本篇笔记主要用于期末复习，仅包含考试范围内容，不适合用于平时的学习。第四章晶格动力学后半部分内容和第五章金属电子论我没有完全 follow 固体物理课件，而是参考了自己的热统笔记，按照自己的理解写的，可以先看看 David Tong 的热统 Quantum Gas 那章。

目录

1 原子的凝聚	3
2 晶体结构及其周期性描述	5
2.1 晶体特征	5
2.2 典型的晶体结构	5
2.3 空间点阵	6
2.4 晶格周期性的描述	6
2.4.1 六角结构	8
2.5 晶列及其表示	8
2.6 晶面及其表示	8
2.7 晶体中基本的对称操作	9
2.8 七大晶系	9
3 晶体衍射理论	10
3.1 晶体衍射	10
3.2 倒格子	11
3.3 布里渊区	12
4 晶格动力学	14
4.1 一维单原子链的振动	14
4.2 一维双原子链的振动	15
4.3 推广：三维多原子晶体的振动	17
4.4 简谐振动的量子理论	17
4.5 声子	18

4.6	晶格比热	18
4.6.1	经典模型	18
4.6.2	量子理论	18
4.6.3	Einstein 模型	19
4.6.4	Debye 模型	19
5	金属电子论	21
5.1	金属自由电子气模型	21
5.2	自由电子气基态的量子理论	21
5.3	自由电子气激发态的量子理论	22
5.4	自由电子气的电子比热	23
5.5	必考例题	23
6	能带理论	25
6.1	原子的能级和固体的能带	25
6.2	固体能带论的理论基础	25
6.3	Bloch 定理	26
6.4	近自由电子近似 (以含有 N 个原子的一维金属为例)	27
6.5	紧束缚方法	27
6.6	布洛赫电子的平均速度和有效质量	28
6.7	固体导电性的能带论解释	29

1 原子的凝聚

- **金属键**：公有化运动的电子与离子实之间的库仑吸引作用。由于离子实具有球对称的闭合电子壳层，故这种结合对原子排列没有特殊要求，只要求原子排列尽可能紧密。
- **离子键**：离子间的库仑吸引作用。离子固体的相互作用能

$$u(r) = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1j}} - \frac{b}{r_{1j}^n} \quad (1)$$

总相互作用能

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

令 $r_{1j} = a_j r$ ，则

$$U(r) = -\frac{N}{2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{j \neq 1}^N \left(\pm \frac{1}{a_j} \right) - \frac{1}{r^n} \sum_{j \neq 1}^N \frac{b}{a_j^n} \right] = -\frac{N}{2} \left(\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n} \right) \quad (3)$$

平衡时

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r_0} = \frac{N}{2} \left(\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} \right) = 0 \quad (4)$$

结合能 (将离子固体分解为 N 个自由离子所需要的能量)

$$W = -U(r = r_0) \quad (5)$$

体弹性模量

$$K = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (6)$$

马德隆常数的计算

$$M = \sum_{j \neq 1} \left(\pm \frac{1}{a_j} \right) \quad (7)$$

正负交替的一维无限长离子链

$$M = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots \right) = 2 \ln 2 \quad (8)$$

- **共价键**：两个原子各贡献一个电子形成自旋相反的公用电子对。共价键的两个基本特性：**方向性**和**饱和性**。
 - **方向性**：原子只在特定方向上形成共价键。
 - **饱和性**：一个原子只能形成一定数目的共价键。
- **氢键**：一个氢原子受到两个电负性很大而半径较小的原子的库仑静电吸引。
- **van der Waals 键**：电偶极矩间的相互作用。
 - **London 力**：”瞬间”电偶极矩产生的吸引力。
 - **Keeson 力**：固有电偶极矩产生的力
 - **Debye 力**：极性分子与非极性分子间的相互作用。

$$u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (9)$$

令 $\sigma = (B/A)^{1/6}$, $\varepsilon = A^2/4B$, 得到著名的 **Lennard-Jones 势**

$$u(r) = 4\varepsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right] \quad (10)$$

总相互作用能

$$U(r) = \frac{N}{2} \sum_{j \neq 1} \left\{ 4\varepsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{r_{1j}}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r_{1j}}\right)^{12} \right] \right\} \quad (11)$$

令 $a_{1j} = a_j r$, $A_{12} = \sum_{j \neq 1} (1/a_j)^{12}$, $A_6 = \sum_{j \neq 1} (1/a_j)^6$, 则

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

2 晶体结构及其周期性描述

2.1 晶体特征

晶体的宏观特征

晶体所具有的宏观特征是构成晶体的粒子规则有序排列的反映。

- 晶面对称的对称配置
- 恒定不变的晶面间夹角
- 若干个晶面组合成的晶带
- 解理性

晶体的微观结构特征

区别于其他固体，晶体**最本质的特征**是，构成晶体的粒子是按一定规则在空间三个方向上周期有序排列分布的，即具有微观结构的周期性。

- 晶体：至少在**微米级范围**粒子在空间不同方向上按一定规则周期有序排列而形成的固体，具有**平移对称性**和**旋转对称性**。
 - 单晶：整块固体中粒子均是规则、周期排列。
 - 多晶：由大量微小单晶粒组成，每个晶粒内粒子规则排列，而各个晶粒间粒子排列取向不同。
- 非晶体：在微米级范围粒子在空间不同方向上无序排列而形成的固体，既不具有平移对称性，又不具有旋转对称性。

原子球堆积模型

- **配位数**：一个原子周围最近邻的原子数。可以被用来描述晶体中原子排列的紧密程度。若晶体由全同原子球构成，则配位数有 12, 8, 6, 4, 3, 2。
- **密堆积**：晶体内全同小球以最大配位数 (12) 最紧密堆积。密堆积有两种方式，分别为**面心立方堆积**和**六角密堆积**。若晶体由两种或两种以上的元素组成，则不可能有密堆积结构。

2.2 典型的晶体结构

- 简单立方：配位数 6
- 体心立方：配位数 8
- 面心立方：配位数 12
- 六角密堆积：配位数 12
- 金刚石结构：复式结构

2.3 空间点阵

- **基元**：晶体中最基本的重复单元。
- **格点**：处于原子平衡位置的几何点。
- **结点**：结构中相同的位置。
- **点阵**：结点在空间周期性排布的总体。结点可以是格点，也可以不是格点。
- **晶格**：通过点阵中的结点，可以作许多平行的直线族和平行的晶面族。点阵即成为一些网格。
- **布喇菲格子**：如果晶体由完全相同的一种原子组成，则由格点（原子）组成的网格和由结点组成的网格相同，这样的网格称为布喇菲格子。
- **复式格子**：如果晶体包含两种或两种以上的原子，则不同的原子各自构成自身的布喇菲格子，若干个布喇菲格子相互位移套构而形成所谓的复式格子。

2.4 晶格周期性的描述

原胞和基矢

固体物理学原胞 (原胞)：反映晶格周期性的最小重复单元。原子占据原胞顶角位置。对于单原子晶体，一维长度最短、二维面积最小、三维体积最小的含有一个原子的重复单元。

基矢：原胞的边矢量 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ，三个基矢的长度为三个基矢方向上的周期。

原胞的体积即一个原子所占体积： $\Omega = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$

晶胞和基矢

结晶学原胞 (晶胞)：既反映晶格周期性又反应晶体自身特殊对称性的最小重复单元。

基矢：晶胞的边矢量 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ，三个基矢的长度为三个基矢方向上的周期，常称为晶格常数。

晶胞的体积： $\Omega = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$

格矢

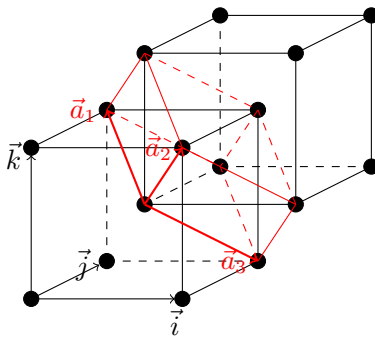
格矢：任意两个格点间的位移矢量。晶体中任一原子的位置可由格矢表示

$$\vec{R}_l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad l_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (13)$$

布喇菲格子可以看作是由 $l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$ 确定的空间格子。

晶体结构 = 晶格 + 基元

体心立方结构的原胞和晶胞



• 原胞

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \end{cases} \quad (14)$$

原胞体积

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \frac{1}{2}a^3 \quad (15)$$

• 晶胞

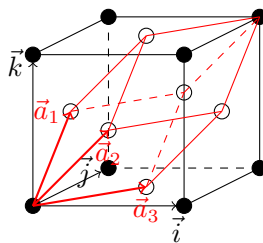
$$\begin{cases} \vec{a} = a\vec{i} \\ \vec{b} = a\vec{j} \\ \vec{c} = a\vec{k} \end{cases} \quad (16)$$

晶胞体积

$$\Omega = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} = a^3 \quad (17)$$

晶胞原子数：2

面心立方结构的原胞和晶胞



• 原胞

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{k}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j}) \end{cases} \quad (18)$$

原胞体积

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \frac{1}{4}a^3 \quad (19)$$

- 晶胞

$$\begin{cases} \vec{a} = a\vec{i} \\ \vec{b} = a\vec{j} \\ \vec{c} = a\vec{k} \end{cases} \quad (20)$$

晶胞体积

$$\Omega = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} = a^3 \quad (21)$$

晶胞原子数: 4

2.4.1 六角结构

- 晶胞

$$\begin{cases} \vec{a} = a\vec{i} \\ \vec{b} = -\frac{a}{2}\vec{i} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{j} \\ \vec{c} = a\vec{k} \end{cases} \quad (22)$$

2.5 晶列及其表示

- **晶列**: 任意两格点所连的直线, 直线上包含无限个相同且周期性分布的格点, 这样的直线称为晶体的晶列。
- **晶列族**: 无限多个相互平行、等间距分布的完全相同的晶列称为一族晶列或晶列族。
- **晶向**: 每族晶列都有自身的晶列取向, 即晶向。
- **晶向指数**: 一组互质整数 $[l_1, l_2, l_3]$, 用于表征晶列的取向。

$$\vec{R}_l = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 \quad (23)$$

- **晶列指数**: 一组互质整数 $[m, n, p]$

$$\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad (24)$$

求晶向指数的简单方法

沿晶向到最近一个格点的位矢为

$$\vec{R}_l = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 \quad (25)$$

则晶向指数 $[l_1, l_2, l_3]$

2.6 晶面及其表示

- **晶面**: 晶体内三个非共线格点组成的平面。
- **晶面族**: 等间距相互平行的晶面且各晶面上格点的分布情况完全相同的无限多个晶面称为晶面族。
- **晶面的取向**: 同族晶面有相同的取向, 即晶面的法线方向。

如何表述晶面的取向

- 晶面指数 ($h_1h_2h_3$)

在原胞的基矢上用三个互质的整数 h_1, h_2, h_3 表示晶面的法向

$$\vec{n} = h_1\vec{a}_1 + h_2\vec{a}_2 + h_3\vec{a}_3 \quad (26)$$

- 密勒指数 (hkl)

在晶胞的基矢上用三个互质的整数 h, k, l 表示晶面的法向

$$\vec{n} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \quad (27)$$

如何确定晶面指数和密勒指数

以原胞基矢为坐标轴，最靠近原点的晶面在三个基矢上的截距分别为 $\frac{a_1}{h_1}, \frac{a_2}{h_2}, \frac{a_3}{h_3}$ 。若用自然长度单位表示， $\frac{1}{h_1}, \frac{1}{h_2}, \frac{1}{h_3}$ 为最靠近原点的晶面在三个基矢方向上的截距。 h_1, h_2, h_3 是三个互质的整数，即**晶面整数** ($h_1h_2h_3$)。

同样，若以晶胞基矢为坐标轴，得到**密勒指数** (hkl)。

2.7 晶体中基本的对称操作

n 度旋转对称轴

晶体绕某轴旋转 $\theta = \frac{2\pi}{n}$ 角度后能自身重合，则称该轴为 n 度旋转对称轴。晶体中由于晶格周期性的限制，只能有 **1, 2, 3, 4, 6** 度转轴，不存在 5 度或 6 度以上的转轴。

n 度旋转反演轴

晶体绕某轴旋转 $\theta = \frac{2\pi}{n}$ 角度后再经过中心反演能自身重合，则称该轴为 n 度旋转反演轴，表示为 \bar{n} 。由于晶格满足平移对称性，故只有 1,2,3,4,6 度旋转反演轴，记为 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ 。

$$\bar{1} = i \quad \bar{2} = m \quad \bar{3} = 3 + i \quad \bar{6} = 3 + m$$

8 种基本的对称操作

晶体的微观对称性中只有 8 种基本的对称操作：1, 2, 3, 4, 6, i, m, $\bar{4}$ 。

2.8 七大晶系

- 三斜： $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
- 单斜： $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
- 正交： $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- 四方： $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- 三角： $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
- 六角： $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
- 立方： $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

3 晶体衍射理论

3.1 晶体衍射

产生衍射现象的基本判据：入射波的波长应当同晶面族的面间距相当 ($\sim 0.1\text{nm}$) 或小于晶面族的面间距。

- **X 射线**：可以确定晶体结构但不能研究晶体的表面结构。
- **电子**：研究晶体的表面结构。
- **中子**：探测晶体的磁有序结构。

晶体衍射加强的几种表述

- **劳厄衍射方程正格子空间的表述**

\vec{S}_0 和 \vec{S} 分别为入射波和散射波方向的单位矢量。当波程差出现波长的整数倍时，出现衍射加强现象，即

$$\vec{R}_l \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = n\lambda \quad (28)$$

由 $\vec{k} = 2\pi\vec{S}/\lambda$ ，可以得到劳厄衍射方程的另一种写法

$$\vec{R}_l \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi n \quad (29)$$

- **劳厄衍射方程倒格子空间的表述**

由倒格矢和正格矢的关系

$$\vec{R}_l \cdot \vec{K}_h = 2\pi n \quad (30)$$

可知， \vec{R}_l 为正格矢，则 $(\vec{k} - \vec{k}_0)$ 为倒格矢，令

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = n\vec{K}_h \quad (31)$$

即得到劳厄衍射方程在倒格子空间中的表述。

- **布拉格表述**

考虑面指数为 $(h_1 h_2 h_3)$ 的晶面族，面间距为 d_h ，经过反射后波程差为波长的整数倍时，衍射加强。

$$2d_h \sin \theta = n\lambda \quad (32)$$

- **布里渊表述**

衍射方程在倒格子空间中的表述为

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = n\vec{K}_h \quad (33)$$

令 $\vec{G} = n\vec{K}_h$ ，则有 $\vec{k}_0 = \vec{k} - \vec{G}$ ，由 $k_0^2 = k^2$ 可得到衍射加强的布里渊表述：

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (34)$$

为了理解这个方程，我们可以再做一些数学上的变换

$$\vec{k} \cdot \left(\frac{\vec{G}}{2} \right) = \left(\frac{\vec{G}}{2} \right)^2 \quad (35)$$

这里我们得到一个重要结论：当入射波到达布里渊区边界时会产生反射，反射波和入射波相互干涉，导致衍射加强。

3.2 倒格子

倒格子的定义

与真实空间相联系的傅立叶空间中的晶格。

正格子 \rightarrow 倒格子

正格子原胞基矢 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ，倒格子基矢为

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \end{cases} \quad (36)$$

倒格点

$$\vec{K}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3 \quad (37)$$

倒格子基矢与正格子基矢之间的关系

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (38)$$

倒格子原胞体积与正格子原胞体积之间的关系

正格子原胞体积

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \quad (39)$$

倒格子原胞体积¹

$$\Omega^* = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \quad (40)$$

倒格矢 \vec{K}_h 与正格矢 \vec{R}_l 之间的关系

$$\vec{R}_l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (41)$$

$$\vec{K}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3 \quad (42)$$

$$\vec{R}_l \cdot \vec{K}_h = (l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3) \cdot (h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3) = 2\pi (l_1 h_1 + l_2 h_2 + l_3 h_3) = 2\pi n \quad (43)$$

推论：若两个矢量满足 $\vec{R}_l \cdot \vec{K}_h = 2\pi n$ ，其中一个为正格矢，另一个必为倒格矢。

晶面与倒格矢之间的关系

倒格矢 \vec{K}_h 垂直于面指数 $(h_1 h_2 h_3)$ 的晶面，即倒格矢 \vec{K}_h 表示晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的法线方向。

¹ $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = (\vec{c} \cdot \vec{a}) \vec{b} - (\vec{b} \cdot \vec{a}) \vec{c}$

面间距 $d_{h_1h_2h_3}$ 与倒格矢长度 $|\vec{K}_h|$ 之间的关系

设 ABC 晶面是晶面族 $(h_1h_2h_3)$ 最靠近原点的晶面, 则面间距 $d_{h_1h_2h_3}$ 为原点到面 ABC 的距离

$$d_{h_1h_2h_3} = \frac{\vec{a}_1}{h_1} \cdot \frac{\vec{K}_h}{|\vec{K}_h|} = \frac{\vec{a}_1}{h_1} \cdot \frac{(h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3)}{|\vec{K}_h|} = \frac{2\pi}{|\vec{K}_h|} \quad (44)$$

3.3 布里渊区

布里渊区的定义及划分思路

按照既是**最小的重复单元**又能**反应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**。

在倒格子中, 以某一倒格点为原点, 作所有倒格矢的垂直平分面, 这些平面把倒易空间分割成许多包围原点的多面体。

- **第一布里渊区**: 离原点最近的多面体。
- **第二布里渊区**: 离原点次近的多面体与第一布里渊区的表面所围成的区域。

体心立方格子的第一布里渊区

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{k}) \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j}) \end{cases} \quad (45)$$

体心立方格子的倒格子具有面心立方结构。若取顶角倒格点为原点, 则其周围的 12 个最近邻倒格点的坐标为

$$\begin{array}{cccc} \frac{2\pi}{a}(1, 1, 0) & \frac{2\pi}{a}(1, \bar{1}, 0) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, 1, 0) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, \bar{1}, 0) \\ \frac{2\pi}{a}(1, 0, 1) & \frac{2\pi}{a}(1, 0, \bar{1}) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, 0, 1) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, 0, \bar{1}) \\ \frac{2\pi}{a}(0, 1, 1) & \frac{2\pi}{a}(0, 1, \bar{1}) & \frac{2\pi}{a}(0, \bar{1}, 1) & \frac{2\pi}{a}(0, \bar{1}, \bar{1}) \end{array}$$

中垂面围成菱形十二面体。

面心立方格子的第一布里渊区

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j}) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \end{cases} \quad (46)$$

面心立方格子的倒格子具有体心立方结构。若取体心倒格点为原点, 则其周围的 8 个最近邻倒格点的坐标为

$$\begin{array}{cccc} \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1) & \frac{2\pi}{a}(1, 1, \bar{1}) & \frac{2\pi}{a}(1, \bar{1}, 1) & \frac{2\pi}{a}(1, \bar{1}, \bar{1}) \\ \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, 1, 1) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, 1, \bar{1}) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, \bar{1}, 1) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}) \end{array}$$

中垂面围成正八面体。但经过计算发现，该正八面体的体积大于倒格子空间原胞的体积，说明它不是体积最小的重复单元。重新考虑周围的 6 个此近邻倒格点：

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

由这六个倒格点对应的倒格矢的中垂面围成正方体，该正方体将截去八面体的顶角，形成截角八面体，该截角八面体即是面心立方格子的第一布里渊区。

4 晶格动力学

4.1 一维单原子链的振动

(1) 只考虑近邻作用时原子受力分析:

简谐近似下, 恢复力

$$f(\delta) = -\beta\delta \quad (47)$$

其中

$$\beta = \left(\frac{d^2U}{d\delta^2} \right)_{\delta=0} \quad (48)$$

第 n 个原子的受力

$$f_n = f(x_{n+1}) + f(x_{n-1}) = \beta(x_{n+1} - x_n) - \beta(x_n - x_{n-1}) = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (49)$$

(2) 写出运动方程: 第 n 个原子的运动方程

$$m\ddot{x}_n = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (50)$$

(3) 提出尝试解

$$x_n = Ae^{i(qna - \omega t)} \quad (51)$$

(4) 将尝试解代入方程得到色散关系

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (52)$$

(5) 对解的物理意义进行分析和讨论

- 色散关系中不包含 n , 所有的原子都以相同的频率 ω 振动。或者说, 所有原子在作集体振动, 表现为**晶格振动**。
- 晶格振动以平面波的形式在晶体中传播, 这种描述晶格振动的波称为晶格振动波, 简称**格波**。
- 一维单原子链只有一种色散关系, 因此一维单原子链只存在一种格波。

$$0 \leq \omega \leq \omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (53)$$

这支格波可以用超声波来激发, 称为声学支格波, 简称**声学波**。

- 相速度

$$v_p = \frac{\omega}{q} = \frac{2}{q} \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (54)$$

群速度

$$v_g = \frac{d\omega}{dq} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} \cos \frac{qa}{2} \quad (55)$$

相速度和群速度不相等, 这是原子的不连续性导致的。

- 长波极限 (布里渊区中心): $q = 2\pi/\lambda \rightarrow 0$

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \frac{qa}{2} = qa\sqrt{\frac{\beta}{m}} \quad (56)$$

$$v_p = v_g = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} = \text{constant} \quad (57)$$

长波极限下，一维原子链可等效为连续介质，格波可等效为弹性波。

短波极限 (布里渊区边界): $q \rightarrow \pm\pi/a$

$$v_p = \frac{2a}{\pi}\sqrt{\frac{\beta}{m}} \neq 0 \quad \left(q \rightarrow \frac{\pi}{a}\right) \quad (58)$$

$$v_g = 0 \quad \left(q \rightarrow \frac{\pi}{a}\right) \quad (59)$$

当波矢 q 接近布里渊区边界时，格波是一种驻波，不能在晶体中传播。

波恩-卡门周期性边界条件

将一个长度为 $L = Na$ 的原子链首尾相接成闭合环 ($x_1 = x_{N+1}$)。既保持了晶体的有限尺寸，又消除了边界原子的影响。

$$\begin{cases} x_1 = Ae^{i(qa - \omega t)} \\ x_{N+1} = Ae^{i[q(N+1)a - \omega t]} \end{cases} \Rightarrow e^{iqNa} = 1 \Rightarrow qNa = 2\pi l \quad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (60)$$

表征原子振动的波矢 q 具有分立的取值 (量子化)

$$q = \frac{2\pi l}{Na} \quad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (61)$$

在第一布里渊区，有

$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a} \quad (62)$$

即

$$-\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2} \quad (63)$$

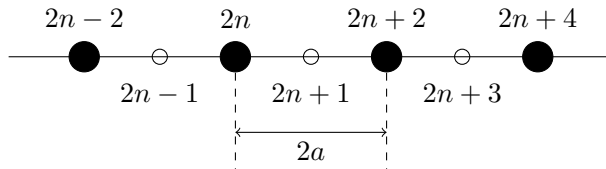
第一布里渊区内， l 有 N 个不同的取值：

$$-\frac{N}{2} + 1, -\frac{N}{2} + 2, \dots, -1, 0, 1, \dots, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2}$$

故在第一布里渊区内，波矢 q 只能取 N 个不同的分立值。

一个布里渊区内晶格振动波矢数 = 晶体原子 (原胞) 数 N 。一个振动波矢对应一个振动频率，每一个频率代表一个格波。

4.2 一维双原子链的振动



(1) 只考虑近邻作用时原子受力分析

$$f(x_{2n+1}) = \beta(x_{2n+2} - x_{2n+1}) - \beta(x_{2n+1} - x_{2n}) = \beta(x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1}) \quad (64)$$

$$f(x_{2n+2}) = \beta(x_{2n+3} - x_{2n+2}) - \beta(x_{2n+2} - x_{2n+1}) = \beta(x_{2n+3} + x_{2n+1} - 2x_{2n+2}) \quad (65)$$

(2) 写出运动方程

$$m\ddot{x}_{2n+1} = \beta(x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1}) \quad (66)$$

$$M\ddot{x}_{2n+2} = \beta(x_{2n+3} + x_{2n+1} - 2x_{2n+2}) \quad (67)$$

(3) 提出尝试解

$$x_{2n+1} = Ae^{i[q(2n+1)a - \omega t]} \quad (68)$$

$$x_{2n+2} = Be^{i[q(2n+2)a - \omega t]} \quad (69)$$

(4) 将尝试解代入方程得到色散关系

$$\begin{cases} (2\beta - m\omega^2)A - (2\beta \cos qa)B = 0 \\ (-2\beta \cos qa)A + (2\beta - M\omega^2)B = 0 \end{cases} \quad (70)$$

A 、 B 非零解的条件是系数行列式为 0，即

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m\omega^2 & 2\beta \cos qa \\ -2\beta \cos qa & 2\beta - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (71)$$

由此得到色散关系

$$\omega^2 = \frac{\beta}{mM} \left[(m + M) \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)} \right] \quad (72)$$

一种色散关系对应一支独立的格波，一维双原子链中有两支独立格波的存在。对于周期为 $2a$ 的复式格子，其倒格子空间的周期为 π/a ，格波色散关系的周期与倒格子空间的周期相同。

— 光学波反应原胞内不同原子之间的相对振动

$$\omega_+^2 = \frac{\beta}{mM} \left[(m + M) + \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)} \right] \quad (73)$$

频率变化范围为

$$\sqrt{\frac{2\beta}{m}} \leq \omega_+ \leq \sqrt{\frac{2\beta}{\mu}} \quad (74)$$

其中 $\mu = mM/(m + M)$ 。

— 声学波反应原胞质心的振动

$$\omega_-^2 = \frac{\beta}{mM} \left[(m + M) - \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)} \right] \quad (75)$$

频率变化范围为

$$0 \leq \omega_- \leq \sqrt{\frac{2\beta}{M}} \quad (76)$$

在布里渊区的边界，频率禁带宽度为

$$\Delta\omega = \omega_{+, \min} - \omega_{-, \max} = \sqrt{2\beta} \left(\sqrt{\frac{1}{m}} - \sqrt{\frac{1}{M}} \right) \quad (77)$$

一维双原子晶格也叫“带通滤波器”。

波恩-卡门周期性边界条件

将含有 N 个原胞的双原子链首尾相接成闭环 ($x_1 = x_{2N+1}$)。既保持了晶体的有限尺寸, 又消除了边界原子的影响。

$$\begin{cases} x_1 = Ae^{i(qa-\omega t)} \\ x_{2N+1} = Ae^{i[q(2N+1)a-\omega t]} \end{cases} \Rightarrow e^{i2qNa} = 1 \Rightarrow qNa = \pi l \quad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (78)$$

表征原子振动的波矢 q 具有分立的取值 (量子化)

$$q = \frac{\pi l}{Na} \quad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (79)$$

在第一布里渊区, 有

$$-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a} \quad (80)$$

即

$$-\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2} \quad (81)$$

第一布里渊区内, l 有 N 个不同的取值:

$$-\frac{N}{2} + 1, -\frac{N}{2} + 2, \dots, -1, 0, 1, \dots, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2}$$

故在第一布里渊区内, 波矢 q 只能取 N 个不同的分立值。

4.3 推广: 三维多原子晶体的振动

对于由 N 个原胞、每个原胞由 n 个原子构成的三维多原子晶体。

- 共有 N 个振动波矢数 (原胞数)
- 共有 $3nN$ 个振动频率数 (晶体自由度数)
- 每一种频率对应一个格波, 故有 $3nN$ 个格波
- $3nN$ 个格波分成 $3n$ 支, 每支含有 N 个独立的振动状态 (q)
- $3n$ 支中有 3 支为声学波, 反映原胞质心的振动
- 剩下的 $3(n-1)$ 支为光学波, 反映原胞内原子间的相对振动

4.4 简谐振动的量子理论

描述晶格简谐振动的 Hamiltonian 为

$$\hat{H} = \sum_q \left(\frac{\hat{P}_q^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_q^2 \hat{w}_q^2 \right) \quad (82)$$

频率为 ω_q 的谐振子

$$\hat{H}_q = \frac{\hat{P}_q^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_q^2 \hat{w}_q^2 \quad (83)$$

本征能量

$$\varepsilon_q = \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_q \quad (84)$$

整个系统的晶格振动能

$$\varepsilon = \sum_q \varepsilon_q = \sum_q \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_q \quad (85)$$

4.5 声子

格波的能量是量子化的，其能量子称为声子，频率为 ω_q 的声子能量为 $\hbar\omega_q$ 。声子是波色子，服从 Bose-Einstein 分布

$$\langle n_q \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_q} - 1} \quad (86)$$

整个系统的晶格振动能

$$E = \sum_q \langle n_q \rangle \hbar\omega_q = \sum_q \frac{\hbar\omega_q}{e^{\beta\hbar\omega_q} - 1} \quad (87)$$

声子不是真实的粒子

- 声子不能脱离固体而独立存在。声子是晶体中原子运动的激发单元，是一种假想粒子。
- 声子不携带真实的物理动量。

4.6 晶格比热

4.6.1 经典模型

按能量均分定理，每个自由度平均内能为 $k_B T$ ，故晶体平均内能为

$$\bar{E} = 3nNk_B T \quad (88)$$

Dulong-Petit 定律

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3nNk_B \quad (89)$$

4.6.2 量子理论

$$\bar{E} = \sum_q \frac{\hbar\omega_q}{e^{\beta\hbar\omega_q} - 1} \quad (90)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V = \sum_q \frac{1}{k_B T^2} \frac{\hbar^2 \omega_q^2 e^{\beta\hbar\omega_q}}{(e^{\beta\hbar\omega_q} - 1)^2} = \sum_q k_B \left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_q/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_q/k_B T} - 1)^2} \quad (91)$$

- 高温极限： $k_B T \gg \hbar\omega_q$

$$C_V = k_B \sum_q \left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_q/k_B T}}{(\hbar\omega_q/k_B T)^2} = k_B \sum_q e^{\hbar\omega_q/k_B T} = 3nNk_B \quad (92)$$

与经典理论中的杜隆-珀替定律相符。

- 低温极限： $k_B T \ll \hbar\omega_q$

$$C_V = k_B \sum_q \left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T} \right)^2 e^{-\hbar\omega_q/k_B T} \quad (93)$$

随温度趋于 0，晶格比热按指数规律趋向于 0，和实验定性上是一致的。

4.6.3 Einstein 模型

- **Einstein 模型**: 晶体中所有原子以相同频率 ω_E 振动。
- **晶格振动能**: 考虑由 N 个原胞、每个原胞中有 n 个原子组成的三维晶体, 晶体的平均能量为

$$\bar{E}(T) = \sum_i^{3nN} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} = \frac{3nN\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1} \quad (94)$$

- **晶格比热**

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3nNk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2} \quad (95)$$

Einstein 温度

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B} \quad (96)$$

于是

$$C_V = 3nNk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (97)$$

– 高温极限: $T \gg \Theta_E$

$$C_V = 3nNk_B \quad (98)$$

– 低温极限: $T \ll \Theta_E$

$$C_V = 3nNk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \quad (99)$$

实验表明, 晶格比热在低温下的变化规律为 $C_V = AT^3$, 而 Einstein 模型预言的结果与实验不符。

4.6.4 Debye 模型

- **Debye 模型**: 和 Einstein 模型不同, Debye 考虑了声子的频率分布。将格波看成弹性波, 并假设格波存在一个频率上限 ω_D

- **声子谱函数**

三维晶体中

$$\sum_n \rightarrow \int d^3n = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q = 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \int q^2 dq = \int \frac{Vq^2}{2\pi^2} dq \quad (100)$$

则在 q 空间半径为 q , 厚度为 dq 的球壳内含有的振动方式的数目为

$$\frac{Vq^2}{2\pi^2} dq \quad (101)$$

由 $\omega = vq$, 则在 $\omega - d\omega$ 之间振动的波数为

$$\text{横波} \quad g_l(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_l^3} d\omega \quad \text{纵波} \quad g_t(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_t^3} d\omega \times 2$$

定义平均速度

$$\frac{3}{\bar{v}^3} = \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \quad (102)$$

则声子谱函数

$$g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 \bar{v}^3} \quad (103)$$

- **Debye 频率**: Debye 频率满足

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3nN \quad (104)$$

解出得到

$$\omega_D = \left(\frac{6N\pi^2 \bar{v}^3}{V} \right)^{\frac{1}{3}} = \bar{v} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (105)$$

因此声子谱函数可以重新写成

$$g(\omega) = \frac{9nN\omega^2}{\omega_D^3} \quad (106)$$

- **晶体的平均能量**

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega \quad (107)$$

- **晶格比热**

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = -\frac{9nN}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\omega^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} d\omega \quad (108)$$

定义 Debye 温度

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad (109)$$

做变量替换 $x = \hbar\omega/k_B T$, 得到

$$C_V = 9nNk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (110)$$

– 高温极限: $T \gg \Theta_D$, $x \rightarrow 0$

$$C_V \rightarrow 9nNk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} x^2 dx = 3nNk_B \quad (111)$$

符合 Dulong-Petit 定律

– 低温极限: $T \ll \Theta_D$, $x \rightarrow \infty$

$$C_V \rightarrow 9nNk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \frac{12\pi^4}{5} nNk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (112)$$

与 T^3 成正比。

5 金属电子论

5.1 金属自由电子气模型

- 特鲁特模型：金属被看成由大量“自由电子”构成的气体。
- 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。“自由”指：忽略电子和离子实之间的作用（凝胶模型），忽略电子和电子之间的作用（独立电子近似模型）。

共同点：均将电子视为自由电子气。

5.2 自由电子气基态的量子理论

物理基础

- 金属自由电子气模型
- 电子具有波粒二象性，其状态由 Schrödinger 方程给出
- 电子作为费米子，服从 Fermi-Dirac 统计

单电子本征态及本征能量

设金属是一个边长为 L 的立方体，立方体内含有 N 个“自由”电子（3D 无限深势阱模型），则单电子的本征函数为

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (113)$$

相应本征能量为

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (114)$$

状态密度和能态密度

每一个 \vec{k} 的取值表示一个可能的电子状态，每个状态点可容纳自旋向上和自旋向下两个电子。

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$

则 k 空间状态密度

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \quad (115)$$

由

$$\sum_n \rightarrow \int d^3n = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk^3 = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int k^2 dk = \int \frac{V k^2}{2\pi^2} dk = \int g(k) dk \quad (116)$$

得到

$$g(k) = \frac{V k^2}{2\pi^2} \quad (117)$$

又

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad dE = \frac{\hbar^2 k dk}{m} \quad (118)$$

故能态密度

$$g(E) = (2s+1)g(k) \frac{dk}{dE} = \frac{V k^2}{\pi^2} \frac{m}{\hbar^2 k} = \frac{mV}{\pi^2 \hbar^2} \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (119)$$

费米面及相关物理量

- **自由电子气的基态**：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**： $T = 0$ 时将 k 空间中电子占据态和没有电子占据态分开的界面。

$$N = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4}{3}\pi(k_F^0)^3 = \frac{V}{3\pi^2}(k_F^0)^3 \quad (120)$$

则费米半径 (费米波矢)

$$k_F^0 = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (121)$$

- **费米能**：费米面上的电子所具有的能量

$$\varepsilon_F^0 = \frac{\hbar^2(k_F^0)^2}{2m} \quad (122)$$

- **费米动量**：费米面上的电子所具有的动量

$$\vec{p}_F^0 = \hbar \vec{k}_F^0 \quad (123)$$

- **费米速度**：费米面上的电子所具有的速度

$$\vec{v}_F^0 = \frac{\hbar \vec{k}_F^0}{m} \quad (124)$$

- **费米温度**：费米能对应的温度

$$T_F^0 = \frac{\varepsilon_F^0}{k_B} = \frac{\hbar^2(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}}{2mk_B} \quad (125)$$

自由电子气的基态能量

基态能量

$$E_0 = \int_0^{\varepsilon_F^0} E g(E) dE = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F^0} E^{\frac{3}{2}} dE = \frac{3}{5} N \varepsilon_F^0 \quad (126)$$

基态时每个电子的平均能量

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F^0 \quad (127)$$

按照量子理论，绝对零度时每个电子仍具有不为 0 的能量，这个非零的基态能源于**泡利不相容原理**。

5.3 自由电子气激发态的量子理论

Fermi-Dirac 统计

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(E-\varepsilon_F)} + 1} \quad (128)$$

$T \neq 0$ 时电子在量子态上的占据

$$N = \int_0^\infty g(E) f(E) dE \quad (129)$$

由 Sommerfeld 公式

$$\int_0^\infty \phi(E) f(E) dE = \int_0^{\varepsilon_F} \phi(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{d\phi}{dE}\right)_{E=\varepsilon_F} + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \left(\frac{d^3\phi}{dE^3}\right)_{E=\varepsilon_F} + \cdots \quad (130)$$

可以得到

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty E^{\frac{1}{2}} f(E) dE = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (131)$$

费米能随温度的变化关系

当 $T = 0$ 时,

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_F^0)^{\frac{3}{2}} \quad (132)$$

因此有

$$(\varepsilon_F^0)^{\frac{3}{2}} = \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (133)$$

因此

$$\varepsilon_F = \varepsilon_F^0 \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]^{-\frac{2}{3}} = \varepsilon_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F^0} \right)^2 + \dots \right] < \varepsilon_F^0 \quad (134)$$

由 $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_F$ 确定的等能面为费米面, 对于自由电子气, 费米面是球面。温度升高, 费米球收缩, 这是由于费米面以内能量离 ε_F 约 $k_B T$ 范围的能级上的电子被热激发到 ε_F 之上约 $k_B T$ 范围的较高能级上。

5.4 自由电子气的电子比热

N 个电子构成的自由电子气系统的能量

$$U = \int_0^\infty E f(E) g(E) dE = \frac{3}{5} N \varepsilon_F^0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F^0} \right)^2 + \dots \right] \quad (135)$$

第一项为基态电子的平均能量, 第二项为电子受热激发对系统能量的贡献。

N 个电子构成的自由电子气系统的比热

$$C_V^e = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F^0} \right) = \frac{\pi^2}{2} N k_B \left(\frac{T}{T_F^0} \right) \quad (136)$$

金属中虽有大量的电子, 但并不是所有这些电子对比热都有贡献, 只有费米面附近约 $k_B T$ 能量范围内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。

5.5 必考例题

Example: 二维金属表面积为 S , 求自由电子的能态密度、费米能级、电子平均动能以及一个电子对比热的贡献。

Solution: 二维金属状态密度 $S/(2\pi)^2$, 在 $k + dk$ 范围内的电子数为

$$dN = 2 \times \frac{S}{(2\pi)^2} 2\pi k dk = \frac{S k}{\pi} dk = g(k) dk \quad (137)$$

由

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad dE = \frac{\hbar^2 k dk}{m} \quad (138)$$

故能态密度

$$g(E) = g(k) \frac{dk}{dE} = \frac{Sk}{\pi} \frac{m}{\hbar^2 k} = \frac{mS}{\pi \hbar^2} \quad (139)$$

当 $T = 0$ 时,

$$N = \int_0^{\varepsilon_F^0} g(E) dE = \frac{mS}{\pi \hbar^2} \varepsilon_F^0 \quad (140)$$

故费米能

$$\varepsilon_F^0 = \frac{\pi \hbar^2 n}{m} \quad (141)$$

$T \neq 0$ 时

$$N = \int_0^\infty f(E) g(E) dE = \frac{mS}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty \frac{dE}{e^{(E-\varepsilon_F)/k_B T} + 1} \quad (142)$$

根据积分 $\int 1/(e^x + 1) dx = \ln[1/(1 + e^{-x})]$, 有

$$N = \frac{mS k_B T}{\pi \hbar^2} \ln \left[\frac{1}{1 + e^{-(E-\varepsilon_F)/k_B T}} \right] \Big|_0^\infty = \frac{mS k_B T}{\pi \hbar^2} \ln(1 + e^{\varepsilon_F/k_B T}) \quad (143)$$

故当 $T \neq 0$ 时, 费米能

$$\varepsilon_F = k_B T \ln \left[\exp \left(\frac{\pi \hbar^2 n}{m k_B T} \right) - 1 \right] \quad (144)$$

电子平均动能

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty E f(E) g(E) dE}{\int_0^\infty f(E) g(E) dE} = \frac{m}{\pi \hbar^2 n} \int_0^\infty \frac{E dE}{e^{(E-\varepsilon_F)/k_B T} + 1} \quad (145)$$

根据 Sommerfeld 公式

$$\int_0^\infty \phi(E) f(E) dE = \int_0^{\varepsilon_F} \phi(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{d\phi}{dE} \right)_{E=\varepsilon_F} + \cdots \quad (146)$$

故

$$\bar{E} = \frac{m}{\pi \hbar^2 n} \left[\frac{1}{2} \varepsilon_F^2 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \right] = \frac{m}{2\pi \hbar^2 n} \varepsilon_F^2 \left[1 + \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_F}{\varepsilon_F^0} \varepsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (147)$$

$$C_V^e = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad (148)$$

6 能带理论

6.1 原子的能级和固体的能带

Q: N 个原子结合成晶体后, 如何从原子的能级过渡到固体的能带?

A: 在晶体形成前, 每个原子如同孤立的原子, 表现出原子的能级特征, 每个能级是 N 重简并的。形成晶体后, 由于相邻原子的靠近, 每个原子中的电子除受到自身原子的势场外, 还受到周围其他原子的势场的作用, 使得 N 重简并的能级分裂为 N 个能量不同的能级, 这 N 个能量不同的能级构成一个能带。

6.2 固体能带论的理论基础

假设体积为 $V = L^3$ 的固体由 N 个原子构成, 系统的 Hamiltonian 包含

- NZ 个价电子的动能
- NZ 个价电子间的相互作用
- N 个离子实的动能
- N 个离子实间的相互作用
- NZ 个价电子和 N 个离子实间的相互作用
- 磁矩间相互作用能 (忽略)

即

$$H = -\sum_{i=1}^{NZ} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} - \sum_{i=1}^{NZ} \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \quad (149)$$

绝热近似/Bohn-Oppenheimer 近似

电子绝热与离子实的运动, 将电子与离子实分开处理。当我们只关注电子体系的运动时, 可以认为 N 个离子实固定在各自的瞬时位置。

$$H_e = -\sum_{i=1}^{NZ} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{NZ} \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \quad (150)$$

平均场近似/单电子近似

用平均场 $v_e(r_i)$ 代替库仑场 $V_e(r_i, r_j) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$

$$H_e = \sum_{i=1}^{NZ} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_e(\vec{r}_i) - \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \right] \quad (151)$$

第 i 个电子的 Hamiltonian

$$H_{ei} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_e(\vec{r}_i) - \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \quad (152)$$

可以解出第 i 个电子的本征波函数 $\psi_i(\vec{r}_i)$ 和本征能量 ε_i 。故 NZ 个电子体系的本征波函数为

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{NZ}) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_{NZ}(\vec{r}_{NZ}) \quad (153)$$

本征能量

$$\varepsilon = \sum_i^{NZ} \varepsilon_i \quad (154)$$

周期性势场

单电子的 Hamiltonian

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_e(\vec{r}) - \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (155)$$

单电子势具有和晶格相同的周期性，这时单电子势最本质的特点，即

$$V(\vec{r} + \vec{R}_l) = V(\vec{r}) \quad (156)$$

6.3 Bloch 定理

Bloch 定理及其推论

- Bloch 定理

对周期性势场 $V(\vec{r} + \vec{R}_l) = V(\vec{r})$ ，单电子 Schrödinger 方程的本征函数取 Bloch 波函数的形式，即

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (157)$$

式中平面波因子描述晶体电子的公有化运动，即电子可以在整个晶体中运动。周期函数 $u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_l) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$ 的因子描述电子在原胞中的运动，取决于原胞中的电子势场。

- 推论

对 Schrödinger 方程的每一个本征解存在一组波矢 \vec{k} ，使得

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_l) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (158)$$

对正格子空间的所有格矢 \vec{R}_l 成立。说明不同原胞中相应位置的电子波函数只相差一个相位因子。

波矢 \vec{k} 的意义及其取值

- 意义：Bloch 波函数中的矢量 \vec{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不同状态的量子数。

- 取值：

$$-\frac{b_j}{2} < k_j \leq \frac{b_j}{2} \quad j = 1, 2, 3$$

由于

$$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3 \quad (159)$$

则 $k_j = l_j b_j / N_j$ ，故有

$$-\frac{N_j}{2} < l_j \leq \frac{N_j}{2} \quad j = 1, 2, 3$$

因此 l_j 的取值有

$$-\frac{N_j}{2} + 1, -\frac{N_j}{2} + 2, \dots, -\frac{N_j}{2}$$

共 N_j 个取值。因此第一布里渊区里 \vec{k} 的取值数目为 $N = N_1 N_2 N_3$ 。

6.4 近自由电子近似 (以含有 N 个原子的一维金属为例)

基本思路

假设电子所感受到的势场 V 随空间位置的变化不大, 以至于其空间起伏 $\Delta V = V - V_0$ 可看作对自由电子情形 ($V_0 = \text{constant}$) 的微扰。

近自由电子近似

$$V = V_0 + \sum_{n \neq 0} V_n e^{iK_n x} \quad (160)$$

根据非简并定态微扰论, 求得

- 零级近似波函数

$$\psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (161)$$

- 零级近似能量

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (162)$$

- 能量的一级修正

$$E_k^{(1)} = 0 \quad (163)$$

- 波函数的一级修正

$$\psi_k^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{n \neq 0} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[k^2 - \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2 \right]} e^{i \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right) x} \quad (164)$$

- 能量的二级修正

$$\sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[k^2 - \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2 \right]} \quad (165)$$

故电子波函数为波矢为 \vec{k} 的行进平面波和晶格周期场作用而引起的各散射分波之和

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{n \neq 0} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[k^2 - \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2 \right]} e^{i \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right) x} \quad (166)$$

- 当行进平面波原理布里渊区边界时, 周期场对行进的平面波影响可忽略, 以至于电子的行为如同自由粒子。
- 行进平面波到达布里渊区边界因满足布拉格反射条件而遭到全反射, 反射波和前进波相互干涉导致驻波的形成, **驻波是产生禁带的原因**, 禁带宽度是势函数 Fourier 级数展开式系数绝对值的两倍, 即 $2|V_n|$ 。

6.5 紧束缚方法

$$\varepsilon_s(\vec{k}) = \varepsilon_s^{\text{at}} - J(0) - \sum_{\text{最近邻 } m} J(\vec{R}_m) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \quad (167)$$

第一项 $\varepsilon_s^{\text{at}}$ 是原子的能级, 第二项 $J(0)$ 是库仑能量有关项的存在使得能带中心相对于原子能级有一个小的平移。

能带宽度 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon_{\text{min}}$ 不仅与相邻原子的重叠程度有关, 而且与原子的配位数有关。

6.6 布洛赫电子的平均速度和有效质量

布洛赫电子的平均速度

$$\vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) \quad (168)$$

布洛赫电子的有效质量

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \quad (169)$$

对于立方对称的晶体，其 x, y, z 轴是完全等价的，有效质量的主轴就是 x, y, z 轴。

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \quad (170)$$

边长为 a 的简单立方晶体的 s 态能带和有效质量

取立方体顶角一原子作为原点，离原点最近的原子共有 6 个，即

$$\begin{aligned} \varepsilon_s(\vec{k}) &= \varepsilon_s^{\text{at}} - J(0) - \sum_m^{\text{最近邻}} J(\vec{R}_m) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \\ &= \varepsilon_s^{\text{at}} - J(0) - J(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}) \\ &= \varepsilon_s^{\text{at}} - J(0) - 2J(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \end{aligned} \quad (171)$$

能量最低出现在 $\vec{k} = (0, 0, 0)$ 处，能带底部能量为

$$\varepsilon_{s,\min} = \varepsilon_s^{\text{at}} - J(0) - 6J \quad (172)$$

能量最大出现在 $\vec{k} = (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ 处，能带顶部能量为

$$\varepsilon_{s,\max} = \varepsilon_s^{\text{at}} - J(0) + 6J \quad (173)$$

带宽

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{s,\max} - \varepsilon_{s,\min} = 12J \quad (174)$$

求有效质量

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2} = 2Ja^2 \cos k_x a \quad \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y^2} = 2Ja^2 \cos k_y a \quad \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z^2} = 2Ja^2 \cos k_z a \quad (175)$$

$$\frac{1}{m^*} = \frac{2Ja^2}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \cos k_x a & 0 & 0 \\ 0 & \cos k_y a & 0 \\ 0 & 0 & \cos k_z a \end{pmatrix} \quad (176)$$

能带底部 $k_x = k_y = k_z = 0$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2} \quad (177)$$

能带顶部 $k_x = k_y = k_z = \pi/a$

$$m^* = -\frac{\hbar^2}{2Ja^2} \quad (178)$$

[111] 方向 $k_x = k_y = k_z = k/\sqrt{3}$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2 \cos \frac{ka}{\sqrt{3}}} \quad (179)$$

体心立方晶体的能带和有效质量

取体心原子作为原点，离原点最近的原子共有 8 个，即

$$\begin{aligned} \varepsilon_s(\vec{k}) &= \varepsilon_s^{\text{at}} - J(0) - \sum_m^{\text{近邻}} J(\vec{R}_m) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \\ &= \varepsilon_s^{\text{at}} - J(0) - J \left[e^{i(k_x+k_y+k_z)a/2} + e^{i(k_x+k_y-k_z)a/2} + e^{i(k_x-k_y+k_z)a/2} + e^{i(k_x-k_y-k_z)a/2} \right. \\ &\quad \left. + e^{i(-k_x+k_y+k_z)a/2} + e^{i(-k_x+k_y-k_z)a/2} + e^{i(-k_x-k_y+k_z)a/2} + e^{i(-k_x-k_y-k_z)a/2} \right] \\ &= \varepsilon_s^{\text{at}} - J(0) - 8J \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \end{aligned} \quad (180)$$

能量最低出现在 $\vec{k} = (0, 0, 0)$ 处，能带底部能量为

$$\varepsilon_{s,\min} = \varepsilon_s^{\text{at}} - J(0) - 8J \quad (181)$$

能量最大出现在布里渊区边界，如 $\vec{k} = (2\pi/a, 2\pi/a, 2\pi/a)$ 处，能带顶部能量为

$$\varepsilon_{s,\max} = \varepsilon_s^{\text{at}} - J(0) + 8J \quad (182)$$

带宽

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{s,\max} - \varepsilon_{s,\min} = 16J \quad (183)$$

求有效质量

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_x^2} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_y^2} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_z^2} = 2Ja^2 \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \quad (184)$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2 \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2}} \quad (185)$$

能带底部 $k_x = k_y = k_z = 0$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2} \quad (186)$$

能带顶部 $k_x = k_y = k_z = 2\pi/a$

$$m^* = -\frac{\hbar^2}{2Ja^2} \quad (187)$$

[111] 方向 $k_x = k_y = k_z = k/\sqrt{3}$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2 \cos \frac{ka}{2\sqrt{3}}} \quad (188)$$

6.7 固体导电性的能带论解释

固体导电性的能带论解释

- 满带情况下，不管是否外加电场均没有电流产生，即**满带不导电**。
- 未滿带情况下，如果没有外加电场则没有电流产生，当外加电场时则有电流产生，即未滿能带外加电场会导电。

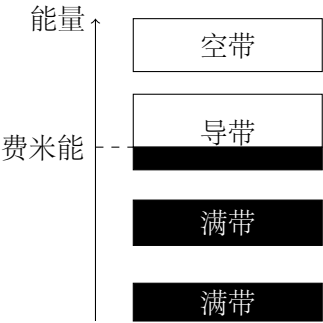
物质导电性的判断原则

- **能带间无重叠**：如一价碱金属 (Na)，价带半满，属于良导体。
- **能带间重叠**：二价碱土金属 (Mg)，因能带交叠，使得上下两能带均为电子部分占据的能带，故也是良导体。
- **能带与能级非一一对应**：元素半导体 (Si, Ge)，s 能带和 p 能带的显著重叠导致晶体能带发生强烈变化，以至于分裂成满带和空带的两个子能带，使得 Si、Ge 等晶体呈现半导体型能带结构。

金属和半导体的能带结构特征

- **满带**：芯电子所处的能带
- **价带**：价电子所处的能带
- **导带**：金属中被部分填充的能带
- **空带**：没有电子占据的能带
- **禁带**：相邻的两个能带之间间隔以能量不可能为电子所有的范围。

* **金属**：有未了的能带 (导带)；费米能在导带内；具有正的阻温系数。



* **半导体**：能带结构与绝缘体类似，但禁带较窄。半导体的费米面位于靠近价带顶的禁带内；具有负的阻温系数。
本征半导体：具有理想晶体结构、没有任何杂志或缺陷的完全纯净的半导体。

