

1. 用无限深势阱代替循环边界条件，即在边界处由无限高势垒，计算：

- (1) 波矢 k 的取值和 k 空间状态密度；
- (2) 能量空间状态密度；
- (3) 零温度时的费米能级和电子气总能；
- (4) 电子出现在空间任何一点的概率；
- (5) 平均动量；
- (6) 由上面这些结果，无限深势阱边界条件与循环边界条件的解有什么不同？两种边界条件的解的根本差别在哪里？用哪种边界条件更符合实际情况？为什么？

解：(1) 无限深势阱模型：

$$U = \begin{cases} 0 & 0 < x, y, z < L \\ \infty & \text{其他} \end{cases} \quad (1)$$

设体系波函数为 $\psi(x, y, z)$ ，满足定态薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right) \psi = E \psi \quad (2)$$

在 $U = \infty$ 的区域内，必然有 $\psi = 0$ 。在 $0 < x, y, z < L$ 范围内， $U = 0$ ，利用分离变量法，设

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (3)$$

代入(2)并在方程两边同除 ψ ，得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{X} \left(\frac{d^2 X}{dx^2} \right) + \frac{1}{Y} \left(\frac{d^2 Y}{dy^2} \right) + \frac{1}{Z} \left(\frac{d^2 Z}{dz^2} \right) \right] = E \quad (4)$$

三项各属于不同自变量，所以必各自等于常数，设

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (5)$$

于是得到三个方程，分别求通解得

$$\begin{cases} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2mE_x}{\hbar^2} X = 0 \\ \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{2mE_y}{\hbar^2} Y = 0 \\ \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{2mE_z}{\hbar^2} Z = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} X = A_1 \cos k_x x + B_1 \sin k_x x & k_x = \sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}} \\ Y = A_2 \cos k_y y + B_2 \sin k_y y & k_y = \sqrt{\frac{2mE_y}{\hbar^2}} \\ Z = A_3 \cos k_z z + B_3 \sin k_z z & k_z = \sqrt{\frac{2mE_z}{\hbar^2}} \end{cases} \quad (6)$$

根据波函数连续性条件，

$$\psi(0, y, z) = \psi(L, y, z) = 0 \Rightarrow X(0) = X(L) = 0 \Rightarrow A_1 = 0, k_x = \frac{n_x \pi}{L}, n_x = 1, 2, \dots \quad (7)$$

同理可得

$$\begin{aligned} X(x) &= B_1 \sin k_x x & k_x &= \frac{n_x \pi}{L}, n_x = 1, 2, \dots \\ Y(y) &= B_2 \sin k_y y & k_y &= \frac{n_y \pi}{L}, n_y = 1, 2, \dots \\ Z(z) &= B_3 \sin k_z z & k_z &= \frac{n_z \pi}{L}, n_z = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (8)$$

所以总波函数为

$$\psi = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad 0 < x, y, z < L \quad (9)$$

其中 k_x, k_y, k_z 都是 $\frac{\pi}{L}$ 的正整数倍。根据归一化条件确定常数 A

$$A^2 \int_0^L \int_0^L \int_0^L |\psi|^2 dx dy dz = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{8}{L^3}} = \sqrt{\frac{8}{V}} \quad (10)$$

波矢 \vec{k} 的取值由(8)式所示，所以 k 空间态密度为

$$\frac{1}{\Delta k} = \begin{cases} \left(\frac{\pi}{L}\right)^{-3} = \frac{V}{\pi^3} & k_x, k_y, k_z > 0 \\ 0 & \text{其他} \end{cases} \quad (11)$$

(2) 波矢大小在 $k \sim k + dk$ 内的电子状态数（计及自旋）

$$dN = 2 \cdot \frac{V}{\pi^3} \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk \quad (12)$$

自由电子能量

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow dE = \frac{\hbar^2}{m} k dk \Rightarrow dk = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE \quad (13)$$

代入(12)式得到

$$dN = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE \quad (14)$$

得到能量空间态密度

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (15)$$

(3) $T=0$ 时，总电子数

$$N = \int_0^{E_F^0} D(E) dE = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m E_F^0}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (16)$$

所以费米能级为

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (17)$$

其中 $n = \frac{N}{V}$ 表示单位体积电子数。电子气总能量为

$$E = \int_0^{E_F^0} D(E) E dE = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_F^0)^{\frac{5}{3}} = \frac{3}{5} N E_F^0 \quad (18)$$

(4) 电子出现在空间任何一点 (x, y, z) 的概率为

$$w(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2 = \frac{8}{V} \sin^2(k_x x) \sin^2(k_y y) \sin^2(k_z z)$$

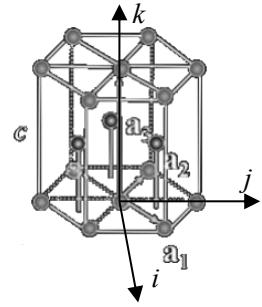
其中 k_x, k_y, k_z 都是 $\frac{\pi}{L}$ 的正整数倍。

(5) 一个电子 x 方向平均动量

$$\bar{p}_x = \int_0^L \int_0^L \int_0^L \psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx dy dz = -\frac{1}{8} L^2 i\hbar A^2 \int_0^L \sin 2k_x x dx = 0 \quad (19)$$

同理 $\bar{p}_y = \bar{p}_z = 0$ 。所以平均动量为 0。

(6) 无限深势阱边界条件的解为驻波解，电子在空间的概率分布不均匀，而且电子的总动量为零。周期性边界条件的解为行波平面波解，符合自由电子性质，电子在空间的概率分布均匀，并且可以具有确定的动量，也就具有输运性质。所以周期性边界条件更符合实际晶体。



2. 六角密堆积结构, 计算:

- (1) 原胞基矢、原胞内原子位矢;
- (2) 倒格子基矢;
- (3) 几何结构因子;
- (4) 消光条件。

解: (1) 建立如图所示的笛卡尔坐标系, 则原胞基矢

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\vec{i} + \vec{j}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\vec{i} + \vec{j}) \quad \vec{a}_3 = c\vec{k} \quad (20)$$

一个原胞内有两个原子, 原子位矢 (以原胞基矢为基)

$$\vec{r}_1 = 0 \quad \vec{r}_2 = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3 \quad (21)$$

(2) 倒格子基矢

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{|\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|} = \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}(\vec{i} + \sqrt{3}\vec{j}) \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|} = \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}(-\vec{i} + \sqrt{3}\vec{j}) \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{|\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|} = \frac{2\pi}{c}\vec{k} \end{aligned} \quad (22)$$

(3) 若所有原子的原子形成因子都为同一值 f , 那么几何结构因子为

$$S = f \cdot \left(e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_0} + e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_1} \right) = f \cdot \left[1 + e^{-\pi i \left(\frac{4}{3}h + \frac{2}{3}k + l \right)} \right] \quad (23)$$

其中 $\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ 是倒格矢。

(4) 由(23)式可知, 当

$$\frac{4}{3}h + \frac{2}{3}k + l = 2n+1 \Rightarrow 4h + 2k + 3l = 6n+3 \quad (n \text{ 为整数}) \quad (24)$$

时, $S=0$, 晶体对于此入射波发生消光。所以消光条件为 l 是奇数, 且 $h-k=3m$, 其中 m 是整数。

3. 只考虑 s 电子，求面心立方结构紧束缚能带，并且

(1) 讨论能带顶和能带底的 \mathbf{k} 位置，以及能带宽度；

(2) 讨论能带顶、能带底与 Boltz 和相因子的关系。

解：

(1) s 电子壳层具有球对称性，在面心立方格子中只考虑最近邻原子时，原子距离相等，所以重叠积分相等，记为 f 。原点处原子最近邻的 12 个原子坐标为

$$\begin{aligned}\tau_1 &= \frac{a}{2}(1,1,0) & \tau_2 &= \frac{a}{2}(1,-1,0) & \tau_3 &= \frac{a}{2}(-1,1,0) & \tau_4 &= \frac{a}{2}(-1,-1,0) \\ \tau_5 &= \frac{a}{2}(0,1,1) & \tau_6 &= \frac{a}{2}(0,1,-1) & \tau_7 &= \frac{a}{2}(0,-1,1) & \tau_8 &= \frac{a}{2}(0,-1,-1) \\ \tau_9 &= \frac{a}{2}(1,0,1) & \tau_{10} &= \frac{a}{2}(1,0,-1) & \tau_{11} &= \frac{a}{2}(-1,0,1) & \tau_{12} &= \frac{a}{2}(-1,0,-1)\end{aligned}\quad (25)$$

紧束缚能带为

$$\begin{aligned}E(\vec{k}) &= E^{\text{原子}} + C + J \sum_{n=1}^{12} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\tau}_n} \\ &= E^{\text{原子}} + C + J \left[e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y)} + e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_y)} + e^{i\frac{a}{2}(-k_x+k_y)} + e^{i\frac{a}{2}(-k_x-k_y)} + e^{i\frac{a}{2}(k_y+k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(k_y-k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(-k_y+k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(-k_y-k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(-k_x+k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(-k_x-k_z)} \right] \\ &= E^{\text{原子}} + C + 2J \left[\cos \frac{a}{2}(k_x+k_y) + \cos \frac{a}{2}(k_x-k_y) + \cos \frac{a}{2}(k_y+k_z) + \cos \frac{a}{2}(k_y-k_z) + \cos \frac{a}{2}(k_x+k_z) + \cos \frac{a}{2}(k_x-k_z) \right] \\ &= E^{\text{原子}} + C + 4J \left[\cos \frac{a}{2}k_x \cos \frac{a}{2}k_y + \cos \frac{a}{2}k_y \cos \frac{a}{2}k_z + \cos \frac{a}{2}k_x \cos \frac{a}{2}k_z \right]\end{aligned}\quad (26)$$

能带极值处满足

$$\begin{cases} \frac{\partial E}{\partial k_x} = 0 \Rightarrow -2aJ \sin \frac{a}{2}k_x \left(\cos \frac{a}{2}k_y + \cos \frac{a}{2}k_z \right) = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial k_y} = 0 \Rightarrow -2aJ \sin \frac{a}{2}k_y \left(\cos \frac{a}{2}k_x + \cos \frac{a}{2}k_z \right) = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial k_z} = 0 \Rightarrow -2aJ \sin \frac{a}{2}k_z \left(\cos \frac{a}{2}k_x + \cos \frac{a}{2}k_y \right) = 0 \end{cases}\quad (27)$$

由上式可见，在极值处：① k_x, k_y, k_z 中有两个分别取 $\frac{4n\pi}{a}, \frac{(4m+2)\pi}{a}$ ， m, n 都是整数，而另一者任意值；②三者同时是 $\frac{2\pi}{a}$ 的奇数倍或偶数倍（与①区分）。

在①中，不妨设 $\cos \frac{a}{2}k_x = -\cos \frac{a}{2}k_y = 1$ ，代入 $E(\vec{k})$ 中得到

$$E_1 = E^{\text{原子}} + C - 4J \quad (28)$$

在②中 $\cos \frac{a}{2}k_x = \cos \frac{a}{2}k_y = \cos \frac{a}{2}k_z = \pm 1$ ，代入 $E(\vec{k})$ 中得到

$$E_2 = E^{\text{原子}} + C + 12J \quad (29)$$

因为 $J < 0$ ，所以在第一布里渊区内能带顶 $E_{\max} = E_1$ ，位于

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, c), \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, c), \frac{2\pi}{a}(0, c, \pm 1), \frac{2\pi}{a}(\pm 1, c, 0), \frac{2\pi}{a}(c, 0, \pm 1), \frac{2\pi}{a}(c, \pm 1, 0) \quad \text{其中 } c \in \left[-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right] \quad (30)$$

能带底 $E_{\min} = E_2$, 位于

$$\vec{k} = (0, 0, 0) \quad (31)$$

所以能带宽度

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = -16J \quad (32)$$

(2) 根据(30)式, 能带顶处 Bloch 和中有 4 项等于-1, 其余 8 项取值任意但相互抵消; 根据(31)式, 能带底处 Bloch 和中所有项都等于 1。

4. 设有一维晶体电子能带可以写成

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

其中 a 是晶格常数。求：

- (1) 能带宽度；
- (2) 电子在波矢 k 状态时的速度；
- (3) 能带底部和顶部电子的有效质量。

解：(1) 能带极值位置

$$\frac{dE}{dk} = 0 \Rightarrow \frac{\hbar^2}{ma} \sin ka \left(1 - \frac{1}{2} \cos ka \right) = 0 \Rightarrow k = \pm \frac{\pi}{a} \text{ 或 } k = 0$$
(33)

容易验证， $\frac{d^2E}{dk^2} \Big|_{k=0} > 0, \frac{d^2E}{dk^2} \Big|_{k=\pm\frac{\pi}{a}} < 0$ ，所以能带顶位于 $k = \pm \frac{\pi}{a}$ ，能带底位于 $k = 0$ ，所以能带宽度

$$\Delta E = E\left(\frac{\pi}{a}\right) - E(0) = E\left(-\frac{\pi}{a}\right) - E(0) = \frac{2\hbar^2}{ma^2}$$
(34)

(2) 电子在波矢 k 时的速度

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar}{ma} \sin ka \left(1 - \frac{1}{2} \cos ka \right)$$
(35)

(3) 电子有效质量为

$$m^*(k) = \hbar^2 \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1} = \frac{m}{\cos ka - \frac{1}{2} \cos 2ka}$$
(36)

所以能带底电子有效质量

$$m_1^* = m^*(0) = 2m$$
(37)

能带顶电子有效质量

$$m_2^* = m^*\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) = -\frac{2}{3}m$$
(38)

5. 考虑一双原子链的晶格振动，链上最近邻原子间的力常数交替地等于 c 和 $10c$ 。假设原子质量相同，且最近邻距离等于 $a/2$ ，求在 $q=0$ 和 $q=\pi/a$ 处的 $\omega(q)$ ，并大致画出色散关系。

解：一维双原子链，设原子偏离平衡位置的位移依次为 $u_{n-1}, v_{n-1}, u_n, v_n, u_{n+1}, v_{n+1} \dots$ ，原胞长度为 a ，原子质量都为 m 。 u 原子与右侧 v 原子的力常数为 c ，与左侧 v 原子的力常数为 d ($d = 10c$)，则运动方程为

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = c(v_n - u_n) + d(v_{n-1} - u_n) \quad (39)$$

$$m \frac{d^2 v_n}{dt^2} = d(u_{n+1} - u_n) + c(u_n - v_n) \quad (40)$$

根据 Bloch 定理，设解为

$$u_n = A e^{i(qna - \omega t)} \quad v_n = B e^{i(qna - \omega t)} \quad (41)$$

代入方程，化简可得

$$\begin{cases} -m\omega^2 A = c(B - A) + d(Be^{-iqa} - A) \\ -m\omega^2 B = d(Ae^{iqa} - B) + c(A - B) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (m\omega^2 - c - d)A + (de^{-iqa} + c)B = 0 \\ (de^{iqa} + c)A + (m\omega^2 - c - d)B = 0 \end{cases} \quad (42)$$

要使 A, B 有非零解，系数行列式必须等于零，求得

$$\begin{aligned} (m\omega^2 - c - d)^2 &= (de^{iqa} + c)(de^{-iqa} + c) \\ \Rightarrow m^2\omega^4 - 2m(c+d)\omega^2 + 2cd(1 - \cos qa) &= 0 \\ \Rightarrow \omega^2 &= \frac{1}{m} \left(c + d \pm \sqrt{(c+d)^2 - 4cd \sin^2 \frac{qa}{2}} \right) \end{aligned} \quad (43)$$

代入 $d = 10c$ ，色散关系为（循环边界条件下）

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{c}{m} \left(11 + \sqrt{121 - 40 \sin^2 \frac{qa}{2}} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{c}{m} \left(11 - \sqrt{121 - 40 \sin^2 \frac{qa}{2}} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad q = \frac{2n\pi}{Na}, n \text{ 为整数} \quad (44)$$

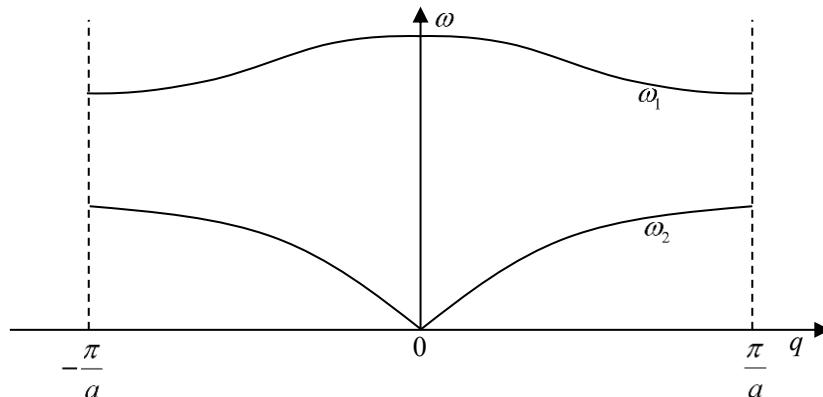
其中 N 是晶体原子总数。在 $q=0$ 处，

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{22c}{m}} \quad \omega_2 = 0 \quad (45)$$

在 $q = \frac{\pi}{a}$ 处，

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{20c}{m}} \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{2c}{m}} \quad (46)$$

所以 ω_1 是光学支， ω_2 是声学支，色散关系大致为



6. 对于原子间距 a , 有 N 个原子组成的一维单原子链, 在德拜近似下:

(1) 计算晶格振动频谱;

(2) 证明在低温极限下, 比热正比于温度 T

解: (1) 设原子间简谐力常数为 β , 原子质量为 m , 对于第 n 个原子的位移 u_n 有运动方程

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta(u_{n+1} - u_n) + \beta(u_{n-1} - u_n) \quad (47)$$

代入满足 Bloch 定理的形式解

$$u_n = A e^{i(nqa - \omega t)} \quad (48)$$

化简得到

$$m\omega^2 = 2\beta(1 - \cos qa) \quad (49)$$

$$\Rightarrow \omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad \left(q = \frac{2n\pi}{Na}, n \text{ 为整数} \right) \quad (50)$$

对于长波极限 $q \rightarrow 0$ 时, $\omega = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}|q|$, 所以德拜模型给出频谱

$$\omega = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}q \quad \left(0 < q < \frac{\pi}{a} \right) \quad (51)$$

其中 q 只表示波矢大小。

(2) 根据德拜模型, 在 q 空间内等频面是关于原点对称的两点。根据循环边界条件下 q 的取值, 在第一布里渊区内总状态数为 N , 每个状态占据 q 空间体积为 $\frac{2\pi}{Na}$, 则德拜波矢 q_D 满足

$$2q_D = N \cdot \frac{2\pi}{Na} \Rightarrow q_D = \frac{\pi}{a}, \omega_D = \pi\sqrt{\frac{\beta}{m}} \quad (52)$$

玻尔统计分布给出声子总能量

$$U = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \rho(\omega) d\omega \quad (53)$$

其中 $\rho(\omega)$ 是态密度,

$$\rho(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{dN}{dq} \frac{dq}{d\omega} = 2 \cdot \frac{Na}{2\pi} \cdot \frac{1}{a} \sqrt{\frac{m}{\beta}} = \frac{N}{\pi} \sqrt{\frac{m}{\beta}} \quad (54)$$

代入(53)式得到

$$U = \frac{N}{\pi} \sqrt{\frac{m}{\beta}} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega = \frac{N}{\pi} \sqrt{\frac{m}{\beta}} \frac{(k_B T)^2}{\hbar} \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} \frac{x}{e^x - 1} dx \quad (55)$$

在低温时, 上式中的积分上限 $\frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \rightarrow \infty$, 所以近似有

$$U = \frac{N}{\pi} \sqrt{\frac{m}{\beta}} \frac{(k_B T)^2}{\hbar} \int_0^\infty \frac{x}{e^x - 1} dx = AT^2 \quad (56)$$

其中 A 为与 T 无关的常数。所以低温比热为

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 2AT \propto T \quad (57)$$

所以在低温极限下比热正比于温度 T 。