

## 一、名词解释

**原胞：**原胞是晶体中体积最小的平移周期性重复单元。

**晶胞：**晶胞是保持晶体宏观对称性的基本单元。

**惯常原胞：**取不共面的最短格矢为基矢组成的原胞是惯常原胞。

**晶面：**Bravais 格子的格点可以看成分布在一系列平行等距的平面族上，一种平面族称为晶面。

**晶列：**Bravais 格子的格点可以看成分布在一系列相互平行等距的直线族上，每一直线族称为晶列。

**晶格：**晶格是空间中一组无限排列的点，从其中任一点看去，它周围所有点的围绕方式都相同。

**晶向：**在一个晶列中从任一格点沿晶列方向到最近邻格点的平移矢量为晶列的晶向。

**结点：**将晶胞视为晶体的周期性基本结构，那么其代表点就是结点。

**基元：**晶体可以看作由全同的基本结构单元在空间有规则地重复排列构成，这样的单元称为基元。

**格点：**晶体中代表基元位置的几何点称为格点。

**格子：**由格点排列形成的空间点阵称为格子。

**空间点阵：**将某一格点在空间中周期性重复平移形成的全部格点的集合是空间点阵。

**晶面指数：**某一族晶面在基矢上的截距的倒数互质整数化得到的一组参数，称为该晶面族的晶面指数。

**Wigner-Seitz 原胞：**以某个格点为中心，作与其邻近格点的中垂面，这些中垂面所包含的最小体积区域称为 Wigner-Seitz 原胞。

**倒格矢：**对于 Bravais 格子中的所有格矢  $\vec{R}_l$ ，有一系列动量空间矢量  $\vec{K}_h$ ，满足  $e^{i\vec{R}_l \cdot \vec{K}_h} = 1$  的  $\vec{K}_h$  称为倒格矢。

**倒格子：**对于 Bravais 格子中的所有格矢  $\vec{R}_l$ ，有一系列动量空间矢量  $\vec{K}_h$ ，满足  $e^{i\vec{R}_l \cdot \vec{K}_h} = 1$  的  $\vec{K}_h$  的全部端点构成该 Bravais 格子的倒格子。

**倒格点：**对于 Bravais 格子中的所有格矢  $\vec{R}_l$ ，有一系列动量空间矢量  $\vec{K}_h$ ，满足  $e^{i\vec{R}_l \cdot \vec{K}_h} = 1$  的  $\vec{K}_h$  的端点称为倒格点。

**Brillouin 区：**倒格子空间中的 Wigner-Seitz 原胞称为第一 Brillouin 区。

**配位数：**每个原子周围的最近邻原子数称为该原子的配位数。

**最近邻：**离某一原子最近的原子称为该原子的最近邻。

**独立电子近似：**忽略电子和电子之间的相互作用。

**自由电子近似：**忽略电子和离子实之间的相互作用。

**弛豫时间近似：**电子在单位时间内受到碰撞的概率为  $1/\tau$ 。

**空晶格：**理论中周期性势场恒为零的晶格称为空晶格。

**化学势：**从热平衡的热力学体系中取走一个粒子所需要的能量是该体系的化学势。

**堆积比：**被硬球按格点填充晶胞所占据有效体积的最大比率。

**状态密度（能量空间）：**单位能量间隔内电子的许可状态数量。

**状态密度（k 空间）：**单位 k 空间体积内电子的许可状态数量。

**费米能级：**在热力学温度为 0 时为电子占据的最高能级，在其他温度下是电子占据概率为 1/2 的能级。

**费米温度：**费米能级对应的热激发能所需的温度是费米温度， $T_F = E_F / k_B$

**von Lauer 方程：**入射波在晶体中发生衍射极大时，波矢所满足的方程， $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_h$

**Bragg 反射定律：**入射波在周期结构中发生衍射极大时波长、入射角与面间距满足的关系， $2d \sin \theta = n\lambda$

**Bloch 波：**满足 Bloch 定理的波函数是 Bloch 波函数，是周期性调幅的平面波。

**Bloch 电子：**遵从周期势单电子薛定谔方程的电子，或用 Bloch 波函数描述的电子称为 Bloch 电子。

**Bloch 振荡：**理想晶体中的电子在恒定外场作用下产生交变电流。

**原子形成因子：**取原子或离子实的中心为  $\vec{r}=0$ ，则与某一倒格矢  $\vec{K}_h$  相联系的原子形成因子为

$$f_j(\vec{K}_h) = \int \rho_j(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

**几何结构因子：**晶体的几何结构因子为  $S = \sum_j f_j(\vec{K}_h) e^{-i\vec{K}_h \cdot \vec{r}_j}$

**Landau 管：**在磁场中自由电子在 k 空间中的状态简并到平行于磁场方向的柱面上，称为 Landau 管。

**有效质量:** 在晶体周期性势场中运动的电子可以看做是质量相当于有效质量的电子的经典运动, 服从经典定律, 有效质量定义为  $\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}$ .

**格波:** 描写晶体中原子集体振动的波称为格波。

**声学支:** 把  $q \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$  的色散关系称为声学支。

**光学支:** 把  $q \rightarrow 0$  时  $\omega \rightarrow$  常数的色散关系称为光学支。

**声子:** 声子是描写晶体中所有原子集体简谐振动格波, 即晶格振动的能量量子。

**Dulong-Petit 定律:** 在高温下晶体比热与温度无关。

**Grueneisen 定律:** 热膨胀系数与比热成正比。

## 二、简答题

### 1. Drude 模型的基本假设:

- ①独立电子近似: 电子与电子之间无相互作用。
- ②自由电子近似: 除碰撞的瞬间外, 电子与离子实之间无相互作用。
- ③弛豫时间近似: 一个电子在单位时间内受到碰撞的概率为  $1/\tau$ 。

### 2. Sommerfeld 模型对弛豫时间的解释:

在外场作用下, 电子的波矢改变, 弛豫时间是电子的波矢由于碰撞重新达到热平衡状态的时间。

### 3. 常见的晶体结构有哪些?

简单立方格子、面心立方格子、体心立方格子、简单六角格子、六方最密堆积结构、金刚石结构、闪锌矿结构、纤锌矿结构。

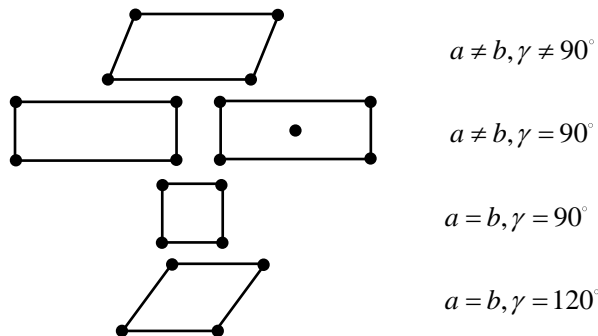
### 4. 绘制二维晶格的所有 Bravais 格子。

斜方晶系: 简单斜方

长方晶系: 简单长方、中心长方

正方晶系: 简单正方

六角晶系: 简单六角



### 5. 晶面与倒格矢的关系?

对于晶面指数为  $(h_1 h_2 h_3)$  的晶面, 倒格矢  $\vec{K} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$  与该晶面垂直, 并且晶面间距满足  $|\vec{K}| = \frac{2\pi}{d}$ 。

### 6. Bragg 定律的物理模型作出的假设?

- ①入射波在原子平面作镜面反射。
- ②每个平面只反射极小的部分, 另外大部分穿透。

### 7. von Laue 方程的基本假设?

- ①入射波仅发生单次反射。
- ②散射时原子的位置刚性固定。
- ③散射为弹性散射, 只有动量改变, 无能量损耗。

### 8. 用 Von Laue 方程说明发生衍射极大的条件?

Von Laue 方程为  $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_h$ , 将其进行变换:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_h \Rightarrow (\vec{k} + \vec{K}_h)^2 = k'^2 \Rightarrow \vec{k} \cdot \frac{\vec{K}_h}{2} = \left(\frac{\vec{K}_h}{2}\right)^2$$

所以发生衍射极大的入射波矢  $\vec{k}$  在某个倒格矢  $\vec{K}_h$  方向的投影总是其  $1/2$ , 说明  $\vec{k}$  波矢端点在 Brillouin 区边界上。

### 9. 晶体衍射的两种消光条件?

- ①晶胞所导致的多余倒结点有关的消光。
- ②原胞内原子分布引起的相干散射引起的消光。

### 10. 晶体结构的实验观测方法有?

X 射线衍射、电子衍射、中子衍射、场离子显微镜、扫描隧道显微镜、原子力显微镜。

### 11. 固体结合的方式有哪些？

- ①共价晶体：原子间以共价键结合。
- ②离子晶体：原子间以正负离子库伦作用结合。
- ③分子晶体：由范德瓦尔斯力结合。
- ④金属晶体：由离子实和价电子之间的吸引力结合。
- ⑤氢键晶体：氢原子同时与其他两原子以氢键作用结合。

### 12. 密度泛函理论的基本思想和两个基本定理？

基本思想：把电荷密度当作一个基本的物理量。

基本定理：①多电子系统基态的物理性质是由电子密度决定的。②电子数不变时，能量泛函对电子密度的变分可以得到系统基态能量。

### 13. Bloch 定理或能带理论模型的基本近似？

- ①单电子近似：每个电子都在固定的周期性离子势场和电子平均势场中运动。
- ②绝热近似：电子质量远小于离子，认为电子运动时离子实固定在其平衡位置。
- ③周期场近似：单电子势场具有和晶格同样的平移周期性。

### 14. Bloch 定理及其推论？

Bloch 定理：在周期性势场中运动的单电子，当平移一个格矢  $\vec{R}_l$  时，同一能量本征值的波函数只增加一个相因子，即

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_l) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi_n(\vec{k}, \vec{r})$$

推论 1：周期性势场中运动的电子波函数是周期性调幅的平面波：

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad , \quad u_n(\vec{k}, \vec{r}) = u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R})$$

推论 2：常数因子  $\vec{k}$  意义为电子波矢，且对于任意倒格矢  $\vec{K}$ ， $\vec{k}$  与  $\vec{k} + \vec{K}$  是等价状态，只需将  $\vec{k}$  限制在包含所有不等价  $\vec{k}$  状态的第一 Brillouin 区。

### 15. 在 Brillouin 区边界，简并能带分裂的条件？

周期势场在第  $n$  个 Brillouin 区边界处  $\vec{k}_n$  的展开系数为原胞内所有原子势场的叠加，

$$V_n = \sum_j v_{jn} e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j}$$

其中，求和遍及原胞内所有原子， $v_{jn}$  是原胞内原子  $j$  的势场在  $\vec{k}_n$  的 Fourier 展开系数。所以简并能带分裂条件为

$$V_n = \sum_j v_{jn} e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j} \neq 0$$

若原胞由同种原子构成，那么所有原子  $v_{jn}$  相等，则简并能带分裂条件为

$$S_n = \sum_j e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j} \neq 0$$

### 16. 简述 Brillouin 区边界能带产生的物理原因？

根据 Von Laue 条件，当电子波矢位于 Brillouin 区边界时，满足衍射极大条件，反射波与入射波干涉形成驻波，在两侧形成势能差，造成了电子能量的加强或减弱，可能产生能隙。

### 17. 用能带理论解释导体、绝缘体。

晶体的导电性质由能带填充情况决定。当能带全满时，满带中在外场的作用下没有空状态可以使电子分布有变化；电子状态在  $k$  空间对称分布，正负速度相抵消，所以对电流没有贡献，表现为绝缘体。当能带存在空状态时，电子可以自由地响应外场的作用，在外电场方向整体漂移， $k$  空间中对称的部分相互抵消，不对称的部分形成电流，表现为导体。

### 18. 简述近自由电子近似？

近自由电子近似认为，晶体电子仅受到晶体势场很弱的作用，由于周期势场的微扰，能带在 Brillouin 区边界发行分裂。晶体中电子的行为与自由电子差别不大，可以用自由电子波函数的线性组合来构成晶体中电子波函数。即，认为空晶格波函数解是零级近似，使用简并微扰法用零级解组成晶体电子波函数。

### 19. 简述紧束缚近似？

紧束缚近似认为，晶体中的电子像孤立原子的电子一样束缚在原子周围，当孤立原子互相靠拢时，孤立原子能级简并消除，扩展形成能带。所以紧束缚近似将孤立原子波函数解作为零级近似，在组成晶体波函数时根据周期性条件组成 Bloch 函数形式。

### 20. 在紧束缚观点中，电子能带是如何形成的？

在紧束缚模型中，晶体中电子能带的产生经历了以下过程：①孤立原子构成晶体，电子束缚在孤立原子周围；②整个 N 原子系统形成一个能级 N 重简并的系统；③不断减小晶格常数，孤立原子不再孤立，波函数发生交叠，产生相互作用；④ N 重简并的孤立原子能级简并消除，展宽形成能带。

### 21. Bloch 电子使用准经典描述的条件？

①外场变化的波长远大于晶格常数；②外场频率  $\hbar\omega \ll E_g$ ，即能量远小于禁带宽度，电子不会在能带间跃迁。

### 22. 简述 Bloch 振荡的产生过程。

在一维 k 空间，考虑能带底电子 ( $m^* > 0$ )，在外场作用下电子正向加速，到达速度极大  $v_{\max}$  时因为  $m^* < 0$  而开始减速；由于  $E(\vec{k})$  和  $v(\vec{k})$  都是周期函数，并且  $k$  与  $k + \frac{2\pi}{a}$  等价，所以电子在越过  $\frac{\pi}{a}$  边界后相当于从  $-\frac{\pi}{a}$  边界进入，继续反向加速，形成周期性运动，所以能带中的电子分布在外场下形成周期性变化，产生交变电流，速度在  $\pm v_{\max}$  间周期性改变，形成 Bloch 振荡。

### 23. 等能面在靠近 Brillouin 区边界时如何发生畸变？

靠近 Brillouin 区边界的等能面，偏离圆形向外凸出；突出 Brillouin 区边界的等能面，偏离圆而向内凹；等能面在与 Brillouin 区边界相接处，总是垂直于 Brillouin 区边界。

### 24. 晶格振动频谱中光学支态密度更大还是声学支态密度更大？为什么？

光学支的态密度更大。因为在第一 Brillouin 区内，光学支与声学支覆盖的 q 空间体积相同，总状态数相同，但是光学支的频带更窄、色散小，所以在相同的  $d\omega$  频率范围内覆盖了更多的波矢状态，因而态密度更大。

### 25. 声子的含义和物理意义？

声子是描写晶体中所有原子集体简谐振动格波的能量子，描述了晶体中原子的集体振动的物理性质。其频率就是经典振动的频率，能量是量子谐振子的能级间隔。

### 26. 简述对于晶格振动频谱的两种近似方法？

①Einstein 近似：把第一 Brillouin 区的色散关系视为常数  $\omega_E$ ，用等体积的球代替第一 Brillouin 区。

②Debye 近似：把第一 Brillouin 区内的色散关系视为线性， $\omega = v_p q$ ， $v_p$  是晶体中声速，也是长波极限下声学支的斜率，用等体积的球代替第一 Brillouin 区。

### 27. 声子的平均自由程的物理意义是什么？

在非简谐近似下，一个声子的存在可以引起对晶格弹性常数在时间和空间上的调制，第二个声子受其干扰而被散射，形成第三个声子，此为声子的碰撞过程。所以大量声子之间存在碰撞，若一个声子在单位时间内受到散射的概率为  $1/\tau$ ，那么  $\tau$  为弛豫时间， $l = c\tau$  是声子平均自由程，表示单个声子在两次碰撞间的平均移动距离，表征了声子碰撞频率大小，其中  $c$  为声速。

### 28. 在非简谐近似下解释晶格振动对热传导的贡献。

在非简谐近似下，一个声子的存在可以引起对晶格弹性常数在空间和时间上的调制，另一个声子受其干扰而

被散射,合成为第三个声子。三声子碰撞模型中,要满足能量守恒  $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$  以及准动量守恒  $\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}_3 + \vec{K}$ , 其中  $\vec{K}$  是倒格矢。在 N 过程中,两声子的波矢较小,  $\vec{K} = 0$ , 声子总动量不发生改变,总晶体动量不变。若仅有 N 过程,热流一旦建立就永不衰减,晶体将有无穷大热导率。在 U 过程中,两声子波矢较大,  $\vec{q}_3$  超出第一 Brillouin 区,于是  $\vec{K} \neq 0$ , 所以实际  $\vec{q}_3$  方向几乎与  $\vec{q}_1, \vec{q}_2$  相反,晶体总动量被改变,使热导率降低为有限值。

### 29. 电子-声子相互作用模型中,弛豫时间的意义是什么?

外场使电子系统进入非平衡分布状态,去掉外场后,电子与声子的碰撞使系统的分布函数随时间以指数形式变化而恢复平衡,弛豫时间是这一过程的时间常数。

### 30. 给出电子-声子相互作用机制下的电导率,并解释它与 Drude 模型的区别?

在球形等能面模型下,

$$\sigma = \frac{ne^2\tau(E_F)}{m^*}$$

与 Drude 模型相比,①用有效质量代替了电子质量,包含了晶格中周期性势场的影响;②弛豫时间与温度有关,源于电子与声子的碰撞散射,受声子数分布随温度变化的影响,并且只有费米能级附近的电子参与输运过程。

### 三、证明题

#### 1. 证明 Drude 模型的电导率 $\sigma = ne^2\tau / m$ .

在  $dt$  时间内, 外力  $\vec{F}$  作用下, 电子平均动量增量

$$d\vec{p} = \vec{F}dt$$

根据弛豫时间近似,  $dt$  时间内有  $dt/\tau$  比例的电子被散射而失去动量, 故

$$\vec{p}(t+dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\vec{p}(t) + \vec{F}(t)dt]$$

展开, 略去二阶小量, 得

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\vec{p}}{\tau} + \vec{F}$$

经典理论中, 在电场力作用下电子运动达到稳态时,  $d\vec{p}/dt = 0$ ,  $\vec{F} = -e\vec{E}$ ,  $\vec{p} = m\vec{v}$ , 代入化简得

$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}$$

所以形成电流为

$$\vec{J} = -ne\vec{v} = -\frac{e\tau}{m} \vec{E} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E}$$

对比欧姆定律  $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ , 可得电导率

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

#### 2. 证明空晶格中三维自由电子气的能量空间状态密度 $D(E) \propto \sqrt{E}$ .

三维自由电子气的能带关系

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{m}$$

只与  $k$  大小有关, 等能面为球形。周期边界条件下, 能态密度通式为

$$D(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E(k)|}$$

其中积分范围为  $E$  的等能面。容易计算得  $\nabla_k E(k) = \frac{2\hbar^2}{m} \vec{k}$ , 代入得

$$D(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E(k)|} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{m}{2\hbar^2 k} dS = \frac{mV}{(2\pi)^3 \hbar^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{1}{k} k^2 \sin\theta d\theta d\phi = \frac{mV}{(2\pi)^3 \hbar^2} 4\pi k = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

所以  $D(E) \propto \sqrt{E}$ .

#### 3. 证明晶体中允许的转动轴只能是 1,2,3,4,6 重轴。

假设从格点  $O$  出发有一格矢  $\vec{a}_0$ , 并且晶体绕  $O$  点满足  $n$  重旋转对称。那么,  $\vec{a}_0$  旋转  $\theta = 2\pi/n$  时转到  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_0$

旋转  $\theta = -2\pi/n$  时转到  $\vec{a}_2$ , 则  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  必为格矢, 并且  $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$  也是在  $\vec{a}_0$  方向的格矢。设  $|\vec{a}_0| = a$ , 那么

$$|\vec{a}_1 + \vec{a}_2| = 2a \cos\theta = 2a \cos\frac{2\pi}{n} = ma$$

其中  $m$  为整数。因为  $-2 \leq 2 \cos\frac{2\pi}{n} \leq 2$ , 所以只有  $m = -2, -1, 0, 1, 2$ , 所以  $n$  只能取  $n = 1, 2, 3, 4, 6$ .

#### 4. 证明 Bloch 定理。

设  $\vec{R}_l$  为一格矢，引入平移算符  $\hat{T}_{\vec{R}_l} \psi_n(\vec{r}) = \psi_n(\vec{r} + \vec{R}_l)$ ，因为  $\hat{H}(\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r} + \vec{R}_l)$ ，所以  $\hat{T}_{\vec{R}_l}$  与  $\hat{H}$  是对易的：

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\vec{R}_l} [\hat{H}(\vec{r}) \psi_n(\vec{r})] &= \hat{T}_{\vec{R}_l} [E_n \psi_n(\vec{r})] = E_n \psi_n(\vec{r} + \vec{R}_l) \\ \hat{H}(\vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}_l} \psi_n(\vec{r}) &= \hat{H}(\vec{r} + \vec{R}_l) \psi_n(\vec{r} + \vec{R}_l) = E_n \psi_n(\vec{r} + \vec{R}_l)\end{aligned}$$

所以  $\hat{T}_{\vec{R}_l}$  的本征函数即反映晶体周期性势场中的波函数。 $\hat{T}_{\vec{R}_l}$  本征方程

$$\hat{T}_{\vec{R}_l} \psi(\vec{r}) = \lambda_{\vec{R}_l} \psi(\vec{r}) \Rightarrow \psi(\vec{r} + \vec{R}_l) = \lambda_{\vec{R}_l} \psi(\vec{r})$$

波函数都是归一化的，所以  $|\lambda_{\vec{R}_l}| = 1$ ，可设

$$\lambda_{\vec{R}_l} = e^{i\beta(\vec{R}_l)}$$

其中  $\beta$  是待定函数。当  $\hat{T}_{\vec{R}_l}$  连续作用时，

$$\hat{T}_{\vec{R}_l} \hat{T}_{\vec{R}_m} \psi(\vec{r}) = \lambda_{\vec{R}_l} \lambda_{\vec{R}_m} \psi(\vec{r}) \Rightarrow \psi(\vec{r} + \vec{R}_l + \vec{R}_m) = \lambda_{\vec{R}_l} \lambda_{\vec{R}_m} \psi(\vec{r}) \Rightarrow \lambda_{\vec{R}_l + \vec{R}_m} = \lambda_{\vec{R}_l} \lambda_{\vec{R}_m}$$

所以

$$e^{i\beta(\vec{R}_l + \vec{R}_m)} = e^{i[\beta(\vec{R}_l) + \beta(\vec{R}_m)]} \Rightarrow \beta(\vec{R}_l + \vec{R}_m) = \beta(\vec{R}_l) + \beta(\vec{R}_m)$$

所以  $\beta(\vec{R}_l)$  是  $\vec{R}_l$  的线性函数，设比例系数为  $\vec{k}$ ，则

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

此为 Bloch 定理。

#### 5. 证明 Bloch 定理的两个推论。

① 周期性势场中运动的电子的波函数是周期性调幅的平面波。

证明：将 Bloch 波函数写为

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u(\vec{k}, \vec{r})$$

代入 Bloch 波函数，可得

$$\psi(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_l) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_l)} u(\vec{k}, \vec{r}) \quad , \quad \psi(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_l) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_l)} u(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_l)$$

所以

$$u(\vec{k}, \vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R}_l)$$

即  $\psi(\vec{k}, \vec{r})$  是周期性调幅平面波。

②  $\vec{k}$  是电子波矢，对于某倒格矢  $\vec{K}_m$ ， $\vec{k}$  与  $\vec{k} + \vec{K}_m$  是等价状态。

证明：在空晶格模型中，电子波函数是平面波

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

空晶格势场满足平移对称性，满足 Bloch 定理，所以 Bloch 定理中  $\vec{k}$  是电子波矢。

对于倒格矢  $\vec{K}_m$ ，有



$$\hat{T}_{\vec{R}_l} \psi_n(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) = e^{i(\vec{k} + \vec{K}_m) \cdot \vec{R}_l} \psi_n(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r})$$

因为倒格矢满足  $\vec{K}_m \cdot \vec{R}_l = 2\pi n$ ，所以

$$\hat{T}_{\vec{R}_l} \psi_n(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi_n(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r})$$

所以  $\psi_n(\vec{k} + \vec{K}_m, \vec{r})$  与  $\psi_n(\vec{k}, \vec{r})$  有相同的平移算符本征值，也就有相同的能量本征值，是等价状态。

## 6. 证明密度泛函理论的两个基本定理。

①多电子系统基态的物理性质是由电子密度决定的。

证明：设  $\rho(\vec{r})$  是势场  $V_1(\vec{r})$  中的基态电子密度，有基态波函数  $\Psi_1$ ，能量  $E_1$ ；设另一势场  $V_2(\vec{r})$  与  $V_1(\vec{r})$  线性无关，基态电子密度也是  $\rho(\vec{r})$ ，基态波函数  $\Psi_2$ ，能量  $E_2$ ，则：

$$E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 - V_1 + V_2 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int \rho(\vec{r}) [V_2 - V_1] d\vec{r}$$

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 - V_2 + V_1 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int \rho(\vec{r}) [V_1 - V_2] d\vec{r}$$

上两式相加得到

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2$$

出现矛盾，所以这样的势场  $V_2$  不存在，电子密度  $\rho(\vec{r})$  与基态波函数一一对应，定理①成立。

②电子数不变时，能量泛函对电子密度的变分可以得到系统基态能量。

证明：对于给定势场  $V(\vec{r})$ ，能量泛函为

$$E[\rho] = \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$$

记  $F[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$ ，与外场无关。当电子数不变时，对于任意态  $\Psi'$ ，

$$E[\rho'] = \langle \Psi' | T + U | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | V | \Psi' \rangle$$

体系的基态为  $\Psi$ ，即  $\Psi' = \Psi$  时  $E$  取最小值。如果存在势场  $V'$ ，其基态为  $\Psi'$ ，则代入上述泛函可得

$$E[\rho'] = F[\rho'] + \langle \Psi' | V | \Psi' \rangle > F[\rho] + \langle \Psi | V | \Psi \rangle = E[\rho]$$

所以，如果得到了基态密度函数，也就确定了能量泛函的极小值。

## 7. 证明等能面与 Brillouin 区边界垂直相交。

设  $\vec{K}$  是一倒格矢，Brillouin 区边界在  $\pm \frac{1}{2} \vec{K}$ 。因为  $E(\vec{k})$  是偶函数，且  $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{K})$ ，所以

$$\nabla_k E(\vec{k}) = -\nabla_k E(-\vec{k}) \Rightarrow \nabla_k E(\vec{k}) \Big|_{\frac{\vec{K}}{2}} = -\nabla_k E(-\vec{k}) \Big|_{-\frac{\vec{K}}{2}}$$

$$\nabla_k E(\vec{k}) = \nabla_k E(\vec{k} + \vec{K}) \Rightarrow \nabla_k E(\vec{k}) \Big|_{-\frac{\vec{K}}{2}} = \nabla_k E(\vec{k}) \Big|_{-\frac{\vec{K}}{2} + \vec{K}} = \nabla_k E(\vec{k}) \Big|_{\frac{\vec{K}}{2}}$$

由以上两式，得

$$\nabla_k E(-\vec{k}) \Big|_{-\frac{\vec{K}}{2}} = \nabla_k E(\vec{k}) \Big|_{\frac{\vec{K}}{2}} = -\nabla_k E(-\vec{k}) \Big|_{-\frac{\vec{K}}{2}} \Rightarrow \nabla_k E(-\vec{k}) \Big|_{\pm \frac{\vec{K}}{2}} = 0$$

所以在等能面与 Brillouin 区边界垂直相交。

8. 证明声子比热在高温下服从 Dulong-Petit 定律。

根据玻色分布，声学支声子总能量为

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_0 T}\right) - 1}$$

在高温下， $\frac{\hbar \omega_i}{k_0 T} \rightarrow 0$ ，将求和项展开为

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \cdot \frac{k_0 T}{\hbar \omega_i} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_i}{k_0 T} + \frac{1}{12} \left( \frac{\hbar \omega_i}{k_0 T} \right)^2 + \dots \right)$$

忽略一次及以上高阶小项，于是比热为

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=1}^{3N} k_0 T = 3Nk_0$$

所以高温下声子比热为常数，即 Dulong-Petit 定律。

#### 四、重要公式

(1) Drude 模型的电导率、热导率、热容

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad \kappa = \frac{1}{3}c_v v^2 \tau \quad C_v = \frac{3}{2}Nk_B$$

(2) 费米-狄拉克统计分布

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) + 1}$$

(3) 三维晶体中周期性边界条件下  $k$  空间态密度

$$dZ = \frac{V}{(2\pi)^3} d\vec{k}$$

(4) 三维晶体自由电子气能态密度

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

(5) 0K 时自由电子气总数、费米能级、费米波矢

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

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \quad k_F^0 = \sqrt{\frac{2mE_F^0}{\hbar^2}} = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

(6) Sommerfeld 积分近似

$$I = \int_0^\infty H(E) f(E) dE \approx Q(E_F) + \frac{\pi^2}{6} Q''(E_F) (k_B T)^2 \quad \text{其中} \quad Q(E) = \int_{-\infty}^E H(E) dE$$

(7) 三维自由电子气低温费米能级

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

(8) 倒格矢与原胞基矢的关系

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \end{cases} \quad \text{其中 } \Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \text{ 是原胞体积}$$

(9) 倒格矢与晶面间距的关系

$$\vec{K} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3 \quad \vec{K} = \frac{2\pi}{d} \vec{n}$$

其中  $d$  是晶面  $(h_1 h_2 h_3)$  晶面间距,  $\vec{n}$  是法向单位矢量。

(10) Bragg 反射定律

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

(11) von Laue 条件

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

(12) 衍射极大入射波  $\vec{k}$  端点在 Brillouin 区边界上

$$\vec{k} \cdot \frac{\vec{K}}{2} = \left( \frac{K}{2} \right)^2$$

(13) 几何结构因子

$$S_K = \sum_j f_j e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_j}$$

求和遍及原胞内所有原子。

(14) Bloch 定理

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

(15) Bloch 定理的推论①, Bloch 波函数是周期性调幅平面波

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u(\vec{k}, \vec{r}) \quad , \quad u(\vec{k}, \vec{r}) = u(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_l)$$

(16) 一维周期微扰下禁带宽度

$$E_g = 2|V_n| \quad V_n = \frac{1}{L} \int_0^L V(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}nx} dx$$

(17) 一维简并能带分裂的条件

$$V_n = \sum_j v_{jn} e^{-i\frac{2\pi}{a}nr_j} \neq 0$$

其中  $v_{jn}$  是原胞内原子  $j$  的势场在  $2\pi/n$  处的 Fourier 展开系数, 求和遍及原胞内所有原子。

(18) S 电子层紧束缚能带

$$E(\vec{k}) = E^{\text{原子}} + C + \sum_l J e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_l}$$

其中  $J$  是重叠积分,  $J < 0$ ; 对于同种、同距离原子,  $J$  相等。求和遍及所有最近邻原子。

(19) 电子群速度

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$$

(20) 外场作用力

$$\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$$

(21) 电子有效质量

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad \frac{1}{m_{\alpha\beta}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}$$

(22) 三维电子的能量空间状态密度

$$D(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})|}$$

积分域为  $\vec{k}$  空间内  $E$  等能面。

(23) 一维单原子链晶格振动频谱

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad q = \frac{2\pi}{Na} l, l = \pm 1, \pm 2, \dots$$

(24) 一维单原子链简谐振动的简正坐标

$$Q_q(t) = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_n x_n(t) e^{-iqna}$$

(25) 声子的玻色统计分布

$$n(q) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(q)}{k_B T}\right) - 1}$$

(26) 简单晶格中声子总能量

$$U = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) + 1} \rho(\omega) d\omega$$

其中  $\rho(\omega)$  表示等频面  $\omega \sim \omega + d\omega$  内的  $q$  状态数。

(27) Einstein 近似

$$\omega = \omega_E \quad \rho(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$$

(28) Debye 近似

$$\omega = v_p q \quad v_q = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{d\omega}{dq}$$

(29) Debye 波矢、Debye 频率、Debye 温度

$$\frac{4}{3}\pi q_D^3 = N \frac{(2\pi)^3}{V} \Rightarrow q_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \omega_D = v_p q_D \quad \Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

(30) Debye 近似下的态密度

$$\rho(\omega) d\omega = 4\pi q^2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 3 \cdot dq \frac{d\omega}{dq} = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_p^2} d\omega \quad (0 < \omega < \omega_D)$$

(31) 金属电导率

$$\sigma = \frac{ne^2\tau(E_F)}{m^*} = \frac{ne^2\tau(T)}{m^*}$$