

第一章、晶体的结构

习 题

1. 以刚性原子球堆积模型，计算以下各结构的致密度分别为：

(1) 简立方, $\frac{\pi}{6}$; (2) 体心立方, $\frac{\sqrt{3}}{8}\pi$;

(3) 面心立方, $\frac{\sqrt{2}}{6}\pi$; (4) 六角密积, $\frac{\sqrt{2}}{6}\pi$;

(5) 金刚石结构, $\frac{\sqrt{3}}{16}\pi$;

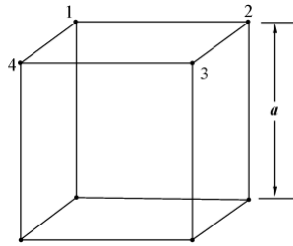
[解答]

设想晶体是由刚性原子球堆积而成，一个晶胞中刚性原子球占据的体积与晶胞体积的比值称为结构的致密度，

设 n 为一个晶胞中的刚性原子球数, r 表示刚性原子球半径, V 表示晶胞体

积, 则致密度 $\rho = \frac{\frac{4}{3}\pi nr^3}{V}$

- (1) 对简立方晶体, 任一个原子有 6 个最近邻, 若原子以刚性球堆积, 如图 1.2 所示, 中心在 1, 2, 3, 4 处的原子球将依次相切, 因为 $\sqrt{3}a = 4r, V = a^3$,



面 1.2 简立方晶胞

晶胞内包含 1 个原子, 所以

$$\rho = \frac{\frac{4}{3}\pi(\frac{a}{2})^3}{a^3} = \frac{\pi}{6}$$

- (2) 对体心立方晶体, 任一个原子有 8 个最近邻, 若原子刚性球堆积, 如图 1.3 所示, 体心位置 O 的原子 8 个角顶位置的原子球相切, 因为晶胞空间对角线的长度为 $\sqrt{3}a = 4r, V = a^3$, 晶胞内包含 2 个原子, 所以

$$\rho = \frac{2 * \frac{4}{3}\pi(\frac{\sqrt{3}a}{4})^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{8}\pi$$

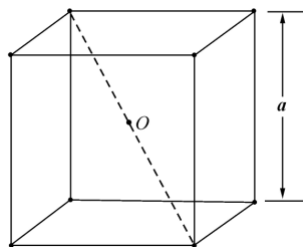


图 1.3 体心立方晶胞

(3) 对面心立方晶体，任一个原子有 12 个最近邻，若原子以刚性球堆积，如图 1.4 所示，中心位于角顶的原子与相邻的 3 个面心原子球相切，因为 $\sqrt{2}a = 4r$, $V = a^3$ ，1 个晶胞内包含 4 个原子，所以

$$\rho = \frac{4 * \frac{4}{3} \pi (\frac{\sqrt{2}a}{4})^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6}.$$

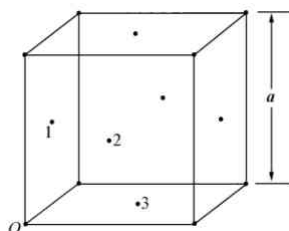


图 1.4 面心立方晶胞

(4) 对六角密积结构，任一个原子有 12 个最近邻，若原子以刚性球堆积，如图 1.5 所示，中心在 1 的原子与中心在 2, 3, 4 的原子相切，中心在 5 的原子与中心在 6, 7, 8 的原子相切，

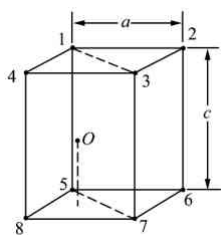


图 1.5 六角晶胞

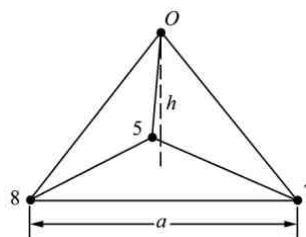


图 1.6 正四面体

晶胞内的原子 O 与中心在 1, 3, 4, 5, 7, 8 处的原子相切，即 O 点与中心在 5, 7, 8 处的原子分布在正四面体的四个顶上，因为四面体的高

$$h = \sqrt{\frac{2}{3}}a = 2\sqrt{\frac{2}{3}}r = \frac{c}{2}$$

晶胞体积 $V = ca^2 \sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}ca^2$,

一个晶胞内包含两个原子，所以

$$\rho = \frac{2 * \frac{4}{3} \pi (\frac{a}{2})^3}{\frac{\sqrt{3}}{2} ca^2} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi.$$

(5) 对金刚石结构, 任一个原子有 4 个最近邻, 若原子以刚性球堆积, 如图 1.7 所示, 中心在空间对角线四分之一处的 O 原子与中心在 1, 2, 3, 4 处的原子相切, 因为 $\sqrt{3}a = 8r$,

晶胞体积 $V = a^3$,

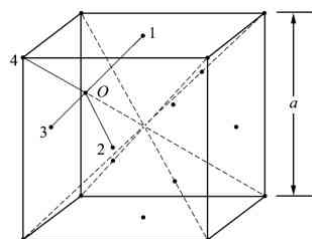


图 1.7 金刚石结构
一个晶胞内包含 8 个原子, 所以

$$\rho = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}}{8} a \right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3} \pi}{16}.$$

2. 在立方晶胞中, 画出 (102), (021), ($\bar{1}\bar{2}2$), 和 ($2\bar{1}0$) 晶面。

[解答]

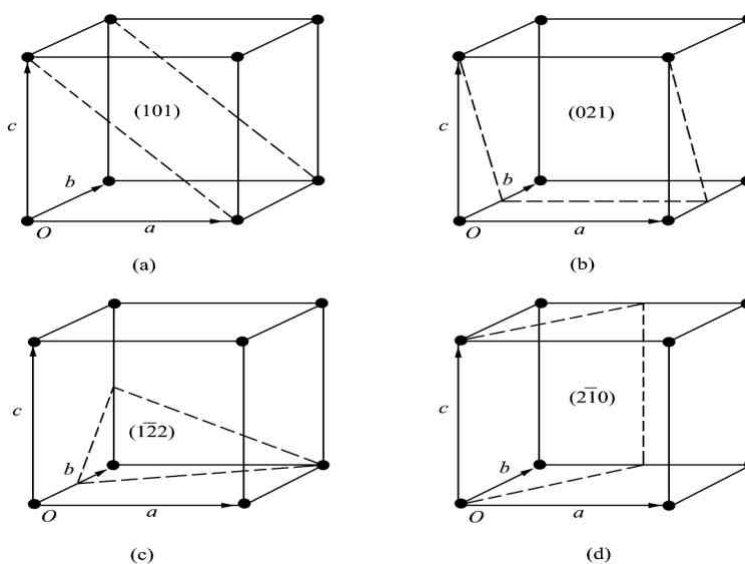


图 1.8 中虚线标出的面即是所求的晶面。

3. 如图 1.9 所示, 在六角晶系中, 晶面指数常用 ($hkml$) 表示, 它们代表一个晶面在基矢的截距分别为 $\frac{a_1}{h}, \frac{a_2}{k}, \frac{a_3}{m}$, 在 C 轴上的截距为 $\frac{c}{l}$

证明: $h + k = -m$ 求出 $O'A_1A_3, A_1A_3B_3B_1, A_2B_2B_5A_5$ 和 $A_1A_3A_5$ 四个面的面指数。

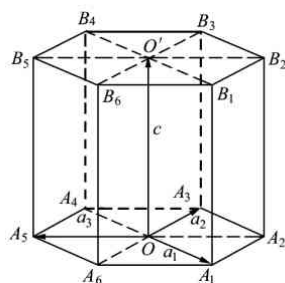


图 1.9 六角晶胞对称画法

[解答]

设 d 是晶面族 $(hklm)$ 的面间距， \mathbf{n} 是晶面族的单位法矢量，晶面族 $(hklm)$ 中最靠近原点的晶面在 a_1, a_2, a_3, c 轴上的截距分别为 $a_1/h, a_2/k, a_3/m, c/l$ 所以有

$$a_1 \cdot \mathbf{n} = hd,$$

$$a_2 \cdot \mathbf{n} = kd,$$

$$a_3 \cdot \mathbf{n} = md.$$

因为

$$a_3 = -(a_2 + a_3),$$

所以

$$a_3 \cdot \mathbf{n} = -(a_2 + a_3) \cdot \mathbf{n}.$$

由上式得到

$$md = -(hd + kd).$$

即

$$m = -(h + k),$$

由图可得到： $O A_1 A_3$ 晶面的面指数为 $(11\bar{2}1)$

$A_1 A_3 B_3 B_1$ 面的面指数为 $(11\bar{2}0)$

$A_2 B_2 B_5 A_5$ 晶面的面指数为 $(1\bar{1}00)$

$A_1 A_3 A_5$ 晶面的面指数为 (0001)

4. 设某一晶面族的面间距为 d ，三个基矢 a_1, a_2, a_3 的末端分别落在离原点的距离为 $h_1 d, h_2 d, h_3 d$ 的晶面上，试用反证法证明： h_1, h_2, h_3 是互质的。

[解答]

设该晶面族的单位法量为 a_1, a_2, a_3 由已知条件可得

$$a_1 \cdot n = h_1 d, a_2 \cdot n = h_2 d, a_3 \cdot n = h_3 d,$$

假定 h_1, h_2, h_3 不是互质数, 且公约数 $p \neq 1$ 即

$$h_1 = pk_1, h_2 = pk_2, h_3 = pk_3$$

k_1, k_2, k_3 是互质的整数, 则有

$$a_1 \cdot n = pk_1 d, a_2 \cdot n = pk_2 d, a_3 \cdot n = pk_3 d$$

今取离原点最近的晶面上的一个格点, 该格点的位置矢量为

$$r = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3,$$

由于 r 一定是整数, 而且

$$r \cdot n = d = l_1 a_1 \cdot n + l_2 a_2 \cdot n + l_3 a_3 \cdot n$$

于是得到

$$pk_1 l_1 + pk_2 l_2 + pk_3 l_3 = 1$$

由上式可得

$$k_1 l_1 + k_2 l_2 + k_3 l_3 = \frac{1}{p}$$

上式左端是整数, 右端是分数, 显然是不成立的。矛盾的产生是 p 为不等于 1 的整数的假定。也就是说, p 只能等于 1, 即 h_1, h_2, h_3 一定是互质数。

5. 证明在立方晶体中, 晶列 $[hkl]$ 与晶面 (hkl) 正交, 并求晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ 与晶面 $(h_2 k_2 l_2)$ 的夹角。

[解答]

设 d 是为晶面族 (hkl) 的面间距, \mathbf{n} 为法向单位矢量, 根据晶面族的定义, 晶面族 (hkl) 将 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 分别截为 $|a|/h, |b|/k, |c|/l$ 等份, 即

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{n} = a \cos(\mathbf{a}, \mathbf{n}) = hd,$$

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{n} = b \cos(\mathbf{b}, \mathbf{n}) = kd,$$

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{n} = c \cos(\mathbf{c}, \mathbf{n}) = ld$$

于是有

$$\mathbf{n} = h \frac{d}{a} \mathbf{i} + k \frac{d}{a} \mathbf{j} + l \frac{d}{a} \mathbf{k}$$

$$= \frac{d}{a}(\mathbf{hi} + \mathbf{kj} + \mathbf{lk})$$

其中 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 分别为平行于 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 三个坐标轴的单位矢量，而晶列 $[hkl]$ 的方向矢量为

$$\mathbf{R} = h\mathbf{ai} + k\mathbf{aj} + l\mathbf{ak} = a(\mathbf{hi} + \mathbf{kj} + \mathbf{lk})$$

由 (1), (2) 两式得

$$\mathbf{n} = \frac{d}{a^2} \mathbf{R}$$

即 \mathbf{n} 与 \mathbf{R} 平行，因此晶列 $[hkl]$ 与晶面 (hkl) 正交。

对于立方晶系，晶面 $(h_1k_1l_1)$ 与晶面 $(h_2k_2l_2)$ 的夹角，就是晶列

$$\mathbf{R}_1 = h_1\mathbf{a} + k_1\mathbf{b} + l_1\mathbf{c}$$

与晶列

$$\mathbf{R}_2 = h_2\mathbf{a} + k_2\mathbf{b} + l_2\mathbf{c}$$

的夹角，设晶面 $(h_1k_1l_1)$ 与晶面 $(h_2k_2l_2)$ 的夹角为 φ 由

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{R}_2 &= |\mathbf{R}_1| |\mathbf{R}_2| \cos \varphi = \sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} a^2 \cos \varphi \\ &= h_1 h_2 a^2 + k_1 k_2 a^2 + l_1 l_2 a^2 \end{aligned}$$

得

$$\varphi = \cos^{-1} \left\{ \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \right\}$$

6. 如图 1.10 所示，B, C 两点是面心立方晶胞上的两面心。

(1) 求 ABC 面的密勒指数；

(2) 求 AC 晶列的指数，并求相应原胞坐标系中的指数。

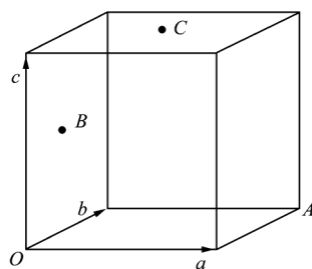


图 1.10 面心立方晶胞

[解答]

(1) 矢量 \vec{BA} 与矢量 \vec{BC} 的叉乘即是 ABC 面的法矢量

$$\vec{BA} = \vec{OA} - \vec{OB} = (a + b) - \frac{1}{2}(b + c) = \frac{1}{2}(2a + b - c),$$

$$B\vec{C} = O\vec{C} - O\vec{B} = [c + \frac{1}{2}(a+b)] - \frac{1}{2}(b+c) = \frac{1}{2}(a+c),$$

$$B\vec{A} \times B\vec{C} = \frac{1}{2}(2a+b-c) \times \frac{1}{2}(a+c) = \frac{a}{4}(a-3b-c).$$

因为对立方晶系，晶列 $[hkl]$ 与晶面族 (hkl) 正交，所以ABC面的密勒指数为 $(\bar{1}31)$.

$$(2) \quad A\vec{C} = O\vec{C} - O\vec{A} = [c + \frac{1}{2}(a+b)] - (a+b) = -\frac{1}{2}(a+b-2c).$$

可见 $A\vec{C}$ 与晶列 $(a+b-2c)$ 平行，因此AC晶列的晶列指数为 $[11\bar{2}]$.

由《固体物理教程》(1•3)式可得面心立方结构晶胞基矢与原胞基矢的关系

$$a = -a_1 + a_2 + a_3,$$

$$b = a_1 - a_2 + a_3,$$

$$c = a_1 + a_2 - a_3$$

晶列 $(a+b-2c)$ 可化为 $(a+b-2c) = -2(a_1 + a_2 - 2a_3)$

由上式可知，AC晶列在原胞坐标系中的指数为 $[11\bar{2}]$

7. 试证面心立方的倒格子是体心立方；体心立方的倒格子是面心立方。

[解答]

设与晶轴 a, b, c 平行的单位矢量分别为 i, j, k 面心立方正格子的原胞基矢可取为

$$a_1 = \frac{a}{2}(j+k),$$

$$a_2 = \frac{a}{2}(k+j),$$

$$a_3 = \frac{a}{2}(i+j).$$

由倒格矢公式

$$b_1 = \frac{2\pi[a_2 \times a_3]}{\Omega}, b_2 = \frac{2\pi[a_3 \times a_1]}{\Omega}, b_3 = \frac{2\pi[a_1 \times a_2]}{\Omega},$$

可得其倒格矢为

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(-i+j+k),$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{a}(i-j+k),$$

$$b_3 = \frac{2\pi}{a}(i+j-k).$$

设与晶轴 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 平行的单位矢量分别为 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$, 体心立方正格子的原胞基矢可取为

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

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

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

以上三式与面心立方的倒格基矢相比较, 两者只相差一常数公因子, 这说明面心立方的倒格子是体心立方。

将体心立方正格子原胞基矢代入倒格矢公式

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}{\Omega}, \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1]}{\Omega}, \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]}{\Omega}.$$

则得其倒格子基矢为

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

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

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

可见体心立方的倒格子是面心立方。

8. 六角晶胞的基矢

$$\mathbf{a} = \frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{i} + \frac{a}{2}\mathbf{j},$$

$$\mathbf{b} = -\frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{i} + \frac{a}{2}\mathbf{j},$$

$$\mathbf{c} = c\mathbf{k}$$

求其倒格基矢。

[解答]

晶胞体积为 $\Omega = \mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{i} + \frac{a}{2}\mathbf{j}\right) \cdot \left[-\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{i} + \frac{a}{2}\mathbf{j}\right) \times (c\mathbf{k})\right] \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c. \end{aligned}$$

其倒格矢为

$$\begin{aligned}
a^* &= \frac{2\pi[b \times c]}{\Omega} \\
&= 2\pi\left[\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}ai + \frac{a}{2}j\right) \times (ck)\right] \times \frac{2}{\sqrt{3}a^2c} \\
&= \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}i + j\right). \\
b^* &= \frac{2\pi[c \times a]}{\Omega} \\
&= 2\pi\left[(ck) \times \left(\frac{\sqrt{3}}{2}ai + \frac{a}{2}j\right)\right] \times \frac{2}{\sqrt{3}a^2c} \\
&= \frac{2\pi}{a}\left(-\frac{\sqrt{3}}{3}i + j\right). \\
c^* &= \frac{2\pi[a \times b]}{\Omega} \\
&= 2\pi\left[\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ai + \frac{a}{2}j\right) \times \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}ai + \frac{a}{2}j\right)\right] \times \frac{2}{\sqrt{3}a^2c} \\
&= \frac{2\pi}{c}k
\end{aligned}$$

9. 证明以下结构晶面族的面间距：

- (1) 立方晶系: $d_{hkl} = a[h^2 + k^2 + l^2]^{-\frac{1}{2}}$,
- (2) 正交晶系: $d_{hkl} = \left[\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}}$
- (3) 六角晶系: $d_{hkl} = \left[\frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}\right) + \left(\frac{l}{c}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}}$
- (4) 简单单斜: $d_{hkl} = \left[\frac{1}{\sin^2 \beta}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac}\right) + \frac{k^2}{b^2}\right]^{-\frac{1}{2}}$.

[解答]

- (1) 设沿立方晶系轴 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 的单位矢量分别为 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$, 则正格子基矢为 $\mathbf{a} = ai, \mathbf{b} = bj, \mathbf{c} = ck$,

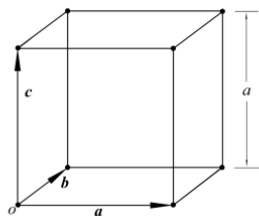


图 1.11 立方晶胞

倒格子晶矢为

$$a^* = \frac{2\pi}{a}i, b^* = \frac{2\pi}{a}j, c^* = \frac{2\pi}{a}k.$$

与晶面族 (hkl) 正交的倒格为

$$K_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*.$$

由晶面间距 d_{hkl} 与倒格矢 K_{hkl} 的关系式

$$\begin{aligned} \text{得, } d_{hkl} &= \frac{2\pi}{|K_{hkl}|} \\ d_{hkl} &= \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \end{aligned}$$

(2) 对于正交晶系, 晶胞基矢 a, b, c 相互垂直, 但晶格常数 $a \neq b \neq c$. 设沿晶轴

a, b, c 的单位矢量分别为 i, j, k 则正格子基矢为

$$a = ai, b = bj, c = ck,$$

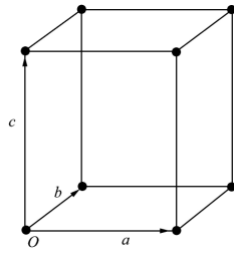


图 1.12 正交晶胞倒

倒格子基矢为

$$a^* = \frac{2\pi}{a}i, b^* = \frac{2\pi}{b}j, c^* = \frac{2\pi}{c}k.$$

与晶面族 (hkl) 正交的倒格为

$$K_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*.$$

由晶面间距 d_{hkl} 与倒格矢 K_{hkl} 的关系式

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|K_{hkl}|}$$

得

$$d_{hkl} = \left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

(2) 对于六角晶系, $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$, 晶面族 (hkl) 的面间距

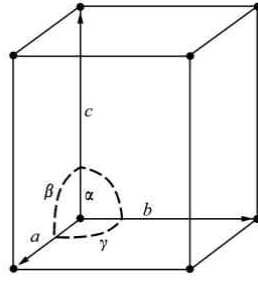


图 1.13 六角晶胞

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|K_{hkl}|} = \frac{2\pi}{|ha^* + kb^* + lc^*|} = \frac{2\pi}{\sqrt{|hk^* + kb^* + lc^*|^2}}.$$

也即

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{4\pi^2} [h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk(a^* \cdot b^*) + 2kl(b^* \cdot c^*) + 2hl(a^* \cdot c^*)].$$

由图 1.13 可得六角晶胞的体积

$$\Omega = c \cdot (a \times b) = a^2 c \sin \gamma = a^2 c \sin 120^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c.$$

倒格基矢的模

$$a^* = b^* = |a^*| = 2\pi \frac{|b \times c|}{\Omega} = \frac{2\pi ac \sin \alpha}{(\sqrt{3}/2)a^2 c} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a},$$

$$c^* = |c^*| = 2\pi \frac{(a \times b)}{\Omega} = \frac{2\pi a^2 \sin \gamma}{(\sqrt{3}/2)a^2 c} = \frac{2\pi}{c}.$$

倒格基矢的点积

$$\begin{aligned} a^* \cdot b^* &= \frac{4\pi^2}{\Omega^2} [(b \times c) \cdot (c \times a)] = \frac{4\pi^2}{\Omega^2} \{c \cdot [a \times (b \times c)]\} \\ &= \frac{4\pi^2}{\Omega^2} [(b \cdot c)(c \cdot a) - (b \cdot a)(c \cdot c)] \\ &= \frac{4\pi^2 a^2 c^2}{\Omega^2} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) = \frac{8\pi^2}{3a^2}. \end{aligned}$$

其中利用了矢量混合的循环关系

$$A \cdot (B \times C) = B \cdot (C \times A) = C \cdot (A \times B)$$

及关系式

$$A \times (B \times C) = B(A \cdot C) - C(A \cdot B).$$

因为 $(a \times b)$ 矢量平行于 c 所以

$$a^* \cdot c^* = \frac{4\pi^2}{\Omega^2} [(b \times c) \cdot (a \times b)] = 0,$$

$$b^* \cdot c^* = \frac{4\pi^2}{\Omega^2} [(c \times a) \cdot (a \times b)] = 0.$$

将以上诸式代入 (1) 式得

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

即

$$d_{hkl} = \left[\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

(4) 单斜晶系晶胞基矢长度及晶胞基矢间的夹角分别满足 $a \neq b \neq c$ 和 $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ 晶胞体积

$$\Omega = b \cdot (c \times a) = abc \sin \beta$$

由

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{2\pi [b \times c]}{\Omega} \\ b^* &= \frac{2\pi [c \times a]}{\Omega} \\ c^* &= \frac{2\pi [a \times b]}{\Omega} \end{aligned}$$

得其倒格子基矢长度

$$a^* = |a^*| = \frac{2\pi bc}{abc \sin \beta} = \frac{2\pi}{a \sin \beta},$$

及

$$b^* = |b^*| = \frac{2\pi}{b}$$

$$c^* = |c^*| = \frac{2\pi}{ac \sin \beta}$$

倒格基矢间的点积

$$\begin{aligned} c^* \cdot a^* &= \frac{4\pi^2}{\Omega^2} (a \times b) \cdot (b \times c) \\ &= \frac{4\pi^2}{\Omega^2} [(a \cdot b)(b \cdot c) - (a \cdot c)(b \cdot b)] \\ &= \frac{4\pi^2 ab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)}{abc \sin^2 \beta} \end{aligned}$$

因为 $(c \times a)$ 矢量平行于 b 所以

$$a^* \cdot b^* = \frac{4\pi^2}{\pi^2} [(b \times c) \cdot (c \times a)] = 0$$

$$b^* \cdot c^* = \frac{4\pi^2}{\Omega^2} [(c \times a) \cdot (a \times b)]$$

将以上诸式代入

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{4\pi} \left[h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk(a^* \cdot b^*) + 2kl(b^* \cdot c^*) + 2hl(a^* \cdot c^*) \right]$$

得到

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \\ &= \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac} \right) + \frac{k^2}{b^2} \end{aligned}$$

$$\text{即 } d_{hkl} = \left[\frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) + \frac{k^2}{b^2} \right]^{-1/2}$$

10. 求晶格常数为 a 的面心立方和体立方晶体晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距

[解答]

面心立方正格子的原胞基矢为

$$a_1 = \frac{a}{2}(j+k)$$

$$a_2 = \frac{a}{2}(k+i)$$

$$a_3 = \frac{a}{2}(i+j)$$

由

$$b_1 = \frac{2\pi[a_2 \times a_3]}{\Omega}, b_2 = \frac{2\pi[a_3 \times a_1]}{\Omega}, b_3 = \frac{2\pi[a_1 \times a_2]}{\Omega},$$

可得其倒格基矢为

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(-i+j+k),$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{a}(i-j+k),$$

$$b_3 = \frac{2\pi}{a}(i+j-k),$$

倒格矢

$$K_h = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3.$$

根据《固体物理教程》(1.16) 式

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{2\pi}{K_h},$$

得面心立方晶体面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{2\pi}{K_h} = \frac{a}{\left[(-h_1 + h_2 + h_3)^2 + (h_1 - h_2 + h_3)^2 + (h_1 + h_2 - h_3)^2\right]^{1/2}}$$

体心立方正格子原胞基矢可取为

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(-i + j + k) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(i - j + k) \\ a_3 &= \frac{a}{2}(i + j - k) \end{aligned}$$

其倒格子基矢为

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{2\pi}{a}(j + k) \\ b_2 &= \frac{2\pi}{a}(k + i) \\ b_3 &= \frac{2\pi}{a}(i + j) \end{aligned}$$

则晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距为

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{2\pi}{|K_h|} = \frac{a}{\left[(h_2 + h_3)^2 + (h_3 + h_1)^2 + (h_1 + h_2)^2\right]^{1/2}}$$

11. 试找出体心立方和面心立方结构中，格点最密的面和最密的线。

[解答]

由上题可知，体心立方晶系原胞坐标系中的晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{a}{\sqrt{(h_2 + h_3)^2 + (h_3 + h_1)^2 + (h_1 + h_2)^2}}$$

可以看出，面间距最大的晶面族就是 $\{001\}$ ，将该晶面指数代入《固体物理教程》

(1.32) 式，得到该晶面族对应的密勒指数为 $\{110\}$ 面间距最大的晶面上的格点

最密，所以密勒指数 $\{110\}$ 晶面族是格点最密的面，格点最密的线一定分布在格点最密的面上，由图 1.14 虚线标出的(110)晶面容易算出，最密的线上格点的周期为

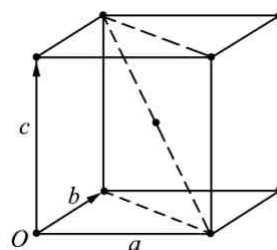


图 1.14 心立方晶胞

$$\frac{\sqrt{3}a}{2}$$

由上题还知，面心立方晶系原胞坐标系中的晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{a}{\sqrt{(-h_1 + h_2 + h_3)^2 + (h_1 - h_2 + h_3)^2 + (h_1 + h_2 - h_3)^2}}$$

可以看出，面间距最大的晶面族是 $\{111\}$ 。由本章第 15 题可知，对于面心立方晶体，晶面指数 $(h_1 h_2 h_3)$ 与晶面指数 (hkl) 的转换关系为

$$(hkl) = \frac{1}{p} \{(-h_1 + h_2 + h_3)(h_1 - h_2 + h_3)(h_1 + h_2 - h_3)\},$$

将晶面指数 $\{111\}$ 代入上式，得到该晶面族对应的密勒指数也为 $\{111\}$ 。面间距最大晶面上的格点最密，所以密勒指数 $\{111\}$ 面族是格点最密的面，格点最密的线一定分布在格点最密的面上，由图 1.15 虚线标出的(111)晶面上的格点容易算出，最密的线上格点的周期为

$$\frac{\sqrt{2}a}{2}$$

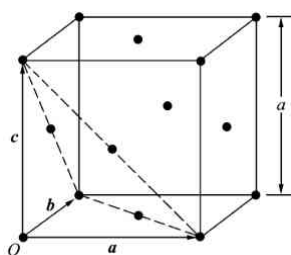


图 1.15 面心立方晶胞

12. 证明晶面 $(h_1 h_2 h_3), (h_1' h_2' h_3')$ 及 $(h_1'' h_2'' h_3'')$ 属于同一晶带的条件

$$\begin{vmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \\ h_1' & h_2' & h_3' \\ h_1'' & h_2'' & h_3'' \end{vmatrix} = 0$$

[解答]

设原胞坐标系中的倒格子基矢为 b_1, b_2, b_3 , 则晶面 $(h_1 h_2 h_3), (h_1' h_2' h_3')$ 及 $(h_1'' h_2'' h_3'')$

的倒格矢分别为

$$K_h = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3,$$

$$K_{h'} = h_1' b_1 + h_2' b_2 + h_3' b_3,$$

$$K_{h''} = h_1'' b_1 + h_2'' b_2 + h_3'' b_3.$$

当三个晶面共晶带时,它们的交线相互平行,这些交线都垂直于倒格矢 $K_h, K_{h'}, K_{h''}$

即 $K_h, K_{h'}, K_{h''}$ 位于同一平面上,于是有

$$K_h \cdot (K_{h'} \times K_{h''}) = 0$$

利用正倒格子的关系

$$a = \frac{2\pi[b_1 \times b_2]}{\Omega^*}, b_2 = \frac{2\pi[b_3 \times b_1]}{\Omega^*}, b_3 = \frac{2\pi[b_1 \times b_2]}{\Omega^*} \quad \text{得}$$

$$\begin{aligned} K_{h'} \times K_{h''} &= (h_1' h_2'' - h_2' h_1'') b_1 \times b_2 + (h_2' h_3'' - h_3' h_2'') b_2 \times b_3 + (h_3' h_1'' - h_1' h_3'') b_3 \times b_1 \\ &= \frac{\Omega^*}{2\pi} \left[\begin{vmatrix} h_1' & h_2' \\ h_1'' & h_2'' \end{vmatrix} a_3 + \begin{vmatrix} h_2' & h_3' \\ h_2'' & h_3'' \end{vmatrix} a_1 + \begin{vmatrix} h_3' & h_1' \\ h_3'' & h_1'' \end{vmatrix} a_2 \right], \end{aligned}$$

式中 Ω^* 为倒格原胞体积,于是得到

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega^*} K_h \cdot (K_{h'} \times K_{h''}) &= h_3 \begin{vmatrix} h_1' & h_2' \\ h_1'' & h_2'' \end{vmatrix} + h_1 \begin{vmatrix} h_2' & h_3' \\ h_2'' & h_3'' \end{vmatrix} + h_2 \begin{vmatrix} h_3' & h_1' \\ h_3'' & h_1'' \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \\ h_1' & h_2' & h_3' \\ h_1'' & h_2'' & h_3'' \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

代入(1)式,得

$$\begin{vmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \\ h_1' & h_2' & h_3' \\ h_1'' & h_2'' & h_3'' \end{vmatrix} = 0$$

13. 晶面 $(h_1 h_2 h_3), (h_1' h_2' h_3')$ 的交线与晶列

$$R_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3,$$

平行,证明

$$l_1 = \begin{vmatrix} h_2 & h_3 \\ h_2' & h_3' \end{vmatrix}, l_2 = \begin{vmatrix} h_3 & h_1 \\ h_3' & h_1' \end{vmatrix}, l_3 = \begin{vmatrix} h_1 & h_2 \\ h_1' & h_2' \end{vmatrix}.$$

[解答]

与晶面 $(h_1 h_2 h_3), (h_1' h_2' h_3')$ 垂直的倒格矢分别为

$$K_h = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3,$$

$$K_{h'} = h_1' b_1 + h_2' b_2 + h_3' b_3,$$

晶面的交线应同时与 K_h 和 $K_{h'}$ 垂直,即与 $K_h \times K_{h'}$ 平行,而

$$\begin{aligned} K_h \times K_{h'} &= \begin{vmatrix} h_1 & h_2 \\ h_1' & h_2' \end{vmatrix} b_1 \times b_2 + \begin{vmatrix} h_2 & h_3 \\ h_2' & h_3' \end{vmatrix} b_2 \times b_3 + \begin{vmatrix} h_3 & h_1 \\ h_3' & h_1' \end{vmatrix} b_3 \times b_1 \\ &= \frac{\Omega^*}{2\pi} \left[\begin{vmatrix} h_1 & h_2 \\ h_1' & h_2' \end{vmatrix} a_3 + \begin{vmatrix} h_2 & h_3 \\ h_2' & h_3' \end{vmatrix} a_1 + \begin{vmatrix} h_3 & h_1 \\ h_3' & h_1' \end{vmatrix} a_2 \right], \end{aligned}$$

式中 $\Omega^* = b_1 \cdot (b_2 \times b_3)$ 为倒格原胞体积, a_1, a_2, a_3 为正格原胞基矢

已知晶面 $(h_1 h_2 h_3), (h_1' h_2' h_3')$ 的交线与晶列 $R_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$ 平行,即 R_l 和

$K_h \times K_{h'}$ 平行,因此 l_1, l_2, l_3 可取为

$$l_1 = \begin{vmatrix} h_2 & h_3 \\ h_2' & h_3' \end{vmatrix}, l_2 = \begin{vmatrix} h_3 & h_1 \\ h_3' & h_1' \end{vmatrix}, l_3 = \begin{vmatrix} h_1 & h_2 \\ h_1' & h_2' \end{vmatrix}.$$

14. 今有正格矢

$$u = l a_1 + m a_2 + n a_3,$$

$$v = l' a_1 + m' a_2 + n' a_3,$$

$$w = l'' a_1 + m'' a_2 + n'' a_3.$$

其中 $l, m, n; l', m', n'$ 及 l'', m'', n'' 均为整数,试证 u, v, w 可选作基矢的充分条件是

$$\begin{vmatrix} l & l' & l'' \\ m & m' & m'' \\ n & n' & n'' \end{vmatrix} = \pm 1.$$

[解答]

解法一:

固体物理原胞的选取方法有无数种,但它们有一个共同的特点,即它们的体积都相等,是晶体的最小重复单元。因此 u, v, w 可选作基矢的充分条件是, 由基矢

u, v, w 构成的原胞体积一定等于由基矢 a_1, a_2, a_3 构成的原胞体积, 即

$$|u \cdot (v \times w)| = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \Omega$$

将

$$u = la_1 + ma_2 + na_3,$$

$$v = l'a_1 + m'a_2 + n'a_3,$$

$$w = l''a_1 + m''a_2 + n''a_3$$

代入 $u \cdot (v \times w)$ 得

$$\begin{aligned} & u \cdot (v \times w) \\ &= u \cdot [(l'm'' - m'l'')(a_1 \times a_2) + (m'n'' - n'm'')(a_2 \times a_3) + (n'l'' - l'n'')(a_3 \times a_1)] \\ &= n(l'm'' - m'l'')\Omega + l(m'n'' - n'm'')\Omega + m(n'l'' - l'n'')\Omega \\ &= \begin{vmatrix} l & l' & l'' \\ m & m' & m'' \\ n & n' & n'' \end{vmatrix} \Omega. \end{aligned}$$

将上式代入 (1) 得

$$\begin{vmatrix} l & l' & l'' \\ m & m' & m'' \\ n & n' & n'' \end{vmatrix} = \pm 1.$$

解法二:

设 $a_1 = xu + yv + zw$, 当 u, v, w 为基矢时, x, y, z 应取整数值, 将

$$u = la_1 + ma_2 + na_3,$$

$$v = l'a_1 + m'a_2 + n'a_3,$$

$$w = l''a_1 + m''a_2 + n''a_3.$$

代入 $a_1 = xu + yv + zw$ 得

$$a_1 = xu + yv + zw = (xl + yl' + zl'')a_1 + (xm + ym' + zm'')a_2 + (xn + yn' + zn'')a_3.$$

$$\text{由此得方程组} \begin{cases} xl + yl' + zl'' = 1 \\ xm + ym' + zm'' = 0 \\ xn + yn' + zn'' = 0 \end{cases}$$

解方程得

$$x = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 1 & l' & l'' \\ 0 & m' & m'' \\ 0 & n' & n'' \end{vmatrix},$$

$$y = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} l & 1 & l'' \\ m & 0 & m'' \\ n & 0 & n'' \end{vmatrix},$$

$$z = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} l & l' & 1 \\ m & m' & 0 \\ n & n' & 0 \end{vmatrix},$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} l & l' & l'' \\ m & m' & m'' \\ n & n' & n'' \end{vmatrix}.$$

由于 x, y, z 的表示式中的三分子的行列式的值均为整数， x, y, z 为整数，因此

u, v, w 可选作基矢的充分条件是

$$\begin{vmatrix} l & l' & l'' \\ m & m' & m'' \\ n & n' & n'' \end{vmatrix} = \pm 1$$

15. 对于面心立方晶体，已知晶面族的密勒指数为 (hkl) ，求对应的原胞坐标中的面指数 $(h_1 h_2 h_3)$ 若已知 $(h_1 h_2 h_3)$ 求对应的密勒指数 (hkl) 。

[解答]

由《固体物理教程》(1.3) 式和 (1.4) 两式得面心立方晶体原胞坐标系中的倒格基矢 b_1, b_2, b_3 与晶胞坐标系中的倒格基矢 a^*, b^*, c^* 的关系为

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(-i + j + k) = (-a^* + b^* + c^*),$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{a}(i - j + k) = (a^* - b^* + c^*),$$

$$b_3 = \frac{2\pi}{a}(i + j - k) = (a^* + b^* - c^*).$$

也即

$$a^* = \frac{2\pi}{a}i = \frac{1}{2}(b_2 + b_3),$$

$$b^* = \frac{2\pi}{a}j = \frac{1}{2}(b_3 + b_1),$$

$$c^* = \frac{2\pi}{a}k = \frac{1}{2}(b_1 + b_2).$$

与晶面族 (hkl) 垂直的倒格矢

$$K_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* = \frac{1}{2}[(k+l)b_1 + (l+h)b_2 + (h+k)b_3]$$

$$= \frac{1}{2}\rho K_{h_1h_2h_3} = \frac{1}{2}\rho(h_1b_1 + h_2b_2 + h_3b_3),$$

$K_{h_1h_2h_3}$ 与晶面族 $(h_1h_2h_3)$ 正交, 因此, 若已知晶面族的密勒指数 (hkl) 则原胞坐标系中的面指数

$$(h_1h_2h_3) = \frac{1}{\rho}\{(k+l)(l+h)(h+k)\}$$

其中 ρ 是 $(k+l), (l+h), (h+k)$ 的公约数

同样

$$K_{h_1h_2h_3} = h_1b_1 + h_2b_2 + h_3b_3 = (-h_1 + h_2 + h_3)a^* + (h_1 - h_2 + h_3)b^* + (h_1 + h_2 - h_3)c^* \\ = \rho' K_{hkl} = \rho'(ha^* + kb^* + lc^*).$$

K_{hkl} 与晶面族 (hkl) 正交, 因此, 若已知晶面族的面指数 $(h_1h_2h_3)$ 则晶胞坐标系中的面指数

$$(hkl) = \frac{1}{\rho'}\{(-h_1 + h_2 + h_3)(h_1 - h_2 + h_3)(h_1 + h_2 - h_3)\},$$

其中 ρ' 是 $(-h_1 + h_2 + h_3), (h_1 - h_2 + h_3), (h_1 + h_2 - h_3)$ 的公约数。

16. 证明不存在 5 度旋转对称轴。

[解答]

如下面所示, A, B 是同一晶列上 O 格点的两个最近邻格点, 如果绕通过 O 点并垂直于纸面的转轴顺时针旋转 θ 角, 则 A 格点转到 A' 点, 若此时晶格自身重合, 点处原来必定有一格点, 如果再绕通过 O 点的转轴逆时针旋转 θ 角, 则晶格又恢复到未转动时的状态, 但逆时针旋转 θ 角, B 格点转到 B' 处, 说明 B' 处原来必定有一格点, 可以把格点看成分布在一族相互平行的晶列上, 由图 1.16 可知, $A'B'$ 晶列与 AB 晶列平行. 平行的晶列具有相同的周期, 若设该周期为 a 则有

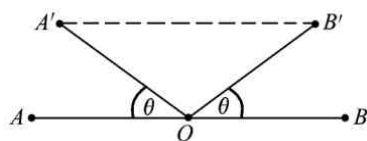


图 1.16 晶格的旋转对称性

$$|A'B'| = 2a|\cos \theta| = ma,$$

其中 m 为整数, 由余弦的取值范围可得

$$|\cos \theta| = \frac{m}{2} \leq 1.$$

于是可得

$$m=0: \theta = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2};$$

$$m=1: \theta = \frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}, \frac{5\pi}{3};$$

$$m=2: \theta = \pi, 2\pi.$$

因为逆时针旋转 $\frac{3\pi}{2}$, $\frac{4\pi}{3}$, $\frac{5\pi}{3}$ 分别等于顺时针旋转 $\frac{\pi}{2}$, $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{\pi}{3}$,

所以晶格对称转动所允许的独立转角为

$$2\pi, \pi, \frac{2\pi}{3}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{3}.$$

上面的转角可统一写成

$$\frac{2\pi}{n}, n=1, 2, 3, 4, 6$$

称 n 为转轴的度数, 由此可知, 晶格的周期性不允许有 5 度旋转对称轴.

17. 利用转动对称操作, 证明六角晶系介电常数矩阵为

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

[解答]

由《固体物理教程》(1.21)式可知,若 A 是一旋转对称操作,则晶体的介电常数 ε 满足 $\varepsilon = A' \varepsilon A$.

对六角晶系,绕 x (即 a) 轴旋 180° 和绕 z (即 c) 轴旋 120° 都是对称操作,坐标变换矩阵分别为

$$A_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$A_z = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

假设六角晶系的介电常数为

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

则由 $\varepsilon = A_x \varepsilon A_x$ 得

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & -\varepsilon_{12} & -\varepsilon_{13} \\ -\varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{31} \\ -\varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

可见 $\varepsilon_{12} = 0, \varepsilon_{13} = 0, \varepsilon_{31} = 0$.

$$\text{即 } \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{31} \\ 0 & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

将上式代入 $\varepsilon = A_z \varepsilon A_z$ 得

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{31} \\ 0 & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{1}{4}\varepsilon_{11} + \frac{3}{4}\varepsilon_{22} & -\frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon_{11} + \frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon_{22} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon_{23} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon_{11} + \frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon_{22} & \frac{3}{4}\varepsilon_{11} + \frac{1}{4}\varepsilon_{22} & -\frac{1}{2}\varepsilon_{23} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon_{32} & -\frac{1}{2}\varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

由上式可得

$$\varepsilon_{23} = 0, \varepsilon_{32} = 0, \varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}.$$

于是得到六角晶系的介电常数

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

18. 试证三角晶系的倒格子也属三角晶系,

[解答]

对于三角晶系, 其三个基矢量的大小相等。且它们相互间的夹角也相等。即

$$|a| = |a_1| = |b| = |a_2| = |c| = |a_3| = a,$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \theta.$$

利用正倒格子的关系, 得

$$|b_1| = \left| \frac{2\pi[a_2 \times a_3]}{\Omega} \right| = \frac{2\pi a^2 \sin \theta}{\Omega} = b,$$

$$|b_2| = \left| \frac{2\pi[a_3 \times a_1]}{\Omega} \right| = \frac{2\pi a^2 \sin \theta}{\Omega} = b,$$

$$|b_3| = \left| \frac{2\pi[a_1 \times a_2]}{\Omega} \right| = \frac{2\pi a^2 \sin \theta}{\Omega} = b.$$

设 b_1 与 b_2 的交角为 θ_{12} , b_2 与 b_3 的交角为 θ_{23} , b_3 与 b_1 的交角为 θ_{31} 则有

$$\begin{aligned} b_1 \cdot b_2 &= b^2 \cos \theta_{12} \\ &= \frac{4\pi^2}{\Omega^2} [(a_2 \times a_3) \cdot (a_3 \times a_1)] \\ &= \frac{4\pi^2}{\Omega^2} a_1 \cdot [(a_2 \times a_3) \times a_3] \\ &= \frac{4\pi^2}{\Omega^2} [(a_1 \cdot a_3)(a_2 \cdot a_3) - (a_1 \cdot a_2)a^2] \\ &= \frac{4\pi^2 a^4}{\Omega^2} (\cos^2 \theta - \cos \theta). \end{aligned}$$

由 (1) 和 (2) 式得

$$\cos \theta_{12} = \frac{\cos^2 \theta - \cos \theta}{\sin^2 \theta} = -\frac{\cos \theta(1 - \cos \theta)}{1 - \cos^2 \theta} = \frac{-\cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

由 $b_2 \cdot b_3$ 和 $b_3 \cdot b_1$ 可得

$$\cos \theta_{23} = \frac{-\cos \theta}{1 + \cos \theta},$$

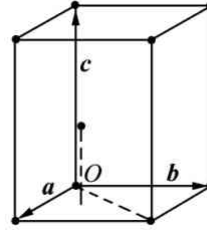
$$\cos \theta_{31} = \frac{-\cos \theta}{1 + \cos \theta}.$$

可见倒格基矢 b_1 与 b_2 的交角, b_2 与 b_3 的交角, b_3 与 b_1 的交角都相等, 这表明三个倒格基矢的长度不仅相等, 且它们之间的夹角也相等, 所以三角晶系的倒格子也属于三角晶系.

19. 讨论六角密积结构, X 光衍射消光的条件.

[解答]

图 1.17 示出了六角密积结构的一个晶胞, 一个晶胞包含两个原子, 它们的位置矢量分别是



$$r_1 = 0,$$

$$r_2 = \frac{2}{3}a + \frac{1}{3}b + \frac{1}{2}c.$$

图 1.17 六角密积晶胞

因为是密积结构, 所以原子散射因子 $f_1 = f_2 = f$. 将上述结果代入几何因子

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^2 f_j e^{i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)},$$

$$\text{得 } F_{hkl} = f + fe^{i2\pi\left(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l\right)}.$$

(hkl) 晶面族引起的衍射光的总强度

$$\begin{aligned} I &\propto F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* = \left[f + fe^{i2\pi\left(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l\right)} \right] \cdot \left[f + fe^{-i2\pi\left(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l\right)} \right] \\ &= f^2 + f^2 + 2f^2 \cos \left[n\pi \left(\frac{4}{3}h + \frac{2}{3}k + l \right) \right] \\ &= 2f^2 \left\{ 1 + \cos \left[n\pi \left(\frac{4}{3}h + \frac{2}{3}k + l \right) \right] \right\}. \end{aligned}$$

由上式知, 只有当

$$n\pi \left(\frac{4}{3}h + \frac{2}{3}k + l \right) = \text{奇数},$$

时, 才出现衍射消光.现将 h, k, l 的取值范围讨论如下:

(a) 当 n 为奇数时, 若 l 为偶数, 则 nl 也为偶数, 为保证

$$n\pi\left(\frac{4}{3}h + \frac{2}{3}k + l\right) = \text{奇数},$$

成立, 须有

$$n\pi\left(\frac{4}{3}h + \frac{2}{3}k\right) = \text{奇数},$$

由此知

$$2n(2h + k) = 3 \times \text{奇数} = \text{奇数}.$$

但由于 h, k 为整数, 上式左端是偶数, 右端是奇数, 显然是不成立的, 矛盾的产生是 l 为偶数的条件导致的, 所以 l 不能为偶数, 而只能为奇数, 因而

$$n\pi\left(\frac{4}{3}h + \frac{2}{3}k\right) = \text{偶数}$$

$$\text{即 } 2h + k = \frac{3}{n} \times \text{整数} = \text{整数}$$

(b) 当 n 为偶数时, 由

$$n\pi\left(\frac{4}{3}h + \frac{2}{3}k + l\right) = \text{奇数}$$

$$\text{得 } n(4h + 2k + 3l) = 3 \times \text{奇数} = \text{奇数}$$

上式左端是偶数, 右端是奇数, 显然也不成立, 矛盾的产生是 n 为偶数的条件导致的, 所以 n 不能为偶数,

由上述讨论可知, 衍射消光条件为

$$n = \text{奇数}$$

$$l = \text{奇数}$$

$$2h + k = \frac{3}{n} \times \text{整数} (= \text{整数})$$

20. 用波长为 1.5405 \AA 的 X 光对钽金属粉末作衍射分析, 测得布拉格角大小为序的五条衍射线, 见表 1-1

序号	1	2	3	4	5
$\theta(^{\circ})$	19.611	28.136	35.156	41.156	47.769

已知钽金属为体心结构, 求

(1) 衍射晶面族的晶面指数;

(2) 晶格常数 a

[解答]

(1) 对于立方晶体, 晶面族 (hkl) 的面间距

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

布拉格反射公式

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

相应化为

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2}.$$

可见 $\sin \theta$ 与衍射面指数的平方和的开根成正比, 由已知条件可知

$$\begin{aligned} & \sin 19.611^\circ : \sin 28.136^\circ : \sin 35.156^\circ : \sin 41.156^\circ : \sin 47.769^\circ \\ &= 1 : 1.405 : 1.7156 : 1.9608 : 2.2061. \end{aligned}$$

对于体心立方晶系, 衍射面指数的和 $n(h+k+l)$ 为偶数出现衍射极大, 因此, 对应衍射角由小到大排列的衍射晶面族是 (110) , (200) , (121) , (220) , (310) , 而

$$\begin{aligned} & \sqrt{1^2 + 1^2 + 0} : \sqrt{2^2 + 0 + 0} : \sqrt{1^2 + 2^2 + 1^2} : \sqrt{2^2 + 2^2 + 0} : \sqrt{3^2 + 1^2 + 0} \\ &= 1 : 4.414 : 1.732 : 2.00 : 2.236. \end{aligned}$$

从各衍射角的正弦之比与衍射面指数的平方和的开根之比可以看出, 二者比值是十分接近的, 存在的小小偏差, 可能是测量误差所致, 因此, 对应布拉格角大小有序的五条衍射线的衍射晶面族是 (110) , (200) , (121) , (220) , (310) 。

$$(2) \text{ 将 } \lambda = 1.5405 \text{ \AA}, \theta = 19.611^\circ, (nh \ nk \ nl) = (110)$$

$$\text{代入 } \sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2}$$

得到钽金属的晶格常数 $a = 3.246 \text{ \AA}$

21. 铁在 20°C 时, 得到最小三个衍射角分别为 $8.12^\circ, 11.38^\circ, 14.18^\circ$;

当在 1000°C 时, 最小三个衍射角分别变成 $7.55^\circ, 9.9^\circ, 12.59^\circ$. 已知在上述温度范围, 铁金属为立方结构。

(1) 试分析在 20°C 和 1000°C 下, 铁各属于何种立方结构?

(2) 在 20°C 下, 铁的密度为 7860 kg/m^3 求其晶格常数。

[解答]

(1) 对于立方晶体, 晶面族 (hkl) 的面间距为

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\text{布拉格反射公式} \quad 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

$$\text{相应化为} \quad \frac{\sin \theta}{\sqrt{(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2}} = \frac{\lambda}{2a}.$$

可见 $\sin \theta$ 与 $\sqrt{(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2}$ 成正比

对于体心立方元素晶体，衍射面指数和 $n(h+k+l)$ 为奇数时，衍射消光；衍射面指数和 $n(h+k+l)$ 为偶数时，衍射极大，因此，对应最小的三个衍射面指数依次为 (110), (200), (211)。这三个衍射角的衍射面指数平方和的平方根之比为

$$\sqrt{1^2 + 1^2 + 0} : \sqrt{2^2 + 0 + 0} : \sqrt{2^2 + 1^2 + 1^2} \\ = 1 : 4.414 : 1.73205.$$

铁在 20°C 时，最小的三个衍射角的正弦值之比

$$\sin 8^\circ 12' : \sin 11^\circ 38' : \sin 14^\circ 18' \\ = 0.142628 : 0.201519 : 0.246999 = 1 : 1.41421 : 1.731777$$

可见，铁在 20°C 时最小的三个衍射角的正弦值之比，与体心立方元素晶体最小的三个衍射面指数的衍射面指数平方和的平方根之比极其接近（存在偏差一般是实验误差所致）。由此可以推断，铁在 20°C 时为体心立方结构。

对于面心立方元素晶体，衍射面指数 nh, nk, nl 全为奇数或全为偶数时，衍射极大，对应最小的三个衍射角的衍射面指数依次为 (111), (200), (220)。这三个衍射角的衍射面指数平方和的平方根之比为

$$\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} : \sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2} : \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2} = 1 : 1.15470 : 1.63299$$

铁在 1000°C 时最小的三个衍射角的正弦值之比

$$\sin 7^\circ 55' : \sin 9^\circ 9' : \sin 12^\circ 59' \\ = 0.137733 : 0.159020 : 0.224668 \\ = 1 : 1.15455 : 1.63118$$

可见，铁在 1000°C 时最小的三个衍射角的正弦值之比，与面心立方元素晶体最小的三个衍射角的衍射面指数平方和的平方根之比极其接近，由此可以推断，铁在 1000°C 时为面立方结构

(2) 铁在时为体立心结构，一个晶胞内有两个原子，设原子的质量为 m ，晶格常数为 a ，则质密度

$$\rho = \frac{2m}{a^3}$$

晶格常数则为

$$a = \sqrt[3]{\frac{2m}{\rho}}.$$

一个铁原子的质量 $m = \frac{55.847 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ kg},$

最后得铁在 20°C 时的晶格常数

$$a = 2.855 \text{ \AA}$$

22. 对面心立方晶体，密勒指数为 $\left(\bar{1}21\right)$ 的晶面族是否出现一级衍射斑点，

从光的干涉说明之。

[解答]

由本章第 10 题可知，对于面心立方晶体，晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{a}{\sqrt{(-h_1 + h_2 + h_3)^2 + (h_1 - h_2 + h_3)^2 + (h_1 + h_2 - h_3)^2}}.$$

由本章第 15 题可知，对于面心立方晶体，晶面指数 $(h_1 h_2 h_3)$ 与晶面指数 (hkl)

$$\text{的转换关系为 } (h_1 h_2 h_3) = \frac{1}{p} \{ (k+l)(l+h)(h+k) \}.$$

将上式代入前式得

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{p' a}{2\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

因为立方晶系密勒指数晶面族的面间距

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

所以对于立方晶系，两套晶面指数对应的晶面族的面间距的关系为

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{p'}{2} d_{hkl}.$$

将上式代入两套坐标中的布拉格反射公式

$$2d_{h_1h_2h_3} \sin \theta = n'\lambda,$$

$$2d_{hkl} \sin \theta = n$$

得到

$$n = \frac{2n'}{p'}$$

将密勒指数 $\left(\bar{1}21\right)$ 代入(1)式, 得

$$(h_1h_2h_3) = (301).$$

由上式可知, $p' = 1, n = 2n'$ 这说明, 对于密勒指数 $\left(\bar{1}21\right)$ 的晶面族, 衍射极大的最小级数是 2, 或者说, 对于密勒指数 $\left(\bar{1}21\right)$ 的晶面族, 它的一级衍射是消光的, 对于密勒指数 $\left(\bar{1}21\right)$ 的晶面族, 它一级衍射产生的原因可从光的干涉来解释。

图 1.18 示出了 $\left(\bar{1}21\right)$ 晶面族的 1 级衍射情况, 1 与 3 晶面的面间距为 d_{hkl} 对于该晶面族的 1 级衍射, 有

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

对照衍射示意图 1.18 上式恰好是 1 与 3 晶面产生的光程差, 也就是说 1 与 3 晶面产生的光程差为 1 个波长, 由此推论, 1 与 3 晶面的反射光的相位差为 2π , 它们的确是相互加强的, 但实际(对于非复式格子)的面间距为

$$d_{h_1h_2h_3} = \frac{d_{hkl}}{2}$$

即 1 与 3 晶面中间实际还有 1 个原子层, 在这种情况下, 相邻原子层的反射光的相位差为 π 衍射光是相互抵消的, 这就是密勒指

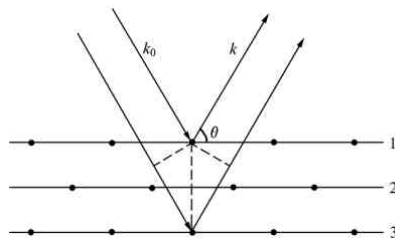


图 1.18 $\left(\bar{1}21\right)$ 面的一级衍射

数 $\begin{pmatrix} \bar{1}21 \end{pmatrix}$ 的晶面族一级衍射产生消光的原因.

23. 设有一面心立方结构的晶体, 晶格常数为 a . 在转动单晶衍射中, 已知与转轴垂直的晶面的密勒指数为 (hkl) 求证

$$\sin \varphi_m = \frac{mp\lambda}{a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

其中 p 是一整数, φ_m 是第 m 个衍射圆锥母线与 (hkl) 晶面的夹角。参见图 1.19 所示反射球,

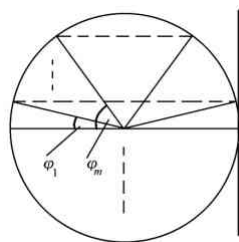


图 1.19 反射球

[解答]

转动单晶衍射法, 晶体正格子转动, 倒格子也转动, 倒格点可以看成分布在与转轴垂直的, 等间距的一个个倒格晶面上, 由于倒格晶面旋转, 落在反射面球面上的倒格点的迹线形成一个个圆, 反射球心到迹线上任一点的边线即是 衍射极大的方向反射球心到任一迹线连线构成一个个圆锥面。

设本题晶体一与转轴垂直的倒格面面指数为 $(l_1 l_2 l_3)$ 则倒格面的面间距

$$d^* = \frac{2\pi}{|R_{l_1 l_2 l_3}|} = \frac{2\pi}{|l_1 a + l_2 a + l_3 a|}.$$

其中正格矢 与倒格面 垂直, 即与转轴平行, 由图 1.19 得

$$\sin \varphi_m = \frac{md^*}{\frac{2\pi}{\lambda}},$$

其中 λ 是 的光的波矢, 即反射球的半径, 现在已知与转轴垂直的晶面的密勒指数为 (hkl) 由题 5 可知, 晶列

$$\mathbf{R}_{hkl} = ha + kb + lc$$

与转轴平行, 利用面心立方结构晶胞基矢与原胞基矢的关系

$$a = -a_1 + a_2 + a_3$$

$$b = a_1 - a_2 + a_3$$

$$c = a_1 + a_2 - a_3$$

可得

$$R_{hkl} = ha + kb + lc = (-h + k + l)a_1 + (h - k + l)a_2 + (h + k - l)a_3$$

$$= pR_{h_1l_2l_3}$$

其中 p 是 $(-h + k + l), (h - k + l), (h + k - l)$ 公约数, 由立方晶体的

$$|R_{hkl}| = |ha + kb + lc| = a \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

可得

$$\sin \varphi_m = \frac{mp\lambda}{a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

24. 在 20°C 时铜粉末样品的一级衍射角是 47.75° 在 1000°C 时 是 46.60° , 求铜的线胀系数。

[解答]

设铜的衍射面指数为 (hkl) 在 20°C 时的面间距为 d_{hkl} , 在 1000°C 时的面间距为 d'_{hkl} 则由布拉格反射公式得

$$2d_{hkl} \sin 47.75^\circ = \lambda$$

$$2d'_{hkl} \sin 46.60^\circ = \lambda$$

由以上两式得

$$\frac{d'_{hkl}}{d_{hkl}} = \frac{\sin 47.75^\circ}{\sin 46.60^\circ} = 1.019.$$

铜的线膨胀系数

$$\alpha = \frac{(d'_{hkl} - d_{hkl})}{d_{hkl}(1000 - 20)^\circ\text{C}} = \left(\frac{d'_{hkl}}{d_{hkl}} - 1 \right) \cdot \frac{1}{980^\circ\text{C}} = 1.94 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}.$$

25. 若 X 射线沿简立方晶胞的 OZ 轴负方向入射, 求证: 当

$\frac{\lambda}{a} = \frac{2l}{k^2 + l^2}$ 或 $\cos \gamma = \frac{l^2 - k^2}{l^2 + k^2}$ 时一级衍射线在 YZ 平面内, 其中 γ 是衍射光线

与 OZ 轴的夹角。

[解答]

(1) 解法一

由布拉格反射公式

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

和立方晶系晶面族 (hkl) 的面间距

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

得到 $\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$

将已知条件代入上式得

$$\sin \theta = \frac{l}{k^2 + l^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

由已知条件可画出 X 光入射波矢 \mathbf{k}_0 与反射矢 \mathbf{k} 的关系图，由图 1.20 中和几何关系



图 1.20 \mathbf{k}_0 与反射波矢 \mathbf{k} 的关系图

可知

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \frac{\gamma}{2}.$$

于是有

$$\sin \theta = \cos \frac{\gamma}{2} = \frac{l}{k^2 + l^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

利用

$$\cos \frac{\gamma}{2} = \sqrt{\frac{1 + \cos \gamma}{2}}$$

得到

$$\cos \frac{\gamma}{2} = \frac{l}{\sqrt{k^2 + l^2}} = \frac{l}{k^2 + l^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

由上式可知 $h = 0$ 于是

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}_0 = \mathbf{K} = kb^* + lc^* = k \frac{2\pi}{a} \bar{y} + l \frac{2\pi}{a} \bar{z}.$$

其中 \bar{y} 和 \bar{z} 分别是 x 轴和 y 轴方向的单位矢量，于是

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + k \frac{2\pi}{a} \bar{y} + l \frac{2\pi}{a} \bar{z}$$

由于 \mathbf{k}_0 在 YZ 平面内，所以一级衍射线也在 YZ 平面内。

(2) 解法二

设 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ 分别是平行于 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 轴的单位矢量，衍射波矢 \mathbf{k} 与 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 轴的夹角分别为 α, β, γ 则有

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\cos \alpha \bar{x} + \cos \beta \bar{y} + \cos \gamma \bar{z} \right),$$

$$\mathbf{k}_0 = -\frac{2\pi}{\lambda} \bar{z}.$$

由 1 级衍射条件得

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\cos \alpha \bar{x} + \cos \beta \bar{y} + \cos \gamma \bar{z} + \bar{z} \right).$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{K} = h2\pi = a \frac{2\pi}{\lambda} \cos \alpha,$$

$$\text{于是 } \mathbf{b} \cdot \mathbf{K} = k2\pi = a \frac{2\pi}{\lambda} \cos \beta$$

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{K} = l2\pi = a \frac{2\pi}{\lambda} \cos(\gamma + 1).$$

由以上三式解得

$$\cos \alpha = \frac{h\lambda}{a}, \cos \beta = \frac{k\lambda}{a}, \cos \gamma = \frac{l\lambda}{a} - 1.$$

$$\text{由 } \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

得到

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2l}{h^2 + k^2 + l^2}.$$

$$\text{将上式与已知条件 } \frac{\lambda}{a} = \frac{2l}{k^2 + l^2}$$

比较得到 $h=0$. 于是

$$h\mathbf{a}^* = \frac{h2\pi}{a} \bar{x} = \frac{2\pi}{\lambda} \cos \alpha \bar{x} = 0,$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \beta \bar{y} + \cos \gamma \bar{z})$$

上式说明一级衍射线在 YZ 平面内

26. 一维原子链是由 A,B 两种原子构成, 设 A,B 原子散射因子分别为 f_A 和 f_B 入射 X 射线垂直于原子链, 证明

(1) 衍射极大条件是 $a \cos \theta = n\lambda$, a 是晶格常数, θ 是衍射束与原子链的夹角.

(2) 当 n 为奇数, 衍射强度比例于 $|f_A - f_B|^2$.

(3) 讨论 $f_A = f_B$ 情况

[解答]

(1) 如图 1.12 所示, 设原子是等间距的, 衍射光束与原子链的夹角为 θ . 当入射 X 光垂直于原子链时, A 原子或 B 原子散射波

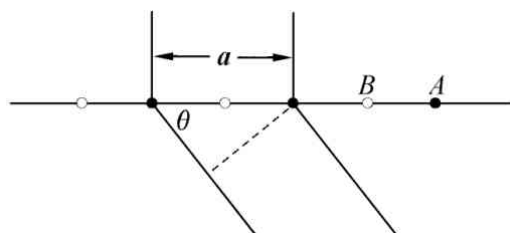


图 1.21 X 光衍射

的光程差为 $a \cos \theta$. 当 $a \cos \theta = n\lambda$

时, 各 A 原子 (或 B 原子) 的散射波的相位差为 0, 散射波相互加强, 形成很强的衍射光.

(2) 一个原胞内包含 A,B 两个原子能, 取 A 原子的坐标为 (000) B 原子的坐标为 $(\frac{1}{2}00)$.

衍射光的强度

$$I \propto \left(\sum_j f_j \cos 2\pi h u_j \right)^2 + \left(\sum_j f_j \sin 2\pi h u_j \right)^2$$

$$= (f_A - f_B \cos n\pi h)^2$$

从上式可知, 取 h 为 1, 当 n 为奇数时, 衍射光的强度正比于 $|f_A - f_B|^2$,

(3) 若 $f_A = f_B = f$, 当 n 为奇数时, 衍射光的强度为 0. 这时, A 原子与 B 原子的散射波的相位差为 π , 相位相反, 互相抵消, 即对应消光现象. 当 n 为偶数时, 衍射光的强度最强,

$$I \propto 4f^2.$$

27. 证明当电子的几率分布函数 $\rho(\mathbf{r})$ 与方向无关时, 原子散射因子是一实数.

[解答]

由《固体物理教程》(1.37) 式得, 原子散射因子

$$f(s) = \int e^{i\frac{2\pi}{\lambda}s \cdot r} \rho(r) d\tau$$

当电子的几率分布函数 $\rho(\mathbf{r})$ 与方向无关时，设

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$$

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{r} = sr \cos \varphi$$

基中取 \mathbf{s} 的方向为球坐标的极轴方向，于是

$$f(s) = \iint e^{i\frac{2\pi}{\lambda}s \cdot r} \rho(r) d\tau = \int_0^\infty \int_0^\pi e^{i\frac{2\pi}{\lambda}sr \cos \varphi} \rho(r) 2\pi r^2 \sin \varphi d\varphi dr.$$

作变量变换

$$x = \frac{2\pi sr \cos \varphi}{\lambda},$$

$$2\pi r \sin \varphi d\varphi = -\frac{\lambda dx}{s}.$$

得到

$$\begin{aligned} f(s) &= \int_0^\infty -\frac{\lambda r}{s} \rho(r) \left[\int_{2\pi sr/\lambda}^{-2\pi sr/\lambda} e^{ix} dx \right] dr \\ &= \int_0^\infty \frac{2\lambda r}{s} \rho(r) \sin\left(\frac{2\pi sr}{\lambda}\right) dr = R. \end{aligned}$$

上式积分 R 是一个实数。

第2章晶体的结合

习 题

1. 有一晶体, 平衡时体积为 V_0 , 原子间相互作用势为 U_0 . 如果相距为 r 的两原子相互作用势为

$$u(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{\beta}{r^n}$$

证明

$$(1) \text{ 体积弹性模量为 } K = \left| U_0 \right| \frac{mn}{9V_0}.$$

(2) 求出体心立方结构惰性分子的体积弹性模量.

[解答] 设晶体共含有 N 个原子, 则总能量为

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u(r_{ij}).$$

由于晶体表面层的原子数目与晶体内原子数目相比小得多, 因此可忽略它们之间的基异, 于是上式简化为

$$U = \frac{N}{2} \sum_j u(r_{ij}).$$

设最近邻原子间的距离为 R 则有 $r_{ij} = a_j R$

$$\text{再令 } A_m = \sum_j \frac{1}{a_j^m}, A_n = \sum_j \frac{1}{a_j^n}, \text{ 得到 } U = \frac{N}{2} \left(-\frac{\alpha A_m}{R_0^m} + \frac{\beta A_n}{R_0^n} \right).$$

平衡时 $R=R_0$, 则由已知条件 $U(R_0) = U_0$ 得

$$\frac{N}{2} \left(-\frac{\alpha A_m}{R_0^m} + \frac{\beta A_n}{R_0^n} \right) = U_0$$

由平衡条件

$$\left. \frac{dU(R)}{dR} \right|_{R_0} = 0$$

得

$$\frac{N}{2} \left(\frac{m\alpha A_m}{R_0^{m+1}} - \frac{n\beta A_n}{R_0^{n+1}} \right) = 0.$$

由 (1), (2) 两式可解得

$$\alpha A_m = \frac{2U_0}{N(m-n)} n R_0^m,$$

$$\beta A_n = \frac{2U_0}{N(m-n)} m R_0^n.$$

利用体积弹性模量公式 [参见《固体物理教程》(2.14) 式]

$$\begin{aligned} K &= \frac{R_0^2}{9V_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} \text{ 得 } K = \frac{1}{9V_0} \frac{N}{2} \left[-\frac{m(m+1)\alpha A_m}{R_0^m} + \frac{n(n+1)\beta A_n}{R_0^n} \right] \\ &= \frac{1}{9V_0} \frac{N}{2} \left[-\frac{m(m+1)}{R_0^m} \frac{2U_0 n R_0^m}{N(m-n)} + \frac{n(n+1)}{R_0^n} \frac{2U_0 m R_0^n}{N(m-n)} \right] = -U_0 \frac{mn}{9V_0}. \end{aligned}$$

由于 $U_0 < 0$, 因此 $U_0 = -|U_0|$, 于是 $K = |U_0| \frac{mn}{9V_0}$.

(1) 由《固体物理教程》(2.18) 式可知, 一对惰性气体分子的相互作用能为

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

$\varepsilon = \frac{A^2}{4B}, \sigma = \left(\frac{B}{A}\right)^{1/6}$, 则 N 个惰性气体分子的相互作用势能可表示为

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

由平衡条件 $\left. \frac{dU(R)}{dR} \right|_{R_0} = 0$ 可得 $R_0 = \sigma \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{1/6}$. 进一步得 $U_0 = U(R_0) = -\frac{N\varepsilon A_6^2}{2A_{12}}$.

代入 $K = \left| U_0 \right| \frac{mn}{9V_0}$. 并取 $m=6, n=12, V_0 = \frac{4N}{3\sqrt{3}} R_0^3$ 得 $K = \frac{3\sqrt{3}\varepsilon}{\sqrt{2}\sigma^3} A_{12} \left(\frac{A_6}{A_{12}} \right)^{5/2}$.

对体心立方晶体有 $A_6 = 12.25, A_{12} = 9.11$. 于是 $K = \frac{70.1\varepsilon}{\sigma^3}$.

2. 一维原子链, 正负离子间距为 a , 试证: 马德隆常数为 $\mu = 2 \ln 2$.

[解答] 相距 r_{ij} 的两个离子间的相互作用势能可表示成

$$u(r_{ij}) = \mp \frac{q^2}{4\pi r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}.$$

设最近邻原子间的距离为 R 则有 $r_{ij} = a_j R$,

则总的离子间的相互作用势能

$$U = \frac{N}{2} \sum_j u(r_{ij}) = -\frac{N}{2} \left[\frac{q}{4\pi\varepsilon_0 R} \sum_j \left(\frac{\pm 1}{a_j} \right) - \frac{1}{R^n} \sum_j \frac{b}{a_j^n} \right].$$

基中 $\mu = \sum_j \pm \frac{1}{a_j}$

为离子晶格的马德隆常数, 式中 $+$; $-$ 号分别对应于与参考离子相异和相同的离子. 任选一正离子作为参考离子, 在求和中对负离子到正号, 对正离子取负号, 考虑到对一维离子两边的离子是正负对称分布的, 则有

$$\mu = \sum_j \frac{(\pm 1)}{a_j} = 2 \left[\frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots \right]. \text{ 利用正面的展开式 } \ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \cdots,$$

并令 $x=1$ 得 $\frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots = \ln(1+1) = \ln 2$. 于是, 一维离子链的马德常数为 $\mu = 2 \ln 2$

3. 计算面心立方简单格子的 A_6 和 A_{12}

- (1) 只计最近邻;
- (2) 计算到次近邻;
- (3) 计算到次近邻.

[解答] 图 2.26 示出了面心立方简单格子的一个晶胞. 角顶 O 原子周围有 8 个这样的晶胞, 标号为 1 的原子是原子 O 的最近邻, 标号为 2 的原子是 O 原子的最近邻, 标号为 3 的原子是 O 原子的次次近邻. 由此得到, 面心立方简单格子任一原子有 12 个最近邻, 6 个次近邻及 24 个次次近邻. 以最近邻距离度量, 其距离分别为: $a_j = 1, a_j = \sqrt{2}, a_j = \sqrt{3}$. 由

$$A_6 = \sum_j \left(\frac{1}{a_j} \right)^6, A_{12} = \sum_j \left(\frac{1}{a_j} \right)^{12}.$$

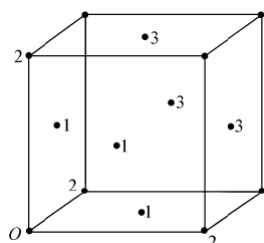


图 2.6 面心立方晶胞

得

$$(1) \text{ 只计最近邻时 } A_6(1) = 12 * \left(\frac{1}{1}\right)^6 = 12, \quad A_{12}(1) = 12 * \left(\frac{1}{1}\right)^{12} = 12.$$

(2) 计算到次近邻时

$$A_6(2) = 12 * \left(\frac{1}{1}\right)^6 + 6 * \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^6 = 12.750,$$

$$A_{12}(2) = 12 * \left(\frac{1}{1}\right)^{12} + 6 * \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{12} = 12.094.$$

(3) 计算到次次近邻时

$$A_6(3) = 12 * \left(\frac{1}{1}\right)^6 + 6 * \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^6 + 24 * \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^6 = 12.750 + 0.899 = 13.639,$$

由以上可以看出, 由于 A_{12} 中的幂

$$A_{12}(3) = 12 * \left(\frac{1}{1}\right)^{12} + 6 * \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{12} + 24 * \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{12} = 12.094 + 0.033 = 12.127.$$

指数较大, A_{12} 收敛得很快, 而 A_6 中的幂指数较小, 因此 A_6 收敛得较慢, 通常所采用的面心立方简单格子的 A_6 和 A_{12} 的数值分别是 14.45 与 12.13.

4. 用埃夫琴方法计算二维正方离子(正负两种)格子的马德隆常数.

[解答] 马德隆常数的定义式为 $\mu = \sum_j \pm \frac{1}{a_j}$, 式中+、-号分别对应于与参考离子相异和相同的离子, 二维正方离子(正负两种)格

子, 实际是一个面心正方格子, 图 2.7 示出了一个埃夫琴晶胞. 设参考离子 0 为正离子, 位于边棱中点的离子为负离子, 它们对晶胞的贡献为 $4 * (1/2)$. 对参考离子库仑能的贡献为

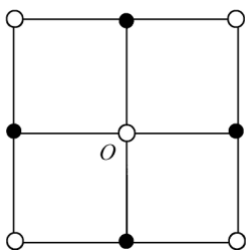


图 2.7 二维正方离子晶格

$$\frac{4 * \frac{1}{2}}{1}.$$

顶角上的离子为正离子, 它们对晶胞的贡献为 $4 * (1/4)$, 对参考离子库仑能的贡献为

$$-\frac{4 * \frac{1}{4}}{\sqrt{2}}.$$

因此通过一个埃夫琴晶胞算出的

马德隆常数为 $\nu = \frac{4 * \frac{1}{2}}{1} - \frac{4 * \frac{1}{4}}{\sqrt{2}} = 1.293$. 再选取 $2^2 = 4$ 个埃夫琴晶胞作为考虑对象, 这时离子 0 的最的邻, 次近邻均在所考

虑的范围内, 它们对库仑能的贡献为 $\frac{4}{1} - \frac{4}{\sqrt{2}}$, 而边棱上的离子对库仑能的贡献为 $-\frac{4 * \frac{1}{2}}{2} + \frac{8 * \frac{1}{2}}{\sqrt{5}}$,

顶角上的离子对为库仑能的贡献为 $-\frac{4 * \frac{1}{4}}{\sqrt{8}}$, 这时算出的马德隆常数为

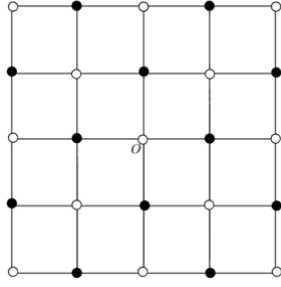


图 2.8 4 个埃夫琴晶胞

同理对 $3^2 = 9$ 个埃夫琴晶胞进行计算, 所得结果为

$$\mu = \left(\frac{4}{1} - \frac{4}{\sqrt{2}} \right) + \left(-\frac{4}{2} + \frac{8}{\sqrt{5}} - \frac{4}{\sqrt{8}} \right) + \left(\frac{4 * \frac{1}{2}}{3} - \frac{8 * \frac{1}{2}}{\sqrt{10}} + \frac{8 * \frac{1}{2}}{\sqrt{13}} - \frac{4 * \frac{1}{2}}{\sqrt{18}} \right) = 1.611$$

对 $4^2 = 16$ 个埃夫琴晶胞进行计算, 所得结果为

$$\mu = \left(\frac{4}{1} - \frac{4}{\sqrt{2}} \right) + \left(-\frac{4}{2} + \frac{8}{\sqrt{5}} - \frac{4}{\sqrt{8}} \right) + \left(\frac{4}{3} - \frac{8}{\sqrt{10}} + \frac{8}{\sqrt{13}} - \frac{4}{\sqrt{18}} \right) + \left(-\frac{4 * \frac{1}{2}}{4} + \frac{8 * \frac{1}{2}}{\sqrt{10}} - \frac{8 * \frac{1}{2}}{\sqrt{17}} + \frac{8 * \frac{1}{2}}{\sqrt{25}} - \frac{4 * \frac{1}{2}}{\sqrt{32}} \right) = 1.614$$

当选取 n^2 个埃夫琴晶胞来计算二维正方离子 (正负两种) 格子的马德隆常数, 其计算公式 (参见刘策军, 二维 N C1 晶体马德隆常数计算, 《大学物理》, Vol. 14, N. 12, 1995.) 为 $\mu = 4[A_{n-1} + B_n] + 8[C_{n-1} + D_n], n > 1$.

$$A_{n-1} = \sum_{t=1}^{n-1} (-1)^{t+1} \frac{1}{t},$$

其中

$$B_n = (-1)^{n+1} \frac{1}{2n},$$

$$C_{n-1} \left(-\frac{1}{2\sqrt{1^2 + 1^2}} \right) + \left(-\frac{1}{2\sqrt{2^2 + 2^2}} + \frac{1}{2\sqrt{2^2 + 1^2}} \right) + \dots$$

$$+ \left(-\frac{1}{2\sqrt{(n-1)^2 + (n-1)^2}} + \frac{1}{\sqrt{(n-1)^2 + (n-2)^2}} - \dots \right) + (-1)^{n-1} \frac{1}{\sqrt{(n-1)^2 + 1^2}}$$

$$D_n = -\frac{1}{8\sqrt{n^2 + n^2}} + \frac{1}{2\sqrt{n^2 + (n+1)^2}} - \dots + (-1)^n \frac{1}{2\sqrt{n^2 + 1^2}}.$$

5. 用埃夫琴方法计算 CsCl 型离子晶体的马德隆常数

- (1) 只计最近邻
- (2) 取八个晶胞

[解答]

- (1) 图 2.29 是 CsCl 晶胞结构, 即只计及最近邻的最小埃夫琴晶胞, 图 2.29(a) 是将 Cs^+ 双在体心位置的结构, 图 2.9(a) 是将 Cl^- 取在体心位置的结构, 容易求得在只计及最近邻情况下, 马德隆常数为 1.

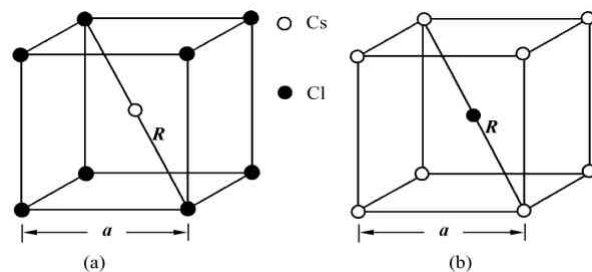


图 2.29 (a) Cs 取为体心的 CsCl 晶胞, (b) Cl 取为体心的 CsCl 晶胞

(2) 图 2.10 是由 8 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞, 8 个最近邻在埃夫琴晶胞内, 每个离子对晶胞的贡献为 1, 它们与参考离子异号, 所以这 8 个离子对马德隆常数的贡献为 8

埃夫琴晶胞 6 个面上的离子与参考离子同号, 它们对埃夫琴晶胞的贡献是 $\frac{1}{2}$, 它们与参考离子的距离为 $\frac{2R}{\sqrt{3}}$ 它们对马德隆常数的贡献为 $-\frac{6 * (\frac{1}{2})}{2 / \sqrt{3}}$

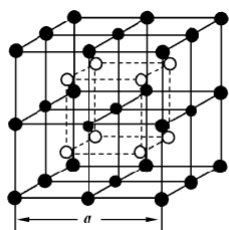


图 2.10 8 个 CsCl 晶胞构成的一个埃夫琴晶胞

埃夫琴晶胞棱上的 12 个离子, 与参考离子同号, 它们对埃夫琴晶胞的贡献是 $\frac{1}{4}$ 它们与参考离子的距离为 $\frac{2\sqrt{2}R}{\sqrt{3}}$ 它们对马德隆

常数的贡献为 $-\frac{12 * (1/4)}{2\sqrt{2}/\sqrt{3}}$ 埃夫琴晶胞角顶上的 8 个离子, 与参考离子同号, 它们对埃夫琴晶胞的贡献是 $\frac{1}{8}$ 它们与参考离子

的距离为 $2R$ 它们对马德隆常数的贡献为 $-\frac{8 * (1/8)}{2}$, 由 8 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞计算的马德隆常数

$$\mu = 8 - \frac{6 * (1/2)}{2 / \sqrt{3}} - \frac{12 * (1/4)}{2\sqrt{2}/\sqrt{3}} - \frac{8 * (1/8)}{2} = 3.064806.$$

为了进一步找到马德常数的规律, 我们以计算了由 27 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞的马德隆常数, 结果发现, 由 27 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞的马德隆常数是 0.439665. 马德隆常数的不收敛, 说明 CsCl 晶胞的结构的马德隆常数不能用传统的埃夫琴方法计算. 为了找出合理的计算方法, 必须首先找出采用单个埃夫琴晶胞时马德隆常数不收敛的原因.

为了便于计算, 通常取参考离子处于埃夫琴晶胞的中心. 如果以 Cs^+ 作参考离子, 由于埃夫琴晶胞是电中性的要求, 则边长为 $2pa$ (p 是大于或等于 1 的整数) 的埃夫琴晶胞是由 $(2p)^3$ 个 CsCl 晶胞所构成, 埃夫琴晶胞最外层的离子与参考离子同号, 而边长为 $(2p+1)a$ 的埃夫琴晶胞是由 $(2p+1)^3$ 个 CsCl 晶胞所构成, 但埃夫琴晶胞的最外层离子与参考离子异号, 如果以 Cl^- 作参考离子也有同样的规律, 设参考离子处于坐标原点 O , 沿与晶胞垂直的方向 (分别取为 x, y, z 图 2.11 示出了 z 轴) 看去, 与参考离子同号的离子都分布在距 O 点 ia 的层面上, 其中 i 是大于等于 1 的整数, 与 O 点离子异号的离子都分布在距 O 点 $(i-0.5)a$ 的层面上, 图 2.11(a) 示出了同号离子层, 图 2.11(b) 示出了异号离子层.

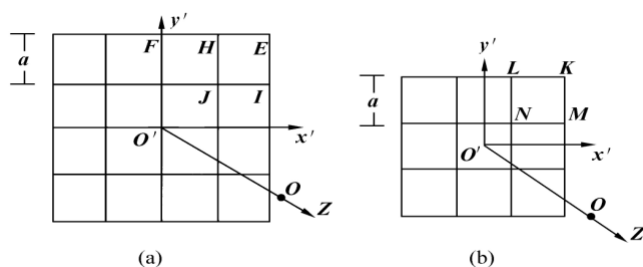


图 2.11 离子层示意图

(a)表示同号离子层, 0 离子所在层与 0' 离子所在层相距 ia

(b)表示异号离子层, 0 离子所在层和 0' 离子所在层相距 $(i-0.5)a$

当 CsCl 埃夫琴晶胞边长很大时, 晶胞最外层的任一个离子对参考离子的库仑能都变得很小, 但它们对参考离子总的库仑能不能忽略. 对于由 $(2p)^3$ 个 CsCl 晶胞所构成的埃夫琴晶胞来说, 最外层有 $6*(2p)^2$ 个与参考离子同号的离子, 它们与参考离子的距离为 $(1/2)pa \sim (\sqrt{3}/2)pa$, 它们与参考离子的库仑能为 $pe^2/4\pi\epsilon_0 a$ 量级, 这是一个相对大的正值. 对于由 $(2p+1)^3$ 个 CsCl 晶胞所构成的埃夫琴晶胞来说, 离外层有 $6*(2p+1)^2$ 个与参考离子异号的离子, 它们与参考离子的库仑能为 $-pe^2/4\pi\epsilon_0 a$ 量级, 这是一个绝对值相对大的负值, 因此, 由 $(2p)^3$ 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞所计算的库仑能, 与由 $(2p+1)^3$ 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞所计算的库仑能会有较大的差异. 即每一情况计算的库仑能都不能代表 CsCl 晶体离子间相互作用的库仑能. 因此这两种情况所计算的马德隆常数也必定有较大的差异, 由 1 个 CsCl 晶胞、8 个 CsCl 晶胞和 27 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞的计算可知, CsCl 埃夫琴晶胞体积不大时, 这种现象已经存在.

为了克服埃夫琴方法在计算马德隆常数时的局限性, 可采取以下方法, 令由 $(2p)^3$ 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞计算的库仑能为 U_1 , 由 $(2p+1)^3$ 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞所计算的库仑能为 U_2 , 则 CsCl 晶体离子间相互作用的库仑能可近似取作

$$U = \frac{1}{2}(U_1 + U_2) \quad (1)$$

因子 1/2 的引入是考虑除了 $(2p+1)^3$ 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞最外层离子外, 其他离子间的库仑能都累计了两偏, 计算 U_1 和 U_2 时要选取体积足够大的埃夫琴晶胞, 此时埃夫琴晶胞最外层离子数与晶胞内的离子数相比是个很小的数, 相应的马德隆常数应为

$$\mu = \frac{1}{2}(\mu_1 + \mu_2) \quad (2)$$

其中: $\mu_1 = \sum_j \left(\pm \frac{1}{a_j} \right)$ 是由 $(2p)^3$ 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞计算的值; $\mu_2 = \sum_j \left(\pm \frac{1}{a_j} \right)$ 由 $(2p+1)^3$ 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞所计算成本的值.

为简化计算, 特选取晶胞边长 a 为计算单位, 由于 $2R = \sqrt{3}a$, 所以

$$\mu = \frac{\sqrt{3}}{2} \mu', \quad \mu' = \sum_i \left(\pm \frac{1}{a_i'} \right) \quad (3)$$

其中 a_i' 是某一离子到参点的距离与 a 的比值.

考虑到对称性, 对选定的埃夫琴晶胞, 把晶胞的离子看成分布在一个个以参考离子为对称心的正六面体的六个面上, 体积不同的正六面六个面上的离子分别计算.

由 $(2p)^3$ 个 CsCl 晶胞构成埃夫琴晶胞时, 由分析整理可得

$$\mu_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\sum_{i=1}^{p-1} A_i + \sum_{i=1}^p B_i + C_p \right), \quad (4)$$

由 $(2p+1)^3$ 个 CsCl 晶胞构成埃夫琴晶胞时,

$$\mu_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\sum_{i=1}^{p-1} A_i + \sum_{i=1}^p B_i + D_p \right), \quad (5)$$

$$\text{其中: } A_i = - \sum_{x'}^i \sum_{y'}^i \frac{k_{x'y'}}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + i^2}} (1 \leq i < p), \quad (6)$$

A_i 表示与 0 点距离为 ia 的 6 个面上所有的离子对马德隆常数的面贡献, 因为这些离子与参考离子同号, 故到负号. x' 、 y' 是离子在平面 $o'x'y'$ 上的坐标, $k_{x'y'}$ 代表 6 个面上等价离子的个数, 其取值规则为:

- (1) 在角上(如 E 点), 即 $x'=i$ 且 $y'=i$ 时, $k_{x'y'}=8$;
- (2) 在棱与坐标轴的交点(如 F 点), $x'=i$ 且 $y'=0$ 或 $x'=0$ 且 $y'=i$ 时, $k_{x'y'}=6$
- (3) 在棱上的其他点(如 H、I 点)即不满足上述条件, 且 $x'=i$ 或 $y'=i$ 时, $k_{x'y'}=12$

(4) 在 O' 点, 即 $x'=0$ 且 $y'=0$ 时, $k'_{x'y'}=6$

(5) 在除 O' 点外的面上的点 (如 J 点), 即不满足上述条件时, $k'_{x'y'}=24$.

$$B_i = \sum_{x'=0.5}^{i-0.5} \sum_{y'=0.5}^{i-0.5} \frac{k'_{x'y'}}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + (i-0.5)^2}} (1 \leq i \leq p), (7)$$

B_i 代表距 0 点距离为 $(i-0.5)a$ 的 6 个面上的离子对马德隆常数的贡献, 因为这种些离子与参考离子异号, 故取正号. x', y' 是离子在平面 $O'x'y'$ 上的坐标, $k'_{x'y'}$ 代表这 6 个面上等价离子的个数, 其取值规则为:

(1) 在角上 (如 K 点), 即 $x'=i$ 且 $y'=i$ 时, $k'_{x'y'}=8$;

(2) 在棱下 (如 L、M 点), 即不满足上述条件, 且 $x'=i$ 或 $y'=i$ 时, $k'_{x'y'}=12$;

(3) 在面上 (如 N 点) 好不满足上述条件时, $k'_{x'y'}=24$.

$$C_i = - \sum_{x'=0}^i \sum_{y'=0}^i \frac{k''_{x'y'}}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + i^2}} (i = p),$$

C_i 表示在边长为 $2pa$ 的晶胞最外层, 即与参考离子相距 pa 的 6 个面上的离子对马德隆常数的贡献, 应取负号, 与 A_i 的不同在于 $k''_{x'y'}$ 的取值:

(1) 在角上, $k''_{x'y'} = k'_{x'y'}/8$;

(2) 在棱上, $k''_{x'y'} = k'_{x'y'}/4$;

(3) 在面上, $k''_{x'y'} = k'_{x'y'}/2$.

$$D_i = \sum_{x'=0.5}^{i-0.5} \sum_{y'=0.5}^{i-0.5} \frac{k'''_{x'y'}}{\sqrt{x'^2 + y'^2 + (i-0.5)^2}} (i = p),$$

D_i 表示在边长为 $2(p+1)a$ 的晶胞最外层, 即与参考离子相距 $(p+0.5)a$ 的离子层对马德隆常数的贡献, 应取正号, 与 B_i 的不同在于 $k'''_{x'y'}$ 的取值:

(1) 在角上, $k'''_{x'y'} = k'_{x'y'}/8$;

(2) 在棱上, $k'''_{x'y'} = k'_{x'y'}/4$;

(3) 在面上, $k'''_{x'y'} = k'_{x'y'}/2$.

表 2.1 给出了计算结果, 给出的 μ 是由分别对应 $2p$ 和 $2p+1$ 的 μ_1 和 μ_2 求得的, 实际上, μ_1 和 μ_2 只需对应边长相近的埃夫琴晶胞即可, 如取对应 $2p$ 和 $2p-1$ 的埃夫琴晶胞也可得到一样的收敛结果, 由以上数据可见, 马德隆常数 μ 随晶胞边长的增大而迅速收敛.

该方法适用于 N C1 结构以外离子晶体马德隆常数的计算.

表 2.21 CsCl 晶体结构马德隆常数

$2p$	μ_1	$2p+1$	μ_2	μ
2	3.064806	3	0.439665	1.7522355
4	3.102401	5	0.415594	1.7589975
10	3.119695	11	0.405077	1.7623860
50	3.122891	51	0.402453	1.7626720
100	3.122991	101	0.402358	1.7626745
200	3.123016	201	0.402334	1.7626750
300	3.123021	301	0.402329	1.7626750
400	3.123022	401	0.402327	1.7626745
500	3.123023	501	0.402327	1.7526750
600	3.123023	601	0.402326	1.7626745
700	3.123024	701	0.402326	1.7626750

800	3.123024	801	0.402326	1.7626750
-----	----------	-----	----------	-----------

6. 只计及最近邻间的排斥作用时, 一离子晶体离子间的相互作用势为

$$u(r) = \begin{cases} \lambda e^{-R/\rho} - \frac{e^2}{R}, & (1) \text{最近邻} \\ \pm \frac{e^2}{r}, & (2) \text{最近邻以外} \end{cases}$$

式中 λ, ρ 是常数, R 是最近邻距离, 求晶体平衡时, 原子间总的相互作用势.

[解 答]

设离子数目为 $2N$ 以 $r_{ij} = a_j R$ 表示第 j 个离子到参考离子 i 的距离, 忽略表面效应, 则总的相互作用能可表示为

$$U = N \left[\sum_j' \left(\pm \frac{e^2}{a_j R} \right) + \sum \lambda e^{-R/\rho} \right] \quad (\sum \text{表示最近邻})$$

$$= N \left[-\frac{\mu e^2}{R} + Z \lambda e^{-R/\rho} \right],$$

$$\text{其中 } \mu = \sum_i' \left(\pm \frac{1}{a_j} \right)$$

为马德隆常数, $+$ 号对应于异号离子, $-$ 号对应于同号离子; Z 为任一离子的最近邻数目, 设平衡时 $R=R_0$, 由平衡条件

$$\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R_0} = N \left[\frac{\mu e^2}{R_0^2} + \frac{Z \lambda}{\rho} e^{-R_0/\rho} \right] = 0, \text{得}$$

$$\rho \frac{\mu e^2}{R_0^2} = Z \lambda e^{-R_0/\rho}.$$

平衡时的总相互作用为

$$U(R_0) = N \left[-\frac{\mu e^2}{R_0} + Z \lambda e^{-R_0/\rho} \right] = \frac{N \mu e^2}{R_0} \left(\frac{\rho}{R_0} - 1 \right).$$

7. 设离子晶体中, 离子间的相互作用势为

$$u(r) = \begin{cases} -\frac{e^2}{R} + \frac{b}{R^m}, & \text{最近邻} \\ \pm \frac{e^2}{r}, & \text{最近邻以外} \end{cases}$$

(1) 求晶体平衡时, 离子间总的相互作用势能 $U(R_0)$

(2) 证明: $U(R_0) \propto \left(\frac{\mu^m}{Z} \right)^{\frac{1}{m-1}}$

其中 μ 是马德隆常数, Z 是晶体配位数

[解 答]

(1) 设离子数目为 $2N$, 以 $r_{ij} = a_j R$ 表示第 j 个离子到参考离子 i 的距离, 忽略表面效应, 则总的相互作用能可表示

$$U = N \left[\sum_j' \left(\pm \frac{e^2}{a_j R} \right) + \sum \frac{b}{R^m} \right] \quad (\sum \text{表示最近邻})$$

$$= N \left[-\frac{\mu e^2}{R} + Z \frac{b}{R^m} \right],$$

其中 $\mu = \sum_i \left(\pm \frac{1}{a_j} \right)$, 为马德隆常数, +号对应于异号离子, -号对应于同号离子. Z 为任一离子的最近邻数目, 设平衡时 $R=R_0$ 由平衡条件

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{R_0} = N \left[\frac{\mu e^2}{R_0^2} - \frac{Zmb}{R_0^{m+1}} \right] = 0, \text{ 得 } \frac{Zmb}{R_0^{m+1}} = \mu e^2$$

$$\text{即 } R_0 = \left(\frac{Zmb}{\mu e^2} \right)^{\frac{1}{m-1}}.$$

于是, 晶体平衡时离子间总的相互作用势能

$$U_0 = N \left[-\frac{Zmb}{R_0^m} + Z \frac{b}{R_0^m} \right] = -\frac{NZb}{R_0^m} (m-1).$$

(2) 晶体平衡时离子间的相互作用势能可进一步化为

$$U_0 = -(m-1)Nb \frac{Z^{\frac{m-1}{m}}}{\left(\frac{Zmb}{\mu e^2} \right)^{\frac{m}{m-1}}} = -(m-1)Nb \frac{(\mu^m e^{2m})^{\frac{1}{m-1}}}{Z^{\frac{1}{m-1}} (mb)^{\frac{m}{m-1}}}.$$

$$\text{由上式可知 } |U_0| \propto \left(\frac{\mu^m}{Z} \right)^{\frac{1}{m-1}}.$$

8. 一维离子链, 其上等间距载有正负 $2N$ 个离子, 设离子间的泡利排斥只出现在最近邻离子之间, 且为 b/R^n , b, n 是常 R 是两最近邻离子的间距, 设离子电荷为 q ,

$$(1) \text{ 试证明平衡间距下 } U(R_0) = -\frac{2Nq^2 \ln 2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right);$$

(2) 令晶体被压缩, 使 $R_0 \rightarrow R_0(1-\delta)$, 试证明在晶体被压缩单位长度的过程中外力作功的主项为 $c\delta/2$ 其中

$$c = \frac{(n-1)q^2 \ln 2}{R_0};$$

(3) 求原子链被压缩了 $2NR_0\delta_e$ ($\delta_e \ll 1$) 时的外力

[解答]

(1) 因为离子间是等间距的, 且都等于 R , 所以认定离子与第 j 个离子的距离 r_j 总可表示成为 $r_j = a_j R$

a_j 是一整数, 于是离子间总的相互作用势能

$$U(R) = \frac{2N}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_j \left(\mp \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} + \frac{b}{r_j^n} \right) \right] = -N \left[\frac{q^2}{R} \sum_i \left(\pm \frac{1}{a_i} \right) - \frac{2b}{R^n} \right],$$

其中+、-分别对应相异离子和相同离子的相互作用. 一维离子晶格的马德隆常数(参见本章习题2)为 $\sum_i \left(\pm \frac{1}{a_i} \right) = 2 \ln 2$.

$$\text{利用平衡条件 } \left. \frac{dU(R)}{dR} \right|_{R_0} = 0$$

$$\text{得到 } b = \frac{q^2 \ln 2 R_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n},$$

$$U(R) = -\frac{2Nq^2 \ln 2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \frac{R_0^{n-1}}{nR^n} \right).$$

在平衡间距下

$$U(R_0) - \frac{2Nq^2 \ln 2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

(2) 将相互作用势能在平衡间距附近展成级数

$$U(R) = U(R_0) + \left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0} (R - R_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dR^2}\right)_{R_0} (R - R_0)^2 + \dots$$

由外力作的功等于晶体内能的增量, 可得外力作功的主项为

$$W = U(R) - U(R_0) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dR^2}\right)_{R_0} (R - R_0)^2,$$

其中利用平衡条件, 将 $R = R_0(1 - \delta)$, 代入上式, 得到

$$W = \frac{1}{2} \left[\frac{(n-1)q^2 \ln 2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} \right] (2NR_0\delta)\delta.$$

晶体被压缩单位长度的过程中, 外力作的功的主项

$$\frac{W}{2NR_0\delta} = \frac{1}{2} \left[\frac{(n-1)q^2 \ln 2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} \right] \delta$$

$$\text{令 } c = \frac{(n-1)q^2 \ln 2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} \text{ (CGS)}$$

得到在晶体被压缩单位长度的过程中, 外力作的功的主项为

$$\frac{c\delta}{2}.$$

(3) 设 $\delta = \delta_e$ 时外力为 F_e , 由于在弹性范围内, 外力与晶格的形变成正比, 所以

$$F = \alpha(2NR_0\delta), F_e = \alpha(2NR_0\delta_e),$$

其中 α 为比例系数离子链被压缩 $2NR_0\delta_e$ 过程中外力作的功

$$\begin{aligned} W_e &= \int_0^{2NR_0\delta_e} F dx = \int_0^{\delta_e} [\alpha(2NR_0\delta)] 2NR_0 d\delta \\ &= \alpha(2NR_0)^2 \frac{1}{2} \delta_e^2 = \frac{1}{2} 2NR_0\delta_e F_e. \end{aligned}$$

$$\text{由于 } W_e = \frac{c\delta_e}{2} (2NR_0\delta_e),$$

所以离子链被压缩了 $2NR_0\delta_e$ 时的外力为

$$F_e = c\delta_e = \frac{q^2 \ln 2 (n-1) \delta_e}{R_0^2}.$$

9. 设泡利排斥项的形式不变, 讨论电荷加倍对 NaCl 晶格常数, 体积弹性模量以及结合能的影响。

[解答]

NaCl 离子间的相互作用势为

$$u(r_{ij}) = \mp \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}}.$$

如果晶体共含有 N 个原子, 令 $r_{ij} = a_j R$, R 是最近邻离子间的距离, 则总的相互作用势能

$$U = \frac{N}{2} \sum_j u(r_{ij}) = -\frac{N}{2} \left(\frac{\mu q^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{B}{R^n} \right),$$

$$\text{式中 } \mu = \sum_j \left(\pm \frac{1}{a_j} \right), B = \sum_j \frac{b}{a_j^n}.$$

若平衡时 $R=R_0$, 由平衡条件

$$\left. \frac{dU(R)}{dR} \right|_{R_0} = \frac{N}{2} \left[\frac{\mu q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} - \frac{nB}{R_0^{n+1}} \right] = 0,$$

$$\text{得 } R_0 = \left(\frac{4\pi\epsilon_0 nB}{\mu q^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}.$$

利用体积弹性模量公式

$$K = \frac{R_0^2}{9V_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0}$$

$$\text{得 } K = \frac{\mu q^2}{72\pi\epsilon_0 R_0^4} (n-1). \text{ 平衡时的结合能为 } |U_0| = \frac{N\mu q^2}{8\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right).$$

由于晶格常数 a 与 R_0 成线性关系, 于是, 当电荷加倍时, 晶格常数, 体积弹性模量以及结合能与原来值的比值为

$$\frac{a(2q)}{a(q)} = 4^{\frac{1}{1-n}},$$

$$\frac{K(2q)}{K(q)} = 4^{\frac{n+1}{n-1}},$$

$$\frac{U_0(2q)}{U_0(q)} = 4^{\frac{n}{n-1}}.$$

10. 两原子间相互作用势为 $u(r) = -\frac{\alpha}{r^2} + \frac{\beta}{r^8}$

当两原子构成一稳定分子时, 核间距为 3 \AA , 解离能为 4eV , 求 α 和 β .

[解答] 当两原子构成一稳定分子即平衡时, 其相互作用势能取极小值, 于是有

$$\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{2\alpha}{r_0^3} - \frac{8\beta}{r_0^9} = 0.$$

$$\text{由此是平衡时两原子间的距离为 } r_0 = \left(\frac{4\beta}{\alpha} \right)^{\frac{1}{6}}, \quad (1)$$

$$\text{而平衡时的势能为 } u(r_0) = -\frac{\alpha}{r_0^2} + \frac{\beta}{r_0^8} = -\frac{3\alpha}{4r_0^2}. \quad (2)$$

根据定义, 解离能为物体全部离解成单个原子时所需用的能量, 其值等于 $|u(r_0)|$ 已知解离能为 4eV 因此得

$$\frac{3\alpha}{4r_0^2} = 4\text{eV}. \quad (3)$$

再将 $r_0 = 3 \text{ \AA}$, $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ erg}$ 代入(1)(3)两式, 得

$$\alpha = 7.69 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{cm}^2$$

$$\beta = 1.40 \times 10^{-72} \text{ erg} \cdot \text{cm}^8.$$

11. NaCl 晶体的体积弹性模量为 2.4×10^{10} 帕, 在 2 万个大气压作用下, 原子相互作用势能增加多少? 晶格常数将缩小百分之几? (1 帕 = 10^{-5} 个大气压)

[解答] 假定在外力作用下, 晶体的形变为弹性形变, 此时可将 K 视为常量, 由《固体物理教程》(2.6) 式

$$K = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T,$$

得
$$P - P_0 = - \int_{V_0}^V \frac{K}{V} dV = -K \ln \frac{V}{V_0}.$$

式中 $P_0 = 1$ 个大气压, $P = 2 \times 10^4$ 个大气压, V_0 为晶体在压强为 P_0 时的体积,

由此得 $V = V_0 e^{\frac{P_0 - P}{K}}$ 及
$$\Delta V = V - V_0 = V_0 \left(e^{\frac{P_0 - P}{K}} - 1 \right)$$

在弹性形变情况下, 体积的相对变化率

$$\frac{\Delta V}{V_0} \ll 1. \text{ 因此, 由《固体物理教程》(2.10)式 } P = -K \frac{\Delta V}{V_0},$$

可知体积弹性模量 K 甚大于压强 P , 于是

$$\Delta V \approx \frac{V_0(P_0 - P)}{K} \text{ 再根据 } P \Delta V = -\Delta U,$$

得相互作用势能增加量为
$$\Delta U = -P \Delta V = -\frac{P V_0 (P_0 - P)}{K}$$

单位体积热能增加量为
$$\Delta u = -\frac{P(P_0 - P)}{K} = \frac{2 \times 10^9 (2 \times 10^9 - 10^5)}{2.4 \times 10^{10}} \text{ J/m}^3 = 1.67 \times 10^8 \text{ J/m}^3.$$

设晶格常数为 a , 则有 $V = \lambda a^3$, λ 是一常数, 于是
$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \frac{\Delta a}{a_0}.$$

得晶格常数缩小的百分比为

$$\begin{aligned} \left| \frac{\Delta a}{a_0} \right| &= \frac{1}{3} \left| \frac{\Delta V}{V_0} \right| = \frac{1}{3} \frac{P - P_0}{K} \\ &= \frac{2 \times 10^9 - 10^5}{3 \times 2.4 \times 10^{10}} = 2.8\%. \end{aligned}$$

12. 雷纳德-琼斯为
$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

证明: $r = 1.12\sigma$ 时势能最小, 且 $u(r) = -\varepsilon$; 当 $r = \sigma$ 时, $u(r) = 0$ 说明 ε 和 σ 的物理意义.

[解答] 当 $r = r_0$ 时 $u(r)$ 取最小值 $u(r_0)$, 由极值条件

$$\left(\frac{du}{dr} \right)_{r=r_0} = 0 \text{ 得 } 4\varepsilon \left(-12 \frac{\sigma^{12}}{r_0^{13}} + 6 \frac{\sigma^6}{r_0^7} \right) = 0$$

于是有 $r_0 = 2^{1/6} \sigma = 1.12\sigma$

再代入 u 的表示式得

$$\begin{aligned} u(r_0) &= 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right], \\ &= 4\varepsilon \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right) = -\varepsilon \end{aligned}$$

当 $r = \sigma$ 时则有

$$u(\sigma) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sigma} \right)^6 \right] = 0,$$

由于 $|u(r_0)|$ 是两分子间的结合能, 所以 ε 即是两分子处于平衡时的结合能, σ 具有长度的量纲, 它的物理意义是, σ 是相互作用势能为 0 时两分子间的间距.

13. 如果离子晶体中离子总的相互作用势能为

$$U(r) = -N \left[\frac{\mu q^2}{4\pi\epsilon_0 r} - Z\lambda e^{-r/\rho} \right],$$

求晶体的压缩系数,其中 λ, ρ 为常数, Z 为配位数.

[解答] 压缩系数 k 等于体积弹性模量 K 的倒数,即 $k = \frac{1}{K}$.

$$\text{又 } K = \frac{R_0^2}{9V_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} = \frac{NR_0^2}{9V_0} \left[\frac{\mu q^2}{2\pi\epsilon_0 R_0^3} - \frac{Z\lambda}{\rho^2} e^{-R_0/\rho} \right].$$

式中 R_0 为平衡时相邻原子间的距离,由平衡条件

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} = 0, \text{ 得 } N \left[\frac{\mu q^2}{2\pi\epsilon_0 R_0^3} - \frac{Z\lambda}{\rho^2} e^{-R_0/\rho} \right] = 0,$$

$$\text{即 } e^{-R_0/\rho} = \frac{\mu \rho q^2}{2\pi\epsilon_0 Z\lambda R_0}.$$

由以诸式得

$$k = - \frac{9V_0}{NR_0^2 \left[\frac{\mu q^2}{2\pi\epsilon_0 R_0^3} - \frac{Z\lambda}{\rho^2} e^{-R_0/\rho} \right]} = \frac{18\mu\epsilon_0 V_0}{N\mu q^2 \left(\frac{1}{2\rho} - \frac{1}{R_0} \right)}.$$

14. 取一 $\Delta x \Delta y \Delta z$ 立方体元,以相对两面中点连线为转轴,列出转动方程,证明应力矩阵是一个对称矩阵.

[解答]

如图 2.21 所示,在弹性体内取一立方体元,体元边长分别为 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, C 点的坐标是 x, y, z . 对于以前后两面中心 AB 为转轴的转动,上下表面上的应力 T_{yx} 形成了力偶,左右两表面上的应力 T_{xy} 也形成了力偶,体元绕 AB 轴转动的转动方程为

$$\begin{aligned} & (T_{yz} + \frac{\partial T_{yz}}{\partial y} \Delta y) \Delta x \Delta y \frac{\Delta z}{2} + T_{yz} \Delta x \Delta y \frac{\Delta z}{2} - (T_{zy} + \frac{\partial T_{zy}}{\partial y} \Delta y) \Delta x \Delta z \frac{\Delta y}{2} - T_{zy} \Delta x \Delta z \frac{\Delta y}{2} \\ & = I_{AB} \frac{\partial^2 \theta_{AB}}{\partial t^2} \end{aligned}$$

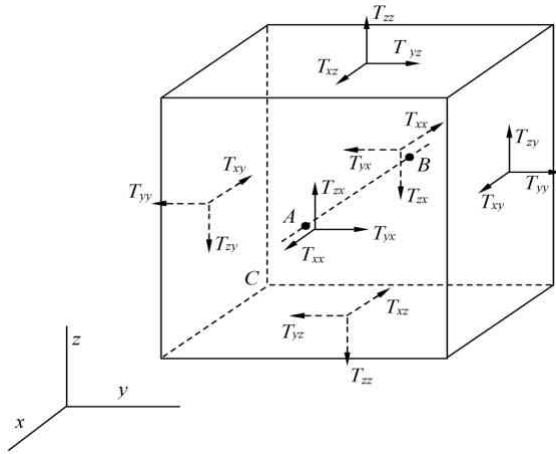


图 2.12 正方体元六个面上的应力

基中 θ_{AB} 是体元绕 AB 轴转动的转动角, I_{AB} 是体元绕 AB 轴转动的转动惯量,其值为

$$I_{AB} = \rho \Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{(\Delta y)^2}{12} + \frac{(\Delta z)^2}{12} \right).$$

由上式可知,当 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ 趋于 0 时,转动惯量 I_{AB} 更快地趋于 0,于是转动方程化为

$$\left(T_{yz} + \frac{\partial T_{yz}}{\partial y} \Delta y\right) + T_{yz} - \left(T_{zy} + \frac{\partial T_{zy}}{\partial y} \Delta y\right) + T_{zy} = 0$$

因为应力的梯度不能突变,所以当 $\Delta y \rightarrow 0$ 时,由上式可得

$$T_{yz} = T_{zy}$$

同理可得

$$T_{xz} = T_{zx}, T_{xy} = T_{yx}.$$

由此可知,应力矩阵

$$\begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{xy} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{xz} & T_{yz} & T_{zz} \end{bmatrix}.$$

是一个对称矩阵

15.六角晶体有 5 个独立的弹性劲度常数 $c_{11} = c_{22}, c_{23} = c_{13}, c_{55} = c_{44}, c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{22}), c_{33}$, 其他常数为零, 取 a 轴与 x 轴重合, 取 c

轴为 z 轴, 弹性波在 xy 平面内(任意方向)传播, 试求

(1) 三个波速;

(2) 对应三种模式的质点的位移方向

[解答]

按照已知条件, 六角晶体的弹性劲度常数矩阵为

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix}, c_{66} = (c_{11} - c_{12}).$$

弹性波的传播方向单位矢量

$$I = l_x i + l_y j,$$

且有 $l_x^2 + l_y^2 = 1$.

同《固体物理教程》(2.70)式可求得克利斯夫(Christoffel)方程

$$\begin{bmatrix} c_{11}l_x^2 + c_{66}l_y^2 - c & (c_{12} + c_{66})l_x l_y & 0 \\ (c_{12} + c_{66})l_x l_y & c_{11}l_x^2 + c_{66}l_y^2 - c & 0 \\ 0 & 0 & c_{44} - c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{bmatrix} = 0.$$

由质点速度 V_x, V_y, V_z 的系数行列式的值

$$\begin{vmatrix} c_{11}l_x^2 + c_{66}l_y^2 - c & (c_{12} + c_{66})l_x l_y & 0 \\ (c_{12} + c_{66})l_x l_y & c_{11}l_x^2 + c_{66}l_y^2 - c & 0 \\ 0 & 0 & c_{44} - c \end{vmatrix} = 0$$

得到

$$c^2 - (c_{11} - c_{66})c + c_{11}c_{66} = 0,$$

$$c_{44} - c = 0.$$

由以上两式得到三个有效弹性常数

$$c_1 = c_{11}, c_2 = c_{66}, c_3 = c_{44}.$$

将 c_1 代入克利斯托夫方程得

$$(c_{66} - c_{11})l_y V_x + (c_{12} + c_{66})l_x V_y = 0,$$

$$(c_{12} + c_{66})l_y V_x + (c_{66} - c_{11})l_x V_y = 0,$$

$$V_z = 0.$$

将 $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ 代入前两式,得到

$$\frac{V_x}{V_y} = \frac{l_x}{l_y}.$$

如图 2.13 所示,设传播方向与 x 轴夹角为 θ ,则有 $\cos \theta = l_x$, $\sin \theta = l_y$ 于是得到

$$\frac{V_x}{V_y} = \frac{l_x}{l_y} = \cot \theta.$$

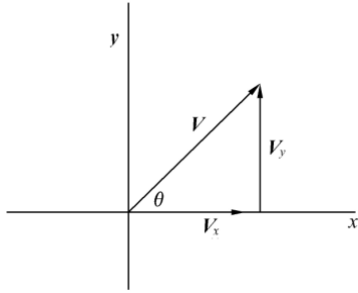


图 2.13 波的传播方向与质点运动方向平行

即传播方向就是质点运动的方向,也就是说,对应 c_1 是一纵波.

将 c_2 代入克利斯托夫方程,得

$$(c_{11} - c_{66})l_x V_x + (c_{12} + c_{66})l_y V_y = 0,$$

$$(c_{12} + c_{66})l_x V_x + (c_{11} - c_{66})l_y V_y = 0,$$

$$V_z = 0.$$

将 $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{22})$ 代入前两式,得到

$$\frac{V_x}{V_y} = -\frac{l_y}{l_x}.$$

上式对应的几何图像如图 2.14 所示,由图 2.14 可知,传播方向与质点运动的方向垂直,也就是说,对应 c_2 一横波

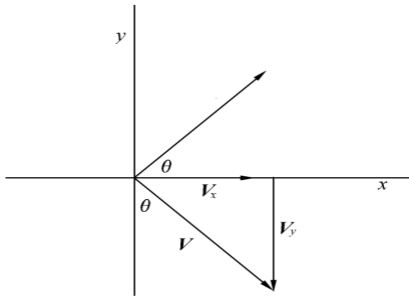


图 2.14 波传播方向与质点运动方向垂直

将 c_3 代入克利斯托夫方程,得

$$(c_{11}l_x^2 - c_{66}l_y^2 - c_{44})V_x + (c_{12} + c_{66})l_x l_y V_y = 0,$$

$$(c_{12} + c_{66})l_x l_y V_x + (c_{11}l_y^2 + c_{66}l_x^2 - c_{44})V_y = 0,$$

$$(c_{44} - c_{44})V_z = 0.$$

前两式 V_x 和 V_y 的系数行列式的值等于,

$$c_{11}c_{66} - c_{44}c_{66} - c_{11}c_{44} + c_{44}^2 = (c_{11} - c_{44})(c_{66} - c_{44}).$$

因为 $c_{11} \neq c_{44}$, $c_{44} \neq c_{66}$, 所以 V_x 和 V_y 的系数行列式的值不为 0, 即前两式中 V_x 和 V_y 的解必须都为 0, 因此, 对应 c_3 , 质点速度只有 $V_z \neq 0$, 显然, 这也是一个横波, 质点运动的方向与传播方向垂直.

第三章 晶格振动与晶体热学性质

习 题

1. 原子质量为 m , 间距为 a , 恢复力常数为 β 的一维简单晶格, 频率为 ω 的格波

$u_n = A \cos(\omega t - qna)$, 求

- (1) 该波的总能量,
(2) 每个原子的时间平均总能量。

[解答]

- (1) 格波的总能量为各原子能量的总和。其中第 n 个原子的动能为

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{\partial u_n}{\partial t} \right)^2,$$

而该原子与第 $n+1$ 个原子之间的势能为

$$\frac{1}{2} \beta (u_n - u_{n+1})^2$$

若只为考虑最近邻相互作用, 则格波的总能量为

$$E = \sum_n \frac{1}{2} m \left(\frac{\partial u_n}{\partial t} \right)^2 + \sum_n \frac{1}{2} \beta (u_n - u_{n+1})^2,$$

将 $u_n = A \cos(\omega t - pna)$

代入上式得

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \sum \sin^2(\omega t - qna) + \frac{1}{2} \beta A^2 \sum 4 \sin^2[\omega t - \frac{1}{2}(2n+1)qa] \cdot \sin^2 \frac{qa}{2},$$

设 T 为原子振动周期, 利用

$$\frac{1}{T} \int_0^T \sin^2(\omega t - \varphi) dt = \frac{1}{2}$$

可得

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{1}{2} \omega^2 A^2 \sum_n \frac{1}{T} \int_0^T \sin^2(\omega t - qna) dt + \frac{1}{2} \beta A^2 \sum_n 4 \frac{1}{T} \int_0^T \sin^2[\omega t - \frac{1}{2}((2n+1)qa)] \cdot \sin^2 \frac{qa}{2} dt \\ &= \frac{1}{4} m \omega^2 A^2 N + \beta A^2 N \sin^2 \frac{qa}{2}. \end{aligned}$$

式中 N 为原子总数。

- (2) 每个原子的时间平均总能量为

$$\frac{\bar{E}}{N} = \frac{1}{4} m \omega^2 A^2 + \beta A^2 \sin^2 \frac{qa}{2}$$

再利用色散关系 $\omega^2 = \frac{2\beta}{m}(1 - \cos qa) = \frac{4\beta}{m} \sin^2 \frac{qa}{2}$

便得到每个原子的时间平均能量

$$\frac{\bar{E}}{N} = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2$$

2. 一维复式格子, 原子质量都为 m , 原子统一编号, 任一原子与两最近邻的间距不同, 力常数不同, 分别为 β_1 和 β_2 , 晶格常数为 a , 求原子的运动方程及色散关系。

[解答]

图 3.2 一维双原子分子链

此题实际是一双原子分子链. 设相邻分子间两原子的力常数为 β_2 , 间距为 b ; 一个分子内两原子力常数 β_1 ; 晶格常数为 a ; 第 $n-1, n, n+1, n+2$ 个原子的位移分别为 $u_{n-1}, u_n, u_{n+1}, u_{n+2}$. 第 $n-1$ 与第 $n+1$ 个原子属

于同一原子, 第 n 与 $n+1$ 个原子属于同一个原子, 于是第 n 和第 $n+1$ 个原子受的力分别为

$$\begin{aligned} f_n &= \beta_2(u_{n+1} - u_n) - \beta_1(u_n - u_{n-1}), \\ f_{n+1} &= \beta_1(u_{n+2} - u_{n+1}) - \beta_2(u_{n+1} - u_n). \end{aligned}$$

其运动方程分别为

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= \beta_2(u_{n+1} - u_n) - \beta_1(u_n - u_{n-1}) \\ m \frac{d^2 u_{n+1}}{dt^2} &= \beta_1(u_{n+2} - u_{n+1}) - \beta_2(u_{n+1} - u_n) \end{aligned}$$

设格波的解分别为

$$\begin{aligned} u_n &= A e^{i[q(\frac{n}{2})a - \omega t]} = A e^{i[\frac{1}{2}qna - \omega t]} \\ u_{n+1} &= B' A e^{i[q(\frac{n}{2})a + qb - \omega t]} = B e^{i[\frac{1}{2}qna - \omega t]}. \end{aligned}$$

代入运动方程, 得

$$\begin{aligned} -m\omega^2 A &= \beta_2(B - A) - \beta_1(A - B e^{-iqa}) \\ -m\omega^2 B &= \beta_1(A e^{iqa} - B) - \beta_2(B - A) \end{aligned}$$

整理得

$$\begin{aligned} (\beta_1 + \beta_2 - m\omega^2)A - (\beta_2 \beta e^{-iqa})B &= 0, \\ -(\beta_2 \beta e^{iqa})A + (\beta_1 + \beta_2 - m\omega^2)B &= 0 \end{aligned}$$

由于 A 和 B 不可能同时为零。因此其系数行列式必定为零。即

$$\begin{vmatrix} (\beta_1 + \beta_2 - m\omega^2) & -(\beta_2 + \beta_1 e^{-iqa}) \\ -(\beta_2 + \beta_1 e^{iqa}) & (\beta_1 + \beta_2 - m\omega^2) \end{vmatrix} = 0.$$

解上式可得

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2m^2} \left\{ 2m \pm \left[4m^2 - \frac{16m^2 \beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right) \right]^{1/2} \right\} \\ &= \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{m} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4\beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right) \right]^{1/2} \right\} \end{aligned}$$

由上式知, 存在两种独立的格波, 声学格波的色散关系为

$$\omega_A^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{m} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{4\beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right) \right]^{1/2} \right\},$$

光学格波的色散关系为

$$\omega_0^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{m} \left\{ 1 + \left[1 - \frac{4\beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right) \right]^{1/2} \right\}.$$

3. 由正负离子构成的一维原子链, 离子间距为 a , 质量都为 m , 电荷交替变化, 即第 n 个离子的电荷 $q = e(-1)^n$. 原子间的相互作用势是两种作用势之和, 其一, 近邻原子的短程作用, 力系数为 β , 其二, 所有离子间的库仑作用. 证明

(1) 库仑力对力常数的贡献为

$$2(-1)^p \frac{e^2}{p^3 a^3}.$$

(2) 色散关系

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} + \sin^2 \left(\frac{1}{2} qa \right) + \sigma \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p (1 - \cos qpa) p^{-3},$$

其中

$$\omega_0^2 = \frac{4\beta}{m}, \sigma = \frac{e^2}{\beta a^3}.$$

(3) $qa = \pi, \sigma \rightarrow 0.475$ 时, 格波为软模。

[解答]

(1) 设离子链沿水平方向, 第 n 个离子右端的第 $n+p$ 个离子与第 n 个离子间的库仑力为

$$f_{n+p,n} = - \frac{(-1)^{n+p} (-1)^n e^2}{[pa + (u_{n+p} - u_n)]^2}.$$

上式右端加一负号, 是我们规定坐标的正方向, 指向右端, 考虑到 $|u_{n+p} - u_n| \ll pa$, 可将上式展成

$(u_{n+p} - u_n)$ 级数, 取一级近似得

$$f_{n+p,n} \approx - \frac{(-1)^p e^2}{(pa)^2} \left[1 - \frac{2(u_{n+p} - u_n)}{pa} \right]$$

第 n 个离子左端的第 $n-p$ 个离子与第 n 个离子间的库仑力为

$$f_{n-p,n} = \frac{(-1)^{n-p} (-1)^n e^2}{[pa + (u_n - u_{n-p})]^2}$$

取一级近似得 $f_{n-p,n} \approx \frac{(-1)^p e^2}{(pa)^2} \left[1 - \frac{2(u_n - u_{n-p})}{pa} \right]$ 。

第 $n-p$ 个离子和第 $n+p$ 个离子对第 n 个离子间的库仑作用合力为

$$f_{n\pm p,n} \approx \frac{2(-1)^p e^2}{p^3 a^3} (u_{n+p} + u_{n-p} - 2u_n)$$

可见库仑力对常数的贡献为

$$2(-1)^p \frac{e^3}{p^3 a^3}$$

(2) 第 n 个离子的运动方程为

$$m \frac{du_n}{dt} = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) + \sum_{p=1}^{\infty} f_{n\pm p,n}$$

设格波解

$$u_{n+p} = A e^{i[(n+p)qa - \omega t]},$$

$$u_n = A e^{i[qn a - \omega t]},$$

则由离子的运动方程得

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{\beta}{m} (2 - e^{iqa} - e^{-iqa}) + \frac{1}{m} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2(-1)^p e^2}{(pa)^3} (2 - e^{iqa} - e^{-iqa}) \\ &= \frac{2}{m} \left[\beta (1 - \cos qa) + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2(-1)^p e^2}{(pa)^3} (1 - \cos pqa) \right] \\ &= \frac{4\beta}{m} \left[\sin^2 \left(\frac{1}{2} qa \right) + \frac{e^2}{\beta a^3} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p (1 - \cos pqa) p^{-3} \right]. \end{aligned}$$

$$\text{令 } \omega_0^2 = \frac{4\beta}{m}, \sigma = \frac{e^2}{\beta a^3}, \text{ 可得 } \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \sin^2 \left(\frac{1}{2} qa \right) + \sigma \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p (1 - \cos pqa) p^{-3}$$

当 $qa = \pi$, 有

$$\begin{aligned}\frac{\omega^2}{\omega_0^2} &= 1 - 2\sigma \left[1 + \left(\frac{1}{3}\right)^3 + \left(\frac{1}{5}\right)^3 + \left(\frac{1}{7}\right)^3 + \cdots \right] \\ &= 1 - 2\sigma \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^3} = 1 - 2\sigma \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^3} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m)^3} \right\} \\ &= 1 - 2\sigma \frac{7}{8} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^3} \\ \text{记 } \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^3} &= \zeta(3)\end{aligned}$$

则有

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = 1 - \frac{7\zeta(3)}{4}\sigma$$

由此知, 当 $\sigma = \frac{4}{7\zeta(3)} = 0.475$ 时, $\omega \rightarrow 0$ 由于格波的频率 $\omega \propto \beta^{1/2}$, 因此 $\omega \rightarrow 0$ 说明此振动

模式对应的恢复力系数 $\beta \rightarrow 0$, 相当于弹簧振子系统的弹簧丧失了弹性. 所以称 $\omega \rightarrow 0$ 的振动模式为软模.

4. 证明一维单原子链的运动方程, 在长波近似下, 可以化成弹性波方程

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

[解答]

根据《固体物理教程》(3.4)式, 第 n 个原子的运动方程为

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

因为 $u_{n+1} = e^{iqa} u_n$

$$u_{n-1} = e^{-iqa} u_n$$

所以第 n 个原子的运动方程化为

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta(e^{iqa} + e^{-iqa} - 2)u_n.$$

在长波近似下:

$$qa \rightarrow 0, e^{\pm iqa} \approx 1 \pm iqa + \frac{1}{2}(iqa)^2,$$

运动方程又化为

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta(e^{iqa} + e^{-iqa} - 2)u_n = \beta a^2 (-q^2)u_n$$

在长波近似下, 当 l 为有限整数时,

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{u_{n+l}}{u_n} = \lim_{q \rightarrow 0} e^{iqla} = 1$$

上式说明, 在长波近似下, 邻近(在半波长范围内)的若干原子以相同的振幅, 相同的位相做集体运动, 因此(1)式可统一写成

$$m \frac{d^2 u_{n+l}}{dt^2} = \beta a^2 (-q^2)u_{n+l}.$$

第二章中固体弹性理论所说的宏观的质点运动, 正是由这些原子的整体的运动所构成, 这些原子偏离平衡位置的位移 u_{n+l} , 即是宏观上的质点位移 u , 从宏观上看, 原子的位置可视为准连续的, 原子的分离 $(n+l)a$ 可视为连续坐标 x , 即

$$u_{n+l} = A e^{i[q(n+l)a - \omega t]} = A e^{i(qx - \omega t)} = u$$

于是

$$(-q^2)u_{n+1} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

(2)式化成

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

其中 $v = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}$, 是用微观参数表示的弹性波的波速.

5. 设有一长度为 L 的一价正负离子构成的一维晶格, 正负离子间距为 a , 正负离子的质量分别为 m_+ 和 m_- ,

$$\text{近邻两离子的相互作用势为 } u(r) = \frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^n},$$

式中 e 为电子电荷, b 和 n 为参量常数, 求

- (1) 参数 b 与 e, n 及 a 的关系,
- (2) 恢复力系数 β ,
- (3) $q = 0$ 时的光学波的频率 ω_0 ,
- (4) 长声学波的速度 v_A ,

假设光学支格波为一常数, 且 $\omega = \omega_0$ 对光学支采用爱因斯坦近似, 对声学波采用德拜近似, 求晶格热容。

[解答]

(1) 若只计及近邻离子的相互作用, 平衡时, 近邻两离子的相互作用势以取极小值, 即要求

$$\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r=a} = 0.$$

由此得到

$$b = \frac{e^2 a^{n-1}}{n}.$$

(2) 恢复力系数

$$\beta = \left. \frac{d^2 u(r)}{dr^2} \right|_{r=a} = \frac{e^2 (n-1)}{a^3}.$$

(3) 光学波频率的一般表达式[参见《固体物理教程》(3.21)式]

$$\omega_0^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2mM} \left\{ (m+M) + \left[(m+M)^2 - \frac{16m\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2 \left(\frac{qa'}{2} \right) \right]^{1/2} \right\}.$$

对于本题, $qa' = 2a$, $\beta_1 = \beta_2 = \beta$, $m = m_+$, $M = m_-$. 所以 $q = 0$ 的光学波频率

$$\omega_0 = \left[\frac{2e^2(m_+ + m_-)(n-1)}{a^3 m_+ m_-} \right]^{1/2}.$$

(4) 由《固体物理教程》(3.25)式可知, 长声学波的频率

$$\omega_A = a' \sqrt{\frac{\beta_1 \beta_2}{(m+M)(\beta_1 + \beta_2)}} q.$$

$$\text{对于本题 } \omega_A = 2a \sqrt{\frac{\beta}{(m_+ + m_-)}} q.$$

长声学波的速度

$$v_A = \frac{\omega_A}{q} = \sqrt{\frac{2e^2(n-1)}{a(m_+ + m_-)}}.$$

(5) 按照爱因斯坦模型, 光学波的热振动能

$$E_0 = \frac{L}{a} \frac{\hbar \omega_0}{e^{\hbar \omega_0 / k_B T} - 1}.$$

光学波对热容的贡献

$$C_{Vo} = \frac{dE_0}{dT} = \frac{L}{a} k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E / T}}{(e^{\Theta_E / T} - 1)^2},$$

其中 Θ_E 是爱因斯坦温度, 其定义为 $\Theta_E = \frac{\hbar \omega_0}{k_B}$

按照德拜模型, 声学波的模式密度

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi v_A}.$$

$$E_A = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega D(\omega) d\omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} = \frac{L \hbar}{\pi v_A} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 \int_0^{\Theta_D / T} \frac{x dx}{e^x - 1}.$$

其中 $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$, $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$,

ω_D 和 Θ_D 分别为德拜频率和德拜温度, 德拜频率 ω_D 可由下式

$$\frac{L}{a} = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{L}{\pi v_A} d\omega = \frac{L \omega_D}{\pi v_A}$$

求得

$$\omega_D = \frac{\pi v_A}{a}.$$

声学波对热容的贡献

$$\begin{aligned} C_{VA} &= \frac{dE_A}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega D(\omega) d\omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \right) = \frac{L k_B^2 T}{\pi v_A \hbar} \int_0^{\Theta_D / T} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \\ &= \frac{L k_B^2 T}{\pi v_A \hbar} \int_0^{\Theta_D / T} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \end{aligned}$$

在高温情况下, $e^x \approx 1 + x$, 上式化成

$$\begin{aligned} C_{VA} &= \left(\frac{a(m_+ + m_-)}{2e^2(n-1)} \right)^{1/2} \frac{L k_B^2 T}{\pi \hbar} \int_0^{\Theta_D / T} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \\ &= \left(\frac{a(m_+ + m_-)}{2e^2(n-1)} \right)^{1/2} \frac{L k_B^2 \Theta_D}{\pi \hbar}. \end{aligned}$$

先求出高温时的 E_A , 再求 C_{VA} 更容易.

在甚低温条件下, $(\Theta_D / T) \rightarrow \infty$,

[解答]

设原子的质量为 M , 第 n 个原子对平衡位置的位移为 u_n 第 $n+m$ 和第 $n-m$ 个原子对平衡位置的位移分别为 u_{n+m} 与 u_{n-m} ($m=1,2,3,\dots$), 则第 $n+m$ 和第 $n-m$ 个原子对第 n 个原子的作用力为

$$f_{n,m} = \beta_m (u_{n+m} - u_n) + \beta_m (u_{n-m} - u_n) = \beta_m (u_{n+m} + u_{n-m} - 2u_n).$$

第 n 个原子受力的总合为

$$F_n = \sum_{m=1}^{\infty} f_{n,m} = \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m (u_{n+m} + u_{n-m} - 2u_n).$$

因此第 n 个原子的运动方程为 $M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m (u_{n+m} + u_{n-m} - 2u_n)$.

将格波的试解 $u_n = A e^{i(qna - \omega t)}$

代入运动方程得

$$\begin{aligned} -M\omega^2 &= \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m (e^{iqma} + e^{-iqma} - 2) \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} 2\beta_m [\cos(qma) - 1] \\ &= -4 \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m \sin^2 \frac{qma}{2}. \end{aligned}$$

由此得格波的色散关系为

$$\omega^2 = \frac{4}{M} \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m \sin^2 \frac{qma}{2}.$$

7. 采用德拜模型把晶体中的格波看成弹性波, 在三维晶体内任意传播方向可存在三支弹性波 (两支横波, 一支纵波), 设波矢为 \mathbf{q} 的第 i 支弹性波的波动方程为

$$u_{i,q}(r, t) = A_{i,q} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t). \quad (1)$$

任一原子的位移是所有格波引起的位移的迭加, 即

$$u(r, t) = \sum_{i,q} u_{i,q}(r, t) = \sum_{i,q} A_{i,q} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t). \quad (2)$$

原子位移平方的长时间平均值

$$\begin{aligned} \overline{u^2(r, t)} &= \overline{\left(\sum_{i,q} u_{i,q}(r, t) \right) \cdot \sum_{i',q'} u_{i',q'}(r, t)} \\ &= \sum_{i,q} \overline{u_{i,q}^2(r, t)} + \sum_{i \neq i', q \neq q'} \overline{u_{i,q}(r, t) \cdot u_{i',q'}(r, t)}. \end{aligned}$$

由于 $u_{i,q}(r, t) \cdot u_{i',q'}(r, t)$ 的数目非常大, 为 N^2 (N 是原子总数) 数量级, 而且取正事负的几率相等,

因此上式对 $(i \neq i', q \neq q')$ 的求和项与对 (i, q) 的求和项相比是一小量, 可以略去, 于是得

$$\overline{u^2(r, t)} = \sum_{i,q} \overline{u_{i,q}^2(r, t)}$$

由于 $u_{i,q}(r, t)$ 为 t 的周期函数, 其长时间平均值等于一个周期内的时间平均值, 因此上式右边中的

$\overline{u^2(r, t)}$ 可用 $u^2(r, t)$ 在一周期内的时间平均值代替, 在绝对零度下, 所有的热振动模式均未被激发, 即只有零点振动, 且一个频率为 ω 的零点振动的能量

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega.$$

弹性波 $u_{i,q}(r, t)$ 动能的时间平均值为

$$\begin{aligned} \overline{T_{i,q}} &= \frac{1}{T} \int_{V_c} d\mathbf{r} \int_0^T \left[\frac{1}{2} \rho \left(\frac{du_{i,q}(r, t)}{dt} \right)^2 \right] dt \\ &= \frac{\omega^2 \rho A_{i,q}^2}{2T} \int_{V_c} d\mathbf{r} \left\{ \int_0^T \sin^2(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) dt \right\} \\ &= \frac{1}{4} \rho \omega V_c^2 A_{i,q}^2. \end{aligned}$$

式中 ρ 是晶体质量密度, V_c 是其体积, T 为弹性波的振动周期.

由于动能与弹性势能的时间平均值相等, 它们均为总能量的一半, 所以有,

$$\overline{T_{i,q}} = \frac{1}{4} \rho \omega V_c^2 A_{i,q}^2 = \frac{1}{2} E_0 = \frac{1}{4} \hbar \omega.$$

于是得到

$$A_{i,q}^2 = \frac{2E_0}{\rho V_c \omega^2} = \frac{\hbar}{\rho V_c \omega}.$$

位移 $u_{i,q}(r, t)$ 的平方的时间平均值为

$$\begin{aligned} \overline{u_{i,q}^2(r, t)} &= \frac{1}{T} \int_0^T A_{i,q}^2 \cos^2(q \cdot r - \omega t) dt \\ &= \frac{1}{2} A_{i,q}^2. \end{aligned}$$

$$\text{由以上两式得 } \overline{u_{i,q}^2(r, t)} = \frac{E_0}{\rho V_c \omega^2} = \frac{\hbar}{2\rho V_c \omega}.$$

此为绝对零度下一个振动模对原子位移均方值的贡献，将其代入 (3) 式得

$$\begin{aligned} \overline{u_{i,q}^2(r, t)} &= \sum_{i,q} \overline{u_{i,q}^2(r, t)} \\ &= \frac{1}{\rho V_c} \sum_{i,q} \frac{E_0}{\omega^2} \\ &= \frac{\hbar}{2\rho V_c} \sum_{i,q} \frac{1}{\omega}. \end{aligned}$$

把上述求和化为对 ω 的积分，得

$$\begin{aligned} \overline{u_{i,q}^2(r, t)} &= \frac{1}{\rho V_c} \int_0^{\omega_D} D(\omega) E_0 d\omega \\ &= \frac{\hbar}{2\rho V_c} \int_0^{\omega_D} \frac{D(\omega)}{\omega} d\omega. \end{aligned}$$

$$\text{再将德拜模式密度 } D(\omega) = \frac{3V_c \omega^2}{2\pi^2 v_p^3}$$

$$\begin{aligned} \text{代入上式得 } \overline{u_{i,q}^2(r, t)} &= \frac{3\hbar}{4\pi^2 \rho v_p^3} \int_0^{\omega_D} \omega d\omega \\ &= \frac{3\hbar \omega_D^2}{8\pi^2 \rho v_p^3}. \end{aligned}$$

若晶体共有 N 个原子，则上式的德拜频率

$$\omega_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V_c} \right)^{1/3} v_p.$$

8. 采用德拜模型，求出 $T \neq 0$ 时原子的均方位移，并讨论高低温极限情况。

[解答]

在 $T \neq 0$ 时，上题中的 (3) 式仍成立，即仍有

$$\overline{u_{i,q}^2(r, t)} = \sum_{i,q} \overline{u_{i,q}^2(r, t)} = \int_0^{\omega_D} D(\omega) \overline{u^2(\omega)} d\omega$$

但频率为 ω 的格波能量为

$$E(\omega) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \right) \hbar \omega.$$

而其动能平均值为

$$\overline{T(\omega)} = \frac{1}{2} E(\omega) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) \hbar\omega,$$

动能 $T(\omega)$ 又可以表示为

$$\overline{T(\omega)} = \frac{1}{4} \rho \omega^2 V_c A^2.$$

由以上两式可得

$$A^2 = \frac{2E(\omega)}{\rho \omega^2 V_c} = \frac{2\hbar}{\rho \omega V_c} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right).$$

频率为 ω 的格波所引起的原子的均方位移是

$$\overline{u^2(\omega)} = \frac{1}{2} A^2 = \frac{E(\omega)}{\rho \omega^2 V_c} \frac{\hbar}{\rho \omega V_c} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right).$$

由于 (1) 与上题中 (6) 式相似, 可得所有格波引起的原子的均方位移,

$$\begin{aligned} \overline{u^2(r,t)} &= \frac{3}{2\pi^2 \rho v_p^3} \int_0^{\omega_D} E(\omega) d\omega \\ &= \frac{3\hbar}{2\pi^2 \rho v_p^3} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) \omega d\omega, \end{aligned}$$

再令 $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T},$

并利用 $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B},$

$$v_p^3 = \frac{1}{6\pi^3} \frac{V_c k_B^3 \Theta_D^3}{N \hbar^3},$$

得

$$\begin{aligned} \overline{u_{i,q}^2(r,t)} &= \frac{9N}{\rho V_c} \frac{\hbar^2 T^2}{k_B \Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) x dx \\ &= \frac{9N}{M} \frac{\hbar^2 T^2}{k_B \Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) x dx. \end{aligned}$$

式中 $M = \rho V_c$ 为晶体的总质量

在高温情况下, $e^x \approx 1 + x,$

$$\begin{aligned} \overline{u^2(r,t)} &= \frac{9N}{M} \frac{\hbar^2 T^2}{k_B \Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) x dx \\ &= \frac{9N}{M} \frac{\hbar^2 T^2}{k_B \Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{x} dx = \frac{9N}{M} \frac{\hbar^2 T^2}{k_B \Theta_D^3}. \end{aligned}$$

可见, 在高温下, 原子的均方位移与温度 T 的一次方成正比.

在甚低温条件下, $(\Theta_D/T) \rightarrow \infty,$ 积分

$$\int_0^{\Theta_D/T} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) x dx = \int_0^\infty \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) x dx = C \text{ 是一常数,}$$

于是

$$\overline{u^2(r,t)} = \frac{9CN}{M} \frac{\hbar^2 T^2}{k_B \Theta_D^3},$$

即在甚低温条件下, 原子的均方位移与温度 T 的平方成正比.

9. 求出一维简单格的模式密度 $D(\omega)$.

{解答}

一维简单晶格的色散关系曲线如图 3.3 所示, 由色散曲线的对称性可以看出, $d\omega$ 区间对应两个同样大小的波矢区间 dq . $\frac{2\pi}{a}$ 区间对应应有 $\frac{L}{a}$ 个振动模式, 单位波矢区间对应应有 $\frac{L}{2\pi}$ 个振动模式, $d\omega$ 范围则包含

$$\frac{2dqL}{2\pi} = \frac{dqL}{\pi}$$

个振动模式, 单位频率区间包含的模式数目定义为模式密度, 根据这一定义可得模式密度为 $\frac{L}{\pi} \frac{dq}{d\omega}$.

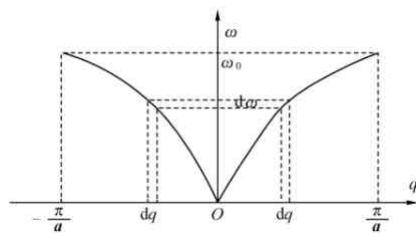


图 3.3 一维简单晶格的色散关系

由色散关系得

$$d\omega = a \left(\frac{\beta}{m} \right)^{1/2} \cos \left(\frac{qa}{2} \right) dq.$$

得下式代入前式, 得到模式密度

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi a} \left(\frac{m}{\beta} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{1 - \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right)}} = \frac{2L}{a\pi \sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}}.$$

10. 设三维晶格一支光学波在 $q=0$ 附近, 色散关系为 $\omega(q) = \omega_0 - Aq^2$, 证明该长光学波的模式密度

$$D(\omega) = \frac{V_c}{4\pi^2} \frac{1}{A^{1/2}} (\omega_0 - \omega)^{1/2}, \omega < \omega_0.$$

[解答]

解答一: 《固体物理教程》(3.117) 式可知, 第 α 支格波的模式密度,

$$D(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_{S_\alpha} \frac{dS}{|\nabla_q \omega|},$$

其中 S_α 是第 α 支格波的等频面, 因为已知光学波在 $q=0$ 附近的等频面是一球面 $|\nabla_q \omega| = 2Aq$, 所以

$$\begin{aligned} D(\omega) &= \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{1}{2Aq} \int_{S_\alpha} dS \\ &= \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2}{2Aq} = \frac{V_c (\omega_0 - \omega)^{1/2}}{4A^{1/2} \pi^2}. \end{aligned}$$

解法二:

考虑 q 空间中的无穷小间隔 dq , 与此对应的频率间隔为 $d\omega$ 设 $D(\omega)$, $D(q)$ 分别表示单位频率间隔内和单位波矢间隔内的振动方式数, 由这两种间隔内所含的振动方式数相等得

$$D(\omega) |d\omega| = D(q) 4\pi q^2 |dq|.$$

由《固体物理教程》(3.36) 式知

$$D(q) = \frac{V_c}{(2\pi)^3},$$

及在 $q=0$ 附近 $q^2 = \frac{\omega_0 - \omega}{A}, \left| \frac{d\omega}{dq} \right| = |2Aq|$.

由以上诸式得

$$\begin{aligned} D(\omega) &= 4\pi D(q) q^2 \left| \frac{d\omega}{dq} \right|^{-1} 4\pi \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{\omega_0 - \omega}{A} (2A)^{-1} \left| \frac{\omega_0 - \omega}{A} \right|^{-1/2} \\ &= \frac{V_c}{4\pi^2} \frac{1}{A^{3/2}} (\omega_0 - \omega)^{1/2}, \omega < \omega_0. \end{aligned}$$

11. 设固体的熔点 T_m 对应原子的振幅等于原子间距 a 的 10% 的振动, 推证, 对于一维简单晶体, 接近熔点时原子的振动频率

$$\omega = \frac{2}{a} \left(\frac{50 k_B T_m}{M} \right)^{1/2},$$

其中 M 是原子质量.

[解答]

当质量的原子以频率 ω 及等于原子间距 a 的 10% 的振幅振动时, 由本章率 1 题可知, 其振动能为

$$E = \frac{1}{2} M \omega^2 A^2 = \frac{1}{2} M \omega^2 \left(\frac{a}{10} \right)^2.$$

在熔点 T_m 时, 原子的能量可按能量均分定理处理, 即一个一维原子的平均能量为 $k_B T_m$, 于是有

$$\frac{1}{2} M \omega^2 \left(\frac{a}{10} \right)^2 = k_B T_m,$$

由此得
$$\omega = \frac{2}{a} \left(\frac{50 k_B T_m}{M} \right)^{1/2}.$$

12. 设一长度为 L 的一维简单晶格, 原子质量为 m 间距为 a , 原子间的相互作用势可表示成

$$U(a + \delta) = -A \cos\left(\frac{\delta}{a}\right). \text{ 试由简谐近似求}$$

- (1) 色散关系;
- (2) 模式密度 $D(\omega)$;
- (3) 晶格热容(列出积分表达式).

[解答]

(1) 根据已知条件, 可求得原子间的弹性恢复力系数

$$\beta = \left(\frac{d^2 U}{d\delta^2} \right)_a = \left(\frac{d^2 U}{d\delta^2} \right)_0 = \frac{A}{a^2}.$$

将上式代入《固体物理教程》一维简单晶格的 (3.7) 式, 得到色散关系

$$\omega = \omega_0 \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|,$$

其中
$$\omega_0 = \frac{2}{a} \left(\frac{A}{m} \right)^{1/2}.$$

(2) 在本章第 9 题, 我们曾求得一维简单晶格的模式密度, 在此, 再对这一问题进行求解, 根据《固体物理教程》(3.7) 式知, 一维简单晶格简正振动格波的色散关系为

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

此式表明 ω 为 q 的偶函数, 设 $D(\omega)$, $D(q)$ 分别表示单位频率间隔内和 q 空间中单位间隔的振动方式数, 考虑到振动方式总数为原子总数 N 可得

$$\int_0^{\varpi_0} D(\varpi) d\varpi = \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} D(q) dq = N,$$

由 $D(q)$ 为常数得

$$\int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} D(q) dq = D(q) \frac{2\pi}{a} = N$$

$$\text{因此 } D(q) = \frac{Na}{2\pi} \quad D(q) = \frac{Na}{2\pi}.$$

再由

$$\int_0^{\varpi_0} D(\varpi) d\varpi = \int_0^{\frac{\pi}{a}} D(\varpi) \frac{d\varpi}{dq} dq = 2 \int_0^{\frac{\pi}{a}} D(q) dq$$

$$\text{得 } D(\varpi) \frac{d\varpi}{dq} = 2D(q),$$

又

$$\frac{d\varpi}{dq} = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \right| = \frac{a}{2} \varpi_0 \left[1 - \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right]^{1/2} = \frac{a}{2} (\varpi_0^2 - \varpi^2)^{1/2},$$

式中

$$\varpi_0 = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}}.$$

由此得

$$D(\varpi) = 2D(q) \left(\frac{d\varpi}{dq} \right)^{-1} = \frac{Na}{\pi} \left[\frac{a}{2} (\varpi_0^2 - \varpi^2)^{1/2} \right]^{-1} = \frac{2a}{\pi} \frac{1}{(\varpi_0^2 - \varpi^2)^{1/2}}.$$

(3) 频率为 ϖ 的格波的热振动能为

$$\frac{\hbar \varpi}{e^{\hbar \varpi / k_B T} - 1}.$$

整个晶格的热振动能

$$E = \int_0^{\varpi_0} \frac{\hbar \varpi D(\varpi) d\varpi}{e^{\hbar \varpi / k_B T} - 1}.$$

则晶格的热容

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \int_0^{\varpi_0} k_B \frac{2L}{a} \left(\frac{\hbar \varpi}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \varpi / k_B T} d\varpi}{(e^{\hbar \varpi / k_B T} - 1)^2 \sqrt{\varpi_0^2 - \varpi^2}}.$$

13. 对一维简单格子, 按德拜模型, 求出晶格热容, 并讨论高低温极限.

[解答]

按照德拜模型, 格波的色散关系为 $\varpi = \nu q$. 由图 3.4 色散曲线的对称性可以看出, $d\varpi$ 区间对应两个大小

的波矢区间 dq . $\frac{2\pi}{a}$ 区间对应应有 $\frac{L}{a}$ 个振动模式, 单位波矢区间对应应有 $\frac{L}{2\pi}$ 个振动模式, $d\varpi$ 范围则包含

$$dz = \frac{2dqL}{2\pi} = \frac{dqL}{\pi}$$

个振动模式, 单位频率区间包含的模式数目定义为模式密度, 根据这一定义可得模式密度为

$$D(\varpi) = \frac{dz}{d\varpi} = \frac{L}{\pi} \frac{dq}{d\varpi} = \frac{L}{\pi \nu}.$$

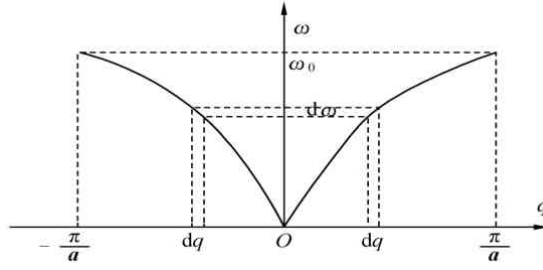


图 3.4 一维简单格子德拜模型色散关系

再利用

$$\int_0^{\omega_0} D(\omega) d\omega = N = \frac{L}{a},$$

式中 N 为原子总数, a 为晶格常数, 得

$$\omega_0 = \frac{\pi}{a} v.$$

根据《固体物理教程》(3.119) 式得其热容量

$$\begin{aligned} C_V &= \int_0^{\omega_D} k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / k_B T} D(\omega) d\omega}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2} \\ &= \int_0^{\omega_D} k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / k_B T} D(\omega) d\omega}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2}. \end{aligned}$$

作变量变换

$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T},$$

$$\text{得 } C_V = \frac{L k_B^2 T}{\pi \hbar v} \int_0^{\Theta_D / T} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2},$$

$$\text{其中 } \Theta_D = \frac{\hbar \omega_0}{k_B}.$$

在高温时, x 是小量, 上式中被积函数

$$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \approx 1$$

$$\text{因此, 晶格的高温热容量 } C_V = \frac{L}{a} k_B = N k_B.$$

在甚低温时, $(\Theta_D / T) \rightarrow \infty$, C_V 是的被积函数按二项式定理展成级数

$$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = x^2 e^x (1 - e^{-x})^{-2} = x^2 \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nx}.$$

则积分

$$\int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} n e^{-nx} x^2 dx = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{3},$$

由此得到低温时晶格的热容量

$$C_V = \frac{L \pi k_B^2 T}{3 \pi \hbar v}.$$

14. 对二维简单格子, 按德拜模型, 求出晶格热容, 并讨论高低温极限.

[解答]

德拜模型考虑的格波是弹性波, 波速为 v 的格波的色散关系是 $\omega = vq$. 在二维波矢空间内, 格波的等频线

是一个个圆周, 如图 3.5 所示, 在 $q \rightarrow (q + dq)$ $q \rightarrow (q + dq)$ 区间内波速为 ν 的格波数目

$$dz = \frac{S}{(2\pi)^2} \cdot 2\pi q dq = \frac{S \omega d\omega}{2\pi \nu^2},$$

式中 S 是二维晶格的总面积, 由此可得波速为 ν 的格波的模式密度

$$d(\omega) = \frac{dz}{d\omega} = \frac{S \omega}{2\pi \nu^2}.$$

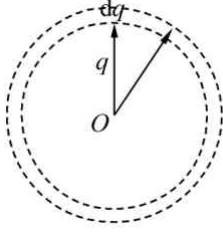


图 3.5 二维波矢空间

考虑到二维介质有两支格波, 一支纵波, 一支横波, 所以, 格波总的模式密度

$$D(\omega) = \frac{S \omega}{\pi \nu_p^2},$$

式中

$$\frac{2}{\nu_p^2} = \left(\frac{1}{\nu_L^2} + \frac{1}{\nu_T^2} \right),$$

其中 ν_L 是纵波速度, ν_T 是横波速度, 格波的振动能

$$E = \int_0^{\omega_m} \frac{S \hbar \omega^2 d\omega}{\pi \nu_p^2 (e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)}.$$

晶格的热容量

$$C_V = \frac{S}{\pi \nu_p^2} \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / k_B T} \omega d\omega}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2}.$$

积分上限 ω_m 由下式

$$\int_0^{\omega_m} D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_m} \frac{S \omega}{\pi \nu_p^2} d\omega = 2N$$

求出, 由此得到

$$\omega_m = \left(4\pi \frac{N}{S} \right)^{1/2} \nu_p,$$

式中 N 为原子个数, 作变量变换

$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T},$$

$$\text{晶格热容量 } C_V = \frac{S k_B}{\pi \nu_p^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 \int_0^{\Theta_D / T} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2},$$

$$\text{其中 } \Theta_D = \frac{\hbar \omega_m}{k_B}.$$

当温度较高时, $e^x \approx 1 + x$,

$$C_V = \frac{S k_B}{\pi \nu_p^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 \int_0^{\Theta_D / T} \frac{e^x x^3 dx}{(e^x - 1)^2} = \frac{S k_B}{\pi \nu_p^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 \cdot \frac{\Theta_D^2}{2T^2} = 2Nk_B.$$

可见德拜模型的高温热容与经典理论是一致的.

当温度甚低时, $(\Theta_D / T) \rightarrow \infty$. 积分

$$\int_0^\infty \frac{e^x x^3 dx}{(e^x - 1)^2} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty n e^{-nx} x^3 dx = 6 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^3} = 6\zeta(3),$$

则有 $C_V = AT^2$,

$$\text{式中 } A = \frac{6\zeta(3)Sk_B^3}{\pi\nu_p^2\hbar^2}.$$

由此可见, 在甚低温下, 二维晶格的热容量与温度的平方成正比,

15. 试用德拜模型, 求 $T = 0K$ 时, 晶格的零点振动能.

[解答]

频率为 ω 零点振能为 $\frac{1}{2}\hbar\omega$, 因此 晶格总的零点振能为

$$E_0 = \int_0^{\omega_D} \frac{1}{2} \hbar \omega D(\omega) d\omega.$$

根据德拜模型, 对三维晶体有,

$$D(\omega) = \frac{3V_c \omega^2}{2\pi^2 \nu_p^3},$$

因此

$$E_0 = \frac{3V_c \hbar}{16\pi^2 \nu_p^3} \omega_m^4.$$

再利用 $\omega_m = \left(6\pi^2 \frac{N}{V_c}\right)^{1/3} \nu_p = \omega_D$,

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B},$$

$$\text{又可得 } E_0 = \frac{3}{16\pi^2} 6\pi^2 N \hbar \omega_m = \frac{9}{8} N k_B \Theta_D.$$

16. 对三维晶体, 利用德拜模型, 求

(1) 高温时 $0 \sim \omega_D$ 范围内的声子总数, 并证明晶格热振动能与声子总数成正比.

(2) 甚低温时 $0 \sim \omega_D$ 范围内的声子总数, 并证明晶格热容与声子总数成正比.

[解答]

(1) 频率为 ω 的格波的声子数

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}.$$

高温时 $(\hbar\omega/k_B T) \rightarrow 0, e^{\hbar\omega/k_B T} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T},$

$$\text{于是 } n(\omega) = \frac{\hbar\omega}{k_B T}.$$

声子总数 N' 为 $N' = \int_0^{\omega_D} n(\omega) D(\omega) d\omega.$

对于德拜模型, 模式密度

$$D(\omega) = \frac{3V_c \omega^2}{2\pi^2 \nu_p^3}.$$

则高温时声子总数 $N' = \frac{3V_c \omega_D^2}{2\pi^2 \hbar v_p^3} T$.

可见, 在高温时, 声子总数与温度 T 成正比.

高温时, 晶格的热振动能

$$E = \int_0^{\omega_D} \frac{3\hbar V_c \omega^3 d\omega}{2\pi^2 v_p^3 (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} = \int_0^{\omega_D} \frac{3V_c k_B T \omega^2 d\omega}{2\pi^2 v_p^3} = \frac{V_c k_B \omega_D^3}{2\pi v_p^3} T.$$

上式说明, 在高温时, 热振动能与温度 T 也成正比, 因此在高温时晶格的热振动能与声子总数成正比.

(2) 声子总数

$$N' = \int_0^{\omega_D} n(\omega) D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{3V_c \omega^2 d\omega}{2\pi^2 v_p^3 (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)}.$$

取变量变换 $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$,

则在甚低温下

$$N' = \int_0^{\omega_D} \frac{3V_c \omega^2 d\omega}{2\pi^2 v_p^3 (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} = \int_0^\infty \frac{3V_c k_B^2 T^3 x^2 dx}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3 (e^x - 1)} = AT^3,$$

其中

$$\begin{aligned} A &= \frac{3V_c k_B^2}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{3V_c k_B^2}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3} \sum_{m=1}^\infty \left(\int_0^\infty x^2 e^{-mx} dx \right) \\ &= \frac{3V_c k_B^2}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3} \sum_{m=1}^\infty \frac{2}{m^3} = \frac{3\zeta(3)V_c k_B^2}{\pi^2 \hbar^3 v_p^3}. \end{aligned}$$

由德拜定律可知, 在甚低温下固体比热与温度 T^3 成正比, 由此得到, 在甚低温下固体比热与声子总数成正比.

17. 按德拜近似, 证明高温时的晶格热容

$$C_V = 3Nk_B \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 \right].$$

[解答]

由《固体物理教程》式(3.132)可知

$$C_V = \frac{3V_c k_B^4 T^3}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}.$$

在高温时, $T \gg \Theta_D$, 则在 整个积分范围内 x 为小量, 因此可将上式中被积函数化简为

$$\frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} = \frac{x^4}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} \approx \frac{x^4}{(x + \frac{x^3}{24})^2} \approx \frac{x^2}{1 + \frac{x^2}{12}} = x^2 \left(1 - \frac{x^2}{12} \right).$$

将上式代入 C_V 的表示式, 得

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3V_c k_B^4 T^3}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 - \frac{1}{60} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^5 \right] \\ &= \frac{3V_c k_B^4 T^3}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3} \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

将 $\Theta_D = \frac{\hbar \varpi_D}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B^2} \left(6\pi^2 \frac{N}{V_c} \right)^{1/3} v_p$

代入上式得 $C_v = 3Nk_B \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 \right]$.

18. 晶体的自由能可写成 $F = U(V) + F_2(T, V)$,

若 $F_2 = T f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$, 求证

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} + \frac{\gamma}{V_0} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right),$$

式中 γ 为格林爱森常数

[解答]

根据 $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$,

得
$$\begin{aligned} P &= -\frac{\partial U}{\partial V} - \frac{\partial F_2}{\partial V} = -\frac{\partial U}{\partial V} - T \frac{\partial}{\partial V} f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \\ &= -\frac{\partial U}{\partial V} - T \frac{d\Theta_D}{dV} \frac{\partial}{\partial \Theta_D} f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \\ &= -\frac{\partial U}{\partial V} - T \frac{\Theta_D}{V} \frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V} \frac{\partial}{\partial \Theta_D} f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \\ &= -\frac{\partial U}{\partial V} + T \frac{\Theta_D \gamma}{V} \frac{\partial}{\partial \Theta_D} f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right). \end{aligned}$$

式中 $\gamma = -\frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V} = -\frac{d \ln \varpi_D}{d \ln V}$ 为格林爱森常数, 再由

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Theta_D} f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) &= \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)} f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) &= \Theta_D \frac{\partial}{\partial \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)} f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right), \end{aligned}$$

得

$$\frac{\partial}{\partial \Theta_D} f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) = \frac{1}{T \Theta_D} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right).$$

将此结果代入 P 的表示式, 便得

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} + \frac{\gamma}{V_0} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right).$$

19. 证明 $\Theta_D \propto V_c^{-\gamma}$,

式中 γ 为格林爱森常数.

[解答]

由格林爱森常数 γ 的定义式

$$\gamma = \frac{-d \ln \varpi}{d \ln V},$$

得 $d \ln \varpi = -\gamma d \ln V$.

对确定的晶体, γ 可视为常量, 因此上式直接积分得

$$\ln \varpi = -\gamma \ln V_c + C,$$

由此得 $\varpi = \frac{C'}{V_c^\gamma},$

$$\varpi_D = \frac{C''}{V_c^\gamma}.$$

再利用德拜温度 Θ_D 的定义式

$$\Theta_D = \frac{\hbar \varpi_D}{k_B},$$

得 $\Theta_D = \frac{\hbar C''}{k_B} V_c^{-\gamma}.$

上式表明 $\Theta_D \propto V_c^{-\gamma}.$

20. 证明
$$\frac{d \ln \Theta_D}{dP} = \frac{\alpha_V V_c}{C_V},$$

其中 P 为压强, α_V 为体膨胀系数.

[解答]

由上题结果
$$\Theta_D = \frac{\hbar C''}{k_B} V_c^{-\gamma}$$

可得 $\ln \Theta_D = C'' - \gamma \ln V_c,$

$$\frac{d \ln \Theta_D}{dP} = -\gamma \frac{1}{V_c} \left(\frac{\partial V_c}{\partial P} \right)_T = \frac{\gamma}{K},$$

式中 $K = -V_c \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ 为体积弹性模量 [参见《固体物理教程》(2.11)] 再利用 (3.158) 式

$$\alpha_V = \frac{\gamma}{K} \frac{C_V}{V_c},$$

得 $\frac{\gamma}{K} = \frac{\alpha_V V_c}{C_V}.$

因此 $\frac{d \ln \Theta_D}{dP} = \frac{\gamma}{K} = \frac{\alpha_V V_c}{C_V}.$

21. 设某离子晶体中相邻两离子的相互作用势能

$$U(r) = \frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^9},$$

b 为待定常数, 平衡间距 $r_0 = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$, 求线膨胀系数 α_L .

[解答]

根据《固体物理教程》(3.148) 式, 线膨胀系数 α_L 可近似表示为

$$\alpha_L = \frac{\eta k_B}{r_0 \beta^2}.$$

式中 $\beta = \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r_0}, \eta = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^3 U}{dr^3} \right)_{r_0}.$

由平衡条件 $\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r_0} = \frac{e^2}{r_0^2} - \frac{9b}{r_0^{10}} = 0,$

得 $b = \frac{1}{9} e^2 r_0^8.$

于是 $\beta = \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r_0} = -\frac{2e^2}{r_0^3} + \frac{90b}{r_0^{11}} = \frac{8e^2}{r_0^3},$

$$\eta = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^3 U}{dr^3} \right)_{r_0} = -\frac{1}{2} \left(\frac{6e^2}{r_0^4} - \frac{990b}{r_0^{12}} \right) = \frac{52e^2}{r_0^4}.$$

将以上结果及下列数据:

$$r_0 = 3 \times 10^{-8} \text{ cm},$$

$$e = 4.806 \times 10^{-10} \text{ CGSE},$$

$$k_B = 1.381 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$$

代入 α_L 的表示式, 得

$$\alpha_L = \frac{52 r_0 k_B}{64 e^2} = \frac{52 \times 3 \times 10^{-8} \times 1.381 \times 10^{-16}}{64 \times (4.806 \times 10^{-10})^2} \\ \approx 1.46 \times 10^{-5} (K^{-1}).$$

22. 证明晶体自由能的经典极限为

$$F = U(V) + k_B T \sum_i \ln \left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right).$$

[解答]

根据《固体物理教程》式(3.153), 晶体自由能为

$$F = U(V) + \sum_i \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln(1 - e^{\hbar \omega_i / k_B T}) \right\}. \\ = U(V) + k_B T \sum_i \ln \left\{ \frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} + 1 \ln(1 - e^{\hbar \omega_i / k_B T}) \right\}.$$

在经典极限时, $k_B T \gg \hbar \omega_i$, 因而有

$$\frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \rightarrow 0, \\ e^{\hbar \omega_i / k_B T} \approx 1 - \frac{\hbar \omega_i}{k_B T}.$$

将此两式代入 F 的表示式, 使得

$$F = U(V) + k_B T \sum_i \ln \left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right).$$

23. 按照爱因斯坦模型, 求出单原子晶体的熵, 并求出高低温极限情况下的表达式.

[解答]

由《固体物理教程》式(3.153)可知, 晶体自由能为

$$F = U(V) + \sum_i \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln(1 - e^{\hbar \omega_i / k_B T}) \right\}.$$

利用熵 S 自由能 F 的关系 $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$,

$$\text{可得 } S = k_B \sum_i \left\{ \frac{\hbar \omega_i / k_B T}{e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1} - \ln(1 - e^{-\hbar \omega_i / k_B T}) \right\}.$$

设单原子晶体有 N 个原子, 按照爱因斯坦模型, 有

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \cdots \omega_{3N} = \omega,$$

$$\text{于是 } S = 3Nk_B \left\{ \frac{\hbar \omega / k_B T}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} - \ln(1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}) \right\}.$$

再引入爱因斯坦特征温度 Θ_E , 即

$$\Theta_E = \frac{\hbar \omega}{k_B},$$

并作变量变换

$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T} = \frac{\Theta_E}{T},$$

则进一步得到

$$\begin{aligned} S &= 3Nk_B \left\{ \frac{\Theta_E / T}{e^{\Theta_E / T}} - \ln(1 - e^{-\Theta_E / T}) \right\} \\ &= 3Nk_B \left\{ \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right\} \end{aligned}$$

在高温时, $x \ll 1$, $\frac{x}{e^x - 1} \approx 1$, $1 - e^{-x} \approx x$, 可得

$$S \approx 3Nk_B (1 - \ln x) = 3Nk_B \left(1 - \ln \frac{\Theta_E}{T} \right) \approx 3Nk_B \ln \left(\frac{T}{\Theta_E} \right).$$

甚低温是, $x \gg 1$, $e^x - 1 \approx e^x$, $1 - e^{-x} \approx 1$, 可得

$$S \approx 3Nk_B x e^{-x} = 3Nk_B \frac{\Theta_E}{T} e^{-\Theta_E / T}.$$

从高低温极限可以看出, 温度越低晶格系统的熵越小, 当温度趋于 0 K 时, 晶格系统的熵趋于 0. 这些结论与经典理论一致.

$$\text{其中 } C = \int_0^\infty \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

是一常数, 晶格的热容 $C_V = C_{VO} + C_{VA}$.

第四章 晶体的缺陷

习 题

1. 求证在立方密积结构中, 最大的间隙原子半径 r 与母体原子半径 R 之比为

$$\frac{r}{R} 0.414$$

[解答]

对于面心立方结构, 如图 4.1 所示, 1 原子中心与 8 原子中心的距离, 等于 1 原子中心与 2 原子中心的距离, 对于立方密积模型,

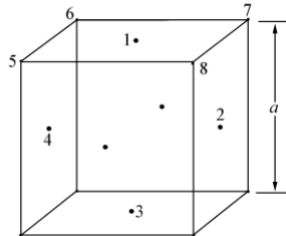


图 4.1 面心立方晶胞

因为 1 原子与 8 原子相切, 所以 1 原子与 2 原子也相切, 同理, 1, 2, 3, 4 原子依次相切, 过 1, 2, 3, 4 原子中心作一剖面, 得到图 4.2. 1 与 2 间的距离为

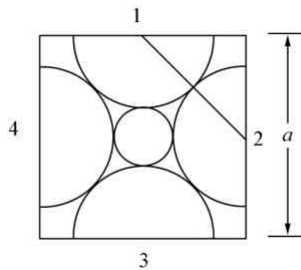


图 4.2 通过面心立方晶胞上下左右面心的剖面图

$$2R = \frac{\sqrt{2}}{2} a,$$

即 $R = \frac{\sqrt{2}}{4} a$. 与 1, 2, 3, 4 相切的在 1, 2, 3, 4 间隙中的小球的半径 r 由下式决定

$$a = 2R + 2r,$$

$$\text{即 } r = \left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2}}{4}\right) a.$$

$$\text{于是有 } \frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0.414.$$

2. 假设把一个 N 原子从 N 晶体中移到表面上所需的能量为 1eV , 计算室温时肖特基缺陷的浓度.

[解答]

对于肖特基缺陷, 在单原子晶体中空位数为

$$n_1 = Ne^{-u_1/k_B T}$$

式中 N 为原子数, u_1 为将一个原子由晶体内的格点移到表面所需的能量, 取室温时 $T = 300\text{K}$, 得到温 时

$$\begin{aligned} \text{肖特基缺陷的相对浓度 } \frac{n_1}{N} &= e^{-u_1/k_B T} = \exp\left(-\frac{1.60 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) \\ &= e^{-38.6} = 1.72 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

3. 在上题中, 相邻原子向空位迁移时必须越过 0.5eV 的势垒, 设原子的振动频率为 10^{12}Hz 试估计室温下空位的扩散系数. 计算温度 100°C 时空位的扩散系数提高百分之几.

[解答]

由《固体物理教程》(4.32) 式可知, 空们扩散系数的表示式为

$$n_1 = Ne^{-u_1/k_B T} 1qqD_1 = \frac{1}{2} a^2 \nu_{01} e^{-(u_1+E_1)/k_B T}, \quad (1)$$

式中 a 为空们跳跃一步所跨的距离, ν_{01} 为与空们相邻的原子的振动频率, u_1 为形成一个空位所需要的能量, E_1 为相邻原子抽空位迁移时必须越过的势垒高度, 已知 晶体是体心立方结构, 晶格常数 $a' = 4.282 \text{ \AA}$ 空位每跳一步的距离为 $a = \sqrt{3}a'/2$, $\nu_{01} = 10^{12} \text{ Hz}$, $u_1 = 1\text{eV}$, $E_1 = 0.5\text{eV}$ 将上述数据代入(1)式, 得到 $T = 300\text{K}$, 373K 时空位扩散系数分别为

$$D_1|_{300\text{K}} = \frac{1}{2} * \left(\frac{\sqrt{3}}{2} * 4.282 * 10^{-10} \right)^2 * 10^{12} * e^{-1.5 * 1.6 * 10^{-19} / (1.38 * 10^{-23} * 300)} m^2 / s$$

$$= 4.584 * 10^{-33} m^2 / s$$

$$D_2|_{373\text{K}} = \frac{1}{2} * \left(\frac{\sqrt{3}}{2} * 4.282 * 10^{-10} \right)^2 * 10^{12} * e^{-1.5 * 1.6 * 10^{-19} / (1.38 * 10^{-23} * 373)} m^2 / s$$

$$= 3.874 * 10^{-28} m^2 / s$$

于是得到

$$\frac{D_1|_{373\text{K}} - D_1|_{300\text{K}}}{D_1|_{300\text{K}}} = 8.451 * 10^4.$$

从上式可知, 温度 100°C 时空位的扩散系数比室温下空位的扩散系数提高 4 个数量级.

4. 对于铜, 形成一个肖特基缺陷的能量为 1.2eV , 形成一个填隙原子所需要的能量为 4eV . 估算接近 1300K (铜的熔点) 时, 两种缺陷浓度时的数量级差多少.

[解答]

根据《固体物理教程》中 (4.19) (4.20) 式可知, 空位和填隙原子的数目分别为 $n_1 = Ne^{-u_1/k_B T}$,

$$n_2 = Ne^{-u_2/k_B T}.$$

在第二式中已取间隙位置数等于原子数, 由上述两式得单位体积铜中空位和填隙原子的浓度分别为

$$C_1 = n_1 = \frac{N_0 \rho}{m} e^{-u_1/k_B T},$$

$$C_2 = n_2 = \frac{N_0 \rho}{m} e^{-u_2/k_B T}.$$

$$C_2 = n_2 = \frac{N_0 \rho}{m} e^{-u_2/k_B T}.$$

式中 m 摩尔质量, ρ 为质量密度, 将

$$u_1 = 1.2\text{eV} = 1.2 * 1.602 * 10^{-19} \text{ J}, u_2 = 4\text{eV} = 4 * 1.602 * 10^{-19} \text{ J},$$

$$m = 63.54 * 10^{-3} \text{ kg/mol}, N_0 = 6.022 * 10^{23} / \text{mol},$$

$$\rho = 8.92 * 10^3 \text{ kg/m}^3, T = 1300\text{K},$$

$$k_B = 1.381 * 10^{-23} \text{ J/K}$$

代入 C_1 和 C_2 得

$$C_1 = \frac{6.022 * 10^{23} * 8.9 * 10^3}{63.54 * 10^{-3}} e^{-1.2 * 1.602 * 10^{-19} / (1.381 * 10^{-23} * 1300)} m^{-3}$$

$$= 8.454 * 10^{28} * e^{-10.708} m^{-3} = 1.891 * 10^{24} m^{-3}$$

$$C_2 = \frac{6.022 * 10^{23} * 8.9 * 10^3}{63.54 * 10^{-3}} e^{-4 * 1.602 * 10^{-19} / (1.381 * 10^{-23} * 1300)} m^{-3}$$

$$= 8.454 * 10^{28} * e^{-35.69} m^{-3} = 2.674 * 10^{13} m^{-3}.$$

从以上两式可以看出, 接近 1300K (铜的熔点) 时, 肖特基缺陷和填隙原子缺陷浓度相差 11 个数量级.

5. 在离子晶体中, 由于, 电中性的要求, 肖特基缺陷都成对地产生, 令 n 代表正负离子空位的对数, E 是形成一

对肖特基缺陷所需要的能量, N 为整个离子晶体中正负离子对的数目, 证明 $n = Ne^{-E/2k_B T}$.

[解答]

由 N 个正离子中取出 n 个正离子形成 n 个空位的可能方式数为

$$W_1 = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

同样, 由 n 个负离子中取出 n 个负离子形成 n 个空位的可能方式数也为

$$W_2 = \frac{N!}{(N-n)!n!}.$$

因此, 在晶体中形成 n 对正, 负离子空位的可能方式数为

$$W = W_1 W_2 = \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right]^2$$

与无空位时相比, 晶体熵的增量为

$$\Delta S = k_B \ln W = 2k_B \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

若不考虑空位的出现对离子振动的影响, 晶体的自由能

$$F = F_0 + nE - T\Delta S = F_0 + nE - 2k_B T \ln \frac{N!}{(N-n)!n!},$$

其中 F_0 是只与晶体体积有关的自由能, 利用平衡条件

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0$$

及斯特林公式 $\ln N! = N \ln N - N \approx N \ln N$

得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T &= E - 2k_B T \frac{\partial}{\partial n} [N \ln N - (N-n) - n \ln n] \\ &= E - 2k_B T \ln \frac{N-n}{n} = 0. \end{aligned}$$

$$\text{由此得 } \frac{n}{N-n} = e^{-E/2k_B T}.$$

由于 $N \gg n$, 因此得

$$n = Ne^{-E/2k_B T}.$$

6. 试求有肖特基缺陷后, 上题中的体积的相对变化 $\Delta V/V$. V 为无缺陷时的晶体体积.

[解答]

肖特基缺陷是晶体内部原子跑到晶体表面上, 而使原来的位置变成空位, 也就是说, 肖特基缺陷将引起晶体体积的增大, 设每个离子占据体积为 ν 则当出现 n 对正、负离子空位时, 所增加的体积为 $\Delta V = 2n\nu$. 而晶体原体积为 $V = 2N\nu$.

由以上两式及上题中的结果 $n = Ne^{-E/2k_B T}$

$$\text{得 } \frac{\Delta V}{V} = \frac{n}{N} = e^{-E/2k_B T}.$$

7. 设 NaCl 只有肖特基缺陷, 在 800°C 时用 X 射线衍射测定 NaCl 的离子间距, 由此确定的质量密度算得的分子量为 58.430, 而用化学方法测定的分子量为 58.454. 求在 800°C 时缺陷的相对浓度.

[解答]

即使在 800°C 时, 晶体中的缺陷数目与正常格点上的原子数目相比也是很少的, 因此, 在忽略热膨胀的影响的情况下, X 射线测得的离子间距可视为正常离子间的距离, 设 NaCl 晶体的离子间距为 d , 则晶格常数为 $2d$, 一个晶胞内包含 4 个 NaCl 分子, 再设晶体总质量是 M 无缺陷时体积为 V_0 有缺陷时体积 V , 用 X 射线方法确定的分子质量可表示为

$$\left[\frac{\frac{(2d)^3}{4}}{V} \right] M.$$

用化学方法测得的分子质量可视为真实的分子质量, 可表示为

$$\left[\frac{\frac{(2d)^3}{4}}{V_0} \right] M.$$

设用 射线方法和化学方法测定的分子量分别为 A' , A , 则进一步得

$$\frac{2d^3 M}{V} N_0 = A',$$

$$\frac{2d^3 M}{V_0} N_0 = A,$$

基中 N_0 为阿伏加德罗常数, 由以上两式得

$$\frac{A}{A'} = \frac{V}{V_0} = 1 + \frac{\Delta V}{V_0}.$$

以 $\frac{n}{N}$ 表示缺陷时的相对浓度, 利用上题结果 $\frac{\Delta V}{V} = \frac{n}{N}$

得缺陷的相对浓度

$$\frac{n}{N} = \frac{A}{A'} - 1 = \frac{58.454}{58.430} - 1 = 4.1 \times 10^{-4}.$$

8. 对下列晶体结构, 指出最密原子排列的晶列方向, 并求出最小滑移间距.

(1) 体心立方;

(2) 面心立方.

[解答]

(1) 体心立方晶系原胞坐标系中的晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{a}{\sqrt{(h_2 + h_3)^2 + (h_3 + h_1)^2 + (h_1 + h_2)^2}}.$$

可以看出, 面间距最大的晶面族是 $\{001\}$, 将该晶面指数代入《固体物理教程》(1.32) 式, 得到该晶面族对应的密勒指数为 $\{001\}$. 面间距最大的晶面上的格点最密, 所以, 密勒指数 $\{001\}$ 晶面族是格点最密的面, 面间距在的晶面间的结合力小, 所以格点最密的面便是滑移面. 最密的线一定分布在格点最密的面上. 由图 4.3 虚线标出的 (110) 晶面容易算出, 最密的线上格点的周期为

$$\frac{\sqrt{3}}{2} a.$$

具有简单晶格的晶体滑移时, 是一个晶格周期一个晶格周期的一步滑移, 因此, 最小滑移间距为 $\frac{\sqrt{3}}{2} a$.

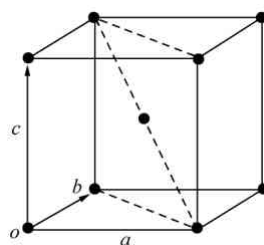


图 4.3 体心立方晶胞

(2) 面心立方晶系原胞坐标系中的晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{a}{\sqrt{(-h_1 + h_2 + h_3)^2 + (h_1 - h_2 + h_3)^2 + (h_1 + h_2 - h_3)^2}}$$

可以看出, 面间距最大的晶面族是 $\{111\}$. 由第一章第 15 题可知, 对于面心立方晶体, 晶面指数 $(h_1 h_2 h_3)$ 与晶面指数 (hkl) 的转换关系为

将晶面指数 $\{111\}$ 代入上式, 得到该晶面族对应的密勒指数也为 $\{111\}$. 面间距最大的晶面上的格点最密, 所以密勒指数 晶面族是格点最密的面, 即 $\{111\}$ 晶面族是滑移面。格点最密的线一定分布在格点最密的面上, 由图 4.4 虚所标出的 (111) 晶面上的格点容易算出, 最密的线上格点的周期为

$$\frac{\sqrt{2}}{2}a.$$

具有简单晶格的晶体滑移时, 是一个晶格周期一个晶格周期的一步滑移, 因此最小滑移间距为

$$\frac{\sqrt{2}}{2}a.$$

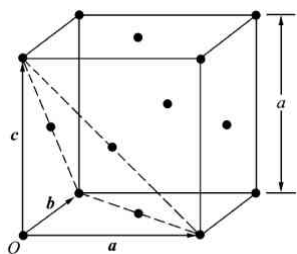


图 4.4 面心立方晶胞

9. 铜是面心立方结构, 原子量设为 W , 绝对零度时晶格常数为 a , 设热缺陷全为肖特基缺陷, 测得铜在温度 T , 下的质量密度为 ρ , 或者测定出膨胀系数为 β , 求形成一个肖特基缺陷所需要的能量。

[解答]

肖特基缺陷跑到晶体表面上, 使晶体体积增大, 设温度 T 为时的肖特基缺陷数目为 n_1 铜原子总数为 N ,

绝对零度时铜的体积为 V_0 温度为 T 时的体积为 V , 利用第 6 题的结果, 则有 $\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{n_1}{N} = e^{-u/k_B T}$.

由热膨胀知识可知

$$V = V_0(1 + \beta T) = \frac{Na^3}{4}(1 + \beta T).$$

由以上两式得 $u_1 = -k_B T \ln \beta T$

再从 $\rho V = NW\mu$, μ 是原子质量单位,

$$\text{又得 } V = \frac{NW\mu}{\rho}.$$

由以上诸式可得

$$\frac{\frac{NW\mu}{\rho} - \frac{Na^3}{4}}{\frac{Na^3}{4}} = \left(\frac{4W\mu}{\rho a^3} - 1 \right) = e^{-u/k_B T}.$$

于是, 形成一个肖特基缺陷所需要的能量又可表示为

$$u_1 = -k_B T \ln \left(\frac{4W\mu}{\rho a^3} - 1 \right).$$

其实 (1) 与 (2) 式是统一的, 设绝对零度时铜的质量密度为 ρ_0 由

$$N\bar{W}\mu = \rho V = \rho_0 V_0 = \rho_0 \left(\frac{V}{1 + \beta T} \right) = \left(\frac{\rho_0}{1 + \beta T} \right) V$$

得 $\rho = \frac{\rho_0}{1 + \beta T}$

由于铜是面心立方结构, 一个晶胞内包 4 个铜原子, 所以

$$\frac{4\bar{W}\mu}{\rho a^3} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{4\bar{W}\mu}{a^3} \right) = \frac{1}{\rho} (\rho_0) = 1 + \beta T$$

将上式代入(2)式得

$$u_1 = -kT \ln \beta T.$$

也就是说, 若能断定晶体只有肖特基缺陷, 只要测得晶体在温度 T 下的质量密度 ρ , 或者测定出晶体的体膨胀系数为 β , 均可求出形成一个肖特基缺陷所需要的能量.

10. 有一简单晶格的晶体, 原子在间隙位置上的能量比在格点上高出 1eV, 试求有千分之一的原子变成间隙原子时的温度

[解答]

将间隙位置数, 格点数及原子数三者视为近似相等, 并设为 M . 在 N 个子格点中形成 n 个空位的可能方式数为

$$W_1 = \frac{M!}{(N-n)! n!}.$$

n 个填隙原子在 N 个间隙位置上排列的可能方式数为

$$W_2 = \frac{M!}{(N-n)! n!}$$

因此同时形成 n 个空位和 n 个填隙原子的可能方式数为

$$W = W_1 W_2 = \left[\frac{M!}{(N-n)! n!} \right]^2.$$

由此导致的晶体的熵的增加量为

$$\Delta S = k_B \ln W = 2k_B \ln \frac{M!}{(N-n)! n!}$$

晶体的自由能

$$F = F_0 + nE - T\Delta S = F_0 + nE - 2k_B T \ln \frac{M!}{(N-n)! n!}$$

式中 F_0 是只与晶体体积有关的自由能, u 表示原子位于间隙位置比在正常格点高出的能量, 利用平衡条件

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0$$

及斯特林公式 $nM! = M! nN - N \approx M! nN$

得 $\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = u - 2k_B T \ln \frac{N-n}{n} = 0$

于是有 $\frac{n}{N-n} = e^{-u/2k_B T}.$

由于实际上 $N \gg n$, 因此 $\frac{n}{N} \approx e^{-u/2k_B T}$

从而得 $T \approx \frac{u}{2k_B} \frac{1}{\ln(N/n)}.$

将 $u = 1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$, $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $n = 10^{-3} N$,

代入上式得 $T = 840 \text{ K}.$

11. $A^+ B^-$ 型离子晶体, 只有正负离子空位和 A^+ 填隙离子三种热缺陷, 负电性的正离子空位, 其电荷是

由负离子空位的正电荷抵消, 还是由间隙正离子的正电荷抵消, 取决于 $(u_+^v - u_-^v) \gg k_B T$ 或 $(u_+^v - u_+^i) \gg k_B T$ 其中 u_+^v, u_-^v, u_+^i 分别为正负离子空位和正填隙离子的形成能, 利用是电性条件证明

(1) 当 $(u_+^v - u_-^v) \gg k_B T$ 时, 只有肖特基缺陷

$$(n_+^v)_s = (n_-^v)_s = \left[N_+^v N_-^v e^{-(u_+^v + u_-^v) / k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}$$

(2) 当 $(u_+^v - u_+^i) \gg k_B T$ 时, 只有弗仑克尔缺陷

$$(n_+^v)_f = (n_+^i)_f = \left[N_+^v N_+^i e^{-(u_+^v + u_+^i) / k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$(3) \quad n_+^v = \left[(n_+^v)_s^2 + (n_+^v)_f^2 \right]^{\frac{1}{2}};$$

$$n_-^v = \frac{(n_-^v)_s^2}{n_+^v};$$

$$n_+^i = \frac{(n_+^i)_f^2}{n_+^v};$$

[解答]

设 N_+^v, N_-^v 和 N_+^i 分别表示正负离子总数和间隙正离子总数, n_+^v, n_-^v, n_+^i 分别表示正负离子空位数和正填隙离子数,

u_+^v, u_-^v 和 u_+^i 分别为正负离子空位和正填隙离子的形成能, 则晶格系数的自由能

$$F = F_0 + n_+^v u_+^v + n_-^v u_-^v + n_+^i u_+^i - k_B T \ln \left[\frac{N_+^v! N_-^v! N_+^i!}{(N_+^v - n_+^v)! n_+^v! (N_-^v - n_-^v)! n_-^v! (N_+^i - n_+^i)! n_+^i!} \right]. \quad (1)$$

其中 F_0 是只与体积有关的自由能, 由电中性条件

$$-qn_+^v + qn_-^v + qn_+^i = 0 \quad (2)$$

$$\text{得 } n_+^v = n_-^v + n_+^i, \quad (3)$$

其中 q 是正负离子空位和正填隙离子的等效电荷, 这里假定它们的等效电荷都相等. u_+^v, u_-^v, u_+^i 既是 (1) 式的变量, 又是 (2) 式的变量. 因此, 在求自由能的极小值时应考虑电中性的约束条件, 为此, 在 (2) 式左端乘以参量 λ , 并代入 (1) 式得

$$F = F_0 + n_+^v (u_+^v - \lambda q) + n_-^v (u_-^v + \lambda q) + n_+^i (u_+^i + \lambda q) - k_B T \ln \left[\frac{N_+^v! N_-^v! N_+^i!}{(N_+^v - n_+^v)! n_+^v! (N_-^v - n_-^v)! n_-^v! (N_+^i - n_+^i)! n_+^i!} \right]. \quad (4)$$

利用自由能的极小值条件

$$\frac{\partial F}{\partial n_+^v} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial n_-^v} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial n_+^i} = 0,$$

可得热缺陷数目为

$$n_+^v = N_+^v e^{-(u_+^v - \lambda q) / k_B T}, \quad (5)$$

$$n_+^i = N_+^i e^{-(u_+^i - \lambda q) / k_B T}, \quad (6)$$

$$n_-^v = N_-^v e^{-(u_-^v + \lambda q) / k_B T}. \quad (7)$$

再将以上三式代入 (3) 式, 得

$$e^{\lambda q / k_B T} = \frac{1}{\sqrt{N_+^v}} \left[N_-^v e^{(u_+^v - u_-^v) / k_B T} + N_+^i e^{(u_+^v - u_+^i) / k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

将上式再代入 n_+^v 的表示式, 得

$$n_+^v = N_+^v e^{-u_+^v/k_B T} \left(\frac{1}{\sqrt{N_+^v}} \left[N_-^v e^{(u_+^v - u_-^v)/k_B T} + N_+^i e^{(u_+^v - u_+^i)/k_B T} \right]^{\frac{1}{2}} \right)$$

$$= \left[N_+^v N_-^v e^{-(u_+^v + u_-^v)/k_B T} + N_+^v N_+^i e^{-(u_+^v + u_+^i)/k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

(1) 从(8)式可以看出, 当 $(u_+^v - u_-^v) \gg k_B T$ 时,

$$n_+^v \approx \left[N_+^v N_-^v e^{-(u_+^v + u_-^v)/k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

(9) 式说明, 当 $(u_+^v - u_-^v) \gg k_B T$ 时, 填隙离子的数目可以忽略。也就是说, 在晶体在可近似认为只有肖特基缺陷, (9) 式中 $(u_+^v - u_-^v)$ 便是形成一对正负离子空位缺陷所需的能量 便是肖特基缺陷, 中的正离子的空位数目, 由于正负离子的空位数目相等, 所以, 在只有肖特基缺陷情况下

$$(n_+^v)_s = (n_-^v)_s = \left[N_+^v N_-^v e^{-(u_+^v + u_-^v)/k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

(2) 从(8)式还可以看出, 当 $(u_+^v - u_+^i) \gg k_B T$ 时, (8) 式变成

$$n_+^v = \left[N_+^v N_+^i e^{-(u_+^v + u_+^i)/k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

(10) 式表明, 当 $(u_+^v - u_-^v) \gg k_B T$ 时, 负离子空位的数目, 可以, 忽略, 也就是说. 在晶体中可近似认为只有正离子的弗仑克尔缺陷. (10) 式中 $(u_+^v - u_+^i)$ 便是正常格点上的一个正离子跳到间隙位置所需的能量, n_+^v 便是弗仑克尔缺陷中的正离子的空位数目, 对弗仑克尔缺陷, 空位数等于填隙离子数所以

$$(n_+^v)_f = (n_+^i)_f = \left[N_+^v N_+^i e^{-(u_+^v + u_+^i)/k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

(3) 在一般情况下, (8) 式化成

$$n_+^v = \left[N_+^v N_-^v e^{-(u_+^v + u_-^v)/k_B T} + N_+^v N_+^i e^{-(u_+^v + u_+^i)/k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left[(n_+^v)_s + (n_+^v)_f \right]^{\frac{1}{2}}.$$

由(5)式与(7)式的乘积得

$$n_+^v \cdot n_-^v = N_+^v N_-^v e^{-(u_+^v + u_-^v)/k_B T} = (n_-^v)_s^2$$

$$\text{即 } n_-^v = \frac{(n_-^v)_s^2}{n_+^v}.$$

由(5)式与(6)式的乘积得

$$n_+^v \cdot n_+^i = N_+^v N_+^i e^{-(u_+^v + u_+^i)/k_B T} = (n_+^i)_f^2,$$

$$\text{即 } n_+^i = \frac{(n_+^i)_f^2}{n_+^v}.$$

12. 若计及缺陷对最近邻离子振动频率的影响, 采用爱因斯坦模型, 求高温时离子晶体中成对出现的肖特基缺陷对的数目, 设任一离子有 m 个最近邻, 与空位相邻离子的振动频率都相同。

[解答]

设晶体中共有 N 对正, 负离子, n 对正负离子空位, 形成一对缺陷, 所需能量为 E 。由第 5 题的有关结果知, 当不考空位对离子振动的影响时, 晶体的自由能 $F = F_0 + nE - 2k_B T n \frac{M}{(N-n)! n!}$ 。

此外, 由《固体物理教程》(3.152) 式可知, 在高温条件下, 晶体原子的振动对自由能的贡献为

$$F_2 = k_B T \sum_{i=1}^{6N} \ln(1 - e^{-\hbar \omega_i / k_B T}).$$

若采用爱因斯坦模型, 则各振动频率相同, 再考虑到高温时有

$$1 - e^{-\hbar\omega_2/k_B T} = \frac{\hbar\omega}{k_B T},$$

$$\text{可得 } k_B T \sum_{i=1}^{6N} \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/k_B T}) = 6Nk_B T \ln(1 - e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T})$$

$$= 6Nk_B T \ln \frac{\hbar\omega}{k_B T}.$$

根据题意, 可设空位使最近邻的 m 个离子的振动频率从 ω 变为 ω' , 在整个晶体中共有 $2nm$ 个离子振动频率为 ω' , 其他 $2N-2nm$ 个离子的振动频率仍为 ω , 频率的不同引起的自由能的变化为

$$\begin{aligned} \Delta F_2 &= [6nmk_B T \ln \frac{\hbar\omega'}{k_B T} + 3(2N-2nm)k_B T \ln \frac{\hbar\omega}{k_B T}] - 6Nk_B T \ln \frac{\hbar\omega}{k_B T} \\ &= 6nmk_B T \ln \frac{\omega'}{\omega}. \end{aligned}$$

由以上诸式得晶体的总的自由能

$$\begin{aligned} F &= F_1 + F_2 + \Delta F_2 \\ &= F_0 + nE - 2k_B T \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + 6Nk_B T \ln \frac{\hbar\omega}{k_B T} + 6nmk_B T \ln \frac{\omega'}{\omega}. \end{aligned}$$

$$\text{根据平衡条件 } \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0,$$

并应用斯特林公式 $\ln N! = N \ln N$, 得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = E + k_B T \ln \left[\left(\frac{n}{N-n} \right)^2 \left(\frac{\omega'}{\omega} \right)^{6m} \right] = 0$$

$$\text{即 } \frac{n}{N-n} = \left(\frac{\omega'}{\omega} \right)^{3m} e^{-E/k_B T}.$$

由于实际上 $N \gg n$, 于是

$$n = N \left(\frac{\omega'}{\omega} \right)^{3m} e^{-E/k_B T}.$$

13. 对单原子晶体, 在通常温度下, 肖特基缺陷数目与最近邻原子的振动频率的改变有关, 试用爱因斯坦模型, 证明平衡时肖特基缺陷数目

$$n = N e^{-u_1/k_B T} \left(\frac{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T}} \right)^{3m},$$

并讨论 $T \gg \Theta_E$ 和 $T \ll \Theta_E$ 的极限情况, 其中 u_1 是肖特基缺陷形成能, m 是空位的最近邻原子数, ω

和 $\bar{\omega}$ 为最近邻无空位和有空位时原子的振动频率

[解答]

设含有 N 个原子的简单晶体中, 存在 n 个空位, 当原子振动频率不变时, 晶体的自由能为

$$F_1 = F_0 + nu_1 - T \Delta S = F_0 + nu_1 - k_B T \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

按照爱因斯坦模型, 有空位缺陷时晶体的振动对自由能的贡献为

$$F_2 = 3(N-nm)k_B T \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right] + 3nmk_B T \left[\frac{\hbar\bar{\omega}}{2k_B T} + \ln(1 - e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T}) \right].$$

根据平衡条件

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = \left[\frac{\partial(F_1 + F_2)}{\partial n}\right]_T = 0,$$

并应用斯特林公式 $\ln M! = M \ln M - M$, 得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = u_1 + k_B T \ln \frac{n}{N-n} + 3m\hbar \left(\frac{\bar{\omega} - \omega}{2}\right) + 3mk_B T \ln \frac{1 - e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} = 0.$$

能量 u_1 比电子能量 $\hbar\omega$ 或 $\hbar\bar{\omega}$ 大得多, 将上式中

$$3m\hbar \left(\frac{\bar{\omega} - \omega}{2}\right)$$

忽略掉, 则有

$$\frac{N}{N-n} e^{-u_1/k_B T} \left(\frac{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T}}\right)^{3m}.$$

由 $N \gg n$, 得

$$n = N e^{-u_1/k_B T} \left(\frac{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T}}\right)^{3m}.$$

引进爱因斯坦温度

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega}{k_B},$$

在高温时, 即 $T \gg \Theta_E$ 时, 有

$$1 - e^{-\hbar\omega/k_B T} \approx \frac{\hbar\omega}{k_B T}, 1 - e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T} \approx \frac{\hbar\bar{\omega}}{k_B T}.$$

于是
$$n = N \left(\frac{\omega}{\bar{\omega}}\right)^{3m} e^{-u_1/k_B T}.$$

由于 $\bar{\omega} < \omega$, 因此上式表明高温下空位更容易形成

在低温情况下, 即 $T \ll \Theta_E$ 时有 $\frac{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T}} \approx 1$,

于是 $n = N e^{-u_1/k_B T}$.

此式表明, 低温下不仅缺陷数目少, 而且空位附近的原子与正常格点上的原子的频率偏差对空位浓度的影响可以忽略.

14. 若计及缺陷对最近邻 m 个原子的影响, 采用爱因斯坦模型, 求出高温时晶体中的弗仑克尔缺陷数目, 设空位最近邻的原子的频率变为 ω_1 , 填隙原子近邻的原子的频率变为 ω_2 .

[解答]

设晶体中的原子数和间隙位置数分别为 N 与 N' 当没有缺陷时, 若采用爱因斯坦模型, 则高温时晶格热振动的自由能为 $F_2 = 3Nk_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})$

如果晶体中存在 n 个弗仑克尔缺陷, 则它们存在的可能排列方式数为

$$W = \frac{M N'!}{(N-n)!(N'-n)!(n!)^2}.$$

设形成一个弗仑克尔缺陷需要的能量为 u , 由此得原子振动频率不变时晶体自由能的改变为

$$\Delta F = nu - k_B T \ln W$$

若空位最近邻的原子的频率变为 ϖ_1 , 填隙原子最近邻的原子的频率变为 ϖ_2 , 则在高温时, 原子振动引起自由能的改变为

$$\begin{aligned} \Delta F' &= 3(N - 2nm)k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\varpi/k_B T}) + \\ &3nmk_B T \ln(1 - e^{-\hbar\varpi_1/k_B T}) + 3nmk_B T \ln(1 - e^{-\hbar\varpi_2/k_B T}) - 3Nk_B T \ln(1 - e^{-\hbar\varpi/k_B T}) \\ &= 3nmk_B T \ln \frac{1 - (1 - e^{-\hbar\varpi_2/k_B T})}{(1 - e^{-\hbar\varpi/k_B T})^2} \end{aligned}$$

晶体总的自由能成为

$$\begin{aligned} F &= F_0 + nu - k_B T \ln \left[\frac{M!N!}{(N-n)!(N'-n)!(n!)^2} \right] + 3Nk_B T \ln(1 - e^{-\hbar\varpi/k_B T}) \\ &+ 3nmk_B T \ln \frac{(1 - e^{-\hbar\varpi_2/k_B T})(1 - e^{-\hbar\varpi_1/k_B T})}{(1 - e^{-\hbar\varpi/k_B T})^2}. \end{aligned}$$

在高温时, $(\hbar\varpi/k_B T) \ll 1, (\hbar\varpi_1/k_B T) \ll 1, (\hbar\varpi_2/k_B T) \ll 1$, 由此得

$$\begin{aligned} 1 - e^{-\hbar\varpi/k_B T} &\approx \frac{\hbar\varpi}{k_B T}, \\ 1 - e^{-\hbar\varpi_1/k_B T} &\approx \frac{\hbar\varpi_1}{k_B T}, \\ 1 - e^{-\hbar\varpi_2/k_B T} &\approx \frac{\hbar\varpi_2}{k_B T}. \end{aligned}$$

再利用斯特林公式 $\ln M! = M \ln M$, 得到

$$\begin{aligned} F &= F_0 + nu \\ &- k_B T \left[M \ln M + N' \ln N' - (N - n) \ln(N - n) - (N' - n) \ln(N' - n) - 2n \ln n \right] \\ &+ 3Nk_B T \ln \frac{\hbar\varpi}{k_B T} + 3nmk_B T \ln \frac{\varpi_1 \varpi_2}{\varpi^2}. \end{aligned}$$

代入平衡条件 $\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0$,

$$\text{得 } u + k_B T \ln \left[\frac{n^2}{(N - n)(N' - n)} \right] + 3mk_B T \ln \frac{\varpi_1 \varpi_2}{\varpi^2} = 0.$$

$$\text{由上式得 } \frac{n^2}{(N - n)(N' - n)} = \left(\frac{\varpi^2}{\varpi_1 \varpi_2} \right)^{3m} e^{-u/k_B T}.$$

$$\text{由于 } N, N' \gg n, \text{ 因此 } n = \sqrt{NN'} \left(\frac{\varpi^2}{\varpi_1 \varpi_2} \right)^{3m/2} e^{-u/k_B T}.$$

第五章 晶体中电子能带理论

习题

1. 晶体常数为 a 的一维晶体中, 电子的波函数为

$$(1) \psi_k(x) = i \cos \frac{3\pi}{a} x,$$

$$(2) \psi_k(x) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x - la), f \text{ 是某一函数},$$

求电子在以上状态中的波矢.

[解 答]

由《固体物理教程》(5.14) 式

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

可知, 在一维周期势场中运动的电子的波函数满足

$$\psi_k(x + a) = e^{ika} \psi_k(x)$$

由此得

$$\begin{aligned} (1) \quad \psi_k(x + a) &= i \cos \left[\frac{3\pi}{a}(x + a) \right] = i \cos \left(\frac{3\pi}{a}x + \pi \right) = -i \cos \left(\frac{3\pi}{a}x \right) \\ &= -\psi_k(x) = e^{ika} \psi_k(x) \end{aligned}$$

于是

$$e^{ika} = -1$$

因此得

$$k = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{3\pi}{a}, \pm \frac{5\pi}{a}, \dots$$

若只取布里渊区内的值: $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$, 则有

$$k = \frac{\pi}{a}$$

$$(2) \quad \psi_k(x + a) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x + a + la) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f[x - (l-1)a].$$

令

$$l' = l + 1$$

得

$$\psi_k(x + a) = \sum f(x - l'a) = \psi_k(x) = e^{ika} \psi_k(x).$$

由上式知

$$e^{ika} = 1$$

所以有

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{4\pi}{a}, \pm \frac{6\pi}{a}, \dots$$

因此得在布里渊区内的值为

$$k = 0$$

2. 一维周期势场为

$$V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} m W^2 [b^2 - (x - na)^2], & \text{当 } na - b \leq x \leq na + b \\ 0, & \text{当 } (n-1)a + b \leq x \leq na - b. \end{cases}$$

其中 $a = 4b$, W 为常数, 试画出此势能曲线, 并求出势能的平均值.

[解 答]

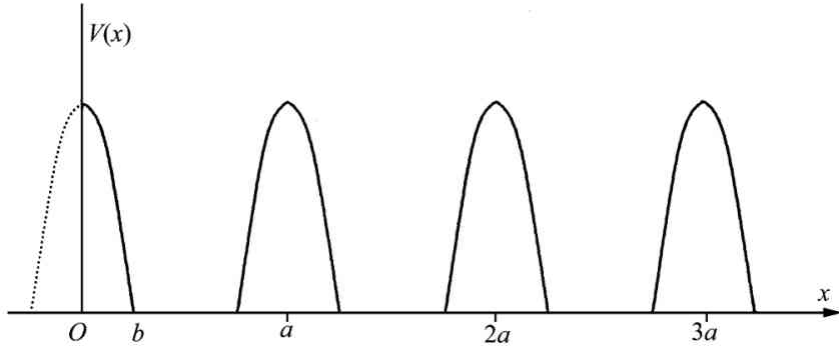


图 5.1 一维周期势场

如图 5.1 所示，由于势能具有周期性，因此只能在一个周期内求平均即可，于是得

$$\begin{aligned}
 \bar{V} &= \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) dx = \frac{1}{4b} \int_{-2b}^{2b} V(x) dx \\
 &= \frac{1}{4b} \int_{-b}^b \frac{1}{2} m W^2 [b^2 - x^2] dx \\
 &= \frac{m W^2}{8b} \left[b^2 x - \frac{1}{3} x^3 \right]_{-b}^b \\
 &= \frac{1}{6} m W^2 b^2.
 \end{aligned}$$

3. 用近自由电子模型求解上题，确定晶体的第一及第二个禁带宽度。

[解 答]

根据教科书 (5.35) 式知禁带宽度的表示式为

$$E_g = 2|V_n|,$$

其中 V_n 是周期势场 $V(x)$ 傅里叶级数的系数，该系数可由《固体物理教程》(5.22) 式

$$V_n = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}nx} dx$$

求得，第一禁带宽度为

$$\begin{aligned}
 E_{g1} &= 2|V_1| = 2 \left| \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}x} dx \right| \\
 &= 2 \left| \frac{1}{4b} \int_{-b}^b \frac{m W^2}{2} [b^2 - x^2] e^{-i\frac{2\pi}{a}x} dx \right| \\
 &= 2 \left| \frac{1}{4b} \int_{-b}^b \frac{m W^2}{2} [b^2 - x^2] \cos\left(\frac{\pi}{2b}x\right) dx \right| \\
 &= \frac{8m W^2 b^2}{\pi^3}.
 \end{aligned}$$

第二禁带宽度为

$$\begin{aligned}
 E_{g2} &= 2|V_2| = 2 \left| \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) e^{-i\frac{4\pi}{a}x} dx \right| \\
 &= 2 \left| \frac{1}{4b} \int_{-b}^b \frac{m W^2}{2} [b^2 - x^2] e^{-i\frac{\pi}{b}x} dx \right| \\
 &= 2 \left| \frac{1}{4b} \int_{-b}^b \frac{m W^2}{2} [b^2 - x^2] \cos\left(\frac{\pi}{b}x\right) dx \right|
 \end{aligned}$$

$$= \frac{mW^2b^2}{\pi^2}$$

4. 已知一维晶格中电子的能带可写成

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

式中 a 是晶格常数, m 是电子的质量, 求

- (1) 能带宽度,
- (2) 电子的平均速度,
- (3) 在带顶和带底的电子的有效质量.

[解 答]

(1) 能带宽度为

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min}.$$

由极值条件

$$\frac{dE(k)}{dk} = 0$$

得

上式的唯一解是 $\sin ka = 0$ 的解, 此式在第一布里渊区内的解为

$$k = 0, \frac{\pi}{a}.$$

当 $k = 0$ 时, $E(k)$ 取极小值 E_{\min} , 且有

$$E_{\min} = E(0) = 0$$

当 $k = \frac{\pi}{a}$ 时, $E(k)$, $E(k)$ 取极大值 E_{\max} , 且有

$$E_{\max} = E\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{2\hbar^2}{ma^2}.$$

由以上可得能带宽度为

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = \frac{2\hbar^2}{ma^2}.$$

(2) 由《固体物理教程》(5.81) 式, 得电子的平均速度为

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{\hbar}{ma} \left(\sin ka - \frac{1}{4} \sin 2ka \right).$$

(3) 由《固体物理教程》(5.87) 式得, 带顶和带底电子的有效质量分别为

$$m^* \Big|_{k=\pm \frac{\pi}{a}} = \left[\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \right] \Big|_{k=\pm \frac{\pi}{a}} = m \left(\cos ka - \frac{1}{2} \cos 2ka \right)^{-1} \Big|_{k=\pm \frac{\pi}{a}} = -\frac{2}{3} m.$$

$$m^* \Big|_{k=0} = \left[\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \right] \Big|_{k=0} = m \left(\cos ka - \frac{1}{2} \cos 2ka \right)^{-1} \Big|_{k=0} = 2m.$$

5. 对简立方结构晶体, 其晶格常数为 a .

(1) 用紧束缚方法求出对应非简并 s 态电子的能带;

(2) 分别画出第一布里渊区 $[110]$ 方向的能带、电子的平均速度、有效质量以及沿 $[110]$ 方向有恒定电场时的加速度曲线.

[解 答]

(1) 非简并 s 态电子的能带

$$E_s(\vec{k}) = E_s^{at} - C_s - J_s \sum_n e^{\vec{k} \cdot \vec{R}_n}.$$

式中 \vec{R}_n 是晶体参考格点最近邻格矢. 对于简单立方晶体, 任一格点有 6 个最近邻. 取参考格点的坐标为 $(0, 0, 0)$, 则 6 个最近邻点的坐标为

$$(\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a).$$

简单立方体非简并 s 态电子的能带则为

$$E_s(\vec{k}) = E_s^{at} - C_s - 2J_s(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a).$$

(2) 在 $[110]$ 方向上

$$k_z = 0, k_x = k_y = \frac{\sqrt{2}}{2} k,$$

能带变为

$$E_s(\vec{k}) = E_0 - 4J_s \cos\left(\frac{\sqrt{2}ka}{2}\right),$$

其中

$$E_0 = E_s^{at} - C_s - 2J_s,$$

在 $[110]$ 方向上, 在第一布里渊区内, 电子的能带如图 5.2 所示.

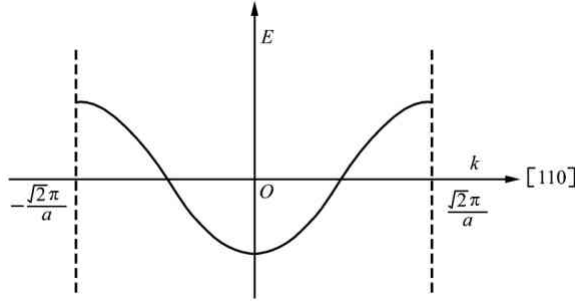


图 5.2 $[110]$ 方向电子的能带

电子的平均速度

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{2\sqrt{2}J_s a}{\hbar} \sin\left(\frac{\sqrt{2}ka}{2}\right).$$

平均速度曲线如图 5.3 所示.

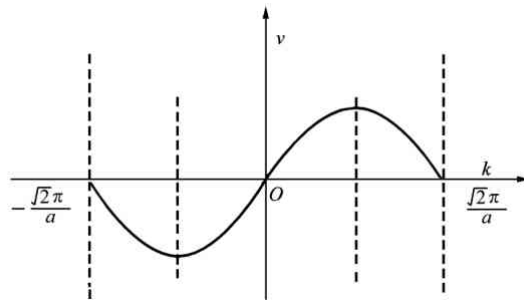


图 5.3 平均速度曲线

电子的有效质量

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} = \frac{\hbar^2}{2J_s a^2 \cos\left(\frac{\sqrt{2}ka}{2}\right)},$$

有效质量曲线如图 5.4 所示.

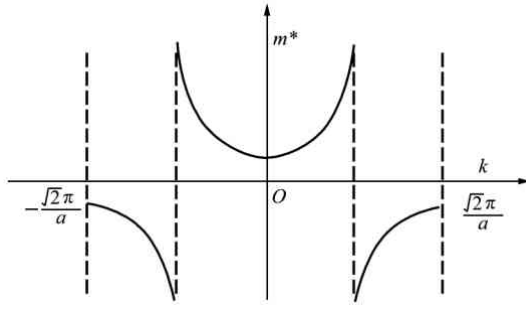


图 5.4 有效质量曲线

在[110]方向有恒定电场情况下, 电子的受力

$$F = -e\varepsilon$$

电子的加速度

$$a = \frac{F}{m^*} = \frac{-e\varepsilon 2J_s a^2 \cos\left(\frac{\sqrt{2}ka}{2}\right)}{\hbar^2}.$$

设电场方向与[110]方向相反, 加速度曲线则如图 5.5 所示.

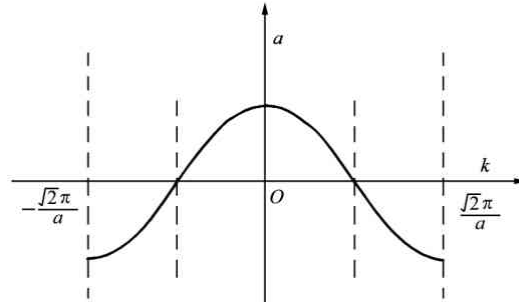


图 5.5 加速度曲线

6. 用紧束缚方法处理面心立方晶格的 s 态电子, 试导出其能带

$$E_s = E_s^{at} - C_s - 4J_s \left[\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \right],$$

并求出能带底的有效质量.

[解 答]

用紧束缚方法处理晶格的 s 态电子, 当只计及最近邻格点的相互作用时, 根据《固体物理教程》(5.60) 式, 其能带表示式为

$$E_s(\vec{k}) = E_s^{at} - C_s - J_s \sum_n \bar{e}^{\vec{k} \cdot \vec{R}_n}, \quad \vec{R}_n \text{ 是最近邻格矢.}$$

对面心立方晶格, 取参考点的坐标为 (0, 0, 0), 则 12 个最近邻格点的坐标为

$$\left(\pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}, 0\right), \left(\pm \frac{a}{2}, 0, \pm \frac{a}{2}\right), \left(0, \pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}\right).$$

将上述 12 组坐标代入能带的表示式, 得

$$E_s(\vec{k}) = E_s^{at} - C_s - J_s \sum_n \bar{e}^{\vec{k} \cdot \vec{R}_n} = E_s^{at} - C_s - J_s \left\{ \begin{aligned} & \left[e^{\frac{ia}{2}(k_x+k_y)} + e^{-\frac{ia}{2}(k_x+k_y)} + e^{\frac{ia}{2}(k_x-k_y)} + e^{-\frac{ia}{2}(k_x-k_y)} \right] \\ & + \left[e^{\frac{ia}{2}(k_x+k_z)} + e^{-\frac{ia}{2}(k_x+k_z)} + e^{\frac{ia}{2}(k_x-k_z)} + e^{-\frac{ia}{2}(k_x-k_z)} \right] \\ & + \left[e^{\frac{ia}{2}(k_y+k_z)} + e^{-\frac{ia}{2}(k_y+k_z)} + e^{\frac{ia}{2}(k_y-k_z)} + e^{-\frac{ia}{2}(k_y-k_z)} \right] \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned}
&= E_s^{at} - C_s - J_s \left\{ \cos \frac{a}{2}(k_x + k_y) + \cos \frac{a}{2}(k_x - k_y) + \cos \frac{a}{2}(k_x + k_z) \right. \\
&\quad \left. + \cos \frac{a}{2}(k_x - k_z) + \cos \frac{a}{2}(k_y + k_z) + \cos \frac{a}{2}(k_y - k_z) \right\} \\
&= E_s^{at} - C_s - 4J_s \left[\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \right].
\end{aligned}$$

能带底即 $E(\vec{k})$ 的最小值对应的 \vec{k} 为 $(0, 0, 0)$, 有《固体物理教程》(5.87) 可得在能带底处电子的有效质量为

$$m_{xx}^* = \left[\frac{\hbar^2}{\partial^2 E} \right]_{k_i=0} = \frac{\hbar^2}{2J_s a^2}.$$

同理可得

$$m_{yy}^* = \frac{\hbar^2}{2J_s a^2}, \quad m_{zz}^* = \frac{\hbar^2}{2J_s a^2}$$

其它交叉项的倒数全为零.

7. 用紧束缚方法处理体心立方晶体, 求出

(1) s 态电子的能带为

$$E_s(\vec{k}) = E_s^{at} - C_s - 8J_s \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2};$$

(2) 画出第一布里渊区 $[111]$ 方向的能带曲线;

(3) 求出带顶和带底电子的有效质量.

【解 答】

(1) 用紧束缚方法处理晶格的 s 态电子, 当只计及最近邻格点的相互作用时, 其能带的表示式为

$$E_s(\vec{k}) = E_s^{at} - C_s - J_s \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}, \quad \vec{R}_n \text{ 是最近邻格矢.}$$

对体心立方晶格, 取参考格点的坐标为 $(0, 0, 0)$, 则 8 个最近邻格点的坐标为

$$\left(\pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2} \right).$$

将上述 8 组坐标代入能带的表示式, 的

$$\begin{aligned}
E_s(\vec{k}) &= E_s^{at} - C_s - J_s \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \\
&= E_s^{at} - C_s - J_s \left[e^{i\frac{a}{2}(k_x + k_y + k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(k_x + k_y - k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(k_x - k_y + k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(-k_x + k_y + k_z)} \right. \\
&\quad \left. + e^{i\frac{a}{2}(-k_x + k_y - k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(-k_x - k_y + k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(k_x - k_y - k_z)} + e^{i\frac{a}{2}(k_x + k_y - k_z)} \right] \\
&= E_s^{at} - C_s - 2J_s \left[e^{i\frac{a}{2}(k_x + k_y)} \cos \frac{k_z a}{2} + e^{i\frac{a}{2}(k_x - k_y)} \cos \frac{k_z a}{2} + e^{i\frac{a}{2}(-k_x + k_y)} \cos \frac{k_z a}{2} + e^{i\frac{a}{2}(-k_x - k_y)} \cos \frac{k_z a}{2} \right] \\
&= E_s^{at} - C_s - 4J_s \left[\left(e^{i\frac{a}{2}k_x} + e^{-i\frac{a}{2}k_x} \right) \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right] \\
&= E_s^{at} - C_s - 8J_s \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2}.
\end{aligned}$$

(2) 在 $[111]$ 方向上

$$k_x = k_y = k_z = \frac{\sqrt{3}}{3} k,$$

且第一布里渊区边界在

$$k_x = k_y = k_z = \pm \frac{\pi}{a},$$

于是能带化成

$$E = E_0 - 8J_s \cos^3\left(\frac{\sqrt{3}}{6}ka\right),$$

其中 $E_0 = E_s^{\text{at}} - C_s$. 图 5.6 为第一布里渊区 [111] 方向的能带曲线.

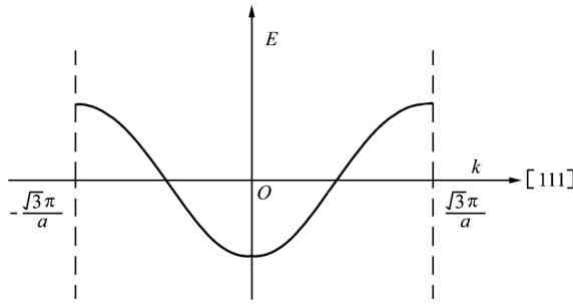


图 5.6 [111] 方向的能带曲线

(3) 由能带的表示式及余弦函数的性质可知, 当 $k_x = k_y = k_z = 0$ 时, E_s 取最小值, 即 $k_x = k_y = k_z = 0$ 是能带底, 电子的有效质量为

$$m_{xx}^* = \left[\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_{xx}^2}} \right]_{k_i=0} = \frac{\hbar^2}{2J_s a^2}$$

同理可得

$$m_{yy}^* = \frac{\hbar^2}{2J_s a^2}, \quad m_{zz}^* = \frac{\hbar^2}{2J_s a^2}$$

其它交叉项的倒数全为零. 而在布里渊区边界上的

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

处是能带顶, 电子的有效质量为

$$m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = -\frac{\hbar^2}{2J_s a^2}.$$

其它交叉项的倒数也全为零.

8. 某晶体电子的等能面是椭球面

$$E = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2}{m_1} + \frac{k_2^2}{m_2} + \frac{k_3^2}{m_3} \right),$$

坐标轴 1, 2, 3 相互垂.

- (1) 求能态密度;
- (2) 今加一磁场 \vec{B} , \vec{B} 与坐标轴的夹角的方向余弦分别为 α, β, γ , 写出电子的运动方程;
- (3) 证明电子在磁场中的回旋频率

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*},$$

其中

$$\frac{1}{m^*} = \left[\frac{m_1 \alpha^2 + m_2 \beta^2 + m_3 \gamma^2}{m_1 m_2 m_3} \right]^{1/2}.$$

【解 答】

(1) 由已知条件可将波矢空间内电子能带满足的方程化为

$$\frac{k_1^2}{2m_1 E} + \frac{k_2^2}{2m_2 E} + \frac{k_3^2}{2m_3 E} = 1.$$

将上式与椭球公式

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

比较可知,在波矢空间内电子的等能面是一椭球面.与椭球的体积

$$\frac{4}{3} \pi abc$$

比较可得到,能量为 E 的等能面围成的椭球体积

$$\tau = \frac{4}{3} \pi \frac{2}{\hbar^3} \sqrt{2m_1 m_2 m_3} E^{3/2}$$

由上式可得

$$d\tau = \frac{4\pi}{\hbar^3} \sqrt{2m_1 m_2 m_3} E^{1/2} dE.$$

能量区间内电子的状态数目

$$dz = 2 \frac{V_c}{(2\pi)^3} d\tau = \frac{V_c}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_1 m_2 m_3} E^{1/2} dE$$

是晶体体积.电子的能态密度

$$N(E) = \frac{dz}{dE} = \frac{V_c}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_1 m_2 m_3} E^{1/2}$$

(2) 根据《固体物理教程》中(5.86)式得

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_1^2} F_1 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_2} F_2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_3} F_3 \right), \\ a_2 &= \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_1} F_1 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_2^2} F_2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_3} F_3 \right), \\ a_3 &= \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_1} F_1 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_2} F_2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_3^2} F_3 \right). \end{aligned}$$

将

$$E = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2}{m_1} + \frac{k_2^2}{m_2} + \frac{k_3^2}{m_3} \right)$$

代入上述三式得运动方程为

$$a_1 = \frac{F_1}{m_1}, a_2 = \frac{F_2}{m_2}, a_3 = \frac{F_3}{m_3}.$$

即

$$m_1 \frac{dv_1}{dt} = F_1, m_2 \frac{dv_2}{dt} = F_2, m_3 \frac{dv_3}{dt} = F_3. \quad (1)$$

当存在磁场 \vec{B} 时,电子受到洛伦兹力

$$\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B}.$$

其分量形式为

$$\begin{aligned} F_1 &= -e(\nu_2 B_3 - \nu_3 B_2) = -e(\nu_2 B\gamma - \nu_3 B\beta) = \omega_2 \nu_3 - \omega_3 \nu_2, \\ F_2 &= -e(\nu_3 B_1 - \nu_1 B_3) = -e(\nu_3 B\alpha - \nu_1 B\gamma) = \omega_3 \nu_1 - \omega_1 \nu_3, \\ F_3 &= -e(\nu_1 B_2 - \nu_2 B_1) = -e(\nu_1 B\beta - \nu_2 B\alpha) = \omega_1 \nu_2 - \omega_2 \nu_1 \end{aligned}$$

式中

$$B = |\vec{B}|, \omega_1 = eB\alpha, \omega_2 = eB\beta, \omega_3 = eB\gamma.$$

将上述结果代入运动方程 (1) 得

$$\begin{aligned} m_1 \frac{d\nu_1}{dt} &= \omega_2 \nu_3 - \omega_3 \nu_2, \\ m_2 \frac{d\nu_2}{dt} &= \omega_3 \nu_1 - \omega_1 \nu_3, \\ m_3 \frac{d\nu_3}{dt} &= \omega_1 \nu_2 - \omega_2 \nu_1. \end{aligned} \quad (2)$$

(3) 上述方程可用不同的方法求解.

解法一:

对(2)式两边作拉普拉斯变换, 并采用如下初始条件

$$\nu_1(0) = \nu_{10}, \nu_2(0) = \nu_{20}, \nu_3(0) = \nu_{30}.$$

得

$$\begin{aligned} m_1 p L[\nu_1] + \omega_3 L[\nu_2] - \omega_2 L[\nu_3] &= m_1 \nu_{10}, \\ -\omega_3 L[\nu_1] + m_2 p L[\nu_2] + \omega_1 L[\nu_3] &= m_2 \nu_{20}, \\ \omega_2 L[\nu_1] - \omega_1 L[\nu_2] + m_3 p L[\nu_3] &= m_3 \nu_{30}. \end{aligned}$$

由此解出

$$L[\nu_1] = \frac{\Delta_1}{\Delta}.$$

其中

$$\Delta = \begin{vmatrix} m_1 p & \omega_3 & -\omega_2 \\ -\omega_3 & m_2 p & \omega_1 \\ \omega_2 & -\omega_1 & m_3 p \end{vmatrix} = m_1 m_2 m_3 p^3 + (m_1 \omega_1^2 + m_2 \omega_2^2 + m_3 \omega_3^2) \equiv Ap(p^2 + B).$$

$$A = m_1 m_2 m_3, B = \frac{m_1 \omega_1^2 + m_2 \omega_2^2 + m_3 \omega_3^2}{m_1 m_2 m_3}.$$

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} m_1 \nu_{10} & \omega_3 & -\omega_2 \\ m_2 \nu_{20} & m_2 p & \omega_1 \\ m_3 \nu_{30} & -\omega_1 & m_3 p \end{vmatrix} = m_1 m_2 m_3 \nu_{10} p^3 + (m_2 m_3 \omega_2 \nu_{30} - m_2 m_3 \omega_3 \nu_{20}) p$$

$$+ (m_1 \omega_1^2 \nu_{10} + m_2 \omega_1 \omega_2 \nu_{20} + m_3 \omega_1 \omega_3 \nu_{30}) \equiv C_1 p^2 + C_2 p + C_3$$

$$C_1 = m_1 m_2 m_3 \nu_{10}, C_2 = m_2 m_3 (\omega_2 \nu_{30} + \omega_3 \nu_{20}),$$

$$C_3 = m_1 \omega_1^2 \nu_{10} + m_2 \omega_1 \omega_2 \nu_{20} + m_3 \omega_1 \omega_3 \nu_{30}.$$

因此得

$$L[\nu_1] = \frac{C_1 p^2 + C_2 p + C_3}{Ap(p^2 + B)} = \frac{C_3}{AB} \frac{1}{p} + \frac{C_1 B - C_3}{AB} \frac{p}{p^2 + B} + \frac{C_2}{A} \frac{1}{p^2 + B}.$$

上式两边取逆拉普拉斯变换得

$$\nu_1 = \frac{C_3}{AB} \frac{1}{p} + \frac{C_1 B - C_3}{AB} \cos \sqrt{B} t + \frac{C_2}{A\sqrt{B}} \sin \sqrt{B} t.$$

同理可得

$$\nu_2 = \frac{C'_3}{AB} \frac{1}{p} + \frac{C'_1 B - C'_3}{AB} \cos \sqrt{B} t + \frac{C'_2}{A\sqrt{B}} \sin \sqrt{B} t.$$

$$C_1 = m_1 m_2 m_3 \nu_{20}, C_2 = m_1 m_3 (\omega_3 \nu_{10} + \omega_1 \nu_{30}),$$

$$C'_3 = m_2 \omega_2^2 \nu_{20} + m_3 \omega_2 \omega_3 \nu_{30} + m_1 \omega_1 \omega_2 \nu_{10}.$$

及

$$\nu_3 = \frac{C''_3}{AB} \frac{1}{p} + \frac{C''_1 B - C''_3}{AB} \cos \sqrt{B} t + \frac{C''_2}{A\sqrt{B}} \sin \sqrt{B} t.$$

$$C''_1 = m_1 m_2 m_3 \nu_{30}, C''_2 = m_1 m_2 (\omega_1 \nu_{20} + \omega_2 \nu_{10})$$

$$C''_3 = m_3 \omega_3^2 \nu_{30} + m_1 \omega_1 \omega_3 \nu_{10} + m_2 \omega_2 \omega_3 \nu_{20}.$$

可见电子回旋频率为 \sqrt{B} .

解法二:

由于电子作周期运动, 将试探解

$$\nu_1 = \nu_{10} e^{i\omega_c t},$$

$$\nu_2 = \nu_{20} e^{i\omega_c t}$$

$$\nu_3 = \nu_{30} e^{i\omega_c t}$$

(这里 $\nu_{10}, \nu_{20}, \nu_{30}$ 一般为复数, 电子的真实速度应为 ν_1, ν_2, ν_3 的实部或虚部.)

代入 (2) 式得

$$i\omega_c m_1 \nu_{10} + \omega_2 \nu_{30} - \omega_3 \nu_{20} = 0,$$

$$\omega_3 \nu_{10} + i\omega_c m_2 \nu_{20} - \omega_1 \nu_{30} = 0,$$

$$\omega_2 \nu_{10} - \omega_1 \nu_{20} + i\omega_c m_3 \nu_{30} = 0.$$

$\nu_{10}, \nu_{20}, \nu_{30}$ 有不全为零的解的充要条件是

$$\begin{vmatrix} i\omega_c m_1 & \omega_3 & -\omega_2 \\ -\omega_3 & -i\omega_c m_2 & \omega_1 \\ \omega_2 & -\omega_1 & i\omega_c m_3 \end{vmatrix} = 0.$$

由此得

$$m_1 m_2 m_3 \omega_c^3 - (m_1 \omega_1^2 + m_2 \omega_2^2 + m_3 \omega_3^2) \omega_c = 0.$$

于是

$$\omega_c^2 = \frac{m_1 \omega_1^2 + m_2 \omega_2^2 + m_3 \omega_3^2}{m_1 m_2 m_3} = B.$$

这样, 两种方法均给出电子回旋频率为

$$\omega_c = \sqrt{B} = \left(\frac{m_1 \omega_1^2 + m_2 \omega_2^2 + m_3 \omega_3^2}{m_1 m_2 m_3} \right)^{1/2}.$$

再将

$$\omega_1 = eB\alpha, \omega_2 = eB\beta, \omega_3 = eB\gamma,$$

代入上式即得

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*},$$

其中

$$\frac{1}{m^*} = \left(\frac{m_1 \alpha^2 + m_2 \beta^2 + m_3 \gamma^2}{m_1 m_2 m_3} \right)^{1/2}.$$

9. 求出一维、二维金属中自由的能态密度.

【解 答】

(1) 一维情况

自由电子的色散关系为

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

由此得

$$dE = \frac{\hbar^2 k}{m} dk = \left(\frac{2\hbar^2}{m} \right)^{1/2} E^{1/2} dk,$$

即

$$dk = \left(\frac{m}{2\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2} dE.$$

对应同一个 dE , 在 $\pm k$ 方向各有一个 dk , 因此空间中 E 与 $E + dE$ 之间的区间为

$$d\tau = 2dk = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2} dE,$$

在该范围内的状态数为

$$dZ = \frac{L}{\pi} d\tau = \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2} dE,$$

其中 L 是晶格长度. 于是, 态密度

$$N(E) = \frac{dZ}{dE} = \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2}.$$

(2) 二维情况

参照《固体物理教程》(5.102) 式可知, 二维情况下态密度的一般表示式为

$$N(E) = \frac{S}{2\pi^2} \int_L \frac{dL}{|\nabla_k E|}.$$

其中 S 是晶格的面积, 积分沿能量为 E 的等能线进行. 由

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2)$$

$$\text{得} \quad |\nabla_k E| = \frac{\hbar^2}{m} (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} = \frac{\hbar^2 k}{m}.$$

于是有

$$N(E) = \frac{S}{2\pi^2} \int_L \frac{dL}{|\nabla_k E|} = \frac{S}{2\pi^2} \left(\frac{\hbar^2 k}{m} \right)^{-1} 2\pi k = \frac{S}{\pi} \frac{m}{\hbar^2}.$$

10. 二维金属晶格, 晶胞为简单矩形, 晶格常数 $a = 2\bar{A}, b = 4\bar{A}$, 原子为单价的.

(1) 试画出第一、二布里渊区;

(2) 计算自由电子费密半径;

(3) 画出费密面在第一、二布里渊区的形状.

【解 答】

(1) 倒格子原胞基矢

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{i}, \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b} \vec{j}.$$

选定一倒格点为原点,原点的最近邻倒格矢有 4 个,它们是

$$\pm \vec{b}_1, \pm \vec{b}_2$$

这 4 个倒格矢的中垂线围成的区间即是第一布里渊区.即图 5.7 中 I 所示区间.原点的次近邻倒格矢有 4 个,它们是

$$\pm \vec{b}_1 \pm \vec{b}_2$$

这 4 个倒格矢的中垂线围成的区间与第一布里渊区边界围成的区间即是第二布里渊区.即图 5.7 中 II 所示区间.

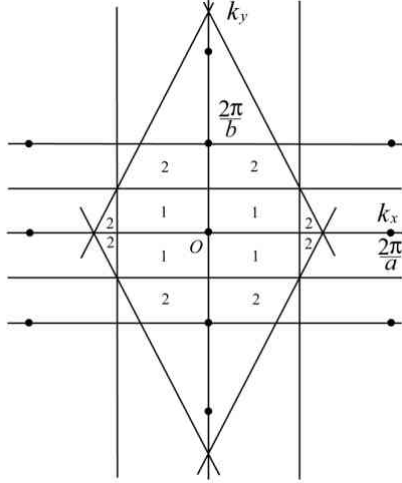


图 5.7 二维矩形晶格第一、二布里渊区

(2) 在绝对零度时,二维金属中导电电子若看成自由电子,电子的能量 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, 能量 $E \rightarrow E + dE$ 区间的电子占据波矢空间 dk 的范围.在此范围内的波矢数目为

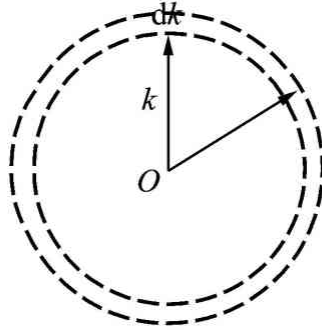


图 5.8 二维波矢空间

$$\frac{S}{(2\pi)^2} \cdot 2\pi k dk,$$

其中 $\frac{S}{(2\pi)^2}$ 是二维金属中导电电子的波矢密度, S 是金属面积。

由 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ 得

$$k dk = \frac{m dE}{\hbar^2}.$$

能量 $E \rightarrow E + dE$ 区间的量子态数目则为

$$dz = 2 \frac{S}{(2\pi)^2} \cdot 2\pi \frac{m dE}{\hbar^2} = \frac{mS}{\pi \hbar^2} dE.$$

能态密度

$$N(E) = \frac{dz}{dE} = \frac{nS}{\pi\hbar^2}.$$

在绝对零度时，费米能级以下的量子态全被电子占据，所以有

$$N = \int_0^{E_F^0} N(E) dE = \frac{mS}{\pi\hbar^2} \int_0^{E_F^0} dE = \frac{mS}{\pi\hbar^2} E_F^0.$$

由上式可得

$$E_F^0 = \frac{\pi n \hbar^2}{m},$$

其中 n 是金属中导电电子的密度。令

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m},$$

可得二维金属中导电电子的费米半径为

$$k_F = (2\pi n)^{1/2}.$$

对于原胞面积为

$$s = 2 \times 4 \times 10^{-20} m^2$$

的单价金属，

$$n = 1.25 \times 10^{19} m^{-2},$$

$$k_F = 8.862 \times 10^9 m^{-1}.$$

(3) 图 5.9 划出了费米面在第一、第二布里渊区的形状。

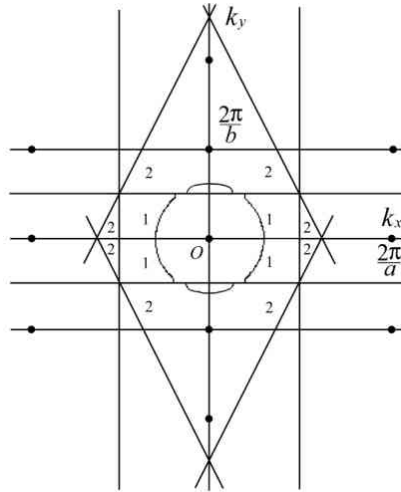


图 5.9 费米面在第一、二布里渊区的形状

11. 计算体心和面心一价金属的 k_F/k_m 比值. 其中 k_F 是自由电子的费米半径, k_m 是原点到第一布里渊区边界的最小距离.

【解 答】

体心立方格子的倒格基矢可取

$$\bar{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\bar{j} + \bar{k}),$$

$$\bar{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\bar{i} + \bar{k}),$$

$$\bar{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\bar{i} + \bar{j}).$$

因为倒格子是面心立方结构，所以离原点最近的有 12 个倒格点，它们是

$$\left. \begin{array}{l} \pm \bar{b}_3 \\ \pm (\bar{b}_1 - \bar{b}_2) \end{array} \right\} \pm \frac{2\pi}{a} \bar{i} \pm \frac{2\pi}{a} \bar{j},$$

$$\left. \begin{array}{l} \pm \bar{b}_1 \\ \pm (\bar{b}_2 - \bar{b}_3) \end{array} \right\} \pm \frac{2\pi}{a} \bar{j} \pm \frac{2\pi}{a} \bar{k},$$

$$\left. \begin{array}{l} \pm \bar{b}_2 \\ \pm (\bar{b}_3 - \bar{b}_1) \end{array} \right\} \pm \frac{2\pi}{a} \bar{k} \pm \frac{2\pi}{a} \bar{i}.$$

由这 12 个倒格矢的中垂线围成的区间就是第一布里渊区.因此, 原点到第一布里渊区边界的最小距离等于这 12 个倒格矢中任一个倒格矢模的一半.所以

$$k_m = \frac{\pi\sqrt{2}}{a}.$$

由《固体物理教程》(6.4) 式可知, 自由电子的费米半径

$$k_F = (3n\pi^2)^{1/3},$$

式中 n 为单位体积中的电子数.对单价金属体心立方格子,

$$n = \frac{2}{a^3},$$

费米半径

$$k_F = 2\pi \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3} = 2\pi \left(\frac{3}{4\pi a^3} \right)^{1/3}.$$

于是可得

$$\frac{k_F}{k_m} = \frac{2\pi \left(\frac{3}{4\pi a^3} \right)^{1/3}}{\frac{\pi\sqrt{2}}{a}} = 0.877.$$

面心立方格子的倒格矢可取为

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

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

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

因为倒格子是体心立方结构, 所以离原点最近的有 8 个倒格点, 它们是

$$\pm \bar{b}_1, \pm \bar{b}_2, \pm \bar{b}_3, \pm (\bar{b}_1 + \bar{b}_2 + \bar{b}_3).$$

原点到第一布里渊区边界的最小距离等于这 8 个倒格矢中任一个倒格矢模的一半.所以

$$k_m = \frac{\pi\sqrt{3}}{a}.$$

对单价金属面心立方格子, 有

$$n = \frac{4}{a^3}$$

将上式代入自由电子的费米半径

$$k_F = (3n\pi^2)^{1/3},$$

得到

$$k_F = 2\pi \left(\frac{3}{2\pi a^3} \right)^{1/3}.$$

于是可得

$$\frac{k_F}{k_m} = \frac{2\pi \left(\frac{3}{2\pi a^3} \right)^{1/3}}{\frac{\pi \sqrt{3}}{a}} = 0.903.$$

12. 对于六角密积结构，六角形的两对边的间距为 a ，基矢

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

试画出此晶格的第一布里渊区。

【解 答】

六角密积结构原胞的体积

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2}.$$

六角密积结构的倒格矢

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

在包括和的平面内选定一倒格点为原点，原点的最近邻倒格矢有 6 个，它们是

$$\pm \vec{b}_1, \pm \vec{b}_2, \pm (\vec{b}_1 + \vec{b}_2).$$

这 6 个倒格矢的中垂面围成的区间构成的正六边形属于第一布里渊区。

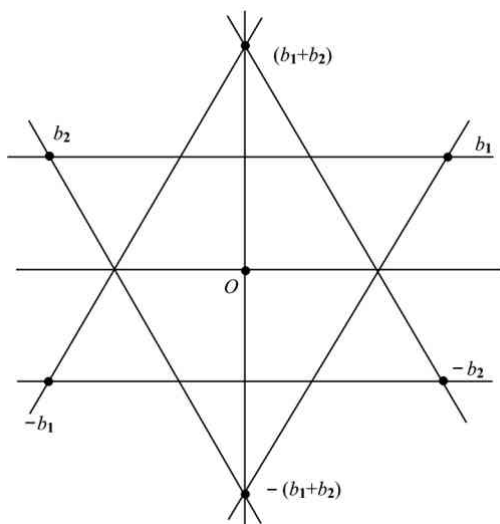


图 5.1 正六边形属于第一布里渊区

若考虑整个三维空间，原点的最近邻倒格矢有 8 个，它们是

$$\pm \vec{b}_1, \pm \vec{b}_2, \pm (\vec{b}_1 + \vec{b}_2), \pm \vec{b}_3.$$

由这 8 个倒格矢的中垂面围成的区间就是第一布里渊区，它是一个正六棱柱。

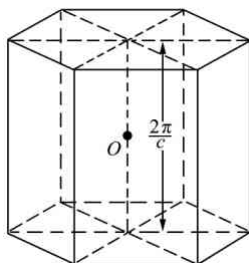


图 5.11 第一布里渊区

13. 平面正三角形结构, 相邻原子间距为 a , 试求

- (1) 正格矢和倒格矢;
- (2) 画出第一和第二布里渊区内切圆半径.

[解 答]

- (1) 正格原胞的基矢如图所示取为

$$\vec{a}_1 = a\vec{i}, \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{j}.$$

其中 \vec{i} 和 \vec{j} 是互相垂直的单位矢量. 取单位矢量 \vec{k} 垂直于 \vec{i} 和 \vec{j} , 则 \vec{a}_1, \vec{a}_2 和 \vec{k} 构成的体积

$$\Omega = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2.$$

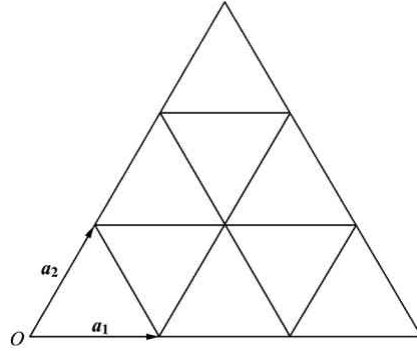


图 5.12 平面正三角形结构原胞

倒格原胞的基矢为

$$\vec{b} = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{k})}{\Omega} = \frac{2\pi}{a}\vec{i} - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\vec{j},$$

$$\vec{b} = \frac{2\pi(\vec{k} \times \vec{a}_1)}{\Omega} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\vec{j}.$$

- (2) 选定一倒格点为原点, 原点的最近邻倒格矢有 6 个, 它们是

$$\pm \vec{b}_1, \pm \vec{b}_2, \pm(\vec{b}_1 + \vec{b}_2).$$

这 6 个倒格矢的中垂线围成的区间构成了两部分, 以原点为对称心的正六边形是第一布里渊区. 正六边形外的 6 个三角形部分是第二布里渊区, 即图 5.13 中 II 所示区间. 第一布里渊区内切圆的半径

$$k = \frac{|\vec{b}_2|}{2} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}.$$

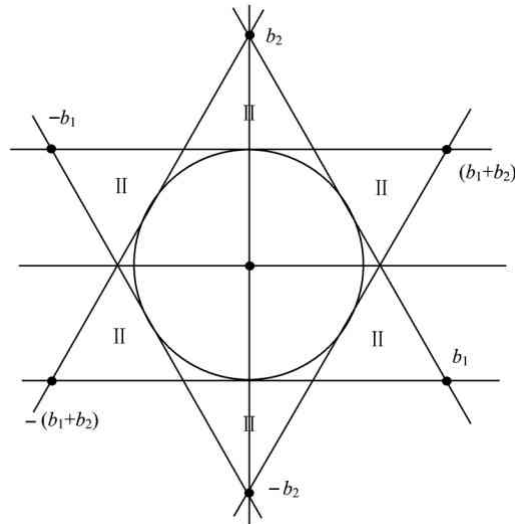


图 5.13 第一和第二布里渊区, 第一布里渊区内切圆

14. 已知某简立方晶体的晶格常数为 a ，其价电子的能带

$$E = A \cos(k_x a) \cos(k_y a) \cos(k_z a) + B.$$

(1) 已测得带顶电子的有效质量 $m^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2}$ ，试求参数 A ;

(2) 求出能带宽度;

(3) 求出布里渊区中心点附近电子的状态密度.

【解 答】

一、假定 A 大于 0

(1) 对于能带为

$$E = A \cos(k_x a) \cos(k_y a) \cos(k_z a) + B.$$

简单立方晶体中的电子，其能带顶在布里渊区中心. 在布里渊区中心，电子的有效质量为

$$m^* = \left[\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2}} \right]_{k_i=0} = \frac{\hbar^2}{-Aa^2}.$$

由此可知 $A = 2$.

(2) 电子能带

$$E = 2 \cos(k_x a) \cos(k_y a) \cos(k_z a) + B.$$

的能带底在

$$\left(\pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{a} \right)$$

处. 由带顶和带底的能量知能带宽度为 4.

(3) 在布里渊区中心附近， $k \rightarrow 0$,

$$\begin{aligned} E &= 2 \cos(k_x a) \cos(k_y a) \cos(k_z a) + B. \\ &= 2 \left[1 - \frac{(k_x a)^2}{2} \right] \cdot \left[1 - \frac{(k_y a)^2}{2} \right] \cdot \left[1 - \frac{(k_z a)^2}{2} \right] + B \\ &= 2 \left[1 - \frac{(k_x a)^2}{2} - \frac{(k_y a)^2}{2} - \frac{(k_z a)^2}{2} \right] + B \\ &= 2 + B - a^2 k^2 \end{aligned}$$

令 $E' = B + 2 - E$, 则上式化成

$$E' = a^2 k^2.$$

可见在布里渊区中心附近，等能面是球面. 因此，能量 E' 和能量 $E' + dE$ 两等能面间的波矢空间体积为

$$\frac{V_c}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk.$$

相应的量子态数目

$$dz = \frac{2V_c}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V_c}{2\pi^2 a^3} (B + 2 - E)^{1/2} dE'.$$

能态密度

$$N(E') = N(E) = \frac{V_c}{2\pi^2 a^3} (B + 2 - E)^{1/2}.$$

二、假定 A 小于 0

(1) 对于能带为

$$E = A \cos(k_x a) \cos(k_y a) \cos(k_z a) + B.$$

简单立方晶体中的电子，其能带顶在第一布里渊区 8 个角顶处

$$\left(\pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}\right).$$

在这些点, 电子的有效质量为

$$m^* = \left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2}} \right)_{k_i = \pm \frac{\pi}{a}} = \frac{\hbar^2}{Aa^2}.$$

由此可知 $A=-2$

(2) 电子在能带顶的能量

$$E = 2 + B$$

在布里渊区中心的能带底的能量

$$E = -2 + B$$

可见能带宽度为 4.

(3) 在布里渊区中心附近, $k \rightarrow 0$,

$$E = -2 \cos(k_x a) \cos(k_y a) \cos(k_z a) + B.$$

$$= -2 \left[1 - \frac{(k_x a)^2}{2} \right] \cdot \left[1 - \frac{(k_y a)^2}{2} \right] \cdot \left[1 - \frac{(k_z a)^2}{2} \right] + B$$

$$= -2 \left[1 - \frac{(k_x a)^2}{2} - \frac{(k_y a)^2}{2} - \frac{(k_z a)^2}{2} \right] + B$$

$$= -2 + B + a^2 k^2$$

令 $E' = E + 2 - B$, 则上式化成

$$E' = a^2 k^2.$$

可见在布里渊区中心附近, 等能面是球面. 因此, 能量 E' 和能量 $E' + dE$ 两等能面间波矢空间体积为

$$\frac{V_c}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk.$$

相应的量子态数目

$$dz = \frac{2V_c}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V_c}{2\pi^2 a^3} (E + 2 - B)^{1/2} dE'.$$

能态密度

$$N(E) = \frac{V_c}{2\pi^2 k^2} (E + 2 - B)^{1/2}.$$

15. 设晶格常数为 a , 原子数为 N 的单价一维简单晶格中, 第 n 格点上电子的几率振幅 C_n 满足方程

$$i\hbar \dot{C} = AC_n - BC_{n-1} - BC_{n+1},$$

其中 A, B 是常数, C_{n-1} 、 C_n 和 C_{n+1} 为电子在第 $n-1$, n 和 $n+1$ 格点上的几率振幅, 求

- (1) 电子的能量与波矢的关系;
- (2) 带顶空穴及带底电子的有效质量;
- (3) 求 $A=0$ 时电子的能态密度;
- (4) 求 $T=0$ 时的费米能 E_F^0 .

【解 答】

(1) 设电子在第 n 个格点上的几率振幅分别为

$$C_n = C_0 e^{i\left(kna - \frac{Et}{\hbar}\right)},$$

则电子在第 $(n-1)$ 和 $(n+1)$ 个格点上的几率振幅分别为

$$C_{n-1} = C_0 e^{i\left(k(n-1)a - \frac{E}{\hbar}t\right)},$$

$$C_{n+1} = C_0 e^{i\left(k(n+1)a - \frac{E}{\hbar}t\right)}.$$

将以上三式代入方程

$$\hbar \dot{C} = AC_n - BC_{n-1} - BC_{n+1},$$

得到

$$\hbar \left(-i \frac{E}{\hbar}\right) = A - Be^{-ika} - Be^{ika}.$$

电子的能量则为

$$E = A - 2B \cos ka.$$

(2) $k=0$ 是电子的能带底，在能带底电子的有效质量

$$m^* = \left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \right)_{k=0} = \frac{\hbar^2}{2Ba^2}.$$

$k = \pm \frac{\pi}{a}$ 是电子的能带顶，在能带顶电子的有效质量

$$m^* = \left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \right)_{k=\pm \frac{\pi}{a}} = -\frac{\hbar^2}{2Ba^2}.$$

带顶空穴的有效质量则为

$$m_h^* = \frac{\hbar^2}{2Ba^2}.$$

(3) 如图 5.14 所示，在 $E - E + dE$ 能量区间波失数目为

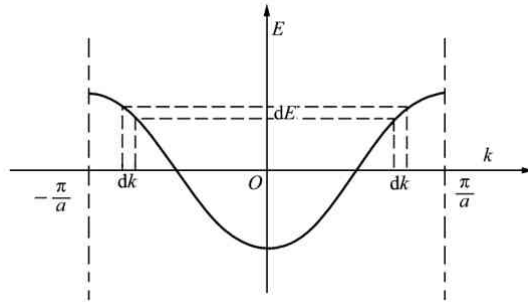


图 5.14 能带曲线

相应的量子态数目

$$dz = 2 \frac{Na}{2\pi} 2dk = \frac{2Na}{\pi} \cdot \frac{1}{\frac{dE}{dk}} dE$$

$$= \frac{2Na}{\pi} \frac{1}{2B \sin ka} dE = \frac{2Na}{\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{4B^2 - (A - E)^2}} dE.$$

由此得到 $A=0$ 时的能态密度

$$N(E) = \left(\frac{dz}{dE} \right)_{A=0} = \frac{2Na}{\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{4B^2 - E^2}}.$$

(4) 晶体内有 N 个导电电子, 在绝对零度时, 这些电子都分布在费密能级及以下. 采用 $A=0$ 时的能态密度, 得

$$N = \int_0^{E_F^0} N(E) dE = \int_0^{E_F^0} \frac{N}{\pi B} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{E}{2B} \right)^2}} dE.$$

利用积分公式

$$\int \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} dx = \sin^{-1} x$$

得到

$$\frac{2}{\pi} \left[\sin^{-1} \left(\frac{E_F^0}{2B} \right) \right] = 1,$$

$$\sin \left(\frac{\pi}{2} \right) = \frac{E_F^0}{2B},$$

$$E_F^0 = 2B.$$

16. 设有一维晶体, 原胞基矢 $\vec{a}_1 = a\vec{i}, \vec{b} = b\vec{j}$, 且, $b = \sqrt{3}a$, 晶格的周期势为

$$V(x, y) = -2V_0 \left(\cos \frac{2\pi}{a} x + \cos \frac{2\pi}{b} y \right),$$

(1) 画出第一、第二布里渊区;

(2) 以近自由电子模型求 $E(k_x, 0)$ 的第一能带与 $E(0, k_y)$ 的第二能带交迭的条件;

(3) 若电子的波矢 $\vec{k} = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b} \right)$, 求引起电子强烈散射的晶列指数.

[解答]

(1) 由已知条件可得出倒格子原胞基矢

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{i}, \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b} \vec{j}.$$

坐标原点的格点有 4 个最近邻, 它们是 $\vec{b}_1, \vec{b}_2, -\vec{b}_1, -\vec{b}_2$. 它们的中垂线围成的区间就是第一布里渊区. 坐标原点的格点有 4 个次近邻, 它们是 $\vec{b}_1 + \vec{b}_2, \vec{b}_1 - \vec{b}_2, -\vec{b}_1 + \vec{b}_2, -\vec{b}_1 - \vec{b}_2$. 它们的中垂线和第一布里渊区边界围成的区间即是第二布里渊区. 图 5.15 示出了第一布里渊区和第二布里渊区的分布.

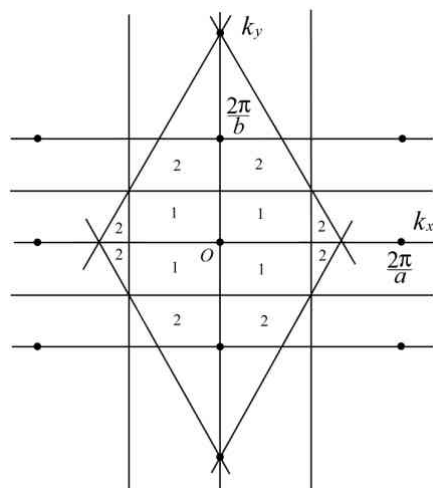


图 5.15 第一布里渊区和第二布里渊区

(2) $E(k_x, 0)$ 的第一能带顶的能量为

$$E_{A-} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}{2m} - \frac{E_{gA}}{2}$$

其中 E_{gA} 是 k_x 方向第一能带与第二能带间的能隙. $E(0, k_y)$ 的第二能带底的能量为

$$E_{B+} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{b}\right)^2}{2m} + \frac{E_{gB}}{2}.$$

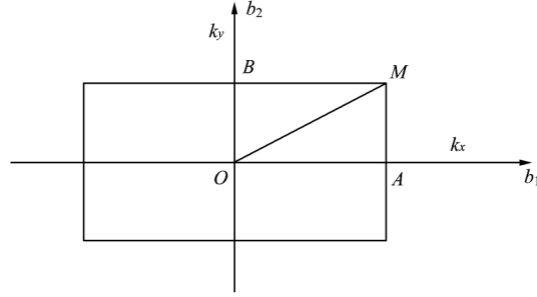


图 5.16 第一布里渊区

其中 E_{gB} 是 k_y 方向第一能带与第二能带间的能隙. $E(\cdot)$ 的第二能带与 $E(\cdot)$ 的第一能带交迭的条件是

$$E_{A-} - E_{B+} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - \left(\frac{\pi}{b}\right)^2 \right) - \left(\frac{E_{gA}}{2} + \frac{E_{gB}}{2} \right) > 0.$$

即交迭的条件是

$$\frac{2\pi^2 \hbar^2}{3ma^2} > E_{gA} + E_{gB}.$$

当电子所处的点是两个或两个以上布里渊区边界交汇的点, 求电子的能隙必须应用平面波方法的中心方程求解. 当电子所处的点不是布里渊区边界交汇的点, 求电子的能隙 (即是此种情况) 可直接采用以下方法 (也是由中心方程求得的):

$$E_{gA} = 2|\mathcal{V}(\vec{K}_A)|,$$

其中 \vec{K}_A 是与过 A 点的第一布里渊区边界垂直的倒格矢, 且该边界是 \vec{b}_1 的中垂面. 由于满足该条件的倒格矢

$$\vec{K}_A = \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{i},$$

所以求出 $\mathcal{V}(\vec{K}_A)$ 即是 \mathcal{V} 而 \mathcal{V} 是周期势场付里叶级数的系数. 由

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(x, y) &= -2V_0 \left(\cos \frac{2\pi}{a} x + \cos \frac{2\pi}{b} y \right), \\ &= -V_0 \left(e^{i\left(\frac{2\pi}{a}\vec{i}\right) \cdot \vec{r}} + e^{-i\left(\frac{2\pi}{a}\vec{i}\right) \cdot \vec{r}} + e^{i\left(\frac{2\pi}{b}\vec{j}\right) \cdot \vec{r}} + e^{-i\left(\frac{2\pi}{b}\vec{j}\right) \cdot \vec{r}} \right) \end{aligned}$$

可求得

$$\mathcal{V}(\vec{K}_A) = -V_0, E_{gA} = 2V_0$$

而

$$E_{gB} = 2|\mathcal{V}(\vec{K}_B)|,$$

与 \vec{K}_A 相类同

$$\vec{K}_B = \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b} \vec{j},$$

所以求出 $\mathcal{V}(\vec{K}_B)$ 即求得 E_{gB} , 而 $\mathcal{V}(\vec{K}_B)$ 是周期势场付里叶级数的系数. 由周期势场付里叶级数的展式得

$$V(\bar{K}_B) = -V_0, E_{gB} = 2V_0$$

于是, $E(0, k_y)$ 的第二能带与 $E(k_x, 0)$ 的第一能带交迭的条件是

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{3ma^2} > 2V_0.$$

(3) 若电子的波矢 \bar{k} 末端落在了布里渊区边界上, 则 \bar{k} 满足

$$\bar{K}_n \cdot \left(\bar{k} + \frac{\bar{K}_n}{2} \right) = 0.$$

设 $\bar{K}_n = p\bar{i} + q\bar{j}$ 将 \bar{K}_n 和 $\bar{k} = \frac{\pi}{a}\bar{i} + \frac{\pi}{b}\bar{j}$ 一并代入上式, 得到

$$\frac{\pi}{a}p + \frac{p^2}{2} = 0, \frac{\pi}{b}q + \frac{q^2}{2} = 0,$$

即

$$p = 0, -\frac{2\pi}{a}; q = 0, -\frac{2\pi}{b}.$$

由上式可得的 \bar{K}_n 三个解

$$\bar{K}_{n1} = -\frac{2\pi}{a}\bar{i}, \bar{K}_{n2} = -\frac{2\pi}{b}\bar{j}, \bar{K}_{n3} = -\frac{2\pi}{a}\bar{i} - \frac{2\pi}{b}\bar{j}$$

上式说明, 过 $\bar{k} = \frac{\pi}{a}\bar{i} + \frac{\pi}{b}\bar{j}$ 末端有三个布里渊区边界, 它们分别与 $\bar{K}_{n1}, \bar{K}_{n2}, \bar{K}_{n3}$ 垂直. 这一点从第一布里渊区的分布图即可看出.

引起电子产生强烈散射的晶面 (列) 与布里渊区边平行, 即与 $\bar{K}_{n1}, \bar{K}_{n2}, \bar{K}_{n3}$ 垂直. 设与 $\bar{K}_{n1}, \bar{K}_{n2}, \bar{K}_{n3}$ 垂直的晶列为 $\bar{R} = s\bar{a}_1 + t\bar{a}_2$, 由 $\bar{K}_{n1} \cdot \bar{R} = 0, \bar{K}_{n2} \cdot \bar{R} = 0$ 和 $\bar{K}_{n3} \cdot \bar{R} = 0$ 得出引起电子产生强烈散射的晶列的指数分别为 (010)、(100) 和 (110).

17. 假定波函数 $\psi_k(x) = e^{ikx}u(x)$ 中 $u(x)$ 因子不显含波矢 k , 以 N 个原子构成的一维原子为例, 证明万尼尔函数具有周期性.

[解 答]

由《固体物理教程》(5.50) 式可知, 一维晶格的万尼尔函数为

$$W_\alpha(na, x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikna} \psi_\alpha(k, x).$$

按照布洛赫定理, 晶体中电子的波函数

$$\psi_\alpha(k, x) = e^{ikx} u_\alpha(k, x).$$

上式中调制因子 $u_\alpha(k, x)$ 是晶格的周期函数. 将波函数代入万尼尔函数得

$$W_\alpha(na, x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik(x-na)} u_\alpha(k, x).$$

若调制因子 $u_\alpha(k, x)$ 不显含波矢 k , 则上式化为

$$W_\alpha(na, x) = \frac{1}{\sqrt{N}} u_\alpha(x) \sum_k e^{ik(x-na)}.$$

上式中

$$k = \frac{l}{N} \left(\frac{2\pi}{a} \right), -\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}.$$

解法一:

令

$$l = h - \frac{N}{2},$$

万尼尔函数化成

$$\begin{aligned} W_\alpha(na, x) &= \frac{1}{\sqrt{N}} u_\alpha(x) \sum_k e^{jk(x-na)} = \frac{1}{\sqrt{N}} u_\alpha(x) \sum_l e^{\frac{j}{N}(x-na)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} u_\alpha(x) \sum_{h=1}^N e^{\frac{j(h-N/2)}{N} \left(\frac{2\pi}{a} \right) (x-na)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} u_\alpha(x) e^{-j \left(\frac{\pi}{a} \right) (x-na)} \sum_{h=1}^N e^{j \frac{h}{N} \left(\frac{2\pi}{a} \right) (x-na)}. \end{aligned}$$

上式最后求和是一等比级数前 N 项的和, 所以

$$\begin{aligned} W_\alpha(na, x) &= \frac{1}{\sqrt{N}} u_\alpha(x) e^{-j \frac{\pi}{a} (x-na)} \sum_{h=1}^N e^{j \frac{h}{N} \left(\frac{2\pi}{a} \right) (x-na)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} u_\alpha(x) e^{-j \frac{\pi}{a} (x-na)} \bullet \frac{e^{j \left(\frac{2\pi}{Na} \right) (x-na)} \left(1 - e^{j \left(\frac{2\pi}{a} \right) (x-na)} \right)}{1 - e^{j \left(\frac{2\pi}{Na} \right) (x-na)}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} u_\alpha(x) \bullet \frac{\left(e^{j \left(\frac{\pi}{a} \right) (x-na)} - e^{-j \left(\frac{\pi}{a} \right) (x-na)} \right)}{1 - e^{-j \left(\frac{2\pi}{Na} \right) (x-na)}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} u_\alpha(x) \bullet \frac{2i \sin \frac{\pi}{a} (x-na)}{1 - e^{-j \left(\frac{2\pi}{Na} \right) (x-na)}}. \end{aligned}$$

由上式可知, 当 $x \neq n'a, n' \neq n$ 时

$$W_\alpha(na, n'a) = 0$$

当 $x \rightarrow na$ 时, 利用 $y \rightarrow 0, e^y \approx 1 + y$, 得到万尼尔函数最大值

$$W_\alpha(na, na) = \sqrt{N} u_\alpha(x).$$

可见万尼尔函数具有定域性.

解法二:

由于原子数 N 是一个很大的数目, 波矢 的取值可看成准连续的, 所以万尼尔函数

$$W_\alpha(na, x) = \frac{1}{\sqrt{N}} u_\alpha(x) \sum_k e^{ik(x-na)}.$$

的求和项可化成积分, 即

$$\begin{aligned} W_\alpha(na, x) &= \frac{1}{\sqrt{N}} u_\alpha(x) \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{jk(x-na)} \left(\frac{Na}{2\pi} dk \right) \\ &= \sqrt{N} u_\alpha(x) \bullet \frac{e^{j \frac{\pi}{a} (x-na)} - e^{-j \frac{\pi}{a} (x-na)}}{i \frac{2\pi}{a} (x-na)} = \sqrt{N} u_\alpha(x) \frac{\sin \frac{\pi}{a} (x-na)}{\frac{\pi}{a} (x-na)}. \end{aligned}$$

由上式可知, 当 $x = n', n' \neq n$ 时

$$W_\alpha(na, n'a) = 0;$$

当 $x \rightarrow na$ 时, 得到万尼尔函数峰值

$$W_{\alpha}(na, na) = \sqrt{N}u_{\alpha}(x).$$

可见万尼尔函数具有周期性.

18. 一维晶格, 周期势为

$$V(x) = -\sum_{n=1}^N A\delta(x-na),$$

其中 $\delta(x-na)$ 为 δ 函数. 孤立原子中 s 态电子的波函数

$$\varphi_s^{at}(x-na) = \alpha^{1/2} e^{-\alpha|x-na|},$$

求晶格中 s 态电子的能带.

[解答]

从已知条件看, 周期势场仅仅在格点处有很大的负值, 稍稍偏离格点, 周期势场的值就趋于 0. 根据周期势场的这一特点可以断定, 晶格中的电子被束缚在格点附近的几率远远大于它在偏离格点处的几率, 也就是说, 本题是典型的紧束缚模型. 用紧束缚方法处理晶格的 s 态电子, 当只计及最近邻格点的相互作用时, 由《固体物理教程》(5.60) 式, 其能带表示式为

$$E_s(k) = E_s^{at} - C_s - J_s \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}, \quad \vec{R}_n \text{ 是最近邻格矢,}$$

其中积分

$$C_s = -\int_{Na} \varphi_s^{at*}(x) [V(x) - V^{at}(x)] \varphi_s^{at}(x) dx$$

是将参考格点取为原点. 如果取参考格点为 $x = n'a$, 则有

$$\begin{aligned} C_s &= -\int_{Na} \varphi_s^{at*}(x-n'a) \left[-\sum_{n=1}^N A\delta(x-na) + A\delta(x-n'a) \right] \varphi_s^{at}(x-n'a) dx \\ &= -\int_{Na} \varphi_s^{at*}(x-n'a) \left[-\sum_{n \neq n'}^N A\delta(x-na) \right] \varphi_s^{at}(x-n'a) dx. \end{aligned}$$

根据 δ 函数的性质可知, 上式积分 $C_s = 0$. 而积分

$$\begin{aligned} J_s &= -\int_{Na} \varphi_s^{at*}(x-n'a) \left[-\sum_{n=1}^N A\delta(x-na) + A\delta(x-n'a-a) \right] \varphi_s^{at}(x-n'a-a) dx \\ &= -\int_{Na} \varphi_s^{at*}(x-n'a) \left[-\sum_{n \neq (n'+1)}^N A\delta(x-na) \right] \varphi_s^{at}(x-n'a-a) dx. \\ &= -\alpha \int_{Na} e^{-\alpha|x-n'a|} [-A\delta(x-n'a)] e^{-\alpha|x-n'a-a|} dx = \alpha A e^{-\alpha a}. \end{aligned}$$

假设 x 轴是水平方向, 在上式积分中只取了参考格点右边的最近邻格点, 取左边的最近邻格点也有同样的结果. 由参考点左右两个最近邻, 又得

$$\sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} = e^{ika} + e^{-ika} = 2\cos ka.$$

于是 s 态电子的能带

$$E(k) = E_s^{at} - 2\alpha A e^{-\alpha a} \cos ka.$$

19. 证明迪·阿哈斯—范·阿耳芬效应的周期为

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar S},$$

其中 S 是 $k_z = 0$ 的平面在费密球上所截出的面积.

[解答]

由热力学可知, 当磁感应强度 B 增加 dB 时, 磁场 H 所作的功

$$dU = V_c H dB,$$

即系统内能的微分

$$\frac{\partial U}{\partial B} = V_c H, \quad (1)$$

其中 V_c 是晶体体积.

由电磁学可知, 磁感应强度、磁场和磁化率 χ 的关系是

$$1 + \chi = \frac{B}{\mu_0 H}. \quad (2)$$

由 (1), (2) 两式可得

$$\chi = \frac{V_c B}{\mu_0 \frac{\partial U}{\partial B}} - 1. \quad (3)$$

其中 μ_0 是真空中磁导率. 由上式可以看出, 磁化率随磁场的倒数作振荡, 应是系统内能的微商 $\partial U / \partial B$ 随 $1/B$ 作振荡的反映.

我们知道, 当不存在磁场时, 能态在波矢空间分布是均匀的, 当由磁场存在时能, 能态重新分布, 磁场的作用使电子的量子态高度简并, 此时电子的状态密度为

$$N(E) = \sum_{n=0}^l \frac{V_c \hbar \omega_c}{8\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[E - \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c \right]^{-1/2} \quad (4)$$

令

$$\frac{V_c \hbar \omega_c}{8\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} = a, \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c = b_n, \quad (5)$$

则电子系统的能量

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{E_F} E N(E) dE = \sum_{n=0}^l \int_0^{E_F} \frac{a E dE}{[E - b_n]^{1/2}} \\ &= \sum_{n=0}^l \left\{ \frac{2}{3} a [E_F - b_n]^{3/2} - \frac{2}{3} a (b_n)^{3/2} \right\} \\ &\quad + \sum_{n=0}^l \left\{ 2 a b_n [E_F - b_n]^{1/2} - 2 a (b_n)^{3/2} \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

对上式求微商

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial B} &= \sum_{n=0}^l \left\{ \frac{2}{3} \left[\frac{\partial a}{\partial B} (E_F - b_n)^{3/2} - \frac{3}{2} a (b_n)^{1/2} \frac{\partial b_n}{\partial B} \right] - \frac{2}{3} \left[\frac{\partial a}{\partial B} (b_n)^{3/2} - \frac{3}{2} a (b_n)^{1/2} \frac{\partial b_n}{\partial B} \right] \right\} \\ &\quad + \sum_{n=0}^l \left\{ 2 \left[\frac{\partial a}{\partial B} \bullet b_n \bullet \sqrt{E_F - b_n} + a \bullet \frac{\partial b_n}{\partial B} \bullet \sqrt{E_F - b_n} - a \bullet b_n \bullet \frac{\partial b_n / \partial B}{\sqrt{E_F - b_n}} \right] \right. \\ &\quad \left. - 2 \left[\frac{\partial a}{\partial B} \bullet (b_n)^{3/2} + \frac{3}{2} a (b_n)^{1/2} \frac{\partial b_n}{\partial B} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

因为

$$b_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c = \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar e B}{m}.$$

所以

$$\frac{\partial b_n}{\partial B} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar e}{m}. \quad (8)$$

(7) 式中有一项为

$$- \sum_{n=0}^l \frac{2 a b_n \partial b_n / \partial B}{\sqrt{E_F - b_n}} = \frac{-2 a b_n \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar e}{m \sqrt{E_F - \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar e B}{m}}} \quad (9)$$

可见，每当

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar e B}{m} = E_F$$

时， $\partial U / \partial B$ 将成为极大值，磁化率 χ 将变成极小值。设 $B = B_i$ 时

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar e B_i}{m} = E_F \quad (10)$$

对应磁化率的一个极小值，相邻的一个极小值对应 $B = B_{i+1}$ 时

$$\left(n - 1 + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar e B_{i+1}}{m} = E_F \quad (11)$$

其中我们假设 B_{i+1} 大于 B_i 。由以上两式可得

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{1}{B_i} - \frac{1}{B_{i+1}} = \frac{e\hbar}{mE_F}. \quad (12)$$

上式的 $\Delta\left(\frac{1}{B}\right)$ 是一个固定的常量，这说明，每当两个 $\frac{1}{B}$ 的间距（周期）等于这一常量 $\frac{e\hbar}{mE_F}$ 时，磁化率

曲线就多一个极小。也就是说，磁化率以磁场倒数 $\frac{1}{B}$ 作振荡。

因为 $k_z = 0$ 的平面在费密球上截得的圆面积

$$S = \pi k_F^2,$$

费密能

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m},$$

所以有

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar S}.$$

20. 从 $E = E_0$ 到 $E = E_F$ 能带都为

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right),$$

其中都是大于零的常数。求电子的能态密度

$$N(E) = \frac{3V_e n}{2(E_F - E_0)},$$

其中 n 为单位体积内的电子数。

【解 答】

由已知条件可将波矢空间内电子能带满足的方程化为

$$\frac{\frac{k_x^2}{2m_x(E-E_0)}}{\hbar^2} + \frac{\frac{k_y^2}{2m_y(E-E_0)}}{\hbar^2} + \frac{\frac{k_z^2}{2m_z(E-E_0)}}{\hbar^2} = 1.$$

将上式与椭圆公式

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

比较可知，在波矢空间内电子的等能面是一椭圆面，与椭球的体积

$$\frac{4}{3} \pi abc$$

比较可得，能量为 E 的等能面围成的椭球体积

$$\tau = \frac{4}{3}\pi \frac{2}{\hbar^3} \sqrt{2m_x m_y m_z} (E - E_0)^{3/2}.$$

由上式可得

$$d\tau = \frac{4\pi}{\hbar^3} \sqrt{2m_x m_y m_z} (E - E_0)^{1/2} dE.$$

能量区间 $E \rightarrow dE$ 内电子的状态数目

$$dz = 2 \frac{V_c}{(2\pi)^3} d\tau = \frac{V_c}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_x m_y m_z} (E - E_0)^{1/2} dE.$$

V_c 是晶体体积, 电子的能态密度

$$N(E) = \frac{dz}{dE} = \frac{V_c}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_x m_y m_z} (E - E_0)^{1/2}$$

设电子的浓度为 n , 则 $E_0 - E_F$ 区间的电子的总数为 $V_c n$, 且

$$V_c n = \int_{E_0}^{E_F} N(E) dE = \frac{V_c}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_x m_y m_z} \frac{2}{3} (E_F - E_0)^{3/2}.$$

将上式与能态密度

$$N(E_F) = \frac{V_c}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_x m_y m_z} (E_F - E_0)^{1/2}$$

比较, 得

$$N(E_F) = \frac{3V_c n}{2(E_F - E_0)}.$$

21. 证明

$$\frac{1}{\Lambda\Omega} \int_{\Lambda\Omega} e^{i(k_n - K_m) \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \delta_{K_n, K_m}.$$

【解 答】

当 $\vec{K}_n = \vec{K}_m$ 时, 公式

$$\frac{1}{\Lambda\Omega} \int_{\Lambda\Omega} e^{i(\vec{k}_n - \vec{K}_m) \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \delta_{\vec{K}_n, \vec{K}_m}.$$

成立.

当 $\vec{K}_n \neq \vec{K}_m$, 设 $\vec{K}_n - \vec{K}_m = \vec{K}_l = K_{lx}\vec{i} + K_{ly}\vec{j} + K_{lz}\vec{k} = l_1\vec{b}_1 + l_2\vec{b}_2 + l_3\vec{b}_3$,

$$\Lambda\Omega = L_x + L_y + L_z$$

$$L_x\vec{i} = p_1\vec{a}_1 + p_2\vec{a}_2 + p_3\vec{a}_3,$$

其中分 L_x, L_y, L_z 别为晶体在 x, y, z 方向的长度, $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 是倒格子原胞基矢, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 是正格子原胞基矢, $l_1, l_2, l_3, p_1, p_2, p_3$ 是整数. 于是进一步得到

$$\frac{1}{\Lambda\Omega} \int_{\Lambda\Omega} e^{i(\vec{k}_n - \vec{K}_m) \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \frac{1}{L_x L_y L_z} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} \int_0^{L_z} e^{i(K_{lx}x + K_{ly}y + K_{lz}z)} dx dy dz.$$

由

$$\vec{K}_l \cdot (L_x\vec{i}) = K_{lx}L_x = 2\pi(l_1b_1 + l_2b_2 + l_3b_3) = 2\mu\pi$$

可知, $K_{lx}L_x$ 是 2π 的整数 (μ) 倍. 不难得到

$$\frac{1}{L_x} \int_0^{L_x} e^{iK_{lx}x} dx = \frac{1}{L_x} \frac{e^{iK_{lx}L_x}}{iK_{lx}} \Big|_0^{L_x} = \frac{e^{iK_{lx}L_x} - 1}{L_x i K_{lx}} = 0$$

由此得证

$$\frac{1}{\Lambda\Omega} \int_{\Lambda\Omega} e^{i(\vec{k}_n - \vec{K}_m) \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \delta_{\vec{K}_n, \vec{K}_m}.$$

22. 证明

$$\frac{1}{N} \sum_k e^{i\vec{k}(\vec{R}_{n'} - \vec{R}_n)} = \delta_{\vec{R}_{n'}, \vec{R}_n}.$$

【解 答】

当 $\vec{R}_{n'} = \vec{R}_n$ 时, 因 \vec{k} 的取值个数为 N 个, 所以公式

$$\frac{1}{N} \sum_k e^{i\vec{k}(\vec{R}_{n'} - \vec{R}_n)} = \delta_{\vec{R}_{n'}, \vec{R}_n}.$$

成立.

当 $\vec{R}_{n'} \neq \vec{R}_n$, 设 $\vec{R}_{n'} - \vec{R}_n = \vec{R}_p = p_1 \vec{a}_1 + p_2 \vec{a}_2 + p_3 \vec{a}_3$, 并将

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

代入下式, 得

$$\vec{k} \bullet (\vec{R}_{n'} - \vec{R}_n) = \vec{k} \bullet \vec{R}_p = 2\pi \left(\frac{p_1 l_1}{N_1} + \frac{p_2 l_2}{N_2} + \frac{p_3 l_3}{N_3} \right),$$

其中 N_1, N_2, N_3 分别是 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 方向晶体的原胞数目. 于是

$$\begin{aligned} \sum_k e^{i\vec{k}(\vec{R}_{n'} - \vec{R}_n)} &= \sum_{l_1 l_2 l_3} e^{i2\pi \left(\frac{p_1 l_1}{N_1} + \frac{p_2 l_2}{N_2} + \frac{p_3 l_3}{N_3} \right)} \\ &= \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} e^{i2\pi \frac{p_1 l_1}{N_1}} \bullet e^{i2\pi \frac{p_2 l_2}{N_2}} \bullet e^{i2\pi \frac{p_3 l_3}{N_3}}, \end{aligned}$$

其中

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

令 $l_j = h_j - \frac{N_j}{2}$ 则

$$\sum_{l_j} e^{i2\pi \frac{p_j l_j}{N_j}} = \sum_{h_j=1}^{N_j} e^{i2\pi \frac{p_j \left(h_j - \frac{N_j}{2} \right)}{N_j}} = \pm \sum_{h_j=1}^{N_j} e^{i2\pi \frac{p_j h_j}{N_j}}.$$

上式是等比级数前项的和, 于是

$$\sum_{h_j=1}^{N_j} e^{i2\pi \frac{p_j h_j}{N_j}} = \frac{e^{i2\pi \frac{p_j}{N_j}} \bullet \left(1 - e^{i2\pi \frac{p_j N_j}{N_j}} \right)}{1 - e^{i2\pi \frac{p_j}{N_j}}} = 0.$$

由此的证

$$\frac{1}{N} \sum_k e^{i\vec{k}(\vec{R}_{n'} - \vec{R}_n)} = \delta_{\vec{R}_{n'}, \vec{R}_n}.$$

23. 证明

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \vec{R}_n} = \delta_{\vec{k}', \vec{k} + \vec{K}_m}.$$

【解 答】

因为

$$\begin{aligned}\bar{K}_m &= m_1 \bar{b}_1 + m_2 \bar{b}_2 + m_3 \bar{b}_3, \\ \bar{R}_n &= n_1 \bar{a}_1 + n_2 \bar{a}_2 + n_3 \bar{a}_3, \\ \bar{K}_m \bullet \bar{R}_n &= 2\mu\pi,\end{aligned}$$

所以

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{j(\bar{k}' - \bar{k}) \bar{R}_n} = \frac{1}{N} \sum_n e^{j(\bar{k}' - \bar{k}) \bar{R}_n} \bullet e^{-j(K_m \bullet \bar{R}_n)} = \frac{1}{N} \sum_n e^{j[\bar{k}' - (\bar{k}) + K_m] \bar{R}_n}.$$

当 $\bar{k}' = \bar{k} + \bar{K}_m$, 因为 \bar{R}_n 的取值个数为 N 个, 所以由上式得

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{j(\bar{k}' - \bar{k}) \bar{R}_n} = \frac{1}{N} \sum_n e^{j[\bar{k}' - (\bar{k}) + K_m] \bar{R}_n} = \frac{1}{N} \sum_n e^0 = 1 = \delta_{\bar{k}', \bar{k} + \bar{K}_m}.$$

当 $\bar{k}' \neq \bar{k} + \bar{K}_m$, 设

$$\begin{aligned}\bar{k} &= \frac{l_1}{N_1} \bar{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \bar{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \bar{b}_3 \\ \bar{k} &= \frac{l_1}{N_1} \bar{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \bar{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \bar{b}_3, \\ \bar{k}' - \bar{k} &= \bar{k}'' = \frac{p_1}{N_1} \bar{b}_1 + \frac{p_2}{N_2} \bar{b}_2 + \frac{p_3}{N_3} \bar{b}_3, \\ \bar{k}'' \bullet \bar{R}_n &= 2\pi \left(\frac{p_1 n_1}{N_1} + \frac{p_2 n_2}{N_2} + \frac{p_3 n_3}{N_3} \right)\end{aligned}$$

则有

$$\begin{aligned}\frac{1}{N} \sum_n e^{j(\bar{k}' - \bar{k}) \bar{R}_n} &= \frac{1}{N} \sum_n e^{j(\bar{k}' - \bar{k}) \bar{R}_n} \bullet e^{-j(K_m \bullet \bar{R}_n)} = \frac{1}{N} \sum_n e^{j[\bar{k}' - (\bar{k}) + K_m] \bar{R}_n} \\ &= \frac{1}{N} \sum_n e^{j\bar{k}'' \bar{R}_n} = \frac{1}{N} \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{2\pi \left(\frac{p_1 n_1}{N_1} + \frac{p_2 n_2}{N_2} + \frac{p_3 n_3}{N_3} \right)} \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} e^{i2\pi \frac{p_1 n_1}{N_1}} \bullet e^{i2\pi \frac{p_2 n_2}{N_2}} \bullet e^{i2\pi \frac{p_3 n_3}{N_3}}\end{aligned}$$

因为

$$-\frac{N_j}{2} < p_j < \frac{N_j}{2}, j=1,2,3.$$

$$\sum_{n_j} e^{i2\pi \frac{p_j n_j}{N_j}} = \sum_{n_j=1}^{N_j} e^{i2\pi \frac{p_j n_j}{N_j}} = \frac{e^{i2\pi \frac{p_j}{N_j}} \bullet \left(1 - e^{i2\pi \frac{p_j N_j}{N_j}} \right)}{1 - e^{i2\pi \frac{p_j}{N_j}}} = 0.$$

由此得证

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{j(\bar{k}' - \bar{k}) \bar{R}_n} = \delta_{\bar{k}', \bar{k} + \bar{K}_m}.$$

第六章 自由电子论和电子的输运性质

习题

1. 一金属体积为 V , 电子总数为 N , 以自由电子气模型

(1) 在绝热条件下导出电子气的压强为

$$P = \frac{2U_0}{3V}.$$

其中
$$U_0 = \frac{3}{5}NE_F^0.$$

(2) 证明电子气体的体积弹性模量

$$K = \frac{5}{3}P = \frac{10U_0}{9V}.$$

【解 答】

(1) 在绝热近似条件下, 外场力对电子气作的功 W 等于系统内能的增加 dU , 即

$$dU = W = -PdV,$$

式中 P 是电子气的压强. 由上式可得

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V}.$$

在常温条件下, 忽略掉温度对内能的影响, 则由《固体物理教程》(6.5) 式得

$$U = U_0 = \frac{3}{5}NE_F^0 = \frac{3}{5}N\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\frac{N}{V}\pi^2\right)^{2/3}.$$

由此得到

$$P = -\frac{\partial U_0}{\partial V} = \frac{3}{5}N\frac{\hbar^2}{2m}(3N\pi^2)^{2/3} \cdot \frac{2}{3}(V)^{-5/3} = \frac{2U_0}{3V}.$$

(2) 由《固体物理教程》(2.11) 式可知, 体积弹性模量 K 与压强 P 和体积 V 的关系为

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{K}{V}.$$

将

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{3}{5}N\frac{\hbar^2}{2m}(3N\pi^2)^{2/3} \cdot \frac{2}{3}\frac{5}{3}(V)^{-8/3} = -\frac{10U_0}{9V}.$$

代入体积弹性模量 K 与压强 P 和体积 V 的关系式, 得到

$$K = \frac{10U_0}{9V}.$$

2. 二维电子气的能态密度

$$N(E) = \frac{m}{\pi\hbar^2},$$

证明费米能

$$E_F = k_B T \ln[e^{n\pi\hbar^2/mk_B T} - 1],$$

其中 n 为单位面积的电子数.

【解 答】

由已知条件可得单位面积金属的电子总数

$$n = \int_0^\infty N(E)f(E)dE = \frac{m}{\pi\hbar^2} \int_0^\infty \frac{dE}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}.$$

作变量变换

$$x = \frac{E - E_F}{k_B T},$$

则有

$$\begin{aligned} n &= \frac{mk_B T}{\pi \hbar^2} \int_{-E_F/k_B T}^{\infty} \frac{dx}{e^x + 1} = \frac{mk_B T}{\pi \hbar^2} \int_{-E_F/k_B T}^{\infty} \frac{e^{-x} dx}{e^{-x} + 1} \\ &= -\frac{mk_B T}{\pi \hbar^2} \ln(1 + e^{-x}) \Big|_{-E_F/k_B T}^{\infty} = \frac{mk_B T}{\pi \hbar^2} \ln(1 + e^{E_F/k_B T}), \end{aligned}$$

即

$$1 + e^{E_F/k_B T} = e^{n\pi \hbar^2 / mk_B T}.$$

由上式解得

$$E_F = k_B T \ln(e^{n\pi \hbar^2 / mk_B T} - 1)$$

3. 金属膨胀时, 价带顶能级 发生移动

$$\Delta E_C = -E_1 \frac{\Delta V}{V}$$

证明

$$E_1 = \frac{2}{3} E_F.$$

【解 答】

解法一:

金属中自由电子的费米能

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3n\pi^2)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3 \frac{N}{V} \pi^2 \right)^{2/3} = AV^{-2/3},$$

可认为是能带顶, 式中

$$A = \frac{\hbar^2}{2m} (3N\pi^2)^{2/3}.$$

当金属体积膨胀后, 体积由 V 变成了 $V' = V + \Delta V$, 费米能变成了

$$\begin{aligned} E'_F &= A(V + \Delta V)^{-2/3} \\ &= A(V)^{-2/3} \left(1 + \frac{\Delta V}{V} \right)^{-2/3} \\ &\approx A(V)^{-2/3} \left(1 + \frac{2\Delta V}{3V} \right). \end{aligned}$$

费米能的变化量

$$\Delta E_F = E'_F - E_F = -E_F \left(\frac{2\Delta V}{3V} \right).$$

与已知条件比较可得

$$E_1 = \frac{2}{3} E_F.$$

解法二:

由《固体物理教程》(5.103)式可知,自由电子的能态密度

$$N(E) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}.$$

电子总数

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

金属膨胀后,能态密度增大,费密能级降低,但电子总数不变,即

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

由以上两式解得

$$\Delta E = E_F - E_F' = A \left[(V')^{-3/2} - V^{-3/2} \right] = -E_F \left(\frac{2\Delta V}{3V} \right),$$

$$E_1 = \frac{2}{3} E_F.$$

4. 由同种金属制成的两金属块,一个施加 30 个大气压,另一个承受一个大气压,设体积弹性模量为 10^{11} N/m^2 , 电子浓度为 $5 \times 10^{28} / \text{m}^3$, 计算两金属块间的接触电势差.

【解 答】两种金属在同一环境下,它们的费密能相同,之间是没有接触电势差的.但当体积发生变化,两金属的导电电子浓度不同,它们之间将出现接触电势差.设压强为 0 时金属的费密能为 E_F , 金属 1 受到一个大气压后,费密能为 E_{F1} , 金属 2 受到 30 个大气压后,费密能为 E_{F2} , 则由《固体物理教程》(6.25)式可知,金属 1 与金属 2 间的接触电势差

$$V_1 - V_2 = \frac{1}{e} (E_{F1} - E_{F2}).$$

由上边第 3 题可知

$$E_{F1} = E_F - \frac{2}{3} E_F \left(\frac{\Delta V}{V} \right)_1,$$

$$E_{F2} = E_F - \frac{2}{3} E_F \left(\frac{\Delta V}{V} \right)_2.$$

由《固体物理教程》(2.10)式可知,固体的体积变化 ΔV 与体积弹性模量 K 和压强 P 的关系为

$$P = -K \frac{\Delta V}{V},$$

所以

$$E_{F1} - E_{F2} = \frac{2}{3} E_F \left[\left(\frac{P_1}{K} \right) - \left(\frac{P_2}{K} \right) \right] = \frac{2E_F}{3K} (P_1 - P_2).$$

两金属的接触电势差

$$\Delta V = V_1 - V_2 = \frac{2E_F}{3eK} (P_1 - P_2) = \frac{\hbar^2}{3meK} (3n\pi^2)^{2/3} \bullet (P_1 - P_2).$$

将

$$m = 9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C},$$

$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \bullet \text{ s}, \quad n = 5 \times 10^{28} / \text{m}^3, K = 10^{11} \text{ N/m}^2,$$

$$P_1 = 10^5 \text{ N/m}^2, \quad P_2 = 30 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

代入两金属的接触电势差式子,得

$$\Delta V = -9.58 \times 10^{-5} (\text{伏}).$$

5. 若磁场强度 \vec{B} 沿 z 轴,电流密度沿 x 轴,金属中电子受到的碰撞阻力为 $-\vec{P}/\tau$, \vec{P} 是电子的动量,试从运动方程出发,求金属的霍尔系数.

【解 答】

电子受的合力

$$\vec{F} = \frac{d\vec{P}}{dt} = -\frac{\vec{P}}{\tau} - (\varepsilon + \vec{v} \times \vec{B}) = -\frac{m\vec{v}}{\tau} - (\varepsilon + \vec{v} \times \vec{B}). \quad (1)$$

由于电子受的阻力与它的速度成正比，所以电场力与阻力平衡时的速度是最高平均速度，此时电子的加速度变为 0，(1) 式化成

$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m} (\varepsilon + \vec{v} \times \vec{B}). \quad (2)$$

因为电流的方向沿 x 轴，平衡后，电子沿 z 轴方向和 y 轴的速度分量为 0。因此，由 (2) 式得

$$v_x = -\frac{e\tau}{m} \varepsilon_x, \quad (3)$$

$$0 = -\frac{e\tau}{m} \varepsilon_y + \frac{e\tau B}{m} v_x. \quad (4)$$

由以上两式得

$$\varepsilon_y = B v_x = \frac{e\tau B}{m} \varepsilon_x. \quad (5)$$

称为霍尔电场，其方向与磁场和电流方向的关系如图 6.3 所示。

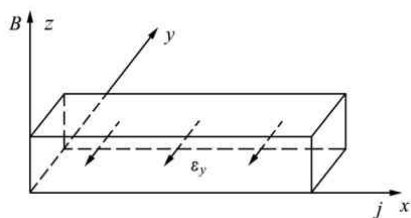


图 6.3 霍尔电场

将电流密度

$$j_x = \sigma \varepsilon_x \quad (6)$$

和 (5) 式一并代入霍尔系数

$$R_H = \frac{\varepsilon_y}{j_x B} \quad (7)$$

得到

$$R_H = -\frac{e\tau}{m\sigma} \quad (8)$$

将《固体物理教程》(6.85) 式代入上式，并取 $m^* = m$ 得

$$R_H = -\frac{1}{ne}.$$

6. 试证金属的热导率

$$k = \frac{nl\pi^2 k_B^2 T}{3(2mE_F)^{1/2}}$$

其中 l 是费密面上电子的平均自由程。

【解 答】

由《固体物理教程》(6.63) 式可知，金属中导电是电子的弛豫时间 τ 满足以下关系

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{k'} \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (1 - \cos\theta).$$

电子的波矢 \vec{k} 在空间内的分布十分密集，上式可用积分表示

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau} &= \sum_{k'} \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (1 - \cos \theta). \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Theta(\vec{k}, \vec{k}') (1 - \cos \theta) d\vec{k}' \\
&= \int_0^\pi \left[\frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \Theta(k, k') (1 - \cos \theta) (k')^2 dk' \right] 2\pi \sin \theta d\theta.
\end{aligned}$$

令

$$W(E, \theta) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \Theta(k, k') (k')^2 dk',$$

则 $W(E, \theta) d\Omega$ 是能量为 E 的电子在单位时间内被散射到立体角

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$$

内的几率. 如果散射是各向同性的, $W(E, \theta)$ 与 θ 无关, 则

$$\frac{1}{\tau} = W(E) \int_0^\pi 2\pi (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta = 4\pi W(E).$$

上式说明, $1/\tau$ 就是能量为 E 的电子在单位时间内总的散射几率, 也就是说 τ 是电子的平均自由时间.

由《固体物理教程》(6.126) 式可知, 金属的热导率

$$k = \frac{k_B^2 n \pi^2 \tau_F}{3m} T,$$

式中 τ_F 是费密面上的电子的平均自由时间. 电子的平均自由时间 τ_F 和平均速度 v_F 与平均自由程 l 的关系是

$$l = v_F \tau_F.$$

而平均速度由下式求得

$$\frac{1}{2} m v_F^2 = E_F^0.$$

于是得到

$$k = \frac{n l \pi^2 k_B^2 T}{3 (2m E_F^0)^{1/2}}.$$

7. 设沿 xy 面施加一电场, 沿 z 轴加一磁场, 试证, 在一级近似下, 磁场不改变电子的分布函数, 并用经典力学解释这一现象.

【解 答】

在只有磁场和电场情况下, 《固体物理教程》(6.47) 式化成

$$\frac{e}{\hbar} (\mathcal{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_k f = \frac{f - f_0}{\tau}.$$

由上式可解得

$$f = f_0 + \frac{e\tau}{\hbar} (\mathcal{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_k f.$$

考虑到外界磁场和电场对电子的作用远小于原子对电子的作用, 必有

$$\begin{aligned}
\frac{e\tau}{\hbar} (\mathcal{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_k f &\ll f_0, \\
\nabla_k f &\approx \nabla_k f_0.
\end{aligned}$$

于是有相当好的近似

$$f = f_0 + \frac{e\tau}{\hbar} (\mathcal{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_k f_0.$$

因为

$$\nabla_k f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_k E = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar \vec{v},$$

所以

$$f = f_0 + \frac{e\tau}{\hbar} (\boldsymbol{\varepsilon} + \bar{\mathbf{v}} \times \bar{\mathbf{B}}) \bullet \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{E}} \hbar = f_0 + e\tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} \bullet \bar{\mathbf{v}}.$$

可见在一级近似下, 磁场对分布函数并无贡献. 由经典理论可知, 电子在磁场中运动受到一洛伦兹力 $-e\bar{\mathbf{v}} \times \bar{\mathbf{B}}$, 该力与电子的运动方向 $\bar{\mathbf{v}}$ 垂直, 它只改变电子的运动方向, 并不增加电子的能量, 即不改变电子的能态. 也就是说, 从经典理论看, 磁场不改变电子的分布函数.

8. f_0 是平衡态电子分布函数, 证明

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = - \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{E}{T} \right] \frac{\partial f_0}{\partial E}.$$

【解 答】

金属中导电电子处于平衡态时, 其分布函数

$$f_0 = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}.$$

令

$$(E - E_F)/k_B T = x, e^{(E-E_F)/k_B T} = y,$$

则有

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial T} &= \frac{\partial f_0}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial E_F} \frac{\partial E_F}{\partial T} + \frac{\partial x}{\partial T} \right) \\ &= -\frac{1}{(1+y)^2} y \left[-\frac{1}{k_B T} \frac{\partial E_F}{\partial T} - \frac{(E-E_F)}{k_B T^2} \right] \\ &= -\frac{y}{(1+y)^2 k_B T} \left[\frac{\partial E_F}{\partial T} + \frac{(E-E_F)}{T} \right] \\ &= -\frac{\partial f_0}{\partial E} \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{E}{T} \right]. \end{aligned}$$

9. 立方晶系金属, 电流密度 $\bar{\mathbf{j}}$ 与电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 和磁场 $\bar{\mathbf{B}}$ 的关系是

$$\bar{\mathbf{j}} = \sigma_0 \boldsymbol{\varepsilon} + \alpha \bar{\mathbf{B}} \times \boldsymbol{\varepsilon} + \beta \left[(\bar{\mathbf{B}} \bullet \boldsymbol{\varepsilon}) \bar{\mathbf{B}} - B^2 \boldsymbol{\varepsilon} \right],$$

试把此关系改写成

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \rho_0 \left\{ \bar{\mathbf{j}} + a (\bar{\mathbf{B}} \times \bar{\mathbf{j}}) + b \left[(\bar{\mathbf{B}} \bullet \bar{\mathbf{j}}) \bar{\mathbf{B}} - B^2 \bar{\mathbf{j}} \right] \right\}.$$

【解 答】

立方晶系金属的电流密度 $\bar{\mathbf{j}}$ 与电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 和磁场 $\bar{\mathbf{B}}$ 的关系是

$$\bar{\mathbf{j}} = \sigma_0 \boldsymbol{\varepsilon} + \alpha (\bar{\mathbf{B}} \times \boldsymbol{\varepsilon}) + \beta \left[(\bar{\mathbf{B}} \bullet \boldsymbol{\varepsilon}) \bar{\mathbf{B}} - B^2 \boldsymbol{\varepsilon} \right]$$

对大多数金属来说, $\tau_F \approx 10^{-14}$ 秒, 如果取 $m^* = m$, 则有

$$\frac{e\tau_F}{m^*} \ll 1, \alpha = \frac{e\tau_F}{m^*} \sigma_0 \ll \sigma_0, \beta = \frac{e^2 \tau_F^2}{(m^*)^2} \sigma_0 \ll \alpha.$$

因此电流密度的主项

$$\bar{\mathbf{j}} = \sigma_0 \boldsymbol{\varepsilon}$$

也即电场的主项

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \rho_0 \bar{\mathbf{j}}$$

式中

$$\rho_0 = \frac{1}{\sigma_0}$$

为立方晶系金属的电阻率. 由立方晶系金属的电流密度 \vec{j} 与电场 $\vec{\varepsilon}$ 和磁场 \vec{B} 的关系解得

$$\vec{\varepsilon} = \rho_0 \left\{ \vec{j} - \alpha (\vec{B} \times \vec{j}) - \beta [(\vec{B} \bullet \vec{j}) \vec{B} - B^2 \vec{j}] \right\}$$

将电场的主项代入上式右端的 $\vec{\varepsilon}$ 中, 得到

$$\begin{aligned} \vec{\varepsilon} &= \rho_0 \left\{ \vec{j} - \alpha \rho_0 (\vec{B} \times \vec{j}) - \beta \rho_0 [(\vec{B} \bullet \vec{j}) \vec{B} - B^2 \vec{j}] \right\} \\ &= \rho_0 \left\{ \vec{j} + a (\vec{B} \times \vec{j}) + b [(\vec{B} \bullet \vec{j}) \vec{B} - B^2 \vec{j}] \right\}. \end{aligned}$$

其中

$$a = -\alpha \rho_0, b = -\beta \rho_0.$$

10. 有两种金属, 价电子的能带分别为

$$E = Ak^2 \text{ 和 } E = Bk^2,$$

其中 $A > B$, 并已测得他们的费米能相等.

(1) 它们的费米速度哪个大?

(2) 在费米面上的电子的弛豫时间相等的情况下, 哪种金属的电导率大?

【解 答】

(1) 已知 A 金属与 B 金属的费米能相等

$$E_{FA} = Ak_{FA}^2 = E_{FB} = Ak_{FB}^2.$$

所以

$$\frac{k_{FA}}{k_{FB}} = \sqrt{\frac{B}{A}}.$$

金属中电子的费米半径 k_F 费米速度 v_F 和有效质量 m^* 的关系是

$$m^* v_F = \hbar k_F.$$

A 金属电子的有效质量

$$m_A^* = \left[\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \right]_A = \frac{\hbar^2}{2A}$$

B 金属电子的有效质量

$$m_B^* = \left[\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \right]_B = \frac{\hbar^2}{2B}$$

于是

$$\frac{v_{FA}}{v_{FB}} = \frac{k_{FA} m_B^*}{m_A^* k_{FB}} = \sqrt{\frac{A}{B}}.$$

因为 $A > B$, 所以 A 金属电子的费米速度大.

(2) 如果外电场沿 x 方向, 则 x 方向电场 \mathcal{E}_x 与电流密度 j_x 的关系 (参见《固体物理教程》6.84 式) 为

$$j_x = \frac{e^2}{4\pi^2} \int_{S_F} \tau v_x^2 \frac{dS}{|\nabla_k E|} \mathcal{E}_x.$$

上式积分沿费米面进行. 将上式与

$$j_x = \sigma \mathcal{E}_x$$

比较, 可得立方晶系金属的电导率

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^2} \int_{S_F} \tau v_x^2 \frac{dS}{|\nabla_k E|}.$$

在费米面是一球面的情况下, 上式积分为

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^2} \frac{\tau_F v_{Fx}^2 4\pi k_F^2}{\hbar v_F}.$$

其中利用了 $|\nabla_k E| = \hbar v$. 将关系式

$$v_{Fx}^2 = \frac{1}{3} v_F^2.$$

代入电导率式得

$$\sigma = \frac{e^2 \tau_F k_F^3}{3\pi^2 m^*}.$$

于是

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_B} = \frac{k_{FA}^3 m_B^*}{m_A^* k_{FB}^3} = \sqrt{\frac{B}{A}}.$$

可见 B 金属的电导率大.

11. 求出一维金属中自由电子的能态密度、费米能级、电子的平均动能及一个电子对比热的贡献.

【解 答】

设一维一价金属有 N 个导电电子, 晶格常数为 a . 如图 6.4 所示, 在 $E - E + dE$

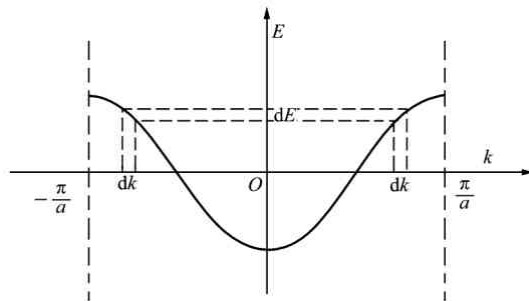


图 6.4 一维金属中自由电子的能带

能量区间波矢数目为

$$\frac{Na}{2\pi} \cdot 2dk.$$

利用自由电子的能量于波矢的关系

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

可得 $E - E + dE$ 能量区间的量子态数目

$$dz = 2 \frac{Na}{2\pi} \bullet 2dk = \frac{Na\sqrt{2m}}{\pi\hbar} E^{-1/2} dE.$$

由此得到能态密度

$$N(E) = \frac{dz}{dE} = \frac{Na\sqrt{2m}}{\pi\hbar} E^{-1/2}.$$

在绝对零度时费米能级以下的量子态全被电子占据, 所以有

$$N = \int_0^{E_F^0} N(E) dE = \frac{Na\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \int_0^{E_F^0} E^{-1/2} dE = \frac{2Na\sqrt{2mE_F^0}}{\pi\hbar}.$$

由上式即可求得电子的费米能

$$E_F^0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m\alpha^2}.$$

平均一个电子所具有的能量

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{1}{N} \int_0^N E dN \\ &= \frac{1}{N} \int_0^\infty f(E) N(E) dE = \frac{a\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \int_0^\infty E^{3/2} f(E) dE \end{aligned}$$

其中 $f(E)$ 是电子费米分布函数. 利用分布积分, 得到

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{a\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \int_0^\infty E^{3/2} f(E) dE \\ &= \frac{2a\sqrt{2m}}{3\pi\hbar} E^{3/2} f(E) \Big|_0^\infty - \frac{2a\sqrt{2m}}{3\pi\hbar} \int_0^\infty E^{3/2} \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \\ &= \frac{2a\sqrt{2m}}{3\pi\hbar} \int_0^\infty E^{3/2} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE. \end{aligned}$$

利用《固体物理教程》(6.7) 和 (6.10) 两式得

$$\bar{E} = \frac{2a\sqrt{2m}}{3\pi\hbar} \left[E_F^{3/2} + \frac{\pi^2}{8\sqrt{E_F}} (k_B T)^2 \right].$$

平均一个电子对热容量的贡献为

$$C_{Ve} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right) k_B,$$

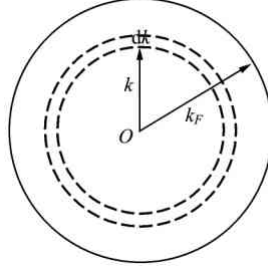
其中利用了费米能与费米温度的关系

$$E_F = k_B T_F.$$

12. 对于二维金属, 重复上述问题.

【解 答】

如图 6.5 所示, 在绝对零度时, 二维金属中的导电电子 (设为自由电子) 在波矢平面内充满一费米圆. 自由电子的能量 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, 所以能量 $E \rightarrow E + dE$ 区间的电子占据图中 dk 的范围. 在此范围内的波矢数目为



$$\frac{S}{(2\pi)^2} \cdot 2\pi k dk,$$

图 6.5 二维波矢空间

其中

$$\frac{S}{(2\pi)^2}$$

是二维金属中导电电子的波矢密度, S 是金属面积. 由 $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ 得

$$k dk = \frac{m dE}{\hbar^2}.$$

能量 $E \rightarrow E + dE$ 区间的量子态数目则为

$$dz = 2 \frac{S}{(2\pi)^2} \cdot 2\pi \frac{m dE}{\hbar^2} = \frac{mS}{\pi \hbar^2} dE.$$

能量密度

$$N(E) = \frac{dz}{dE} = \frac{mS}{\pi \hbar^2}.$$

在绝对零度时, 费米能级以下的量子态全被电子占据, 所以有

$$N = \int_0^{E_F^0} N(E) dE = \frac{mS}{\pi \hbar^2} \int_0^{E_F^0} dE = \frac{mS}{\pi \hbar^2} E_F^0.$$

由上式可得

$$E_F^0 = \frac{\pi n \hbar^2}{m}$$

其中 n 是金属中导电电子的密度. 可见二维金属中导电电子的费米半径为

$$k_F = (2\pi n)^{1/2}$$

平均一个电子所具有的能量

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \int_0^N E dN = \frac{1}{N} \int_0^\infty f(E) N(E) dE = \frac{m}{\pi n \hbar^2} \int_0^\infty f(E) dE$$

利用分布积分, 得到

$$\bar{E} = \frac{m}{\pi n \hbar^2} \int_0^\infty E f(E) dE$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{m}{2\pi n\hbar^2} E^2 f(E) \Big|_0^\infty - \frac{m}{2\pi n\hbar^2} \int_0^\infty E^2 \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \\
&= \frac{m}{2\pi n\hbar^2} \int_0^\infty E^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE
\end{aligned}$$

利用《固体物理教程》(6.7) 和 (6.10) 两式得

$$\bar{E} = \frac{m}{2\pi n\hbar^2} \left(E_F^2 + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \right).$$

平均一个电子对热容量的贡献为

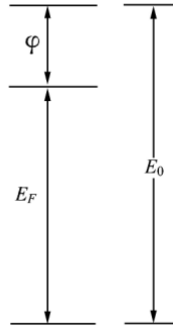
$$C_{Ve} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{T}{T_F} \right) k_B,$$

13. 证明热发射电子垂直于金属表面运动的平均动能为 $k_B T$, 平行于表面运动的平均动能也是 $k_B T$.

【解 答】

当无外加电场, 温度也不太高时, 金属中的价电子是不会脱离金属的, 因为金属中的价电子被原子实紧紧的吸引着, 电子处于深度为 E_0 一势阱中. 如图 6.6 所示, 要使最低能级上的电子逃离金属, 它至少要从外界获得 E_0 的能量. 要使费米面上的电子逃离金属, 它至少要从外界获得 $\varphi = (E_0 - E_F)$ 的能量.

为方便计, 取一单位体积的金属. 在 \vec{k} 空间内 $d\vec{k}$ 范围内的电子数目



$$dn = \frac{2}{(2\pi)^3} f(E) d\vec{k}$$

图 6.6 深度为 E_0 势阱

其中

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}.$$

转换成速度空间, 则在 $\vec{v} \rightarrow \vec{v} + d\vec{v}$ 区间内的电子数目

$$dn = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \frac{dv_x dv_y dv_z}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1},$$

式中利用了关系

$$m\vec{v} = \hbar\vec{k}.$$

对于能脱离金属的热发射电子, 其能量 E 必满足 $(E - E_F > \varphi)$ 对大多数金属来说, $\varphi \gg k_B T$, 所以必有

$$e^{(E-E_F)/k_B T} = e^{\left(\frac{1}{2}mv^2 - E_F \right)/k_B T} \gg 1$$

式中已取

$$E = \frac{1}{2} m v^2$$

于是

$$dn = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 e^{E_F/k_B T} e^{-mv^2/2k_B T} dv_x dv_y dv_z.$$

设金属表面垂直于 z 轴, 热发射电子沿 z 轴方向脱离金属, 则要求

$$\frac{1}{2} m v_x^2 \gg E_0$$

而速度分量 v_x 、 v_y 可取任意值. 所以在区间 $v_z \rightarrow v_z + dv_z$ 的热发射电子数目

$$dn(v_z) = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 e^{E_F/k_B T} e^{-mv_z^2/2k_B T} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_y^2/2k_B T} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x$$

利用积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

得到

$$dn(v_z) = \frac{4\pi m^2 k_B T}{h^3} e^{E_F/k_B T} e^{-mv_z^2/2k_B T} dv_z.$$

垂直于金属表面的速度分量为 v_z 的电子在单位时间内逃出金属表面的数目为

$$dN = v_z dn(v_z).$$

于是, 热发射电子垂直于金属表面运动的平均能量

$$\bar{E}_z = \frac{\int \frac{1}{2} m v_z^2 dN}{\int dN} = \frac{\frac{m}{2} \int_{\sqrt{2E_0/m}}^{\infty} v_z^3 e^{-mv_z^2/2k_B T} dv_z}{\int_{\sqrt{2E_0/m}}^{\infty} v_z e^{-mv_z^2/2k_B T} dv_z}.$$

利用积分公式

$$\begin{aligned} \int_a^b e^{cx} &= \frac{e^{cx}}{c} \Big|_a^b, \\ \int_a^b x e^{cx} dx &= \frac{e^{cx}}{c^2} (cx - 1) \Big|_a^b \end{aligned}$$

得到

$$\bar{E}_z = E_0 + k_B T.$$

E_0 是金属中的电子脱离原子实的吸引所需要的最低能量, 在克服原子实的吸引脱离金属的过程中, 这部分能量已消耗掉了. 因此脱离金属的电子垂直于金属表面运动的平均动能为

$$k_B T$$

因为在 $\vec{v} \rightarrow \vec{v} + d\vec{v}$ 速度区间内的电子, 在单位时间内逃出金属表面的数目为

$$dN' = v_z dn.$$

所以，热发射电子平行于金属表面运动的平均动能

$$\begin{aligned}\bar{E}_{xy} &= \frac{\int \frac{1}{2} m (\nu_x^2 + \nu_y^2) dN}{\int dN} \\ &= \frac{\frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{\sqrt{2E_0/m}}^{\infty} \nu_z (\nu_x^2 + \nu_y^2) e^{-m(\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2)/2k_B T} d\nu_z \right] d\nu_x d\nu_y}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{\sqrt{2E_0/m}}^{\infty} \nu_z e^{-m(\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2)/2k_B T} d\nu_z \right] d\nu_x d\nu_y}.\end{aligned}$$

利用积分公式

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx &= \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx &= \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^n a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}},\end{aligned}$$

得到热发射电子平行于金属表面运动的平均动能为

$$\bar{E}_{xy} k_B T.$$

14. 证明，当 $k_B T \ll E_F^0$ 时，电子数目每增加一个，则费密能变化

$$E_F^0 = \frac{1}{N(E_F^0)},$$

其中 $N(E_F^0)$ 为费密能级处的能态密度。

【解 答】

由《固体物理教程》(6.3) 式可得

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3n\pi^2)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3 \frac{N}{V_c} \pi^2 \right)^{2/3} = AN^{2/3},$$

式中

$$A = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2}{V_c} \right)^{2/3}.$$

当电子每增加一个，费密能的变化

$$\Delta E_F = A(N+1)^{2/3} - AN^{2/3},$$

因为导电电子数目很大，所以

$$(N+1)^{2/3} = N^{2/3} \left(1 + \frac{1}{N} \right)^{2/3} \approx N^{2/3} \left(1 + \frac{2}{3N} \right).$$

于是

$$\Delta E_F^0 = \frac{2A}{3N^{1/3}} = \frac{1}{\frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \left(3 \frac{N}{V_c} \pi^2 \right)^{1/3}}.$$

由《固体物理教程》(5.103) 式可知，自由电子的能态密度

$$N(E_F^0) = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_F^0)^{1/2} = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \left(3 \frac{N}{V_c} \pi^2 \right)^{1/3}.$$

由此可得

$$E_F^0 = \frac{1}{N(E_F^0)}, \quad \text{---}$$

15. 每个原子占据的体积为 a^3 ，绝对零度时价电子的费密半径为

$$k_F^0 = \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{a},$$

计算每个原子电子数目.

【解 答】

由《固体物理教程》(6.4) 式可知，在绝对零度时导电电子的费密半径

$$k_F^0 = (3n\pi^2)^{1/3},$$

现在已知一金属导电电子的费密半径

$$k_F^0 = \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{a},$$

所以，该金属中导电电子的密度

$$n = \frac{2}{a^3}.$$

a^3 是一个原子占据的体积，由此可知，该金属的原子具有两个价电子.

16. 求出绝对零度时费密能 E_F^0 、电子浓度 n 、能态密度 $N(E_F^0)$ 及电子比热 C_V^e 与费密半径 k_F^0 关系.

【解 答】

绝对零度时电子的费密半径

$$k_F^0 = (3n\pi^2)^{1/3},$$

电子浓度 n 与费密半径的关系是

$$n = \frac{(k_F^0)^3}{3\pi^2}.$$

由《固体物理教程》(6.3) 式可得到绝对零度时电子的费密能与费密半径的关系为

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

由《固体物理教程》(5.103) 式可知，自由电子的能态密度是

$$N(E) = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} = \frac{Vm_c}{\pi^2 \hbar^2} k_F^0.$$

由此可得

$$N(E_F^0) = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_F^0)^{1/2} = \frac{Vm_c}{\pi^2 \hbar^2} k_F^0.$$

由《固体物理教程》(6.13)式可知平均一个电子对热容量的贡献为

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_F^0} \right) k_B.$$

因为

$$T_F^0 = \frac{E_F^0}{k_B} = \frac{\hbar^2 (k_F^0)^2}{2mk_B},$$

所以一个电子的热容与费密半径的关系为

$$C_V = \frac{\pi^2 mk_B^2}{\hbar^2 (k_F^0)^2} T.$$

17. 经典理论认为, 所有价电子都参与导电, 电流密度 j 与所有电子的漂移速度 v_d 的关系是

$$j = nev_d$$

已知铜的电子浓度 $n = 10^{29}/m^3$, $j = 5 \times 10^4 A/m^3$, 试比较费密速度 v_F 和漂移速度 v_d .

【解 答】

$\hbar k_F$ 是费密面上电子的动量, 电子的费密速度则为

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar (3n\pi^2)^{1/3}}{m}.$$

将漂移速度

$$v_d = \frac{j}{ne}.$$

与费密速度比较, 得

$$\frac{v_d}{v_F} = \frac{j m}{n e \hbar (3n\pi^2)^{1/3}}.$$

将

$$e = 1.602 \times 10^{19} C, m = 9.110 \times 10^{-31} kg, \hbar = 1.055 \times 10^{-34} J \cdot s$$

$$n = 10^{29}/m^3, j = 5 \times 10^4 A/m^3,$$

代入上式, 得到

$$\frac{v_d}{v_F} = 1.877 \times 10^{-12}.$$

可见如果认为所有价电子都参与导电, 则价电子的漂移速度将远小于费密面上电子的速度. 这一点也不难理解, 因为量子论认为, 参与导电的电子只是费密面附近的少数电子. 如果把费密面附近的电子对电流的贡献也粗略地写成

$$j = n' e v_F,$$

由于 $n' \ll n$, 所以 $v_F \gg v_d$.

18. 电子漂移速度 v_d 满足方程

$$m \left(\frac{d\bar{v}_d}{dt} + \frac{\bar{v}_d}{\tau} \right) = -e\mathcal{E},$$

试确定稳定态时交变电场下的电导率

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \left[\frac{1 + i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right].$$

【解 答】

设交变电场

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 e^{i\omega t},$$

则电子漂移速度满足的方程变成

$$\frac{d\bar{v}_d}{dt} + \frac{\bar{v}_d}{\tau} = -\frac{e}{m} e_0 \mathcal{E} e^{i\omega t}.$$

设上式的特解为

$$A e^{i\omega t},$$

则 A 满足的方程为

$$i\omega A + \frac{A}{\tau} = -\frac{e\mathcal{E}_0}{m}.$$

由上式的到

$$A = -\frac{e\tau\mathcal{E}_0}{m(1 + i\omega\tau)}.$$

齐次方程

$$\frac{d\bar{v}_d}{dt} + \frac{\bar{v}_d}{\tau} = 0.$$

的通解为

$$\bar{B} e^{-t/\tau}.$$

电子漂移速度满足的方程的解为

$$\bar{v}_d = \bar{B} e^{-t/\tau} - \frac{e\tau\mathcal{E}_0}{m(1 + i\omega\tau)} e^{i\omega t}.$$

当电子达到稳定态后，上式右端的第一项趋于 0. 于是

$$\bar{v}_d = -\frac{e\tau\mathcal{E}_0}{m(1 + i\omega\tau)} e^{i\omega t}.$$

按照经典理论，电流密度 \vec{j} 与漂移速度 \bar{v}_d ，电导 σ 和电场强度 \mathcal{E} 的关系为

$$\vec{j} = -ne\bar{v}_d = \frac{ne^2\tau\mathcal{E}_0}{m(1 + i\omega\tau)} e^{i\omega t} = \sigma(\omega)\mathcal{E}.$$

由上式得

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \left[\frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right].$$

其中

$$\sigma(0) = \frac{ne^2\tau}{m}$$

如果设电场为

$$\mathcal{E} = \varepsilon_0 e^{i\omega t},$$

则有

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \left[\frac{1 + i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right].$$

19. 求出立方晶系金属的积分 P_1 、 P_2 和 P_3

【解 答】

由《固体物理教程》(6.119), (6.120) 和 (6.123) 三式得

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{4\pi^3} \int \tau v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{dE dS}{|\nabla_k E|}, \\ P_2 &= \frac{1}{4\pi^3} \int \tau v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial E} E \frac{dE dS}{|\nabla_k E|}, \\ P_3 &= \frac{1}{4\pi^3} \int \tau v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial E} E^2 \frac{dE dS}{|\nabla_k E|}. \end{aligned}$$

以上三式中的面积分是在一个等能面上进行, 对于等能面是球面的情况, 面积分的值

$$S = 4\pi k^2.$$

自由电子的能量

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

所以面积分化成

$$S = \frac{8\pi m E}{\hbar^2}.$$

因为 v_x 是电子的平均速度在 x 方向的分量, 所以

$$v_x^2 = \frac{1}{3} v^2 = \frac{2}{3m} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) = \frac{2E}{3m}.$$

另外

$$|\nabla_k E| = |\hbar v| = \hbar v = \hbar \sqrt{\frac{2E}{m}}.$$

于是 (6.119), (6.120) 和 (6.123) 三式化为

$$\begin{aligned} P_1 &= -\frac{2\sqrt{2m}}{3\pi^2 \hbar^3} \int \tau E^{3/2} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE, \\ P_2 &= -\frac{2\sqrt{2m}}{3\pi^2 \hbar^3} \int \tau E^{5/2} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE, \\ P_3 &= -\frac{2\sqrt{2m}}{3\pi^2 \hbar^3} \int \tau E^{7/2} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE, \end{aligned}$$

利用《固体物理教程》(6.7) 和 (6.10) 两式进一步得到

$$P_1 = -\frac{2\tau_F \sqrt{2m}}{3\pi^2 \hbar^3} \left[E_F^{3/2} + \frac{\pi^2}{8\sqrt{E_F}} (k_B T)^2 \right],$$

$$P_2 = -\frac{2\tau_F \sqrt{2m}}{3\pi^2 \hbar^3} \left[E_F^{5/2} + \frac{5\pi^2 \sqrt{E_F}}{8} (k_B T)^2 \right],$$

$$P_3 = -\frac{2\tau_F \sqrt{2m}}{3\pi^2 \hbar^3} \left[E_F^{7/2} + \frac{35\pi^2}{24} E_F^{5/2} (k_B T)^2 \right],$$

20. 利用上题结果, 求出热导系数

$$k = \frac{\pi^2 k_B^2 n \tau T}{3m}$$

【解 答】

将上题 P_1 、 P_2 和 P_3 的代入《固体物理教程》(6.125) 式, 得立方金属导电电子的热导率

$$k = \frac{2\tau_F \sqrt{2m}}{3\pi^2 \hbar^3} \frac{\pi^2 E_F^{3/2} k_B^2}{3} T.$$

将自由电子的费密能

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

代入立方金属导电电子的热导率, 得

$$k = \frac{\pi^2 k_B^2 n \tau_F}{3m} T.$$

21. 证明

$$P_1 T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{P_2}{T} < 0.$$

【解 答】

仅在 x 主向存在温度梯度的情况下, 由《固体物理教程》(6.118) 式可知, 金属中的电流密度

$$j_x = -e \left[P_1 T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{P_2}{T} \right] \frac{dT}{dx} - e P_1 \frac{\partial E_F}{\partial n} \frac{dn}{dx} - e^2 P_1 \varepsilon_x.$$

设金属的左端温度保持为 T_1 , 右端温度保持为 T_2 , $T_2 > T_1$, 定义 x 正方向由左向右, 则温度梯度方向与 x 方向同向, 电子由高

温区向低温区扩散, 方向与温度梯度反向, 电流的方向与温度梯度同向. 扩散刚开始时, 电子的浓度梯度 $\frac{dn}{dx}$ 和温差电场 ε_x 都为

0, 电流与温度梯度的方向一致, 则只有

$$P_1 T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{P_2}{T} < 0.$$

当达到平衡后, 电子的浓度梯度 $\frac{dn}{dx}$ 和温差电场 ε_x 的方向都与 x 方向反向, 电子浓度梯度引起的反向扩散电流

$$-e P_1 \frac{\partial E}{\partial n_1} \frac{dn}{dx}$$

和温差电场引起的反向漂移电流

$$-e^2 P_1 \varepsilon_x$$

与正向温差电流

$$-e \left[P_1 T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{P_2}{T} \right] \frac{dT}{dx}$$

反向, 条件

$$P_1 T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{P_2}{T} < 0.$$

更不可少

其实此问题用 6.19 题的结果也可证明. 忽略费密能随温度的变化, 则

$$P_1 T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{P_2}{T} = \frac{1}{T} (P_2 - P_1 E_F).$$

将 6.19 题的 P_1 和 P_2 代入上式, 得

$$\begin{aligned} P_1 T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{P_2}{T} &= \frac{1}{T} (P_2 - P_1 E_F). \\ &= -\frac{2\tau_F \sqrt{2m}}{3\pi^2 \hbar^3 T} \left[E_F^{5/2} + \frac{5\pi^2 \sqrt{E_F}}{8} (k_B T)^2 - E_F^{3/2} - \frac{\pi^2 \sqrt{E_F}}{8} (k_B T)^2 \right], \\ &= -\frac{k_B^2 \tau_F \sqrt{2m E_F}}{3\hbar^3} T < 0 \end{aligned}$$

22. 当金属中存在温度梯度时, 电子分布函数 $f(\vec{x})$ 可以看成是平衡分布函数 f_0 的刚性平移, 证明平移量为.

$$-\frac{\tau}{\hbar} \left\{ \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{E}{T} \right] \nabla T + \frac{\partial E_F}{\partial n} \nabla n + e \varepsilon \right\}.$$

【解 答】

当金属中存在温度梯度时, 导电子的分布函数变成了 (参见《固体物理教程》6.116 式)

$$f = f_0 + \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau \vec{v} \cdot \left\{ \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{E}{T} \right] \nabla T + \frac{\partial E_F}{\partial n} \nabla n + e \varepsilon \right\}.$$

其中 \vec{v} 是电子的平均速度, n 是电子浓度, ε 是温差电场. 将

$$\nabla_k f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_k E = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar \vec{v}$$

代入上式得到

$$f = f_0 + \frac{\tau}{\hbar} \nabla_k f_0 \cdot \left\{ \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{E}{T} \right] \nabla T + \frac{\partial E_F}{\partial n} \nabla n + e \varepsilon \right\}.$$

将上式与下式

$$f(\vec{u} + d\vec{u}) = f(\vec{u}) + \nabla_u f \cdot d\vec{u}$$

比较得到

$$f(\vec{k}) = f_0 \left(\vec{k} - \left[-\frac{\tau}{\hbar} \left\{ \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{E}{T} \right] \nabla T + \frac{\partial E_F}{\partial n} \nabla n + e\mathcal{E} \right\} \right] \right).$$

上式表明, 当金属中存在温度梯度时, 导电电子的分布函数 $f(\vec{k})$ 可看成平衡分布函数 $f_0(\vec{k})$ 在波矢空间里的刚性平移, 平移量为

$$-\frac{\tau}{\hbar} \left\{ \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E_F}{T} \right) + \frac{E}{T} \right] \nabla T + \frac{\partial E_F}{\partial n} \nabla n + e\mathcal{E} \right\}.$$