

《固体物理学》习题解答

(仅供参考)

参加编辑学生

柯宏伟 (第一章), 李琴 (第二章), 王雯 (第三章),
陈志心 (第四章), 朱燕 (第五章), 肖骁 (第六章),
秦丽丽 (第七章)

指导教师

黄新堂

华中师范大学物理科学与技术学院 2003 级

2006 年 6 月

第一章 晶体结构

1. 氯化钠与金刚石型结构是复式格子还是布拉维格子，各自的基元为何？写出这两种结构的原胞与晶胞基矢，设晶格常数为 a 。

解：

氯化钠与金刚石型结构都是复式格子。氯化钠的基元为一个 Na^+ 和一个 Cl^- 组成的正负离子对。金刚石的基元是一个面心立方上的 C 原子和一个体对角线上的 C 原子组成的 C 原子对。

由于 NaCl 和金刚石都由面心立方结构套构而成，所以，其元胞基矢都为：

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

相应的晶胞基矢都为：

$$\begin{cases} \mathbf{a} = a\mathbf{i}, \\ \mathbf{b} = a\mathbf{j}, \\ \mathbf{c} = a\mathbf{k}. \end{cases}$$

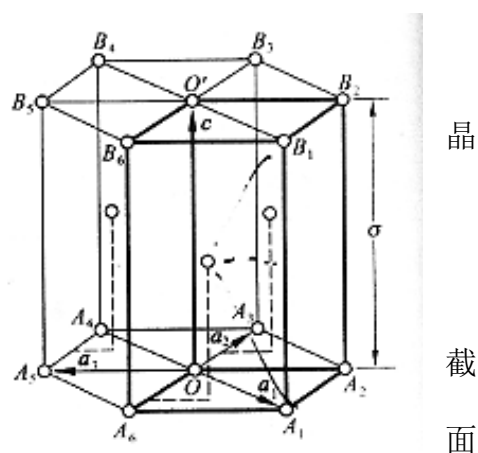
2. 六角密集结构可取四个原胞基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 与 \mathbf{a}_4 ，如图所示。试写出 $O'A_1A_3$ 、 $A_1A_3B_3B_1$ 、 $A_2B_2B_5A_5$ 、 $A_1A_2A_3A_4A_5A_6$ 这四个面所属晶面族的晶面指数 $(hklm)$ 。

解：

(1). 对于 $O'A_1A_3$ 面，其在四个原胞基矢上的截矩分别为：1，1， $-\frac{1}{2}$ ，1。所以，其晶面指数为 $(11\bar{2}1)$ 。

(2). 对于 $A_1A_3B_3B_1$ 面，其在四个原胞基矢上的截矩分别为：1，1， $-\frac{1}{2}$ ， ∞ 。所以，其晶面指数为 $(11\bar{2}0)$ 。

(3). 对于 $A_2B_2B_5A_5$ 面，其在四个原胞基矢上的截矩分别为：1，-1， ∞ ， ∞ 。



所以，其晶面指数为 $(1\bar{1}00)$ 。

(4). 对于 $A_1A_2A_3A_4A_5A_6$ 面，其在四个原胞基矢上的截矩分别为： $\infty, \infty, \infty, 1$ 。所以，其晶面指数为 (0001) 。

3. 如将等体积的硬球堆成下列结构，求证球体可能占据的最大体积与总体积的比为：

简立方： $\frac{\pi}{6}$ ；体心立方： $\frac{\sqrt{3}\pi}{8}$ ；面心立方： $\frac{\sqrt{2}\pi}{6}$ ；六角密集： $\frac{\sqrt{2}\pi}{6}$ ；金刚石： $\frac{\sqrt{3}\pi}{16}$ 。

证明：

由于晶格常数为 a ，所以：

(1). 构成简立方时，最大球半径为 $R_m = \frac{a}{2}$ ，每个原胞中占有一个原子，

$$\therefore V_m = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6}a^3$$

$$\therefore \frac{V_m}{a^3} = \frac{\pi}{6}$$

(2). 构成体心立方时，体对角线等于 4 倍的最大球半径，即： $4R_m = \sqrt{3}a$ ，每个晶胞中占有两个原子，

$$\therefore 2V_m = 2 \times \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3 = \frac{\sqrt{3}\pi}{8}a^3$$

$$\therefore \frac{2V_m}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8}$$

(3). 构成面心立方时，面对角线等于 4 倍的最大球半径，即： $4R_m = \sqrt{2}a$ ，每个晶胞占有 4 个原子，

$$\therefore 4V_m = 4 \times \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3 = \frac{\sqrt{2}\pi}{6}a^3$$

$$\therefore \frac{4V_m}{a^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6}$$

(4). 构成六角密集结构时，中间层的三个原子与底面中心的那个原子恰构成一个正四面体，其高则正好是其原胞基矢 c 的长度的一半，由几何知识易知

$|c| = \frac{4\sqrt{6}}{3}R_m$ 。原胞底面边长为 $2R_m$ 。每个晶胞占有两个原子，

$$\therefore 2V_m = 2 \times \frac{4}{3} \pi R_m^3 = \frac{8}{3} \pi R_m^3,$$

$$\text{原胞的体积为: } V = (2R_m)^2 \sin 60^\circ \cdot \frac{4\sqrt{6}}{3} R_m = 8\sqrt{2} R_m^3$$

$$\therefore \frac{2V_m}{V} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6}$$

(5). 构成金刚石结构时, $\frac{1}{4}$ 的体对角线长度等于两个最大球半径, 即: $2R_m = \frac{\sqrt{3}}{4} a$,

每个晶胞包含 8 个原子,

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

$$\therefore \frac{8V_m}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16}$$

4. 金刚石结构原子间的键间角与立方体的体对角线间的夹角相同, 试用矢量分析的方法证明这一夹角为 $109^\circ 28'$ 。

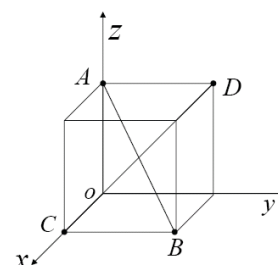
证明:

如图所示, 沿晶胞基矢的方向建立坐标系, 并设晶格常数为 1。选择体对角线 \overline{AB} 和 \overline{CD} , 用坐标表示为 $\{1, 1, -1\}$ 和 $\{-1, 1, 1\}$ 。

所以, 其夹角的余弦为:

$$\cos \theta = \frac{\overline{AB} \cdot \overline{CD}}{|\overline{AB}| |\overline{CD}|} = -\frac{1}{3}$$

$$\therefore \theta = \arccos\left(-\frac{1}{3}\right) = 109^\circ 28'$$



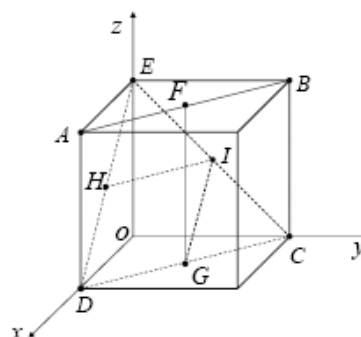
5. 试求面心立方结构 (110) 和 (111) 晶面族的原子数面密度, 设晶格常数为 a 。

解:

如图所示, 面 ABCD 即 (110) 面, 面 CDE 即为 (111) 面。设该面心立方的晶格常数为 a , 则

在 (110) 面内选取只包含一个原子的面 AFGD,

其面积为 $a \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} a = \frac{\sqrt{2}}{2} a^2$, 所以其原子数面密



度为:

$$\frac{1}{\frac{\sqrt{2}}{2}a^2} = \frac{\sqrt{2}}{a^2}$$

在(111)面内选取只包含一个原子的面 DHIG, 其面积为: $(\frac{\sqrt{2}}{2}a)^2 \sin \frac{\pi}{3} = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2$,

所以其原子数面密度为:

$$\frac{1}{\frac{\sqrt{3}}{4}a^2} = \frac{4\sqrt{3}}{3}a^2$$

6. 若在面心立方结构的立方体心位置上也有一个原子, 试确定此结构的原胞, 每个原胞内包含几个原子, 设立方边长为 a。

解:

这种体心立方结构中有五种不同的原子。顶角、体心上的原子是两种不同的原子, 另外, 面心上的原子前后、上下、左右的原子两两一组, 是互不相同的原子。故此种结构共有五种不同的原子, 整个面心立方就是一个原胞。每个原胞中的原子数为:

$$8 \times \frac{1}{8} + 1 + 3 \times 2 \times \frac{1}{2} = 5 \text{ (个)}$$

7. 底心立方(立方顶角与上、下底心处有原子)、侧心立方(立方顶角与四个侧面的中心处有原子)与边心立方(立方顶角与十二条棱的中点有原子)各属何种布拉维格子? 每个原胞包含几个原子?

解:

这三种结构都属于简立方结构, 原胞包含的原子数分别为:

$$\text{底心立方: } \frac{1}{8} \times 8 = 1$$

$$\text{侧心立方: } \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 4 = 3$$

$$\text{边心立方: } \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{4} \times 12 = 4$$

8. 试证六角密集结构中 $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.63$

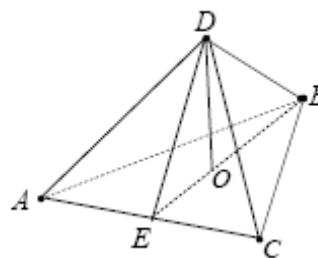
解：

如图所示，ABC 分别表示六角密集结构中中间层的三个原子，D 表示底面中心的原子。DABC 构成一个正四面体，为长为 a 。DO \perp 面ABC，则 $|DO| = \frac{c}{2}$

$$\because DE = \frac{\sqrt{3}}{2}a, OE = \frac{1}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}a = \frac{\sqrt{3}}{6}a, \text{ 且 } DO \perp OE$$

$$\text{则由勾股定理得, } OD = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)^2 - \left(\frac{\sqrt{3}}{6}a\right)^2} = \frac{\sqrt{6}}{3}a,$$

$$\therefore c = 2OD = \frac{2\sqrt{6}}{3}a, \quad \frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{6}}{3} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.63$$



第二章 晶体中的衍射

1. 试证明面心立方与体心立方互为正倒格子。

方法 1:

面心立方：

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i}) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j}) \end{aligned} \quad (1)$$

由正格子和倒格子的转换关系

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) / \Omega \\ \vec{b}_2 &= 2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) / \Omega \\ \vec{b}_3 &= 2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) / \Omega \end{aligned} \quad (2)$$

其中： $\Omega = \vec{a}_1 \bullet (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ 得：

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

在体心立方中

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \end{aligned} \quad (4)$$

由（2）式可得

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(\vec{k} + \vec{i}) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j}) \end{aligned} \quad (5)$$

比较（1）与（5），（3）与（4）便可得面心立方与体心立方互为正，倒格子。

方法 2： 由方法一中的（1）可知正格子与倒格子之间存在如下关系：

$$\vec{a}_i \bullet \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j, \\ 0 & i \neq j. \end{cases}$$

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

由此可得面心立方的倒格子基矢: $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$

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

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

同理可得体心立方的倒格子基矢: $\vec{a}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{k} + \vec{i})$

$$\vec{a}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j})$$

比较可得面心立方和体心立方互为正倒格子。

2. $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 为简单正交格子的基矢, 试证明晶面族 $(h \ k \ l)$ 的晶面间距为 $d_{hkl} = [(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2]^{-1/2}$

解: $\vec{a} = a\vec{i}, \vec{b} = b\vec{j}, \vec{c} = c\vec{k}, \quad \Gamma = \vec{a} \bullet (\vec{b} \times \vec{c}) = abc$

由 $p_{19}(2.2.7)$ 知

$$\vec{a}^* = 2\pi(\vec{b} \times \vec{c}) / \Gamma$$

$$\vec{b}^* = 2\pi(\vec{c} \times \vec{a}) / \Gamma$$

$$\vec{c}^* = 2\pi(\vec{a} \times \vec{b}) / \Gamma$$

可得:

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a}\vec{i}$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{b}\vec{j}$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi}{c}\vec{k}$$

$$\therefore \vec{k}_h = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = \frac{2\pi}{a}h\vec{i} + \frac{2\pi}{b}k\vec{j} + \frac{2\pi}{c}l\vec{k}$$

再由 P_{22} 中 \vec{k}_h 和 d_{hkl} 的关系: $|\vec{k}_h| = 2\pi/d_{hkl}$ 可得:

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

得证。

3. 六角密集结构如取如下原胞基矢

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{j}, \vec{a}_2 = -\frac{a}{2}\vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{j}, \vec{c} = c\vec{k}$$

试写出其倒格子基矢。

$$\text{方法一: } \Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{c}) = \frac{a}{2}(\vec{i} + \sqrt{3}\vec{j}) \cdot \left[\left(-\frac{a}{2}\vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{j}\right) \times c\vec{k} \right] = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$$

$$\therefore \vec{b}_1 = 2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{c}) / \Omega = \frac{2\pi}{3a}(3\vec{i} + \sqrt{3}\vec{j})$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi(\vec{c} \times \vec{a}_1) / \Omega = \frac{2\pi}{3a}(-3\vec{i} + \sqrt{3}\vec{j}) \quad \text{解得。}$$

$$\vec{c} = 2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) / \Omega = \frac{2\pi}{c}\vec{k}$$

$$\text{方法二: 由正格子和倒格子之间的关系: } \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

可得:

$$b_{11} = \frac{2\pi}{a}, b_{12} = \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}, b_{13} = 0$$

$$b_{21} = -\frac{2\pi}{a}, b_{22} = \frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}, b_{23} = 0$$

$$c_{31} = 0, c_{32} = 0, c_{33} = \frac{2\pi}{c}$$

$$\therefore \vec{b}_1 = 2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{c}) / \Omega = \frac{2\pi}{3a}(3\vec{i} + \sqrt{3}\vec{j})$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi(\vec{c} \times \vec{a}_1) / \Omega = \frac{2\pi}{3a}(-3\vec{i} + \sqrt{3}\vec{j})$$

$$\vec{c} = 2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) / \Omega = \frac{2\pi}{c}\vec{k}$$

4. 如 X 射线沿简立方原胞的 Oz 负方向入射，求证当 $\lambda/a = 2l/(k^2 + l^2)$ 和 $\cos \beta = (l^2 - k^2)/(l^2 + k^2)$ 时，衍射光线在 yz 平面上， β 为衍射线和 Oz 轴的夹角。

证明：简立方的原胞的正格子基矢为：

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a\vec{i} \\ \vec{a}_2 &= a\vec{j} \\ \vec{a}_3 &= a\vec{k}\end{aligned}\quad \Omega = a^3$$

其倒格矢为：

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}\vec{i} \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}\vec{j} \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}\vec{k}, \\ \therefore \vec{k}_h &= \frac{2\pi}{a}h\vec{i} + \frac{2\pi}{a}k\vec{j} + \frac{2\pi}{a}l\vec{k}\end{aligned}$$

由图可知：

$$\begin{aligned}\sin \theta &= \cos \frac{\beta}{2} = \sqrt{\frac{1 + \cos \beta}{2}} = \sqrt{\frac{l^2}{l^2 + k^2}} \\ \text{将 } \frac{\lambda}{a} &= \frac{2l}{k^2 + l^2}, \sin \theta = \sqrt{\frac{l^2}{l^2 + k^2}} \text{ 代入} \\ m \left| \vec{k}_h \right| &= 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \text{ 得:} \\ m \frac{2\pi}{a} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} &= 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{l}{(l^2 + k^2)^{1/2}} \\ m(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} &= (k^2 + l^2)^{1/2}\end{aligned}$$

当 $m=1$, $h^2=0$ 时，上式可以成立

当 $h=0$ 时， \vec{k}_h 只有 \vec{k}, \vec{j} 分量，即 \vec{k}_0 只有 \vec{k} 分量，而 $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{k}_h$, \vec{k} 亦只有 y,

z 分量，即衍射光线在 yz 平面上。

5. 设在氯化钠晶体中， Na^+ 位于立方晶胞的 $(0\ 0\ 0)$ ， $(1/2\ 1/2\ 0)$ ， $(1/2\ 0\ 1/2)$ 与 $(0\ 1/2\ 1/2)$ 诸点；而 Cl^- 位于 $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ ， $(0\ 0\ 1/2)$ ， $(0\ 1/2\ 0)$ 与 $(1/2\ 0\ 0)$ 诸点。试讨论衍射面指数和衍射强度的关系。

解：

p_{25} 中的 (2.4.11) 可知：

$$I_{nh, nk, nh} \propto \left[\sum_j f_j \cos 2\pi(mhu_j + mkv_j + mlw_j) \right]^2 + \left[\sum_j f_j \sin 2\pi(mhu_j + mkv_j + mlw_j) \right]^2$$

对于氯化钠晶胞：

$$I_{nh, nk, nh} \propto \left[f_{\text{Na}^+} + f_{\text{Na}^+} \cos \pi(mk + mh) + f_{\text{Na}^+} \cos \pi(mk + ml) + f_{\text{Na}^+} \cos \pi(mh + ml) + f_{\text{Cl}^-} \cos \pi(mk + mh + ml) + f_{\text{Cl}^-} \cos \pi ml + f_{\text{Cl}^-} \cos \pi mk + f_{\text{Cl}^-} \cos \pi mh \right]^2$$

(1) 当衍射面指数全为偶数时， $I \propto 16(f_{\text{Na}^+} + f_{\text{Cl}^-})^2$ 衍射强度最大，

(2) 当衍射面指数全为奇数时， $I \propto 16(f_{\text{Na}^+} - f_{\text{Cl}^-})^2$ 由于 Cl^- 与 Na^+ 具有不同的散射本领，使衍射指数全为奇数的衍射具有不为零但较低的强度。

6. 试求金刚石型结构的几何结构因子，设原子散射因子为 f 。

解：几何结构因子

$$F(\vec{k}) = \sum_j f_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \text{ 其中 } \vec{r}_j = u_j \vec{a} + v_j \vec{b} + w_j \vec{c}$$

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{K}_{h'k'l'} = m\vec{K}_{hkl} = m(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)$$

$$\vec{a}^* = 2\pi(\vec{b} \times \vec{c})/\Gamma, \vec{b}^* = 2\pi(\vec{c} \times \vec{a})/\Gamma, \vec{c}^* = 2\pi(\vec{a} \times \vec{b})/\Gamma,$$

$\Gamma = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ 为晶胞的体积。

$$\vec{r}_j = u_j \vec{a} + v_j \vec{b} + w_j \vec{c}。$$

金刚石型结构的晶胞内八个原子的位矢为 $(0\ 0\ 0)$ ， $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ ， $(1/2\ 0\ 0)$

$1/2), (0 \ 1/2 \ 1/2), (1/4 \ 1/4 \ 1/4), (3/4 \ 3/4 \ 1/4), (3/4 \ 1/4 \ 3/4), (1/4 \ 3/4 \ 3/4)$ 且八个原子为同种原子,

∴ 金刚石型结构的几何结构因子为:

$$F(\vec{K}) = f + fe^{i\pi m(h+k)} + fe^{i\pi m(h+l)} + fe^{i\pi m(l+k)} + fe^{i\pi m(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)} \\ + fe^{i\pi m(\frac{3}{2}h + \frac{3}{2}k + \frac{1}{2}l)} + fe^{i\pi m(\frac{3}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{3}{2}l)} + fe^{i\pi m(\frac{1}{2}h + \frac{3}{2}k + \frac{3}{2}l)}$$

7. 设一二维格子的基矢 $a_1 = 0.125nm$, $a_2 = 0.250nm$, \vec{a}_1 与 \vec{a}_2 夹角 $\alpha = 120^\circ$, 试画出第一与第二布里渊区。二维倒格子基矢 \vec{b}_1, \vec{b}_2 与正格子基矢间有如下关系:

$$\vec{b}_i \bullet \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j, \\ 0 & i \neq j. \end{cases}$$

解:

$$a_1 = 0.125nm; a_2 = 0.250nm$$

$$\text{令 } |\vec{a}_1| = a, \text{ 则 } \vec{a}_1 = a\vec{i} \quad \vec{a}_2 = -a\vec{i} + \sqrt{3}\vec{j}$$

$$\because \vec{b}_i \bullet \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

$$\therefore \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\vec{i} + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\vec{j}, \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\vec{j}$$

$$\text{令 } \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} = b. \text{ 则}$$

$$\vec{b}_1 = b(\sqrt{3}\vec{i} + \vec{j})$$

$$\vec{b}_2 = b\vec{j}$$

中间矩形为第一布里渊区, 阴影部分为第二布里渊区。

8. 铜靶发射 $\lambda = 0.154nm$ 的 X 射线入射铝单晶, 如铝 $(1 \ 1 \ 1)$ 面一级布拉格反射角 $\theta = 19.2^\circ$, 试据此计算铝 $(1 \ 1 \ 1)$ 面族的间距 d 与铝的晶格常数。

解:

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

$$h = k = l = 1, \quad m = 1$$

$$\vec{k}_h = \frac{2\pi}{a} \vec{i} + \frac{2\pi}{a} \vec{j} + \frac{2\pi}{a} \vec{k}, \quad |\vec{k}_h| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{3}$$

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

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin 19.2^\circ} \approx 0.234 \text{ nm}$$

$$|\vec{k}_h| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$\frac{2\pi}{a} \sqrt{3} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$a = \sqrt{3} d_{hkl} = 0.405 \text{ nm}$$

第三章 晶体的结合

1. 试证明以等间距排列的一维离子晶体的马德隆常数等于 $2\ln 2$ 。

证明： 设相邻原子间的距离为 r ，一个原子的最近邻、次近邻……原子均有 2 个，该晶体的马德隆常数为：

$$M = 2 - \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \frac{2}{4} + \dots$$

$$= 2(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots)$$

$$= 2 \left[\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{n} \right]$$

$$= 2 \ln 2$$

∴ 得证

2. 由实验测得 NaCl 晶体的密度为 2.16 g/cm^3 ，它的弹性模量为 $2.14 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ ，试求 NaCl 晶体的每对离子内聚能 $\frac{U_c}{N}$ 。（已知马德隆常数 $M=1.7476$ ，Na 和 Cl 的原子量分别为 23 和 35.45）

解：NaCl 晶体中 Na^+ 和 Cl^- 的最近距离为 r_0

晶胞基矢长为 $2r_0$ ，一个晶胞中含有四对正负离子对

∴ 一个原胞（一个 NaCl 分子）的体积为：

$$v = 2r_0^3 = \frac{m}{\rho N} = \frac{(23 + 35.45) \times 10^{-6}}{2.16 \times 6.02 \times 10^{23}}$$

∴ NaCl 晶体中的正负离子的平衡间距为：

$$r_0 = 2.82 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.282 \text{ nm}$$

由晶体体积弹性模量的公式：

$$B_m = \frac{(n-1)Me^2}{36\pi\epsilon_0\beta r_0^4},$$

并且由于 NaCl 晶体为面心立方结构，参数 $\beta=2$ ，故由上式可得：

$$n = 1 + \frac{36\pi\epsilon_0\beta r_0^4}{Me^2} B_m$$

$$= 1 + \frac{36 \times 3.14 \times 8.85 \times 10^{12} \times 2 \times (0.282 \times 10^{-9})^4}{1.7476 \times (1.6 \times 10^{-19})^2} \times 2.41 \times 10^{10}$$

$$= 7.82$$

由平衡时离子晶体的内聚能公式：

$$U_c = -\frac{NMe^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

将 $n=7.82$ 代入得 NaCl 晶体的每对离子的内聚能为：

$$\frac{U_c}{N} = -\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$= -\frac{1.7476 \times (1.6 \times 10^{-19})^2}{4 \times 3.14 \times 8.85 \times 10^{-12} \times 0.282 \times 10^{-9}} \left(1 - \frac{1}{7.82}\right)$$

$$= -1.24 \times 10^{-18} \text{ J}$$

3. LiF 晶体具有 NaCl 结构, 已由实验测得正负离子间的最近距离 $r_0=0.2014\text{nm}$ (1 摩尔的内聚能 $U_c=1012.8\text{kJ/mol}$, 以孤立离子系统的内能为能量的零点)。试计算该晶体的体积弹性模量 B_m , 并与它的实验值 $6.71\times 10^{10}\text{N/m}^2$ 进行比较。

解: 由平衡时离子晶体的内聚能公式: $U_c = -\frac{NMe^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$, 其中 $M=1.784$

计算 1mol 的内聚能时, $N=N_A=6.02\times 10^{23}$, 且 $r_0=0.2014$, 计算得:

$$\begin{aligned} n &= \left(1 + \frac{4\pi\epsilon_0 r_0 U_c}{NMe^2}\right)^{-1} \\ &= \left[1 + \frac{4 \times 3.14 \times 8.85 \times 10^{-19} \times 0.2014 \times 10^{-9} \times (-1012.8 \times 10^3)}{6.02 \times 10^{23} \times 1.748 \times (1.6 \times 10^{-19})^2}\right] \\ &= 6.33 \end{aligned}$$

$$\therefore B_m = \frac{(n-1)Me^2}{36\pi\epsilon_0\beta r_0^4}$$

LiF 晶体具有 NaCl 结构, 将 $\beta=2$, $n=6.33$, $r_0=0.2014$ 代入上式得: 晶体的弹性模量为:

$$B_m = \frac{(n-1)Me^2}{36\pi\epsilon_0\beta r_0^4} = 7.242 \times 10^{10} \text{ (N/m}^2\text{)}$$

相对误差为: $\frac{7.242 - 6.71}{6.71} \times 100\% = 7.9\%$

4. 试说明为什么当正负离子半径比 $r_-/r_+ > 1.37$ 时不能形成氯化铯结构, 当 $r_-/r_+ > 2.41$ 时不能形成氯化钠结构, 当 $r_-/r_+ > 2.41$ 时, 将形成什么结构? 已知: RbCl, AgBr, BeS 的正负离子半径分别为:

	r_+ (nm)	r_- (nm)
RbCl,	0.149	0.181
AgBr,	0.113	0.196
BeS	0.034	0.174

若把它们看成典型的离子晶体, 试问它们具有什么晶体结构? 若近似把正负离子都看成是硬小球, 试计算这些晶体的点阵常数。

解: (1) 要形成氯化铯的体心立方结构, 正负离子的直径必须小于立方体的边长, 考虑密堆积, 体对角线上的离子相切。

$$\text{即: } 2r_- < a = \frac{d}{\sqrt{3}} = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)$$

$$\text{可得: } r_- / r_+ < \frac{1}{\sqrt{3}-1} = 1.3$$

故, $r_- / r_+ > 1.37$ 时, 不能形成氯化铯结构。

要形成氯化钠的面心立方结构, 考虑密堆积, 取面上的离子观察。

$$\text{即: } 2r_- < d = \sqrt{2}(r_+ + r_-)$$

$$\therefore r_- / r_+ < \frac{1}{\sqrt{2}-1} = 2.4$$

故, $r_- / r_+ > 2.41$ 时, 不能形成氯化钠结构, 将形成配位数更低的闪锌矿结构。

$$(2) \text{ RbCl, } \frac{r_-}{r_+} = \frac{0.184}{0.149} = 1.215 < 1.37 \quad \text{为氯化铯结构}$$

晶格常数为:

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-) = \frac{2}{\sqrt{3}} \times (0.181 + 0.149) = 0.381 \text{ nm}$$

$$\text{AgBr, } \frac{r_-}{r_+} = \frac{0.196}{0.113} = 1.73 > 1.37 \quad \text{为氯化钠结构}$$

晶格常数为:

$$a = 2(r_+ + r_-) = 2(0.196 + 0.113) \text{ nm}$$

$$\text{BeS: } \frac{r_-}{r_+} = \frac{0.174}{0.034} = 5.118 > 2.41 \quad \text{为闪锌矿结构}$$

晶格常数为:

$$a = \sqrt{\frac{8}{3}}(r_+ + r_-) = \sqrt{\frac{8}{3}} \times (0.034 + 0.174) = 0.34 \text{ nm}$$

5. 由气体分子的实验测得惰性气体 Xe 的伦纳德——琼斯势参数 $\varepsilon = 0.02 \text{ eV}$, $\sigma = 0.39 \text{ nm}$ 。在低温下 Xe 元素形成面心立方的晶体, 试求 Xe 晶体的晶格常数 a , 每个原子的内聚能 $\frac{U_c}{N}$ 及体积弹性模量 B_m 。若对 Xe 晶体施加压力 $P = 6 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 。试在近似假定体积弹性模量不变的情况下, 计算这些晶体的晶格常数 a 将变为多少? 并求这时的内聚能 $\frac{U_c}{N}$ 将变为多少?

解: 原子间的平衡间距为: $r_0 \approx 1.09\sigma = 1.09 \times 0.398 \text{ nm} = 0.434 \text{ nm}$

因结构为立方晶体，则晶格常数为： $a = \frac{2r_0}{\sqrt{2}} = 0.614nm$

每个原子的内聚能为： $\frac{U_c}{N} \approx -8.6\varepsilon = -8.6 \times 0.02 = -0.172eV$

体积弹性模量： $Bm \approx 75\varepsilon\sigma^{-3} = 75 \times 0.02 \times (0.398 \times 10^{-9})^{-3} \times 1.6 \times 10^{-19}$
 $= 3.81 \times 10^9 N/m^2$

由体积弹性模量的定义式可知： $Bm = -V(\frac{\partial P}{\partial V})_T$

$$\therefore P = -Bm \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = -Bm \ln \frac{V}{V_0} \quad \text{因为: } V = N\beta r^3$$

故 $P = -3Bm \ln \frac{r}{r_0}$

$$\therefore r = r_0 e^{-\frac{P}{3Bm}} = 0.434 e^{-\frac{6 \times 10^9}{3 \times 3.81 \times 10^9}} = 0.411nm$$

\therefore 晶格常数 $a = \sqrt{2}r = 0.583nm$ $\sigma' = \frac{r}{1.0}$

内聚能 $\frac{U_c(r)}{N} = -\frac{A_6^2}{2A_{12}} \varepsilon \approx -8.6 \times \frac{Bm \cdot \sigma'}{75} = -0.149$

6. 原子轨道波函数 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 相互正交、归一，请证明由 sp^3 杂化后的未配对电子轨道 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ 也相互正交归一：

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \delta_{ij} (i, j = 1, 2, 3, 4)$$

如已知在球面极坐标中，轨道波函数 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 可写成：

$$\begin{aligned} 2s &= R_2(r) \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \\ 2p_x &= R_2(r) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \cos \varphi \\ 2p_y &= R_2(r) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \sin \varphi \\ 2p_z &= R_2(r) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta \end{aligned}$$

请求出杂化轨道 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ 在球面坐标中的表达式并由此求出杂化轨道具有最大值的方向。

解：（1） \because 原子轨道波函数 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 相互正交、归一

$$\text{且 } \varphi_1 = \frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$

$$\begin{aligned} \therefore \int \varphi_1^* \varphi_2 d\tau &= \frac{1}{4} \int (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)^* (2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z) d\tau \\ &= \frac{1}{4} \left[\int 2s^* 2s d\tau - \int 2p_x^* 2p_x d\tau - \int 2p_y^* 2p_y d\tau + \int 2p_z^* 2p_z d\tau \right] \\ &= \frac{1}{4} (1 - 1 - 1 + 1) \\ &= 0 \end{aligned}$$

其余同理可证，波函数 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ 相互正交。

$$\begin{aligned} \therefore \int \varphi_1^* \varphi_1 d\tau &= \frac{1}{4} \int (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)^* (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) d\tau \\ &= \frac{1}{4} \int (2s^* + 2p_x^* + 2p_y^* + 2p_z^*) (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) d\tau \\ &= \frac{1}{4} \left[\int 2s^* 2s d\tau + \int 2p_x^* 2p_x d\tau + \int 2p_y^* 2p_y d\tau + \int 2p_z^* 2p_z d\tau \right] \\ &= \frac{1}{4} (1 + 1 + 1 + 1) \\ &= 1 \end{aligned}$$

其余同理可证，波函数 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ 归一。

\therefore 亦可以证明 $\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \delta_{ij}, j = 1, 2, 3$

(2) $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ 在球面坐标中的表达式为：

$$\varphi_1 = R_2(r) \cdot \frac{1}{4\sqrt{\pi}} (1 + \sqrt{3} \sin \theta \cos \varphi + \sqrt{3} \sin \theta \sin \varphi + \sqrt{3} \cos \theta)$$

$$\varphi_2 = R_2(r) \cdot \frac{1}{4\sqrt{\pi}} (1 - \sqrt{3} \sin \theta \cos \varphi - \sqrt{3} \sin \theta \sin \varphi + \sqrt{3} \cos \theta)$$

$$\varphi_3 = R_2(r) \cdot \frac{1}{4\sqrt{\pi}} (1 - \sqrt{3} \sin \theta \cos \varphi + \sqrt{3} \sin \theta \sin \varphi - \sqrt{3} \cos \theta)$$

$$\varphi_4 = R_2(r) \cdot \frac{1}{4\sqrt{\pi}} (1 + \sqrt{3} \sin \theta \cos \varphi - \sqrt{3} \sin \theta \sin \varphi - \sqrt{3} \cos \theta)$$

(3) φ_1 具有最大值时 $\frac{\partial \varphi_1}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial \varphi_1}{\partial \varphi} = 0$

$$\begin{aligned} (\sin \theta + \cos \theta) \cos \varphi &= 0 & \sin \theta &= \pm \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \sin \theta - \cos \theta &= 0 & \Rightarrow & \tan \theta = \pm \sqrt{2} \end{aligned}$$

$$\varphi_2 \text{ 具有最大值时 } \frac{\partial \varphi_2}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial \varphi_2}{\partial \varphi} = 0$$

$$-(\sin \theta + \cos \theta) \cos \varphi = 0 \quad \Rightarrow \quad \sin \theta = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\sin \theta = \cos \theta \quad \Rightarrow \quad \tan \theta = \pm \sqrt{2}$$

$$\varphi_3 \text{ 具有最大值时 } \frac{\partial \varphi_3}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial \varphi_3}{\partial \varphi} = 0$$

$$(\cos \theta - \sin \theta) \sin \varphi = 0 \quad \Rightarrow \quad \sin \theta = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\sin \theta + \cos \theta = 0 \quad \Rightarrow \quad \tan \theta = \mp \sqrt{2}$$

$$\varphi_4 \text{ 具有最大值时 } \frac{\partial \varphi_4}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial \varphi_4}{\partial \varphi} = 0$$

$$(\sin \theta - \cos \theta) \sin \varphi = 0 \quad \Rightarrow \quad \sin \theta = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\sin \theta + \cos \theta = 0 \quad \Rightarrow \quad \tan \theta = \pm \sqrt{2}$$

轨道具有最大值时，概率最大，即波函数的模的平方有最大值：

$$\because P = \varphi_i^* \varphi_i = \varphi^2$$

\therefore 对 φ_1 ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_1^2}{\partial \theta} &= 0 & \theta_1 &= 54.73^\circ \\ \frac{\partial \varphi_1^2}{\partial \varphi} &= 0 & \varphi_1 &= 45^\circ \end{aligned} \quad \Rightarrow$$

同理可得：

$$\begin{aligned} \theta_2 &= 54.7^\circ & \theta_3 &= 144.7^\circ & \theta_4 &= 144.7^\circ \\ \varphi_2 &= 225^\circ & \varphi_3 &= 135^\circ & \varphi_4 &= 315^\circ \end{aligned}$$

7. sp^2 杂化轨道可写成 $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2s + \sqrt{2} \cdot 2p_x)$, $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2s - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 2p_x + \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot 2p_y)$,

$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2s - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 2p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot 2p_y)$ 在球面系中写出轨道表达式，并求杂化轨道最大值的方向。

解：在球坐标系中：由 $2s = R_2(r) \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$

$$2p_x = R_2(r) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \cos \varphi$$

$$2p_y = R_2(r) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \sin \varphi$$

$$2p_z = R_2(r) \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$$

可得:

$$\varphi_1 = \frac{R_2(r)}{2\sqrt{3}\pi} (1 + \sqrt{6} \sin \theta \cos \varphi)$$

$$\varphi_2 = \frac{R_2(r)}{2\sqrt{3}\pi} (1 - \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \cos \varphi + \frac{3}{\sqrt{2}} \sin \theta \sin \varphi)$$

$$\varphi_3 = \frac{R_2(r)}{2\sqrt{3}\pi} (1 - \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \cos \varphi - \frac{3}{\sqrt{2}} \sin \theta \sin \varphi)$$

$$\varphi_1 \text{ 具有最大值时 } \frac{\partial \varphi_1}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial \varphi_1}{\partial \varphi} = 0$$

$$\begin{aligned} \cos \theta \cos \varphi &= \cos \theta = 0 & \text{或} & \sin \theta = 0 \\ \sin \theta \sin \varphi &= \cos \varphi = \pm 1 & & \sin \varphi = \pm 1 \end{aligned} \quad \Rightarrow$$

$$\varphi_2 \text{ 具有最大值时 } \frac{\partial \varphi_2}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial \varphi_2}{\partial \varphi} = 0$$

$$-\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \cos \varphi + \frac{3}{\sqrt{2}} \cos \theta \sin \varphi = 0$$

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \sin \varphi + \frac{3}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos \varphi = 0$$

$$\cos \theta = 0 \quad \sin \theta = 0$$

$$\sin(\varphi - \frac{\pi}{6}) = \pm 1 \quad \text{或} \quad \cos(\varphi - \frac{\pi}{6}) = \pm 1$$

$$\varphi_3 \text{ 具有最大值时 } \frac{\partial \varphi_3}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial \varphi_3}{\partial \varphi} = 0$$

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \sin \varphi - \frac{3}{\sqrt{2}} \sin \theta \cos \varphi = 0$$

$$-\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \cos \varphi - \frac{3}{\sqrt{2}} \cos \theta \sin \varphi = 0$$

$$\cos \theta = 0$$

$$\sin \theta = 0$$

$$\Rightarrow \sin(\varphi + \frac{\pi}{6}) = \pm 1$$

或

$$\cos(\varphi + \frac{\pi}{6}) = \pm 1$$

利用 $\frac{\partial \varphi_i^2}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial \varphi_i^2}{\partial \varphi} = 0$ (i=1,2,3) 可得:

$$\begin{array}{lll} \theta_1 = 90^\circ & , & \theta_2 = 90^\circ & , & \theta_3 = 90^\circ \\ \varphi_1 = 0^\circ & , & \varphi_2 = 120^\circ & , & \varphi_3 = 240^\circ \end{array}$$

第四章 晶格振动和晶体的热学性质

1. 一维单原子晶格，在简谐近似下，考虑每一原子与其余所有原子都有作用，求格波的色散关系。

解： 设第 n 个原子的势能函数为

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{m=-\infty \\ (m \neq 0)}}^{\infty} \beta_m (x_n - x_{n+m})^2$$

其中， β_m 为与第 n 个原子的相距 ma 的原子间的恢复力常数， a 为晶格常数。则，第 n 个原子的受力为

$$F_n = -\frac{\partial U}{\partial x_n}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\substack{m=-\infty \\ (m \neq 0)}}^{\infty} \beta_m (x_{n+m} - x_n) \\
&= \sum_{m=1}^{\infty} [\beta_m (x_{n+m} - x_n) + \beta_{-m} (x_{n-m} - x_n)] \\
&= \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m (x_{n+m} + x_{n-m} - 2x_n)
\end{aligned}$$

其中，利用了 $\beta_m = \beta_{-m}$ 。第 n 个原子的运动方程为

$$\begin{aligned}
M\ddot{x}_n &= F_n \\
&= \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m (x_{n+m} + x_{n-m} - 2x_n)
\end{aligned}$$

令其试解为

$$x_n = Ae^{i[qna - \omega t]}$$

代入运动方程得

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

故，

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^{\infty} 4\beta_m \sin^2\left(\frac{qma}{2}\right)$$

2. 聚乙烯链 $\cdots - CH = CH - CH = CH - \cdots$ 的伸张振动，可以采用一维双原子链模型来描述，原胞两原子质量均为 M ，但每个原子与左右的力常数分别为 β_1 和 β_2 ，原子链的周期为 a 。证明振动频率为

$$\omega^2 = \frac{\beta_1 + \beta_2}{M} \left[1 + \left(1 - \frac{4\beta_1\beta_2 \sin^2 \frac{qa}{2}}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

解：单键及双键的长分别为 b_1 和 b_2 ，而

$$a = b_1 + b_2$$

$$\cdots - CH \overset{\beta_2}{\underset{(n-1,2)}{=}} CH \overset{\beta_1}{\underset{(n,1)}{-}} CH \overset{\beta_2}{\underset{(n,2)}{=}} CH \overset{\beta_1}{\underset{(n+1,1)}{-}} CH = \cdots$$

原子 $(n,1)$ 与 $(n,2)$ 的运动方程分别为

$$M\ddot{u}(n,1) = \beta_1[u(n-1,2) - u(n,1)] - \beta_2[u(n,1) - u(n,2)]$$

$$M\ddot{u}(n,2) = \beta_2[u(n,1) - u(n,2)] - \beta_1[u(n,2) - u(n+1,1)]$$

令这两个方程的试解为

$$u(n,1) = Ae^{i(qna - \omega t)}$$

$$u(n,2) = Be^{i[q(na+b_2) - \omega t]}$$

把试解代入运动方程得

$$-M\omega^2 A = \beta_1[Be^{-iqb_1} - A] - \beta_2[A - Be^{iqb_2}]$$

$$-M\omega^2 B = \beta_2[Ae^{-iqb_2} - B] - \beta_1[B - Ae^{iqb_1}]$$

有非零解的条件为

$$\begin{vmatrix} \beta_1 + \beta_2 - M\omega^2 & -\beta_1 e^{-iqb_1} - \beta_2 e^{iqb_2} \\ -\beta_2 e^{-iqb_2} - \beta_1 e^{iqb_1} & \beta_1 + \beta_2 - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

解得

$$(M\omega^2)^2 - 2(\beta_1 + \beta_2)(M\omega^2) + (\beta_1 + \beta_2)^2 - [\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos q(b_1 + b_2)] = 0$$

利用 $b_1 + b_2 = a$ ，方程的解为

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\beta_1 + \beta_2}{M} \left[1 \pm \left(1 - \frac{4\beta_1\beta_2 \sin^2 \frac{qa}{2}}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

3. 求一维单原子链的振动模式密度 $g(\omega)$ ，若格波的色散可以忽略，其 $g(\omega)$ 有什么形式，比较这两者的 $g(\omega)$ 曲线。

解：(1) 一维单原子链的晶格振动的色散关系为

$$\omega = \omega_m \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad \text{其中, } \omega_m = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}}$$

此函数为偶函数，只考虑 $q \geq 0$ 的情况，下式右边乘 2。 $\omega \sim \omega + d\omega$ 区间振动模式数目为

$$g(\omega)d\omega = 2 \times \frac{l}{2\pi} \frac{1}{\text{grad}\omega} d\omega$$

$$\text{其中, } \text{grad}\omega = \frac{d\omega}{dq} = \frac{a}{2} \omega_m \cos \frac{qa}{2} = \frac{a}{2} (\omega_m^2 - \omega^2)^{\frac{1}{2}}$$

故色散关系为

$$g(\omega) = \frac{2l}{\pi a} (\omega_m^2 - \omega^2)^{-\frac{1}{2}}$$

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

其中, l 为单链总长, a 为晶格常数, 因此, N 为原子个数。

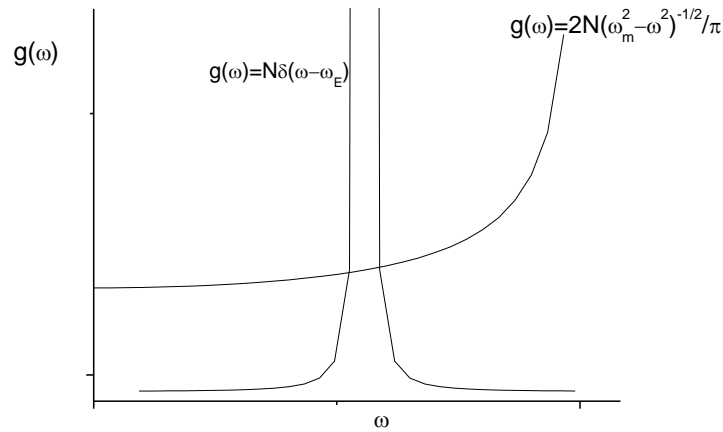
(2) 若格波没有色散, 既只有一个 ω_E (爱因斯坦模型)。而且振动模式密度函数 $g(\omega)$ 数满足下面关系

$$\int g(\omega) d\omega = N$$

故, $g(\omega)$ 为 δ 函数

$$g(\omega) = N\delta(\omega - \omega_E)$$

(1)(2) 色散关系的曲线图如下:



4. 金刚石 (碳原子量为 12) 的杨氏模量为 $10^{12} N \cdot m^2$, 密度 $\rho = 3.5 g \cdot cm^{-3}$ 。试估算它的德拜温度 $\Theta_D = ?$

解: 德拜温度为

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$$

将 $\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} V_s$, $V_s = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}$, 代入上式

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \cdot \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar}{k_B} \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \cdot \left(\frac{6\pi^2 \rho}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \\
&= \frac{1.0546 \times 10^{-34}}{1.3807 \times 10^{-23}} \cdot \sqrt{\frac{10^{12}}{3.5 \times 10^3}} \left(\frac{6 \times 3.14^2 \times 3.5 \times 10^3}{12 \times 1.6605 \times 10^{-27}} \right)^{\frac{1}{3}} K \\
&\approx 2817 K
\end{aligned}$$

5. 试用德拜模型求晶体中各声频支格波的零点振动能。

解：在德拜模型中，纵波与横波的最大振动频率均为 $\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} V_s$ ，其中

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V_s^3} &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_l^3} + \frac{2}{V_t^3} \right) \\
g_l(\omega) &= \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{V_l^3}, g_t(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{V_t^3}
\end{aligned}$$

纵波的零点振动能为

$$\begin{aligned}
U_{0l} &= \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{2} \cdot g_l(\omega) d\omega \\
&= \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{2} \cdot \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{V_l^3} d\omega \\
&= \frac{\hbar V}{16\pi^2 V_l^3} \omega_D^4
\end{aligned}$$

同理，两支横波的零点振动能均为

$$\begin{aligned}
U_{0t} &= \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{2} \cdot g_t(\omega) d\omega \\
&= \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{2} \cdot \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{V_t^3} d\omega \\
&= \frac{\hbar V}{16\pi^2 V_t^3} \omega_D^4
\end{aligned}$$

故，总的零点振动能为

$$U_0 = U_{0l} + 2U_{0t}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar V}{16\pi^2 V_l^3} \omega_D^4 + 2 \frac{\hbar V}{16\pi^2 V_t^3} \omega_D^4 \\
&= \frac{3\hbar V}{16\pi^2} \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_l^3} + \frac{2}{V_t^3} \right) \cdot \frac{6\pi^2 N}{V} V_s^3 \cdot \omega_D \\
&= \frac{9N}{8} \hbar \omega_D
\end{aligned}$$

6. 一根直径为 3mm 的人造蓝宝石晶体的热导率, 在 30K 的温度达到一个锐的极大值, 试估计此极大值。(蓝宝石在 $T \ll \Theta_D = 1000\text{K}$ 时, $c_v = 10^{-1} T^3 \text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$)

解: 在低温情况下, 热导率的表达式为

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v \nu l$$

其中, $c_v = 10^{-1} T^3 \text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$, 而且由于直径很小, 自由程 $l \approx d = 3\text{mm}$, 所以

$$\kappa = 2.7\nu$$

而声速 ν 由德拜模型求取, 在德拜模型中, (N 为原胞个数)

$$\omega_D = \left(\frac{30\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} V_s = \left(\frac{30\pi^2 N \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{V \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right)^{\frac{1}{3}} V_s = \left(\frac{30\pi^2 \rho}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right)^{\frac{1}{3}} V_s, \quad \omega_D = \frac{\Theta_D k_B}{\hbar}$$

故,

$$V_s = \frac{\Theta_D k_B}{\hbar} \left(\frac{30\pi^2 \rho}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right)^{-\frac{1}{3}} \approx 6.84 \times 10^3 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}, (\text{其中 } \rho = 4\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

$\nu = V_s \approx 6.84 \times 10^3 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 代入 $\kappa = 2.7\nu$ 中, 得

$$\kappa = 1.85 \times 10^4 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

7. Na 和 Cl 的原子量分别为 23 和 37。氯化钠立方晶胞边长为 0.56nm , 在 $[100]$ 方向可以看作是一组平行的离子链。离子间距 $d = 0.28\text{nm}$ 。 NaCl 晶体的杨氏模量为 $5 \times 10^{10} \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$, 如果全放射的光频率与 $q=0$ 的光频模频率相等, 求对应的光波波长 (实验值为 $61\mu\text{m}$)。

解: 在一维双原子链模型中, $q=0$ 时, 光频模频率为

$$\omega(0) = \left[2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

杨氏模量为

$$Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = \frac{d}{d^2} \beta$$

故,

$$\beta = dY$$

光波波长为

$$\begin{aligned} \lambda &= cT = c \cdot \frac{2\pi}{\omega} \\ &= \frac{2\pi c}{\left[2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{2\pi c}{\left[2dY \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \\ &\approx 54.6 \mu m \end{aligned}$$

8. 立方晶体有三个弹性模量 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} 。铝的 $C_{11} = 10.82 \times 10^{10} N \cdot m^{-2}$, $C_{44} = 2.85 \times 10^{10} N \cdot m^{-2}$, 铝沿 $[100]$ 方向传播的弹性纵波的速度 $v_l = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$, 横波速度 $v_t = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$, Al 的密度 $\rho = 2.70 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$ 。求德拜模型中铝的振动模式密度 $g(\omega)$ 。

解: 德拜模型中, 振动模式密度为

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{V_s^3}, (\omega \leq \omega_D)$$

其中,

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} V_s, \quad \frac{1}{V_s^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_l^3} + \frac{2}{V_t^3} \right)$$

将 $v_l = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$, $v_t = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$ 代入上式

$$\frac{1}{V_s^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_l^3} + \frac{2}{V_t^3} \right)$$

$$= \frac{1}{3} \left[\left(\frac{\rho}{C_{11}} \right)^{\frac{3}{2}} + 2 \left(\frac{\rho}{C_{44}} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

$$\approx 2.075 \times 10^{-11} m^{-3} \cdot s^3$$

所以，

$$V_s = 3.64 \times 10^3 m \cdot s^{-1}$$

代入 ω_D 中，

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} V_s$$

$$= \left(\frac{6\pi^2 N \cdot M_{Al}}{V \cdot M_{Al}} \right)^{\frac{1}{3}} V_s$$

$$= \left(\frac{6\pi^2 \rho}{M_{Al}} \right)^{\frac{1}{3}} V_s$$

$$= 5.56 \times 10^{13} rad \cdot s^{-1}$$

故，

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{V_s^3}$$

$$= \frac{3}{2 \times 3014^2} \times 2.075 \times 10^{-12} \omega^2 V$$

$$\approx 3.157 \times 10^{-12} \omega^2 V$$

其中， $\omega \leq \omega_D = 5.56 \times 10^{13} rad \cdot s^{-1}$ 。

第六章 金属电子论

1. 导出一维和二维自由电子气的能态密度。

解： 一维情形

由电子的 Schrödinger 方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\varphi}{dx^2} = E\varphi$$

得自由电子波函数解: $dz = 2 \cdot \frac{L}{2\pi} dk = \frac{L}{\pi} dk = \frac{L}{\pi} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{dE}{2\sqrt{E}}$

$$\text{且有: } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

由周期性边界条件: $\varphi(x+L) = \varphi(x)$ 得:

$$k = \frac{2\pi}{L} n$$

在 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ 到 $k + dk$ 区间:

$$dZ = 2 \cdot \frac{L}{2\pi} dk = \frac{L}{\pi} dk = \frac{L}{\pi} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{dE}{2\sqrt{E}}$$

那么: $dZ = Lg_1(E)dE$, 其中: $g_1(E) = \frac{\sqrt{2m}}{2\pi\hbar} E^{-\frac{1}{2}}$

二维情形

同上, 由电子的 Schrödinger 方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi = E\varphi$$

得自由电子波函数解: $\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, $S = L^2$

$$\text{且: } E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2)$$

由周期性边界条件:

$$\begin{cases} \varphi(x+L, y) = \varphi(x, y) \\ \varphi(x, y+L) = \varphi(x, y) \end{cases}$$

$$\text{得: } k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$$

在 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ 到 $k + dk$ 区间:

$$dZ = 2 \cdot \frac{S}{(2\pi)^2} d\mathbf{k} = \frac{L^2}{2\pi^2} \cdot 2\pi k dk = \frac{mL^2}{\pi\hbar^2} dE$$

那么: $dZ = Sg_2(E)dE$

$$\text{其中: } g_2(E) = \frac{m}{\pi\hbar^2}$$

2. 若二维电子气的面密度为 n_s , 证明它的化学势为:

$$\mu(T) = k_B T \ln \left[\exp \left(\frac{\pi \hbar^2 n_s}{m k_B T} \right) - 1 \right]$$

解：由前一题已经求得能态密度： $g(E) = \frac{m}{\pi \hbar}$

电子气体的化学势 μ 由下式决定：

$$N = \int_0^\infty g(E) L^2 dE = \frac{L^2 m}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty \frac{dE}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}$$

令 $(E - \mu)/k_B T \equiv x$ ，并注意到： $n_s = \frac{N}{L^2}$

$$\begin{aligned} n_s &= \frac{k_B T m}{\pi \hbar^2} \int_{-\mu/k_B T}^\infty (e^x + 1)^{-1} dx \\ &= \frac{k_B T m}{\pi \hbar^2} \int_{-\mu/k_B T}^\infty \frac{de^x}{e^x (e^x + 1)} \\ &= \frac{k_B T m}{\pi \hbar^2} \ln \frac{e^x}{e^x + 1} \Big|_{-\mu/k_B T}^\infty \\ &= \frac{k_B T m}{\pi \hbar^2} \ln (e^{\mu/k_B T} + 1) \end{aligned}$$

那么可以求出 μ ：

$$\mu(T) = k_B T \ln \left[\exp \left(\frac{\pi \hbar^2 n_s}{m k_B T} \right) - 1 \right]$$

证毕。

3. He^3 是费米子，液体 He^3 在绝对零度附近的密度为 0.081 g/cm^3 。计算它的费米能 E_F 和费米温度 T_F 。

解： He^3 的数密度：

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N}{M} \cdot \frac{M}{V} = \rho \cdot \frac{N}{M} = \frac{\rho}{m}$$

其中 m 是单个 He^3 粒子的质量。

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3\pi^2 \rho}{m} \right)^{\frac{1}{3}}$$

可得：

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 \rho}{m} \right)^{\frac{2}{3}}$$

代入数据，可以算得： $E_F = 6.8577 \times 10^{-23} \text{ J} = 4.28 \times 10^{-4} \text{ eV}$ 。

$$\text{则： } T_F = \frac{E_F}{k} = 4.97 \text{ K}.$$

4. 金属钾在低温下的摩尔电子比热的实验值为： $c_e = 2.08 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}$ ，试用自由电子气模型求它的费米能 E_F 及状态密度 $g(E_F)$ 。

解：考虑费米球模型，在费米面以内的粒子吸收能量跃出费米面的数目的期望是：

$$\overline{N} = c \int_{E_F - \frac{3}{2}kT}^{\infty} E^{1/2} dE = \frac{9}{4} N \frac{kT}{E_F}$$

这些粒子共吸收能量：

$$\overline{E} = \frac{\overline{N} \cdot \frac{3}{2} kT}{N} = \frac{27}{4} \cdot \frac{k_B^2 T^2}{E_F}$$

则相应的热容量为：

$$C_{ve} = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{27}{4} \cdot \frac{k_B^2 T}{E_F} = \lambda T$$

$$\text{其中： } \lambda = \frac{27}{4} \cdot \frac{k_B^2}{E_F}$$

由题设数据，代入上式，可求出 E_F 及 $g(E_F)$ ：

$$E_F = \frac{27 k_B^2 N_A}{4} = 2.235 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

$$g(E_F) = \frac{3nV_N}{2E_F} = \frac{3N_A}{2E_F} = 2.425 \times 10^{45}$$

5. 银是一价金属，在 $T=295 \text{ K}$ 时，银的电阻率 $\rho = 1.61 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，在 $T=20 \text{ K}$ 时，电阻率 $\rho = 0.038 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ 。求在低温和室温时电子的自由程。银的原子量为 107.87，密度为 $10.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 。

解：由

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{mV_F}{ne^2 l}$$

可得：

$$l = \frac{mV_F}{ne^2 \rho}$$

又：

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N}{M} \cdot \frac{M}{V} = \rho_0 \cdot \frac{N}{N_A} \cdot \frac{N_A}{M} = \frac{\rho_0 \cdot N_A}{M_s}$$

其中 N_A 为阿伏加德罗常数, M_s 为 Ag 的原子量, ρ_0 为 Ag 的密度。将上式代入 l 的表达式, 并代入数据可得:

当 $T=295\text{ K}$ 时, $l = 3.7 \times 10^{-4}\text{ m}$,

当 $T=20\text{ K}$ 时, $l = 1.6\text{ m}$ 。

在计算过程中, 已取 $V_F = 10^6\text{ m}$ 。

6. Hunter S.C.和 F.R.N.Nabarro 曾计算铜中每厘米位错线引起的电阻率如下:

刃型位错 $\Delta\rho_E = 0.59 \times 10^{-20}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$

螺型位错 $\Delta\rho_S = 0.18 \times 10^{-20}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$

假定刃型位错和螺型位错有相同的密度(位错密度为 1 cm^2 有多少条位错线)。已知位错产生的电阻率 $\Delta\rho = 2 \times 10^{-8}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$, 问铜中的位错密度是多少?

解: 设密度为 x , 由题意可以列出方程:

$$\begin{aligned} (\Delta\rho_E + \Delta\rho_S) \cdot x &= \Delta\rho \\ x &= \frac{\Delta\rho}{(\Delta\rho_E + \Delta\rho_S)} = 2.6 \times 10^{12} \end{aligned}$$

7. 在室温下金属铍的霍尔系数为 $2.44 \times 10^{-10}\text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$, 求铍中空穴密度。

解: 由霍尔系数定义 $R_H = \frac{1}{pe}$ 得:

$$p = \frac{1}{e \cdot R_H} = 2.56 \times 10^{28}\text{ m}^{-3}$$

8. 试计算 Cs 在 $T=1000\text{ K}$ 时热电子发射的电流密度。

解: 电子热发射的电流密度函数为:

$$j = 4\pi e \left(m(kT)^2 / \hbar^3 \right) e^{-\frac{\phi}{kT}}$$

由教材表 6-3 可查得 Cs 的功函数为 1.81 eV 。代入数据到上式中可以算得:

$$j = 9.2 \times 10^2\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$$

9. Al 等离子体能量 $\hbar\omega_p$ 的实验值为 15.3 eV , 按照自由电子气模型的电子密度为 $n = 18.06 \times 10^{22}\text{ m}^{-3}$, 求 $\hbar\omega_p$ 的理论值。

解：由等离子体振荡频率关系式：

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$$

故：

$$\hbar\omega_p = \hbar e \sqrt{\frac{n}{\epsilon_0 m}} = 15.7 \text{ eV}.$$

第七章 周期场中的电子态

1. 一维周期场中电子的波函数 $\psi_k(x)$ 应满足布洛赫定理。若晶体常数是 a ，电子的波函数为

$$(i)\psi_k(x) = \sin \frac{x}{a}\pi;$$

$$(ii)\psi_k(x) = i \cos \frac{3x}{a}\pi;$$

$$(iii)\psi_k(x) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x-la) \quad (f \text{ 是某个确定的函数}),$$

试求电子在这些状态的波矢。

解:

$$T_l\psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}\psi$$

$$(i)\psi_k(x+a) = \sin \frac{\pi}{a}(x+a) = e^{i\pi}\psi_k(x) = e^{ika}\psi_k(x)$$

$$\therefore ka = \pi, \therefore k = \frac{\pi}{a}$$

$$(ii)\psi_k(x+a) = i \cos \frac{3\pi}{a}(x+a) = e^{i\pi}\psi_k(x) = e^{ika}\psi_k(x)$$

$$\therefore ka = \pi, \therefore k = \frac{\pi}{a}$$

$$\begin{aligned} (iii)\psi_k(x+a) &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x+a-la) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x-(l-1)a) \\ &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x-la) = \psi_k(x) \\ \therefore ka &= 0, \therefore k = 0 \end{aligned}$$

2. 电子在周期场中的势能

$$V(X) = \begin{cases} \frac{1}{2}m\omega^2[b^2 - (x-na)^2], & \text{当 } na-b \leq x \leq na+b \\ 0, & \text{当 } (n-1)a+b \leq x \leq na-b \end{cases}$$

且 $a=4b$, ω 是常数。试画出此势能曲线, 并求此势能的平均值。

解: 势能曲线为:

$$\begin{aligned} \bar{V} &= \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(x) dx = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{4}}^{\frac{a}{4}} \frac{1}{2} m\omega^2 [b^2 - (x-na)^2] dx \\ &= \frac{m\omega^2 a^2}{96} \end{aligned}$$

3. 用近自由电子模型处理上题, 并求此晶体的第一个以及第二个禁带宽度。

解:

$$V(x) = \sum_n V_n e^{in\frac{2\pi}{a}x} = V_0 + \sum_n V_n e^{in\frac{2\pi}{a}x}$$

为简单计算, 令 $V_0 = 0$

$$V_1 = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}x} dx$$

$$= \frac{m\omega^2 a^2}{4\pi^3}$$

$$V_2 = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(x) e^{-i\frac{4\pi}{a}x} dx$$

$$= \frac{m\omega^2 a^2}{32\pi^2}$$

$$\therefore \text{第一个禁带宽度为: } 2|V_1| = \frac{m\omega^2 a^2}{2\pi^3}$$

$$\text{第一个禁带宽度为: } 2|V_2| = \frac{m\omega^2 a^2}{16\pi^2}$$

4. 已知一维晶体的电子能带可写成 $E(k) = \frac{\hbar^2}{ma^2} \left(\frac{7}{8} - \cos ka + \frac{1}{8} \cos 2ka \right)$, 式中 a

是晶格常数。试求:

- (i) 能带的宽度;
- (ii) 电子在波矢 \mathbf{k} 的状态时的速度;
- (iii) 能带底部和顶部电子的有效质量。

解:

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

$$= \frac{\hbar^2}{ma^2} \left[\frac{1}{4} (\cos ka - 2)^2 - \frac{1}{4} \right]$$

当 $k=0$ 时, $E_{\min} = 0$,

$$\text{当 } k = \frac{\pi}{a} \text{ 时, } E_{\max} = \frac{2\hbar^2}{ma^2};$$

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = \frac{2\hbar^2}{ma^2}$$

$$\therefore \text{能带的宽度为: } \frac{2\hbar^2}{ma^2}$$

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

$$\therefore v = -\frac{\hbar}{4ma} (\sin 2ka - 4 \sin ka)$$

(iii) 在能带底部, 将 $E(k)$ 在 $k=0$ 附近用泰勒级数展开, 可得:

$$E = E_{\min} + \frac{\hbar^2 k^2}{4m}$$

$$= E_{\min} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

$$\therefore m^* = 2m > 0$$

在能带顶部, 将 $E(k)$ 在 $k = \frac{\pi}{a}$ 附近用泰勒级数展开, 令 $k = \frac{\pi}{a} + \delta k$ 可得:

$$E = E_{\max} - \frac{3\hbar^2}{4m} (\delta k)^2$$

$$= E_{\max} + \frac{\hbar^2 (\delta k)^2}{2m^*}$$

$$\therefore m^* = -\frac{2}{3}m < 0$$

5. 如图所示平面正六方晶格是复式格子, 若原胞中的原子属于同一元素, 试求此晶体的结构因子。

解: 如图所示: 由于红色和紫色的原子不等价, 阴影部分为一个原胞。原胞中包含两个原子。

设 $\vec{a}_3 = \vec{k}$, 由图可得:

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{a}_1 + \frac{3}{2} \vec{a}_2, \vec{a}_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \vec{a}_1 + \frac{3}{2} \vec{a}_2, \text{ 则:}$$

$$\text{原胞面积 } A_c = \Omega = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2| = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\Omega} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3} \vec{i} + \frac{1}{3} \vec{j} \right)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\Omega} = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{\sqrt{3}}{3} \vec{i} + \frac{1}{3} \vec{j} \right)$$

$$\vec{k}_h = \vec{b}_1 + \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{3a} \vec{j}$$

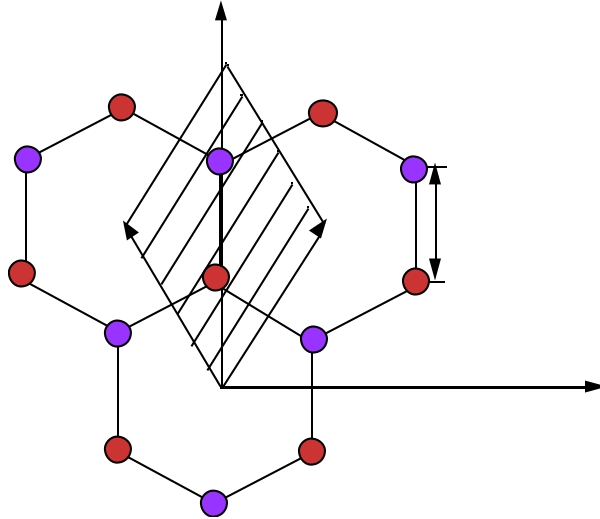
原胞中两个原子相对于原胞顶点的位矢分别为:

$$\vec{d}_1 = \frac{1}{3} \vec{a}_1 + \frac{1}{3} \vec{a}_2 = a \vec{j}$$

$$\vec{d}_2 = \frac{2}{3} \vec{a}_1 + \frac{2}{3} \vec{a}_2 = 2a \vec{j}$$

晶体的结构因子为

$$S(\vec{k}_h) = \sum_{j=1}^2 e^{-i\vec{k}_h \cdot \vec{d}_j} = e^{-i\frac{4\pi}{3a} \vec{j} \cdot a \vec{j}} + e^{-i\frac{4\pi}{3a} \vec{j} \cdot 2a \vec{j}} = -1$$



6. 用紧束缚方法处理面心立方晶体的 s 态电子, 若只计最近邻的相互作用, 试导出其能带为:

$$E(\vec{k}) = E_0 - A - 4J \left[\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right],$$

并求能带底部电子的有效质量。

解：面心立方的每个格点有 12 个最近邻，如晶格常数为 a ，取某格点为坐标原点，则这 12 个最近邻的坐标为：

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, 0\right); \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right); \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right); \left(-\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, 0\right); \\
 & \left(0, -\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right); \left(0, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right); \left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right); \left(0, -\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right); \\
 & \left(\frac{a}{2}, 0, -\frac{a}{2}\right); \left(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}\right); \left(-\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}\right); \left(-\frac{a}{2}, 0, -\frac{a}{2}\right); \\
 E(\vec{k}) &= E^s + C - J \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \\
 &= E^s + C - J \left[e^{i\vec{k} \cdot \left(\frac{a}{2}\vec{i} - \frac{a}{2}\vec{j}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot \left(\frac{a}{2}\vec{i} + \frac{a}{2}\vec{j}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot \left(-\frac{a}{2}\vec{i} + \frac{a}{2}\vec{j}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot \left(-\frac{a}{2}\vec{i} - \frac{a}{2}\vec{j}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot \left(\frac{a}{2}\vec{j} - \frac{a}{2}\vec{k}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot \left(\frac{a}{2}\vec{j} + \frac{a}{2}\vec{k}\right)} \right. \\
 & \quad \left. + e^{i\vec{k} \cdot \left(\frac{a}{2}\vec{j} + \frac{a}{2}\vec{k}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot \left(-\frac{a}{2}\vec{j} + \frac{a}{2}\vec{k}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot \left(\frac{a}{2}\vec{i} - \frac{a}{2}\vec{k}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot \left(\frac{a}{2}\vec{i} + \frac{a}{2}\vec{k}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot \left(-\frac{a}{2}\vec{i} + \frac{a}{2}\vec{k}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot \left(-\frac{a}{2}\vec{i} - \frac{a}{2}\vec{k}\right)} \right] \\
 &= E^s + C - 4J \left[\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right]
 \end{aligned}$$

对于上式表示的能带，其最小值位于倒空间的原点，

$$E_{\min} = E^s + C - 12J$$

$E_0 = E_{\min}$ ，令 $A = -12J$ ，则

$$E(\vec{k}) = E_0 - A - 4J \left[\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right]$$

将上式中三角函数在 $k=0$ 附近展开，可得：

$$\begin{aligned}
 E(\vec{k}) &= E_{\min} + Ja^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\
 &= E_{\min} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \\
 m^* &= \frac{\hbar^2}{2Ja^2} > 0
 \end{aligned}$$

7. 二维正方晶格的周期性势场可表示为：

$$V(x, y) = -4U \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right)$$

a 为晶格常数，试由自由电子近似计算布里渊区边界点 $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ 处的能隙。

解：

$$V(x, y) = \sum_{m,n} V_{mn} e^{im\frac{2\pi}{a}x} e^{in\frac{2\pi}{a}y}$$

$$= V_{00} + \sum_{m,n} V_{mn} e^{im\frac{2\pi}{a}x} e^{in\frac{2\pi}{a}y}$$

为简单计算，令 $V_{00} = 0$,

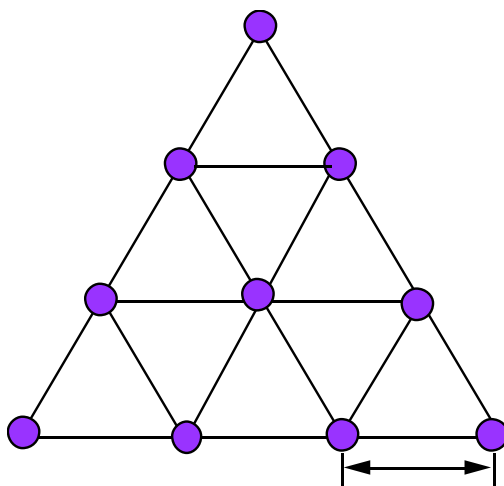
$$V_{mn} = \frac{1}{a^2} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(x, y) e^{-im\frac{2\pi}{a}x} e^{-in\frac{2\pi}{a}y} dx dy$$

在边界点 $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ 处， $m=1, n=1$

$$\begin{aligned} V_{11} &= \frac{1}{a^2} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(x, y) e^{-i\frac{2\pi}{a}x} e^{-i\frac{2\pi}{a}y} dx dy \\ &= \frac{1}{a^2} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(x, y) \cos \frac{2\pi}{a}x \cos \frac{2\pi}{a}y dx dy \\ &= -U \end{aligned}$$

\therefore 在边界点 $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ 处的能隙为 $2|V_{11}| = 2U$

8. 图为二维正三角形晶格，相邻原子间距为 a ，只计入最近邻相互作用，试用紧束缚近似计算其 s 电子能带 $E(\vec{k})$ 、带中电子的速度 $v(\vec{k})$ 以及能带极值附近的有效质量 m^* 。



解：三角形晶格的每个格点有 6 个最近邻，晶格常数为 a ，取某格点为坐标原点，则这 6 个最近邻的坐标为：

$$(a,0); \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right); \left(-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right); (-a,0); \left(-\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a\right); \left(\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a\right).$$

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= E^s + C - J \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \\ &= E^s + C - J \left[e^{i\vec{k} \cdot a\vec{i}} + e^{i\vec{k} \cdot \left(\frac{a}{2}\vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{j}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot \left(-\frac{a}{2}\vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{j}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot (-a\vec{i})} + e^{i\vec{k} \cdot \left(-\frac{a}{2}\vec{i} - \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{j}\right)} + e^{i\vec{k} \cdot \left(\frac{a}{2}\vec{i} - \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{j}\right)} \right] \\ &= E^s + C - J \left(2\cos k_x a + 4\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \vec{v}(\vec{k}) &= \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \\ &= \frac{2Ja}{\hbar} \left[\left(\sin k_x a + \sin \frac{k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \right) \vec{e}_x + \left(\sqrt{3} \cos \frac{k_x a}{2} \sin \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \right) \vec{e}_y \right] \end{aligned}$$

能带的极小值位于倒空间的原点,

$$E_{\min} = E^s + C - 6J$$

极大值位于倒空间的 $\left(\frac{4\pi}{3a}, 0\right), \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)$ 两点,

$$E_{\max} = E^s + C + 3J$$

在能带极小值, 将 $E(\vec{k})$ 中的三角函数在 $\vec{k}=0$ 附近用泰勒级数展开可得:

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= E_{\min} + \frac{3}{2} Ja^2 (k_x^2 + k_y^2) \\ &= E_{\min} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \\ m^* &= \frac{\hbar^2}{3Ja^2} \succ 0 \end{aligned}$$

在能带极大值, 如 $\left(\frac{4\pi}{3a}, 0\right)$ 附近将 $E(\vec{k})$ 中的三角函数用泰勒级数展开, 令 $\mathbf{k}_x = \frac{4\pi}{3a} + \delta\mathbf{k}_x$,

$\mathbf{k}_y = \delta\mathbf{k}_y$, 可得:

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= E_{\max} - \frac{3}{4} Ja^2 \left[(\delta k_x)^2 + (\delta k_y)^2 \right] \\ &= E_{\max} + \frac{\hbar^2 (\delta k)^2}{2m^*} \\ m^* &= -\frac{2\hbar^2}{3Ja^2} \prec 0 \end{aligned}$$