

徐至中 编



# 固体物理学习题解答



上海科学技术文献出版社

# 固体物理学习题解答

徐至中 编

上海科学技术文献出版社

**固体物理学习题解答**

徐至中 编

\*

上海科学技术文献出版社出版发行  
(上海市武康路2号)

新华书店经销

宜兴第二印刷厂印刷

\*

开本 787×1092 1/32 印张 12.5 字数 299,000

1989年9月第1版 1989年9月第1次印刷

印数: 1—3,200

ISBN 7-80513-375-1/O·32

定价: 7.00元

《科技新书目》191-242

# 前 言

近年来固体物理学已成为大学物理系各专业的公共基础课。本书结合目前国内普遍采用的教材——方俊鑫、陆栋主编的《固体物理学》(上册)内容进行编写。在每一章的开头都写了内容提要,一方面对各章的内容进行了概括,并尽量使其系统化,使读者在阅读了本书以后,能对固体物理学基本内容有一个概括而又系统的了解。另一方面,对教材中比较难以理解的概念作了重点说明,帮助读者弄清楚这些比较难以理解但又十分重要的概念。在习题的编排上,尽量注意下面几个方面:

1. 重点与一般相结合。在选编习题时,一方面注意到固体物理学中的各方面内容,使所选习题能尽量包括各种不同类型的问题;另一方面又特别注意如何通过习题能帮助读者对固体物理学中的主要内容以及较难理解的概念加深理解。

2. 注意综合解题能力的训练。希望通过习题,使读者能够对固体物理学中的各章内容融会贯通,具有解决实际问题的能力。

3. 尽量注意结合实际。希望通过习题能帮助读者了解某些实验方法以及某些领域中的研究动态。

本书在编写过程中得到了复旦大学陆栋老师的大力支持和鼓励,也得到了扬州师范学院张官南同志的很多帮助。作者在此表示深切的感谢。

由于作者学识浅陋,书中的缺点和错误,希望广大读者多多提出宝贵意见,以便以后改正。

编 者

一九八七年四月

0062 33 12

# 目 录

第一章 晶体结构和 X 射线衍射 .....	1
内容提要 .....	1
习题 .....	11
第二章 晶体的结合 .....	79
内容提要 .....	79
习题 .....	85
第三章 晶格振动和晶体的热学性质 .....	106
内容提要 .....	106
习题 .....	127
第四章 晶体中的缺陷与运动 .....	189
内容提要 .....	189
习题 .....	199
第五章 固体电子论基础 .....	224
内容提要 .....	224
习题 .....	244
第六章 能带理论 .....	310
内容提要 .....	310
习题 .....	325
第七章 金属的电导理论 .....	356
内容提要 .....	356
习题 .....	367

# 第一章 晶体结构和 X 射线衍射

## 内 容 提 要

晶体结构的基本几何性质是晶体的对称性,它包括平移对称性(即周期性)及点对称性。X 射线衍射是研究晶体几何结构的常用实验方法。本章的主要内容是:

### 一、几个重要的术语

1. 基元——组成晶体的最小基本单元,它可以由几个原子(离子)所组成,整个晶体可以看成是基元的周期性重复排列而构成。

2. 格点(或结点)——由于整个晶体是由基元的周期性排列而成,为了研究晶体的周期性,常把基元抽象成一点,即用一点代表一个基元,这些点称之为格点或结点。格点在空间中的周期性排列情况与晶体中任一原子(离子)的周期性排列完全相同。因此为了研究晶体的周期性,只要对格点的周期性进行讨论。

3. 布喇菲格子(或布喇菲点阵)——格点在空间中周期性重复排列所构成的阵列。

4. 简单格子与复式格子——基元中只包含有一个原子(离子)的晶体称之为简单格子,基元中包含有两个以上原子(离子)的晶体称之为复式格子[这里要注意的是基元中所包含的不同原子也可以是同种元素的原子。参见习题(1-1)]。

在简单格子中各原子所构成的阵列与此晶体的布喇菲格子完全相同;在复式格子中,基元中不同原子各自所构成的阵列也

都与此晶体的布喇菲格子相同。这些由基元中不同原子所构成的阵列常称之为子晶格，整个复式格子可以看成是由几个子晶格套构而成。而每个子晶格与此晶体的布喇菲格子完全相同。

## 二、晶体的平移对称性(周期性)

布喇菲格子的周期性可以完全代表晶体的周期性，因此当讨论晶体的周期性时，只需讨论该晶体的布喇菲格子的周期性。

1. 基矢、格矢、原胞——为了表示布喇菲格子的周期性，可以取格子中的任一格点为原点，由原点到三个邻近的格点可得三个独立的矢量  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ ，则布喇菲格子中任一格点的位置都可由原点到该格点的矢量  $\mathbf{R}_i$  来表示，而晶格的周期性具体地由  $\mathbf{R}_i$  表示成：

$$\mathbf{R}_i = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (1-1)$$

这里  $l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$  均为整数。常称  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  为晶体的基矢，而称  $\mathbf{R}_i$  为格矢(或正格矢)。以三个基矢为三条边所组成的平行六面体称之为原胞。在简单格子的原胞中，每个原胞只包含一个原子，对于复式格子，原胞中包含的原子数与基元所包含的原子数相同。与基元相比较，原胞不仅是晶体的最小重复单元，而且也包含了晶体的周期性。(原胞的边长代表了晶体在该方向上的重复周期的大小。)

2. 晶列与晶面——布喇菲格子中，所有格点均可看成分列在一系列相互平行的直线上，这族直线称之为晶列。一个布喇菲格子可以有无限多族方向不同的晶列。每个晶列的方向称之为晶向。如果从一个格点沿晶向到最近格点的位移矢量为  $l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$  (这里  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  为三个基矢)，则晶向就用互为质数的  $l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$  三个整数来标志，记为  $[l_1, l_2, l_3]$ 。对称性较高的晶列称之为晶轴。

布喇菲格子中的所有格点也可看成分列在一系列相互平行

的平面上，这族相互平行的平面称为晶面。一个布喇菲格子也可以有无限多族方向不同的晶面。为了标志各个不同族的晶面，在格子中选取任一格点为坐标原点，并以三个基矢为坐标轴，在某族晶面中必有一个离原点最近的晶面，假设它在三个坐标轴(基矢)上的截距分别为  $a_1/h_1$ 、 $a_2/h_2$ 、 $a_3/h_3$ 。可以证明  $h_1$ 、 $h_2$ 、 $h_3$  必是互为质数的三个整数[证明请参见习题(1-4)]。通常就用  $h_1$ 、 $h_2$ 、 $h_3$  三个数来表记这族晶面，称之为该族晶面的面指数，并记为  $(h_1, h_2, h_3)$ 。

在结晶学中，为了顾及晶格的对称性，常把基矢选取在晶轴方向上，由这些基矢所构成的平行六面体常具有一定的对称性，称之为结晶学原胞，简称为晶胞。在大多数的情况下，晶胞并非是晶体的最小重复单元。通常我们都是以晶胞基矢为坐标轴的坐标系中，表示晶列的晶向以及晶面。这时相应的面指数就称之为密勒指数。

### 3. 倒格子

(i) 由于晶格的周期性，晶体中的某些物理量(如晶体势场  $V(\mathbf{r})$ )也必具有与晶格相同的周期性，

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = V(\mathbf{r}) \quad (1-2)$$

式中  $\mathbf{R}_l$  是晶格中的任一格矢，它由(1-1)式表出。坐标  $\mathbf{r}$  也可在  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  的坐标系中表示出来。

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3 \quad (1-3)$$

因此(1-2)式也可写成：

$$V(x+l_1, y+l_2, z+l_3) = V(x, y, z) \quad (1-4)$$

这说明  $V(x, y, z)$  是一个三维周期函数，它的周期均为 1(因为  $l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$  是任意整数)。由高等数学知道，周期函数  $V(x, y, z)$  可以被展开成傅氏级数：



$$V(x, y, z) = \sum_{h_1, h_2, h_3} V(h_1, h_2, h_3) e^{i2\pi(h_1x + h_2y + h_3z)} \quad (1-5)$$

这里,  $h_1, h_2, h_3$  为正负整数。其中系数

$$V(h_1, h_2, h_3) = \int_0^1 dx \int_0^1 dy \int_0^1 dz e^{-i2\pi(h_1x + h_2y + h_3z)} V(x, y, z) \quad (1-6)$$

可以引进矢量

$$\mathbf{K}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 \quad (1-7)$$

把(1-5)及(1-6)式改写成

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}_h} V(\mathbf{K}_h) e^{i\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r}} \quad (1-5a)$$

$$V(\mathbf{K}_h) = \int_{\omega} e^{-i\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1-6a)$$

(1-6a)式是在一个原胞体积  $\omega$  内的体积分。这里必须要求:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r} &= (h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3) \cdot (x \mathbf{a}_1 + y \mathbf{a}_2 + z \mathbf{a}_3) \\ &= 2\pi(h_1x + h_2y + h_3z) \end{aligned} \quad (1-8)$$

因此这就要求在(1-7)式中引进的  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  满足

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1-9)$$

因为  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  是具有长度量纲的空间的基矢, 由(1-9)式可见,  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  必具有长度倒数的量纲, 若以  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  为基矢, 则可引进一个量纲为长度倒数的空间, 而  $\mathbf{K}_h$  是该空间中的一个矢量。根据(1-7)式, 对应于不同的  $h_1, h_2, h_3$  (均取整数)可以在长度倒数空间中得到一个点的阵列。与布喇菲格子相对应, 我们把长度倒数空间中的点的阵列称之为倒格子(有时就把原来的布喇菲格子称之为正格子)。并把  $\mathbf{K}_h$  称之为倒格矢(相应地有时把格矢  $\mathbf{R}_i$  称之为正格矢), 而把  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  称之为倒格子基矢。把长度倒数空间称之为倒格子空间。由  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  为边得到的平行六面体称之为倒格子原胞。

(ii) 几个基本关系式:

$$(a) \quad \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{K}_h = 2\pi n \quad (n \text{ 为任意整数}) \quad (1-10)$$

(b) 原胞体积:

$$\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| \quad (1-11)$$

倒格子原胞体积:

$$\Omega^* = |\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)| \quad (1-12)$$

$$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \quad (1-13)$$

(c) 倒格子基矢  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  与基矢  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  间的关系除由 (1-9) 式表示外, 也可表示成:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad (1-14a)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \quad (1-14b)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \quad (1-14c)$$

(d) 倒格矢与晶面间的关系: 倒格矢  $\mathbf{K}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$  与面指数为  $(h_1, h_2, h_3)$  的晶面相互垂直。

倒格矢  $\mathbf{K}_h$  的长度是面指数为  $(h_1, h_2, h_3)$  的晶面的面间距  $d$  的倒数的  $2\pi$  倍, 即

$$|\mathbf{K}_h| = \frac{2\pi}{d} \quad (1-15)$$

必须注意, 这里是面指数, 而不是密勒指数。因为倒格子基矢  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  通常是与原胞基矢  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  相对应而并非与晶胞基矢  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  相对应。

### 三、晶体的点对称性

布喇菲格子只能表示晶体的周期性, 因此当考虑点对称性时, 必须同时考虑基元的具体情况。晶体的对称性通常用对称操作  $\hat{R}$  来表示。如果对晶体施行操作  $\hat{R}$  后, 晶体情况仍能保持不变 (即晶体内各个原子的分布情况仍与操作前相同), 则  $\hat{R}$  即

是晶体的一个对称操作。对称操作  $\hat{Q}$  可以分成两类：即平移对称操作  $\hat{T}$  与点对称操作  $\hat{P}$ 。在进行前者操作时，整个晶体（即晶体中的所有原子）都要发生移动。而在进行后者操作时，晶体中至少有一点保持不动。与前者相对应的晶体对称性即为平移对称性（或周期性）；而与后者操作相对应的晶体对称性常称之为点对称性。这些对称操作在数学中可以构成一个群。由平移对称操作所构成的群称之为平移群；而由点对称操作所构成群称之为点群，二者合起来可以构成空间群。在空间群中不仅包括平移对称操作及点对称操作，而且还包括作了点对称操作后再作平移的对称操作。（必须注意：当讨论晶体周期性及点对称性时，都必须认为晶体是无限的）。

### 1. 周期性对点对称性的限制。

由于晶体同时具有周期性及点对称性，因此晶体只可能具有一、二、三、四、六度旋转对称轴，否则将破坏晶体的周期性。晶体所可能有的点对称操作有：

- (a) 1、2、3、4、6 度旋转对称操作： $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6$ 。
- (b) 1、2、3、4、6 度象旋转对称操作： $S_1, S_2, S_3, S_4, S_6$ 。

后者表示旋转一定角度后，再作中心反演对称操作。 $S_1$  即是中心反演对称操作，也可记作为  $i$ ，而  $S_2$  即为镜象反映对称操作，也可记作为  $m$ 。一度旋转对称操作也称不变操作，它表示不对晶体作任何操作，也常记作为  $I$ 。通常我们把对称旋转轴（象旋转轴）、反映面以及反演中心称它们为晶体的对称元素，或对称要素。

2. 如果把平移对称性包括在内，则晶体的对称操作一般可写成： $\{\alpha | R_{n,n,n}\}$ ，这里  $\alpha$  表示各种点对称操作。对称操作  $\{\alpha | R_{n,n,n}\}$  表示对晶体施行点对称操作  $\alpha$  后，再把晶体平移一个格矢

$$\mathbf{R}_{l_1, l_2, l_3} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$$

使用这样的表示法, 点对称操作可表示为  $\{\alpha | 0\}$ , 而平移对称操作可表示为  $\{I | \mathbf{R}_{l_1, l_2, l_3}\}$ 。

3. 对某些晶体, 还可以存在有下面的对称操作。

(i)  $n$  度螺旋对称操作  $\left\{C_n \left| \frac{l}{n} \mathbf{T} \right.\right\}$ 。它表示绕  $n$  度螺旋对称轴旋转  $\frac{2\pi}{n}$  度后, 再沿着该轴的方向平移  $\left(\frac{l}{n}\right) \mathbf{T}$ , 这里  $\mathbf{T}$  是沿螺旋对称轴方向上的周期矢量,  $l$  是小于  $n$  的整数。

(ii) 滑移反映对称操作  $\{m | \mathbf{T}/2\}$ 。它表示施行镜象反映操作后, 再沿着与反映面相平行的某个方向平移  $\frac{\mathbf{T}}{2}$ , 这里  $\mathbf{T}$  是沿着该方向的周期矢量。

如果把平移对称性也包括在内, 则滑移对称操作和螺旋对称操作一般也可写成:

$$\{\alpha | \boldsymbol{\tau} | \mathbf{R}_{l_1, l_2, l_3}\}$$

4. 点对称性对周期性的限制。

具有某种点对称性的晶体, 也不能具有任意的周期性, 它的布喇菲格子只能具有某种形式。考虑到晶体所可能有的各种点对称性, 布喇菲格子总共可以分七大类, 称之为七大晶系。对于每一个晶系, 又可存在数种布喇菲格子, 因此共可以存在 14 种布喇菲格子。

(i) 三斜晶系, 这类晶体没有任何点对称性, 只存在一种布喇菲格子, 称简单三斜格子。

(ii) 单斜晶系, 这类晶体具有二度旋转轴或镜象反映面, 由这些点对称性所允许的布喇菲格子可以有二种: 简单单斜格子及底心单斜格子。

(iii) 正交晶系, 这类晶体具有三个相互垂直的二度旋转

轴, 或一个二度旋转轴及二个包含转轴的镜象反映面, 属于这个晶系可以有简单正交、底心正交、面心正交及体心正交四种布喇菲格子。

(iv) 正方晶系(四角晶系), 这类晶体都具有一个四度旋转轴或四度象转轴, 属于这个晶系可以有简单正方及体心正方两种布喇菲格子。

(v) 三角晶系, 这类晶体均具有一个三度旋转轴, 或三度象转轴, 它只有一种布喇菲格子, 即三角格子。

(vi) 六角晶系, 这类晶体均具有一个六度旋转轴或六度象转轴, 属于这个晶系只有一种布喇菲格子即六角格子。

(vii) 立方晶系, 这类晶体不仅具有二度、四度旋转轴, 而且还具有三度旋转轴, 以及多个镜象反映面。满足这种对称性要求的, 可以有简单立方、面心立方、体心立方三种布喇菲格子。

#### 四、几种主要的晶体结构

1. 体心立方结构——钠、钾、铷、铯等碱金属具有这种结构。简单格子, 属立方晶系。它的配位数是 8。

2. 面心立方结构——亦称立方密积结构。具有最大的配位数(等于 12)。是简单格子, 属立方晶系。许多金属如金、银、铜、铝、铅、铂等都具有这种结构。

3. 六角密积结构——它也具有最大的配位数(等于 12)。是复式格子, 由两个简单六角格子套构而成。属六角晶系, 铍、镁、锌、镉等金属都具有这种结构。

4. 金刚石结构——重要的半导体锗、硅以及灰锡、金刚石都具有这种结构。它是由两个面心立方格子沿对角线方向移动  $1/4$  长度后套构而成, 因而是一种复式格子。属立方晶系。它的配位数为 4。

5. 闪锌矿结构——许多重要的化合物半导体如 GaAs、

InP、GaP、InSb、ZnS 等都具有这种结构。它是一个复式格子。与金刚石结构相似也是由两个面心立方格子沿对角线方向位移  $\frac{1}{4}$  长度后套构而成,但是这两个面心立方子晶格分别由两种不同元素的原子所构成。属立方晶系,它的配位数是 4。

6. 氯化钠结构——钠及氯分别构成一个面心立方的子晶格,此两子晶格沿着一个边的方向位移  $\frac{1}{2}$  边长后套构而成复式格子,属立方晶系。配位数为 6。许多卤素化合物如 NaF、NaBr、NaI、NaCl、KF、KBr、KI、LiF、LiCl、LiBr、LiI、AgF、AgBr 均具有这种结构。某些氧化物及硫化物如 MgO、CaO 以及 MgS、CaS 也具有这种结构。

7. 氯化铯结构——复式格子,由两个简立方子晶格套构而成(此两子晶格分别由氯及铯原子所构成),其中一个子晶格的原子处在另一个子晶格的立方体的体心位置上。它的配位数为 8。属立方晶系。CsCl、CsBr、CsI, TlCl、TlBr、TlI 均具有这种结构。

### 五、X 射线衍射

当 X 射线入射至晶体内, X 射线的电磁波将与组成晶体的原子内的电子发生相互作用,而被散射(这里只考虑能量不发生相互转换的弹性散射)。因为每个原子内包含有许多电子,而这些电子在空间中又有一定分布,因此被这些电子散射的电磁波之间将发生相互干涉。另外这些原子在空间中又有一定的规则分布,因此各个原子的散射波之间的相互干涉,结果使总的散射波强度在空间中形成明暗的花纹。为了计算原子散射波之间的相互干涉,可以先计算出一个原胞内不同原子散射波之间的相互干涉,而后再计算各个原胞之间的相互干涉情况。因此当分析衍射的 X 射线强度在空间中的分布情况时,可以分成下面

三个步骤:

1. 先计算被一个原子内的各个电子散射的电磁波的相互干涉。其结果常用原子散射因子表示, 它定义为原子内所有电子的散射波的振幅的几何和与一个电子的散射波的振幅比, 它的大小由下式表出:

$$f(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \equiv \frac{A_{\text{原子}}}{A} = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1-16)$$

式中  $A_{\text{原子}}$  及  $A$  分别表示原子散射波振幅(即原子内所有电子的散射波总振幅)及一个电子的散射波振幅,  $\rho(\mathbf{r})$  表示电子在原子内的分布密度,  $\mathbf{k}_0$  及  $\mathbf{k}$  分别表示入射的 X 射线电磁波及被散射的 X 射线电磁波的波矢。

2. 然后再计算一个原胞内各原子散射波之间的相互干涉。一个原胞的总散射波的情况可用几何结构因子表示, 它定义为一个原胞内所有原子散射波振幅的几何和与一个电子散射波的振幅比。常可表示成:

$$F(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \equiv \frac{A_{\text{原胞}}}{A} = \sum_j f_j(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_j} \quad (1-17)$$

这里  $A_{\text{原胞}}$  是原胞的散射波振幅(即是原胞内所有原子散射波振幅的几何和)。  $f_j$  是原胞中第  $j$  个原子的原子散射因子,  $\mathbf{r}_j$  是第  $j$  个原子的位置矢量。

3. 最后再考虑各原胞散射波之间的相互干涉。因为晶体是由各原胞在空间中周期性排列而成, 而它的排列情况完全可由布喇菲格子来表示, 因此各原胞散射波之间的相互干涉加强条件即是布喇菲格子中被各格点散射的散射波之间的干涉加强条件。它们由劳厄方程或布拉格反射条件决定。

劳厄方程:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n\mathbf{K}, \quad (1-18)$$

这里  $K_h$  是相应各个方向的最短倒格矢。 $n$  可以是任意整数, 称之为衍射级数, 如果与  $K_h$  相对应的面指数为  $(h_1, h_2, h_3)$ , 则常称  $(nh_1, nh_2, nh_3)$  为衍射面指数。布拉格反射条件:

$$2d_{h_1h_2h_3}\sin\theta = n\lambda \quad (1-19)$$

式中  $d_{h_1h_2h_3}$  是面指数为  $(h_1h_2h_3)$  的晶面的面间距,  $\theta$  是入射的 X 射线与  $(h_1, h_2, h_3)$  晶面之间的夹角,  $\lambda$  是 X 射线的波长。

劳厄方程与布拉格反射条件是完全相等价的。

这里必须注意的是在用 X 射线衍射方法决定晶体结构时, 常采用晶胞, 而不采用原胞。因此在决定散射波强度在空间中分布时, 先是按晶体所属的晶系, 按该晶系的简单布喇菲格子 (例如立方晶系的晶体就取简单立方格子), 根据劳厄方程 (或布拉格反射条件) 决定衍射加强的方向。[这些加强方向由 (1-18) 式决定, 或用反射球方法得到。] 在这些衍射加强方向上的散射波强度  $I(nK_h)$  则由几何结构因子及原子散射因子决定:

$$\begin{aligned} I(nK_h) &\propto |F(nK_h)|^2 \\ &= \left| \sum_j f_j(nK_h) e^{inK_h \cdot r_j} \right|^2 \end{aligned} \quad (1-20)$$

因为衍射加强的方向由 (1-18) 式决定, 因此这里已把  $F(k-k_0)$  及  $f_j(k-k_0)$  中的  $k-k_0$  用  $nK_h$  代替。必须特别注意的是, 由于这里采用的是各个晶系的简单布喇菲格子, 因此相应的倒格矢  $K_h$  也应按这种简单布喇菲格子来定义。这里的几何结构因子也应是一个晶胞内的散射电磁波总振幅与一个电子的散射波振幅之比。

## 习 题

**1-1** 设有一个二维六角晶体, 由同种原子构成, 其原子分



布情况如图 1-1-1 所示。

- (1) 指出该二维晶体的基元。
- (2) 画出它的布喇非格子。
- (3) 作出它的原胞。
- (4) 画出该二维晶体的倒格子。

解 (1) 基元是组成晶体的最小重复单元, 整个晶体可以由基元的周期性重复排列而得到。因此我们可以先看一下晶体中的这些原子是否都等价 (这里的“等价”不仅是指这些原子是否属于同种元素, 而且还要看一下它的周围环境即周围原子接邻的情况是否都相同), 如图1-1-2所示。

原子  $A$  与原子  $B$  显然是不等价的, 尽管它们属于同种元素, 但是它们与周围邻近原子的价键情况不相同, 例如原子  $A$  的价键情况是  $\times$ , 而原子  $B$  的价键情况却是  $\times$  所以它们是不等价的。既然它们是不等价的, 因此原子  $B$  不可能由原子  $A$  作周期性平移后而得到。这样, 作为晶体的最小重复单元的基元就必须包含这两个不等价的原子。这就是说该二维晶体的基元应由两

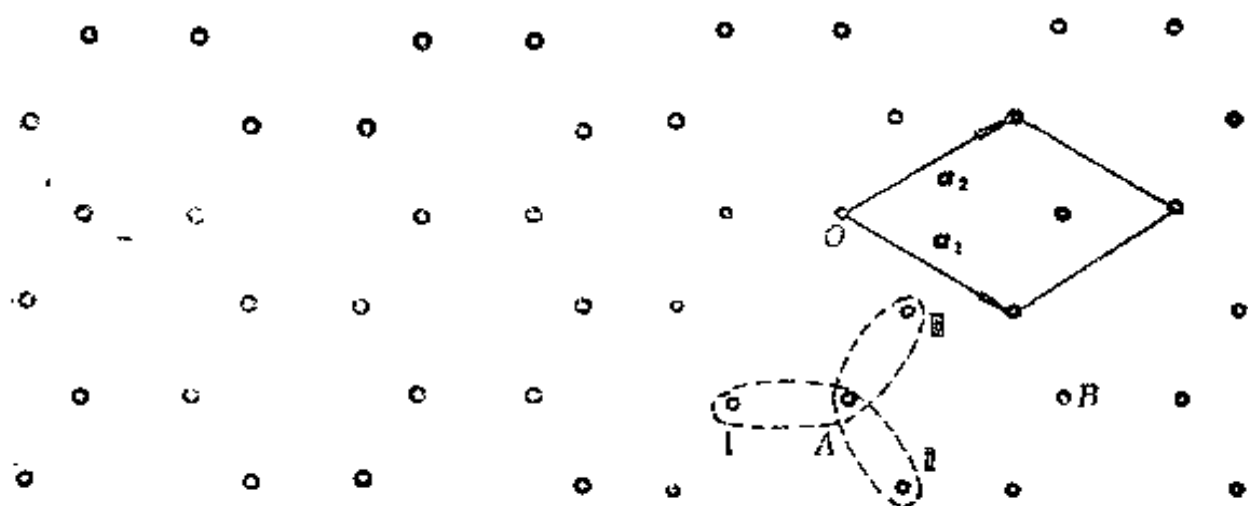


图 1-1-1 二维六角晶体的原子分布情况

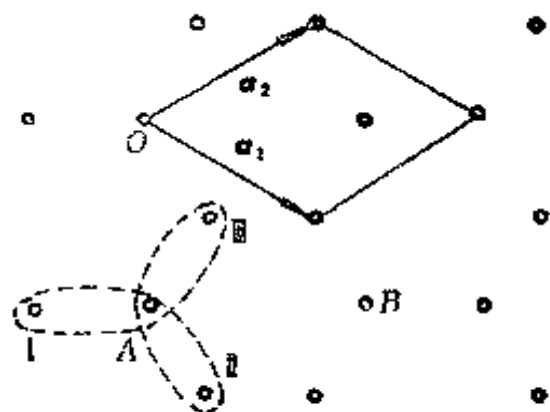


图 1-1-2 二维六角晶体的原胞、两种不“等价”的原子及基元

个不等价的原子  $A$  及原子  $B$  所组成, 如图 1-1-2 所示, 可以由虚线所围起来的 I、II 或 III (可以选择 I、II、III 中的任意一个)。

(2) 若把基元抽象成一点即得格点, 即用一个格点来代表一个基元。由格点所构成阵列即是布喇菲格子。这里如果把格点位置放在原子  $A$  (或原子  $B$ ) 上, 则由原子  $A$  (或原子  $B$ ) 所形成的阵列, 即是它的布喇菲格子。而由基元中不等价原子  $A$  及  $B$  所构成的阵列, 就是该晶体的子品格 (子品格与布喇菲格子完全相同)。从图 1-1-2 可以看到整个晶体是由两个子晶体套构而成。

(3) 假设我们把格点放在原子  $A$  上, 则原子  $A$  构成的阵列即是它的布喇菲格子。如图 1-1-2 所示, 我们选取  $O$  为原点, 由  $O$  点出发向邻近格点, 取两个矢量  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$  作为基矢 (在二维晶体的情况下, 只需两个基矢), 由  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$  作为边所构成的平行四边形即为它的原胞。(这里原胞的选取有一定的任意性, 但是不管怎样选取, 一个原胞中必包含有两个不等价的原子  $A$  及  $B$ 。)

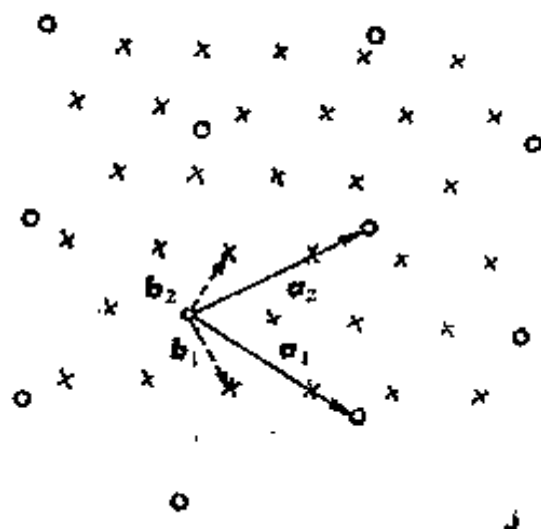


图 1-1-3 二维六角晶体的布喇菲格子及倒格子

我们已在图 1-1-3 中重新画出了布喇菲格子及基矢  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ , 根据倒格子基矢  $\mathbf{b}_j$  与正格子基矢  $\mathbf{a}_i$  之间的关系:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

可知,  $\mathbf{b}_1$  必与  $\mathbf{a}_2$  相垂直,  $\mathbf{b}_2$  必与  $\mathbf{a}_1$  相垂直, 因此可以决定它们的方向, 它们的量值应满足:

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 = 2\pi$$

因为  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ , 而  $\mathbf{a}_1$  与  $\mathbf{b}_1$  间的夹角也与  $\mathbf{a}_2$  与  $\mathbf{b}_2$  间的夹角相等, 因此  $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2|$ 。

因为  $\mathbf{b}_1$  与  $\mathbf{a}_1$  属于两个不同的空间(具有不同的量纲), 因此不能在同一个图中比较它们的长短, 它们只能自己相互比较。所以在图中可以任意截取一段长度, 但  $\mathbf{b}_1$  及  $\mathbf{b}_2$  的长度必须相等, 这样就得到了倒格子基矢。由  $\mathbf{b}_1$  及  $\mathbf{b}_2$  的平移就可以得到倒格子, 如图 1-1-3 中用“ $\times$ ”所组成的阵列。

**1-2** 指出下列各种格子是简单格子还是复式格子。

(1) 底心六角 (在六角格子原胞的底面中心存在一个原子)。

(2) 底心立方(立方体底面中心存在一个原子)。

(3) 侧心立方(立方体四个侧面中心都有一个原子)。

(4) 边心立方(立方体十二条边的中心都有一个原子)。

并指出它们分别属于 14 种布喇菲格子中的哪一种?

**解** 要决定一个晶体是简单格子还是复式格子, 首先要找到该晶体的基元, 如果基元只包含一个原子则为简单格子。反之, 则为复式格子。

(1) 底心六角如图 1-2-1 所示。图 1-2-2 示出了它的底面原子的排列情况。从这些图可以看到, 晶体中所有原子都是等价的, 晶体中任意一个原子作周期性重复平移就可以得到整个晶体, 所以晶体的任一原子就组成基元。由此可见它是一个简单格子, 它的原胞可由平行六面体  $ABIKEFJL$  组成, 它具有一个垂直于底面的二度旋转轴, 它的底面为一个镜象反映面, 它应属于简单单斜格子。

(2) 底心立方如图 1-2-3 所示, 图 1-2-4 示出了它的底面原子的排列情况, 从图中也可以看到, 每个原子的周围情况都是相同的, 因而都是等价的, 所以它的基元也由一个原子组成, 是

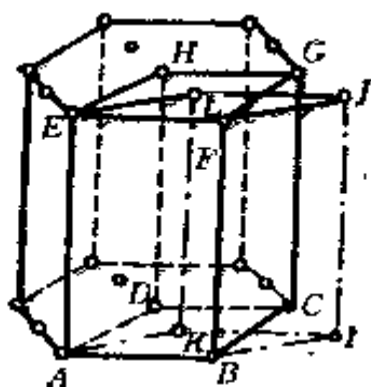


图 1-2-1 底心六角格子

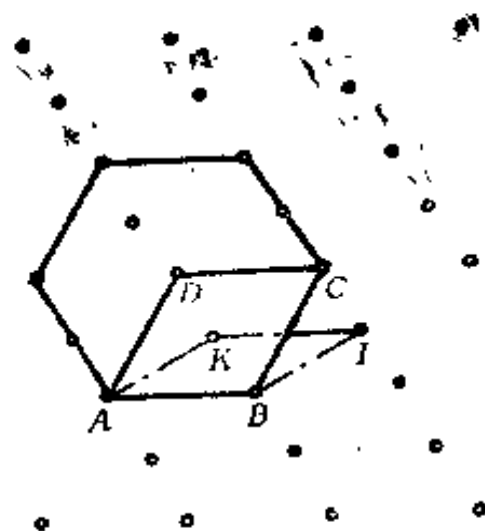


图 1-2-2 底心六角格子中  
底面原子的排列情况

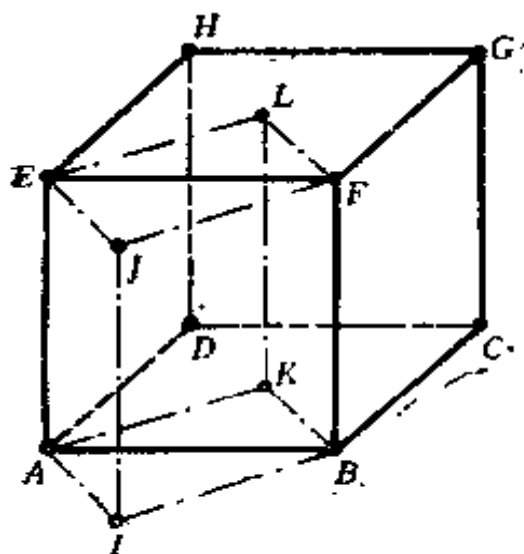


图 1-2-3 底心立方格子

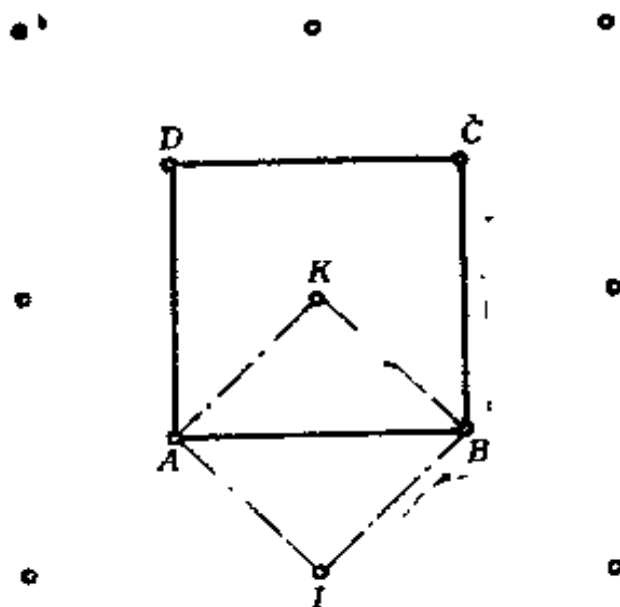


图 1-2-4 底心立方格子中底面  
原子的排列情况

一个简单格子，它的原胞如图 1-2-3 中的平行六面体  $AIBKEJFL$  所表示，它具有一个垂直于底面的四度旋转轴，从它的原胞形状可见它属于简单正方格子。

(3) 侧心立方如图 1-2-5 所示，从图中可以看到，立方体的

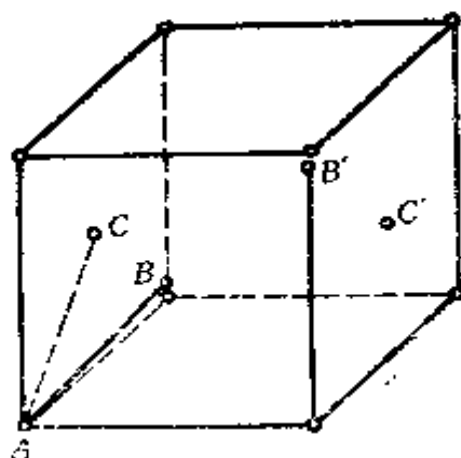


图 1 2 5 体心立方格子

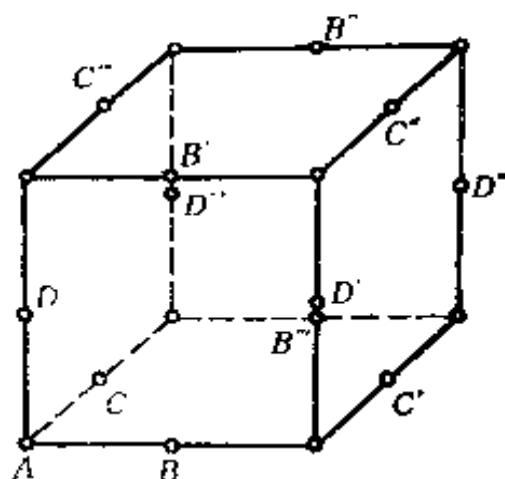


图 1 2 6 面心立方格子

四个顶角原子都是等价的,而处于两个侧面中心的原子  $B$  与  $B'$  以及  $C$  与  $C'$  是等价的,因此基元应包含三个不等价的原子(例如可以由  $ABC$  三个原子组成基元),所以它是一个复式格子。其中每个不等价原子各自构成一个简立方的子晶格,整个晶体是由三个简立方的子晶格套构而成。因各子晶格应与它的布喇菲格子完全相同,所以它的布喇菲格子是简立方格子。

(4) 面心立方如图 1 2 6 所示,从图中可以看到立方体的四个顶角原子都相互等价,而相互平行的四条边上的面心原子  $B, B', B'', B'''$ ;  $C, C', C'', C'''$  以及  $D, D', D'', D'''$  相互等价,因此晶体中有四类不等价原子,每个基元由四个不等价原子组成(如由原子  $A, B, C, D$  组成),所以它是一个复式格子,与(3)相同,它的布喇菲格子是简立方格子,整个晶体由四个简立方的子晶格套构而成。

**1-3** 在六角晶系中(见图 1.3-1),晶面常用四个指数( $h, k, l, m$ )来表示,它们代表该晶面在六角形平面基矢  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  轴上的截距为  $\frac{a_1}{h}, \frac{a_2}{k}, \frac{a_3}{l}$ ; 在六度轴上的截距为  $\frac{c}{m}$ 。试证明  $h+k+l=0$ , 并写出  $O'A_1A_3, A_1A_3B_3B_1, A_2B_3B_5A_5$  和  $A_1A_2A_3$

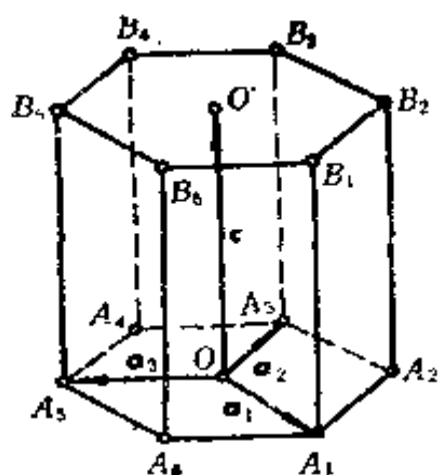


图 1-3-1 六角格子

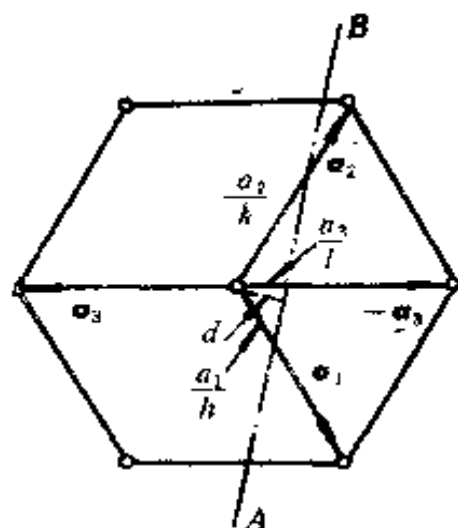


图 1-3-2 六角格子底面的格点排列情况

$A_4A_5A_6$  四个面的面指数。

解 为清楚起见, 图 1-3-2 示出了六角格子底面的格点排列情况, 假设有一晶面与底面的交线为  $AB$ , 它在基矢  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  上的截距分别为  $\frac{a_1}{h}$ ,  $\frac{a_2}{k}$ ,  $\frac{a_3}{l}$ , 假设直线  $AB$  的法线方向为  $\mathbf{n}$ , 则

$$\frac{\mathbf{a}_1}{h} \cdot \mathbf{n} = \frac{\mathbf{a}_2}{k} \cdot \mathbf{n} = \frac{\mathbf{a}_3}{l} \cdot \mathbf{n} = d$$

式中  $d$  为原点  $O$  至直线  $AB$  的距离, 由上式可得

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n} = hd & (1-3-1) \\ \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{n} = kd & (1-3-2) \\ \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{n} = ld & (1-3-3) \end{cases}$$

但  $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 = -\mathbf{a}_3$ , 并把它代入 (1-3-3) 式, 得

$$-(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{n} = ld$$

再把 (1-3-1) 及 (1-3-2) 式代入上式后可得:

$$h + k + l = 0$$

$O'A_1A_2$  的面指数是  $(1, 1, 2, 1)$

$A_1A_3B_3B_1$  的面指数是  $(1, 1, 2, 0)$

$A_2B_2B_5A_5$  是个通过原点的晶面, 为了得到这个晶面族的面指数, 必须寻找离原点最近但并不经过原点的晶面, 这个晶面可以是  $A_1B_1B_6A_6$  或  $A_3B_3B_4A_4$  (它们与  $A_2B_2B_5A_5$  相平行, 属于同一晶面族, 由此可得该晶面族的面指数为  $(1, 1, 0, 0)$ ;

$A_1A_2A_3A_4A_5A_6$  的面指数是  $(0, 0, 0, 1)$ 。

**1-4** 假设某族晶面中离原点最近的晶面在三个坐标轴(基矢)上的截距分别为  $\frac{a_1}{h}$ ,  $\frac{a_2}{k}$ ,  $\frac{a_3}{l}$ , 这里  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  分别是三个基矢的长度, 请证明  $h$ ,  $k$ ,  $l$  是一组互为质数的整数。

**解** 首先证明  $h$ ,  $k$ ,  $l$  均为整数。由于晶格的周期性, 通过任一格点, 都可找到一个晶面属于某一晶面族, 因此通过三个基矢的端点也总可以找到属于该晶面族的晶面, 因为晶面族中各晶面之间的面间距都相同, 而又知离原点最近的晶面在三个基矢上的截距分别是  $\frac{a_1}{h}$ ,  $\frac{a_2}{k}$ ,  $\frac{a_3}{l}$ , 所以, 从原点开始数, 经过基矢端点的晶面必定是第  $h$ ,  $k$ ,  $l$  个晶面。这就证明了  $h$ ,  $k$ ,  $l$  必定是整数。

下面再来证明它们是互质的。假设  $R = m_1a_1 + m_2a_2 + m_3a_3$  是离原点最近晶面上的任一格点的格矢, 并设该晶面的法线方向的单位矢量为  $n$ , 原点到此晶面的距离为  $d$ , 则

$$d = R \cdot n = m_1a_1 \cdot n + m_2a_2 \cdot n + m_3a_3 \cdot n \quad (1-4-1)$$

因为该晶面在三个基矢上的截距为  $\frac{a_1}{h}$ ,  $\frac{a_2}{k}$ ,  $\frac{a_3}{l}$ , 因此原点到该晶面的距离也可写成

$$d = \frac{a_1}{h} \cdot n = \frac{a_2}{k} \cdot n = \frac{a_3}{l} \cdot n$$

$$\left. \begin{aligned} \text{即 } \alpha_1 \cdot n &= h a \\ \alpha_2 \cdot n &= k a \\ \alpha_3 \cdot n &= l a \end{aligned} \right\} \quad (1-4-2)$$

把上式代入(1-4-1)式, 即得

$$m_1 h + m_2 k + m_3 l = 1 \quad (1-4-3)$$

如果说  $h, k, l$  不是互质的整数, 则必存在有一公因子  $f$ , 即

$$\frac{h}{h'} = \frac{k}{k'} = \frac{l}{l'} = f \quad (1-4-4)$$

而  $h', k', l'$  是互质的整数, 把(1-4-4)式代入 (1-4-3)式, 则得

$$m_1 h' + m_2 k' + m_3 l' = \frac{1}{f} \quad (1-4-5)$$

因为  $m_1, m_2, m_3$  及  $h', k', l'$  均为整数, 因此上式不可能成立,  $f$  只能等于 1, 也即  $h, k, l$  必是互质的整数。

**1-5** 设有一简单格子, 它的基矢分别是  $\alpha_1 = 3i$ ,  $\alpha_2 = 3j$ ,  $\alpha_3 = 1.5(i+j+2k)$ , 这里  $i, j, k$  为笛卡尔坐标系中三个坐标轴方向上的单位矢量, 试求:

- (1) 此晶体属于什么晶系, 属于哪种类型的布喇菲格子?
- (2) 该晶体的倒格子基矢。
- (3) 密勒指数为  $(1, 2, 1)$  晶面族的面间距。
- (4) 原子最密集的晶面族的密勒指数等于多少?
- (5)  $[1, 1, 1]$  晶列与  $[1, \bar{1}, 1]$  晶列之间的夹角的余弦为多少?

**解** (1) 按基矢  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  在空间中作重复平移, 就可得到它的布喇菲格子, 因为此晶体是简单格子, 因此晶体中的原子位置可以认为与格点重合。由图 1-5-1 可见, 它是一个体心正方格子, 属正方晶系。



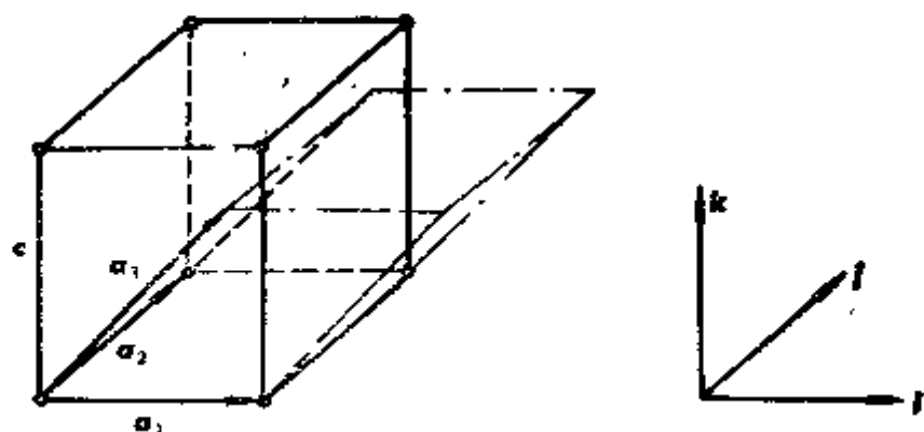


图 1-5-1 原胞及晶胞

(2) 根据(1-14)式, 可得倒格子基矢:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{2\pi}{\Omega} [3\mathbf{j} \times 1.5(\mathbf{i} + \mathbf{j} + 2\mathbf{k})] \\ &= \frac{9\pi}{\Omega} [2\mathbf{i} - \mathbf{k}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) = \frac{2\pi}{\Omega} [1.5(\mathbf{i} + \mathbf{j} + 2\mathbf{k}) \times 3\mathbf{i}] \\ &= \frac{9\pi}{\Omega} [2\mathbf{j} - \mathbf{k}] \end{aligned}$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) = \frac{2\pi}{\Omega} [3\mathbf{i} \times 3\mathbf{j}] = \frac{18\pi}{\Omega} \mathbf{k}$$

由(1-11)式可得:

$$\begin{aligned} \Omega &= \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = 3\mathbf{i} \cdot [3\mathbf{j} \times 1.5(\mathbf{i} + \mathbf{j} + 2\mathbf{k})] \\ &= 27 \end{aligned}$$

所以,

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\pi}{3} [2\mathbf{i} - \mathbf{k}]$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{\pi}{3} [2\mathbf{j} - \mathbf{k}]$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{3} \mathbf{k}$$

(3) 这里必须注意两点:

(a) 密勒指数是对晶胞的基矢定义的。

(b) 面间距可采用(1-15)式进行计算,但是必须注意,这里倒格矢  $\mathbf{K}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$ , 应相应于面指数为  $(h_1, h_2, h_3)$  的晶面。而不是密勒指数! 也就是说这里的  $(h_1, h_2, h_3)$  是对原胞基矢定义的。

所以为了应用(1-15)式计算面间距, 先要把密勒指数化为一面的面指数。正方晶系的晶胞基矢可取

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \mathbf{a}_1 = 3\mathbf{i} \\ \mathbf{b} &= \mathbf{a}_2 = 3\mathbf{j} \\ \mathbf{c} &= 6\mathbf{k} \end{aligned} \quad (1-5-1)$$

因为密勒指数为  $(1, 2, \bar{1})$  的晶面族中离原点最近的晶面在  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  三个基矢也即在  $x$ ,  $y$ ,  $z$  三个轴上的截距为  $\frac{a}{1}$ ,  $\frac{b}{2}$ ,  $-\frac{c}{1}$ , 即  $(3, \frac{3}{2}, -6)$ , 因此它的平面方程式可写成:

$$\frac{x}{3} + \frac{y}{\frac{3}{2}} + \frac{z}{-6} = 1$$

即

$$2x + 4y - z = 6 \quad (1-5-2)$$

基矢  $\mathbf{a}_3$  的直线方程可表示成

$$\begin{cases} x = y \\ z = 2x \end{cases} \quad (1-5-3)$$

由(1-5-2)及(1-5-3)式可得  $\mathbf{a}_3$  与  $(1, 2, \bar{1})$  晶面的交点坐标为

$$\begin{aligned} x = y &= \frac{3}{2} \\ z &= 3 \end{aligned}$$

因此交点正好是基矢  $\mathbf{a}_3$  的端点, 所以该晶面的面指数应是

(1, 2, 1)。

现在可以应用(1-15)式,  $d = \frac{2\pi}{|K_h|}$

这里  $K_h = b_1 + 2b_2 + b_3$

$$= \frac{\pi}{3} [2i + k + 4j + 2k + 2k]$$

$$= \frac{\pi}{3} [2i + 4j + k]$$

$$|K_h| = \frac{\pi}{3} [4 + 16 + 1]^{1/2} = \frac{\pi}{3} \sqrt{21}$$

所以  $d = \frac{2\pi}{|K_h|} = 2\pi / \frac{\pi}{3} \sqrt{21} = \frac{6}{\sqrt{21}}$

(4) 设晶体的体密度为  $\rho_v$ , 其中某一晶面族的面密度为  $\rho_s$ , 面间距为  $d$ , 则在此晶面族中每个原子所占据的平均面积为  $\frac{1}{\rho_s}$ , 而每个原子所占据的平均体积为

$$\frac{1}{\rho_v} = \frac{1}{\rho_s} \cdot d$$

即

$$\rho_s = \rho_v \cdot d$$

因为晶体的体密度总是恒定的, 因此面密度越大的晶面, 其面间距也越大, 而由(1-15)式, 面间距  $d$  与相应的倒格矢  $K_h$  的绝对值成反比, 所以面密度越大的晶面, 与此晶面族相应的倒格矢  $K_h$  的绝对值越小, 因而  $K_h = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3$  中  $h_1, h_2, h_3$  也必越小, 面  $(h_1, h_2, h_3)$  也就是此晶面族的面指数, 所以面密度越大的晶面, 它的面指数就越简单。

为了寻找面密度最大的晶面族, 可以先求出  $(h_1, h_2, h_3)$ , 比较简单的  $K_h$  的绝对值是:

$$|K_{(100)}| = |K_{(010)}| = \frac{\pi}{3} \sqrt{5}$$

$$|K_{(001)}| = \frac{2\pi}{3}$$

$$|K_{(110)}| = \frac{2\pi}{3}\sqrt{3}$$

$$|K_{(1\bar{1}0)}| = \frac{2\pi}{3}\sqrt{2}$$

$$|K_{(101)}| = |K_{(011)}| = \frac{\pi}{3}\sqrt{5}$$

$$|K_{(200)}| = |K_{(020)}| = \frac{4\pi}{3}$$

$$|K_{(10\bar{1})}| = |K_{(01\bar{1})}| = \frac{\pi}{3}\sqrt{13}$$

从上面这些  $|K_h|$  中可以看到  $K_{(001)}$  的绝对值为最小，也即面指数为  $(0, 0, 1)$  的晶面族具有最大的面密度。

由图 1-5-1 可见， $(0, 0, 1)$  面与  $xy$  平面相平行，它在基矢  $c$  上的截距为  $\frac{c}{2}$ ，所以它的密勒指数应是  $(0, 0, 2)$ ，一般我们取互质数  $(0, 0, 1)$ 。（这里要注意的是离原点最近的晶面在晶胞基矢  $a, b, c$  上的截距  $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$ ，这时  $h, k, l$  并不一定是互质的整数，可以存在有公约数，但是离原点最近的晶面在原胞基矢  $a_1, a_2, a_3$  上的截距  $\frac{a_1}{h_1}, \frac{a_2}{h_2}, \frac{a_3}{h_3}$ ，这时  $h_1, h_2, h_3$  必是互为质数的整数，其原因是原胞为最小的重复单元，而晶胞并不一定是最小的重复单元。）

(5) 假设  $[1, 1, 1]$  晶列与  $[1, \bar{1}, 1]$  晶列方向的单位矢量分别是  $n_{[111]}$  及  $n_{[1\bar{1}1]}$ ，则

$$n_{[111]} = \frac{a+b+c}{|a+b+c|} = \frac{3i+3j+6k}{3\sqrt{6}} = \frac{1}{\sqrt{6}}[i+j+2k]$$

$$\mathbf{n}_{[1\bar{1}1]} = \frac{\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c}}{|\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c}|} = \frac{3\mathbf{i} - 3\mathbf{j} + 6\mathbf{k}}{3\sqrt{6}} = \frac{1}{\sqrt{6}} [\mathbf{i} - \mathbf{j} + 2\mathbf{k}]$$

设两晶列间的夹角为  $\alpha$ ,

则 
$$\cos \alpha = \mathbf{n}_{[111]} \cdot \mathbf{n}_{[1\bar{1}1]} = \frac{2}{3}$$

**1-6** 在三角晶系的晶体中, 已知三个晶胞基矢为  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ 。它们之间的夹角为  $\theta$ 。

(1) 现测知该晶体的某一晶面法线与三个基矢的交角依次为  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , 试求该晶面的密勒指数。

(2) 求出该晶体的晶胞体积。

(3) 求出该晶体的倒格子基矢  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  的长度以及它们间的夹角。

**解** (1) 设该晶面族的面间距为  $d$ , 离原点最近的晶面在晶胞基矢上的截距为  $\frac{a}{h}$ ,  $\frac{b}{k}$ ,  $\frac{c}{l}$ 。因为是三角晶系, 因此三个晶胞的基矢长度相等, 即  $a = b = c$ , 所以, 截距也可写成  $\frac{a}{h}$ ,  $\frac{a}{k}$ ,  $\frac{a}{l}$ 。因此

$$\frac{a}{h} \cos \alpha = \frac{a}{k} \cos \beta = \frac{a}{l} \cos \gamma = d$$

由此可得

$$h = \frac{a \cos \alpha}{d}$$

$$k = \frac{a \cos \beta}{d}$$

$$l = \frac{a \cos \gamma}{d}$$

所以该晶面的密勒指数  $(h, k, l)$  可写成  $(s \cos \alpha, s \cos \beta, s \cos \gamma)$ , 其中  $s$  是使三个指数均变为互质整数的公因子。

(2) 由(1-11)式, 可得它的晶胞体积(在三角晶系下, 它的晶胞即是它的原胞)。

$$\Omega = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (1-6-1)$$

设  $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$  平面的法线方向为  $\mathbf{n}$ , 则

$$\mathbf{b} \times \mathbf{c} = a^2 \sin \theta \mathbf{n}$$

这里已利用了条件:  $a=b=c$ ,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  间的夹角为  $\theta$ 。如果设  $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$  平面的法线方向  $\mathbf{n}$  与  $\mathbf{a}$  之间的夹角为  $\delta$ , 则

$$\Omega = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = a^3 \sin \theta \cos \delta \quad (1-6-2)$$

为了求出  $\cos \delta$ , 如图 1-6-1 所示, 在等腰  $\triangle OBC$  中可求得底边  $BC$  上的垂线

$$OD = a \cos \frac{\theta}{2}$$

根据余弦定理

$$\begin{aligned} BC^2 &= OB^2 + OC^2 \\ &= 2OB \cdot OC \cdot \cos \theta \\ &= a^2 + a^2 - 2a^2 \cos \theta \\ &= 2a^2(1 - \cos \theta) \end{aligned}$$

$$\therefore BC = \sqrt{2} a (1 - \cos \theta)^{1/2} = 2a \sin \frac{\theta}{2}$$

同理在  $\triangle OAB$ ,  $\triangle OAC$  中, 利用余弦定理可得

$$AB = AC = BC = 2a \sin \frac{\theta}{2}$$

因此在等边  $\triangle ABC$  中, 可得  $BC$  上的垂线

$$AD = \frac{\sqrt{3}}{2} AB = \sqrt{3} a \sin \frac{\theta}{2}$$

在  $\triangle OAD$  中,  $\angle AOD = \frac{\pi}{2} - \delta$

利用余弦定理

$$AD^2 = OA^2 + OD^2 - 2OA \cdot OD \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right)$$

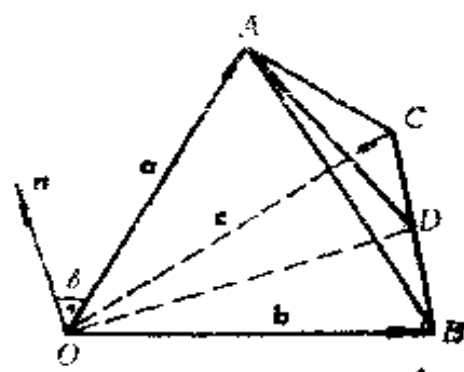


图 1-6-1 晶体的三个基矢  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  以及  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  平面的法线方向  $\mathbf{n}$

$$\begin{aligned}
&= a^3 \cdot (1 + \cos^2 \theta) \frac{\theta}{2} - 2a^2 \cos \frac{\theta}{2} \sin \delta \\
&= 3a^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}
\end{aligned}$$

从上式可计算得

$$\begin{aligned}
\sin \delta &= \cos \theta / \cos \frac{\theta}{2} \\
\therefore \cos \delta &= \sqrt{1 - \sin^2 \delta} = \left[ 1 - \frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 \frac{\theta}{2}} \right]^{1/2} \\
&= \left[ 1 - \frac{2\cos^2 \theta}{1 + \cos \theta} \right]^{1/2}
\end{aligned}$$

把上式代入(1-6-2)式, 即得

$$\Omega = a^3 \sin \theta \left[ 1 - \frac{2\cos^2 \theta}{1 + \cos \theta} \right]^{1/2} \quad (1-6-3)$$

(3) 根据(1-14)式, 倒格子基矢  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  可写成

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{\Omega} \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \frac{2\pi}{\Omega} a^2 \sin \theta \frac{\mathbf{a}^*}{a^*} \quad (1-6-4a)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{\Omega} \mathbf{c} \times \mathbf{a} = \frac{2\pi}{\Omega} a^2 \sin \theta \frac{\mathbf{b}^*}{b^*} \quad (1-6-4b)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{\Omega} \mathbf{a} \times \mathbf{b} = \frac{2\pi}{\Omega} a^2 \sin \theta \frac{\mathbf{c}^*}{c^*} \quad (1-6-4c)$$

其中  $\Omega = \mathbf{a} \cdot |\mathbf{b} \times \mathbf{c}|$  已由(1-6-3)式给出。在前面的表达式中我们已利用了三角晶系的三个晶胞基矢长度相等的条件, 即  $a = b = c$ 。从(1-6-4)式可以看到倒格子基矢  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  的长度也都相等, 即

$$a^* = b^* = c^* = \frac{2\pi}{\Omega} a^2 \sin \theta \quad (1-6-5)$$

把(1-6-3)式代入上式, 即得

$$a^* = b^* = c^* = \frac{2\pi}{a} \left[ 1 - \frac{2\cos^2 \theta}{1 + \cos \theta} \right]^{-1/2}。$$

它们之间的夹角,可由下列条件给出。

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* = a^* b^* \cos \theta_{12}^* = \left( \frac{2\pi}{\Omega} \right)^2 a^4 \sin^2 \theta \cos \theta_{12}^* \quad (1-6-6)$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^* = a^* c^* \cos \theta_{13}^* = \left( \frac{2\pi}{\Omega} \right)^2 a^4 \sin^2 \theta \cos \theta_{13}^* \quad (1-6-7)$$

$$\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* = b^* c^* \cos \theta_{23}^* = \left( \frac{2\pi}{\Omega} \right)^2 a^4 \sin^2 \theta \cos \theta_{23}^* \quad (1-6-8)$$

把(1-6-4a)代入(1-6-6)可得

$$\left( \frac{2\pi}{\Omega} \right)^2 a^4 \sin^2 \theta \cos \theta_{12}^* = \left( \frac{2\pi}{\Omega} \right)^2 (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})$$

即

$$a^4 \sin^2 \theta \cos \theta_{12}^* = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \quad (1-6-9)$$

令

$$\mathbf{b} \times \mathbf{c} = \mathbf{A}$$

则

$$(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) = \mathbf{A} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})$$

利用矢量公式:

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{A}) = \mathbf{C} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B})$$

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$$

$$\begin{aligned} \text{所以, } (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) &= \mathbf{a} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{C}) = \mathbf{a} \cdot [(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \times \mathbf{c}] \\ &= -\mathbf{a} \cdot [\mathbf{c} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c})] \\ &= -\mathbf{a} \cdot [(\mathbf{c} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{c} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}] \\ &= -\mathbf{a} \cdot [a^2 \mathbf{b} - a^2 \cos \theta \mathbf{c}] \\ &= -[a^4 \cos \theta - a^4 \cos^2 \theta] \\ &= a^4 \cos \theta [\cos \theta - 1] \end{aligned}$$

把上式代入(1-6-9)式可得

$$a^4 \sin^2 \theta \cos \theta_{12}^* = a^4 \cos \theta [\cos \theta - 1]$$

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

把(1-6-4b)、(1-6-4c)式分别代入(1-6-7)及(1-6-8)式,经过同



样步骤的运算, 可得

$$\cos \theta_{12}^* = \cos \theta_{23}^* = \cos \theta_{13}^* = -\frac{\cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

所以倒格子基矢  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  的长度相等, 而且它们间的夹角也相等, 因而三角晶系的倒格子也组成三角格。

**1-7** 设有一组法线方向各不相同的晶面, 如果它们之间的交线都相互平行, 则称这些晶面为晶带, 这些相互平行的交线常称之为该晶带的带轴。

(1) 假设  $(h, k, l)$  是该晶带中某一个晶面的面指数,  $[u, v, w]$  是该晶带的带轴指数, 请证明下面的 Weiss 晶带定律:

$$uh + vk + wl = 0$$

(2) 如果面指数为  $(h_1, k_1, l_1)$ 、 $(h_2, k_2, l_2)$  及  $(h_3, k_3, l_3)$  的三个晶面属于同一晶带, 则请证明:

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0$$

(3) 带轴指数  $[u, v, w]$  可由晶带中任两晶面的面指数  $(h_1, k_1, l_1)$  及  $(h_2, k_2, l_2)$  给出:

$$u:v:w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}$$

解 (1) 带轴方向上的矢量可写成

$$\mathbf{R} = (u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3)$$

与晶面  $(h, k, l)$  相对应的倒格矢可写成

$$\mathbf{K}_{(hkl)} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$

这里  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  为正格子的基矢,  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  为倒格子基矢, 因为  $\mathbf{K}_{(hkl)}$  与晶面相垂直, 因而也必与带轴相垂直, 因此

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{K}_{(hkl)} = 0$$

$$\text{即 } (u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3) \cdot (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) = 0$$

利用正、倒格子基矢的关系式(1-9)式可得

$$uh + vk + wl = 0 \quad (1-7-1)$$

(2) 设此晶带的带轴指数为 $[u, v, w]$ , 则根据 Weiss 带轴定律(1-7-1)式, 应有

$$uh_1 + vk_1 + wl_1 = 0 \quad (1-7-2a)$$

$$uh_2 + vk_2 + wl_2 = 0 \quad (1-7-2b)$$

$$uh_3 + vk_3 + wl_3 = 0 \quad (1-7-2c)$$

这是关于 $u, v, w$ 的线性齐次方程, 存在有非零解的条件是其系数行列式为零, 即

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0$$

(3) 根据(1-7-2a)及(1-7-2b)式可解得

$$\frac{w}{u} = \frac{\begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix}}, \quad \frac{v}{u} = \frac{\begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix}}$$

因此可得

$$u:v:w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}$$

(注意: 这里的面指数也可以是密勒指数, 当然这时晶列指数也必须是对晶胞基矢坐标系定义的。)

**1-8** 设有一个属于立方晶系的晶体, 试求:

(1)  $[u, v, w]$  晶列与密勒指数为  $(hkl)$  晶面的法线方向之间的夹角。

(2)  $[u_1, v_1, w_1]$  晶列与  $[u_2, v_2, w_2]$  晶列之间的夹角。

(3) 密勒指数分别为  $(h_1, k_1, l_1)$  及  $(h_2, k_2, l_2)$  两晶面的法线方向之间的夹角。

(这里的晶列指数都是对晶胞坐标系定义。)

解 (1) 引进笛卡尔坐标系, 并把立方晶系晶体的晶胞基矢写成:

$$\mathbf{a} = a\mathbf{i}$$

$$\mathbf{b} = a\mathbf{j}$$

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

这里  $a$  是晶体的晶格常数,  $\mathbf{i}$ 、 $\mathbf{j}$ 、 $\mathbf{k}$  分别是笛卡尔坐标系三个轴的单位矢量, 根据(1-9)式或(1-14)式, 可计算得与晶胞相对应的倒格子基矢为

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

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

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

$[u, v, w]$  晶列方向上的格矢  $\mathbf{R}$  可写成:

$$\mathbf{R} = u a \mathbf{i} + v a \mathbf{j} + w a \mathbf{k} = u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + w \mathbf{c}$$

而  $(h, k, l)$  晶面的法线方向也即是与此相晶面对应的倒格子基矢  $\mathbf{K}_{(hkl)}$  的方向, 而  $\mathbf{K}_{(hkl)}$  可写成:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_{(hkl)} &= h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* \\ &= \frac{2\pi}{a} (h \mathbf{i} + k \mathbf{j} + l \mathbf{k}) \end{aligned}$$

设  $[u, v, w]$  晶列与  $(h, k, l)$  晶面的法线方向之间的夹角为

$\alpha$ , 则

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R} \cdot \mathbf{K}_{(hkl)} &= |\mathbf{R}| |\mathbf{K}_{(hkl)}| \cos \alpha \\
 &= (u\mathbf{a}\mathbf{i} + v\mathbf{a}\mathbf{j} + w\mathbf{a}\mathbf{k}) \cdot \frac{2\pi}{a} (h\mathbf{i} + k\mathbf{j} + l\mathbf{k}) \\
 &= 2\pi (uh + vk + wl) \\
 \therefore \cos \alpha &= \frac{2\pi (uh + vk + wl)}{|\mathbf{R}| \cdot |\mathbf{K}_{(hkl)}|} \\
 &= \frac{uh + vk + wl}{(u^2 + v^2 + w^2)^{1/2} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (1-8-1)
 \end{aligned}$$

(2) 在  $[u_1, v_1, w_1]$  及  $[u_2, v_2, w_2]$  晶列方向上的格矢可分别写成:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}_1 &= u_1\mathbf{a} + v_1\mathbf{b} + w_1\mathbf{c} \\
 &= u_1a\mathbf{i} + v_1a\mathbf{j} + w_1a\mathbf{k} \\
 \mathbf{R}_2 &= u_2\mathbf{a} + v_2\mathbf{b} + w_2\mathbf{c} \\
 &= u_2a\mathbf{i} + v_2a\mathbf{j} + w_2a\mathbf{k}
 \end{aligned}$$

设两晶列间的夹角为  $\beta$ , 则

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{R}_1| \cdot |\mathbf{R}_2| \cos \beta &= \mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{R}_2 \\
 &= (u_1a\mathbf{i} + v_1a\mathbf{j} + w_1a\mathbf{k}) \\
 &\quad \cdot (u_2a\mathbf{i} + v_2a\mathbf{j} + w_2a\mathbf{k}) \\
 &= (u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2)a^2 \\
 \therefore \cos \beta &= \frac{(u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2)a^2}{|\mathbf{R}_1| |\mathbf{R}_2|} \\
 &= \frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)^{1/2} (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)^{1/2}} \quad (1-8-2)
 \end{aligned}$$

(3) 一个晶面的法线方向也就是与该晶面对应的倒格矢的方向, 而与  $(h_1, k_1, l_1)$  及  $(h_2, k_2, l_2)$  相对应的倒格矢分别为:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{K}_{(h_1k_1l_1)} &= h_1\mathbf{a}^* + k_1\mathbf{b}^* + l_1\mathbf{c}^* \\
 &= \frac{2\pi}{a} (h_1\mathbf{i} + k_1\mathbf{j} + l_1\mathbf{k})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_{(h_2k_2l_2)} &= h_2\mathbf{a}^* + k_2\mathbf{b}^* + l_2\mathbf{c}^* \\ &= \frac{2\pi}{a}(h_2\mathbf{i} + k_2\mathbf{j} + l_2\mathbf{k}) \end{aligned}$$

设两晶面法线方向之间的夹角为  $\gamma$ , 则

$$\begin{aligned} &|\mathbf{K}_{(h_1k_1l_1)}| \cdot |\mathbf{K}_{(h_2k_2l_2)}| \cos\gamma \\ &= \mathbf{K}_{(h_1k_1l_1)} \cdot \mathbf{K}_{(h_2k_2l_2)} \\ &= \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (h_1\mathbf{i} + k_1\mathbf{j} + l_1\mathbf{k}) (h_2\mathbf{i} + k_2\mathbf{j} + l_2\mathbf{k}) \\ &= \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2) \\ \therefore \cos\gamma &= \frac{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2)}{|\mathbf{K}_{(h_1k_1l_1)}| \cdot |\mathbf{K}_{(h_2k_2l_2)}|} \\ &= \frac{(h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2)}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2} (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)^{1/2}} \quad (1-8-3) \end{aligned}$$

**1-9** 已知半导体 GaAs 具有闪锌矿结构。Ga、As 两原子的最近距离  $d = 2.45 \text{ \AA}$ , 试求:

- (1) 它的晶格常数。
- (2) 它的原胞基矢及倒格子基矢。
- (3) 密勒指数为  $(1, 1, 0)$  晶面的面间距, 以及 Ga $(1, 1, 1)$  晶面与 As $(1, 1, 1)$  晶面间的距离。
- (4) 密勒指数为  $(1, 1, 0)$ 、 $(1, \bar{1}, 1)$  晶面法线方向间的夹角。
- (5)  $[1, \bar{1}, 1]$  晶列方向与  $(1, 1, 0)$  及  $(1, \bar{1}, 1)$  晶面法线方向间的夹角。

**解** (1) 因为闪锌矿结构是由两个面心立方沿着对角线方向位移  $\frac{1}{4}$  长度后套构而成, 也即 Ga 与 As 原子各自组成一个面心立方的子晶格, 然后两个子晶格沿对角线方向位移  $\frac{1}{4}$  长度

套构而成。已知 Ga 与 As 原子的最近距离为  $d=2.45 \text{ \AA}$ ，此即是面心立方对角线长度的  $\frac{1}{4}$ ，所以面心立方对角线长度  $l=4d=9.8 \text{ \AA}$ 。因为复式格子的布喇菲格子与它的子晶格相同，所以，闪锌矿结构晶体的布喇菲格子，就是面心立方格子，它的晶胞就是一个面心立方。面心立方的三条相互垂直的边就组成了晶胞的基矢，它的长度也就是闪锌矿结构晶体的晶格常数，所以它的晶格常数  $a$  就是面心立方的边长。所以

$$l = \sqrt{3}a$$

即 
$$a = \frac{l}{\sqrt{3}} = \frac{9.8}{\sqrt{3}} = 5.66 \text{ \AA}$$

(2) 以面心立方的三条相互垂直的边为坐标轴，引进笛卡尔坐标，根据固体物理学(方俊鑫、陆栋《固体物理学》上册，p. 18)知，面心立方格子的原胞基矢取为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i}) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j}) \end{aligned} \right\} \quad (1-9-1)$$

这里  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  分别是三个坐标轴方向上的单位矢量。

根据(1-14)式可得倒格子基矢

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{2\pi}{\Omega} \cdot \frac{a^2}{4}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) = \frac{2\pi}{\Omega} \cdot \frac{a^2}{4}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) = \frac{2\pi}{\Omega} \cdot \frac{a^2}{4}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}) \end{aligned} \right\} \quad (1-9-2)$$

式中  $\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| = \frac{a^3}{4}$

$$\therefore \left. \begin{aligned} b_1 &= \frac{2\pi}{a}(-i+j+k) \\ b_2 &= \frac{2\pi}{a}(i-j+k) \\ b_3 &= \frac{2\pi}{a}(i+j-k) \end{aligned} \right\} \quad (1-9-3)$$

(3) 因为密勒指数是对晶胞定义的, 因此与密勒指数(110)的晶面相对应的倒格矢  $K_{(110)}$  应是

$$K_{(110)} = 1 \cdot a^* + 1 \cdot b^* + 0 \cdot c^* = a^* + b^*$$

这里  $a^*$ 、 $b^*$ 、 $c^*$  应是与晶胞相对应的倒格子基矢,

因为晶胞的基矢可写成:

$$\left. \begin{aligned} a &= ai \\ b &= aj \\ c &= ak \end{aligned} \right\} \quad (1-9-4)$$

因此与晶胞相对应的倒格子基矢为

$$\left. \begin{aligned} a^* &= \frac{2\pi}{a}i \\ b^* &= \frac{2\pi}{a}j \\ c^* &= \frac{2\pi}{a}k \end{aligned} \right\} \quad (1-9-5)$$

$$\therefore K_{(110)} = \frac{2\pi}{a}(i+j) \quad (1-9-6)$$

但是因为晶胞不是晶体的最小重复单元, 因此, 在计算晶面的面间距时, 必须考虑原胞, 也即应用(1-15)式计算面间距  $d$  时, 这里的  $K_h$  是指原胞的倒格子空间中与面指数(不是密勒指数)  $(h_1, h_2, h_3)$  的晶面对应的倒格矢(并且是该方向上的最短倒格矢)。所以, 为了应用(1-15)式求出面间距还必须把  $K_{(110)}$  化成原胞倒格子空间中的倒格矢。比较(1-9-3)式与(1-9-6)

式, 可知  $K_{(110)}$  也可写成:

$$\begin{aligned} K_{(110)} &= \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j}) = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3) \\ &= \frac{1}{2}K'_{(112)} \end{aligned}$$

这就是说晶胞倒格子空间中的倒格矢  $K_{(110)}$  是原胞倒格子空间中的倒格矢  $K'_{(112)}$  的  $\frac{1}{2}$  倍, 所以, 密勒指数为 (1, 1, 0) 的晶面, 它在原胞基矢坐标系中的面指数应为 (1, 1, 2), 因为密勒指数为 (1, 1, 0) 的晶面与原胞基矢坐标系中面指数为 (1, 1, 2) 晶面是同一组晶面, 因此代表它们法线方向的相应倒格子基矢  $K_{(110)}$  与  $K'_{(112)}$  应该相互平行。但是它们的绝对值却可以不一样。(这是因为晶胞并不是最小重复单元, 在晶胞内部还可以存在格点。) 在现在的情况下, 后者是前者的两倍。现在可以应用 (1-15) 式计算面间距  $d$ 。

$$d = \frac{2\pi}{|K'_{(112)}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3|} = \frac{a}{2\sqrt{2}} \approx 2\text{\AA} \quad (1-9-7)$$

很明显, 如果用晶胞倒格矢  $K_{(110)}$  代入 (1-15) 式, 计算得到的面间距将是 (1-9-7) 式的两倍。

从图 1-9-1 可以很清楚说明这个问题。如果晶体是简立方晶体, 则在一个立方体内 (即在一个晶胞内) 只能画出一个 (1, 1, 0) 面  $\triangle BOD$ , 这时的面间距即是

$$\frac{2\pi}{|K_{(110)}|} = \frac{a}{\sqrt{2}}。$$

这是因为简单晶体的晶胞就是它

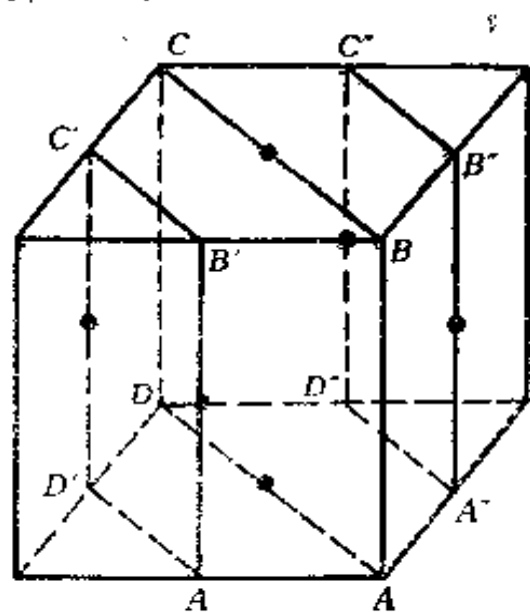


图 1-9-1 面心立方晶体的 (110) 面



的原胞,是晶体的最小重复单元。但是对于面心立方晶体来说,情况就不一样,晶胞不再是晶体的最小重复单元,通过立方体侧面的面心还可以作出两个(1, 1, 0)晶面  $A'B'C'D'$  及  $A''B''C''D''$ , 这时其面间距仅是前者的  $1/2$ , 即  $\frac{a}{2\sqrt{2}}$ 。正因为这样,所以在计算面间距时,必须取用与原胞基矢相对应的倒格矢。这里也可采用习题 1-5(3)的方法,先写出(1, 1, 0)面的平面方程,然后求出它与原胞基矢的截距。由此得到该晶面在原胞基矢坐标系中的面指数(1, 1, 2), 这样就可应用公式(1-15)求出面间距。这里要注意的是根据(1-15)式求出的面间距是布喇菲格子中的晶面间距,对于复式格子来说是各个子晶格的晶面面间距,对于 GaAs 晶体,它是由 Ga、As 所构成的两个子晶格套构而成,根据(1-15)式计算得到的面间距是各个子晶格中的面间距,而两个子晶格又沿着立方体的对角线方向平移  $\frac{1}{4}$  长度,因此 Ga 的(1, 1, 1)晶面与 As(1, 1, 1)晶面之间存在一定距离,因为(1, 1, 1)晶面的法线方向即是对角线方向,面 Ga 原子与 As 原子在对角线方向相距  $\frac{1}{4}$  对角线长度,即  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ , 所以 Ga(1, 1, 1)晶面与 As(1, 1, 1)晶面相距  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ , 采用前面的方法可得各个子晶格中(1, 1, 1)晶面的面间距为  $\frac{\sqrt{3}}{3}a$ , 因此 Ga(1, 1, 1)晶面与 As(1, 1, 1)晶面之间的距离也可以说是

$$\frac{\sqrt{3}}{3}a - \frac{\sqrt{3}}{4}a = \frac{\sqrt{3}}{12}a。$$

如图 1-9-2 所示, Ga 子晶格的(1, 1, 1)晶面  $ABCDEF$  与 As 子晶格的(1, 1, 1)晶面  $GHI$  与  $G'H'I'$  之间的距离分别是  $\frac{\sqrt{3}}{12}a$  及  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ , 如果用  $a$  的数值代入, 即分别是  $0.82\text{\AA}$  及

## 2.45 Å

(4) 利用习题1-8(3)的结果, 由(1-8-3)式可得 $(1, 1, 0)^{\perp}$ 与 $(1, \bar{1}, 1)$ 晶面的法线方向间的夹角 $\gamma$ 的余弦。

$$\cos \gamma = 0$$

所以 $(1, 1, 0)^{\perp}$ 与 $(1, \bar{1}, 1)$ 晶面的法线方向相互垂直。

(5) 利用习题1-8(1)的结果, 由(1-8-1)式可得 $[1, \bar{1}, 1]$ 晶列与 $(1, 1, 0)$ 晶面法线方向间的夹角 $\alpha$ 为

$$\cos \alpha = 0$$

图 1-9-2 Ga 及 As 子晶格的(111)晶面

所以 $[1, \bar{1}, 1]$ 晶列与 $(1, 1, 0)$ 晶面相平行 (与其法线方向相垂直)。

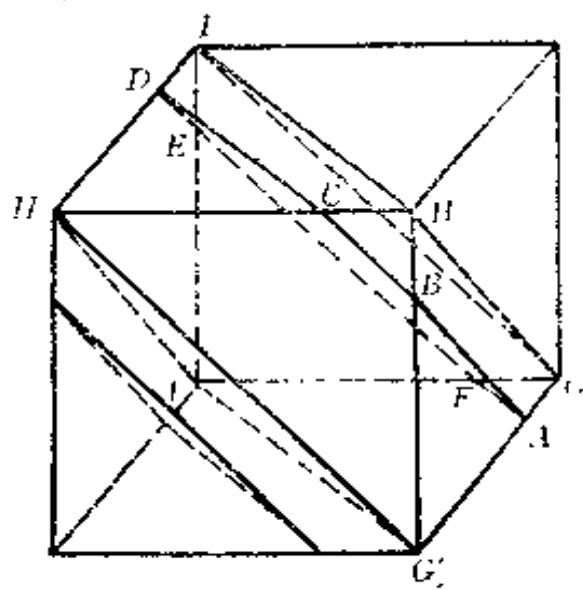
$[1, \bar{1}, 1]$ 晶列与 $(1, \bar{1}, 1)$ 晶面法线方向间的夹角 $\alpha'$ 为

$$\cos \alpha' = \frac{3}{\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}} = 1$$

所以 $[1, \bar{1}, 1]$ 晶列与 $(1, \bar{1}, 1)$ 晶面相垂直 (与其法线方向相平行)。

**1-10** 已知金属镁具有六角密积结构, 两原子之间的最近距离 $d = 3.20 \text{ Å}$ , 试求:

- (1) 它的晶格常数。
- (2) 它的原胞基矢及倒格子基矢。
- (3) 密勒指数为 $(1, \bar{1}, 0, 1)$ 晶面的面间距。
- (4) 密勒指数为 $(1, 1, \bar{2}, 0)$ 、 $(1, \bar{1}, 0, 1)$ 晶面法线方向间的夹角。
- (5) 证明 $(1, 1, \bar{2}, 0)$ 、 $(1, \bar{1}, 0, 1)$ 及 $(2, 0, 2, 1)$ 三个晶



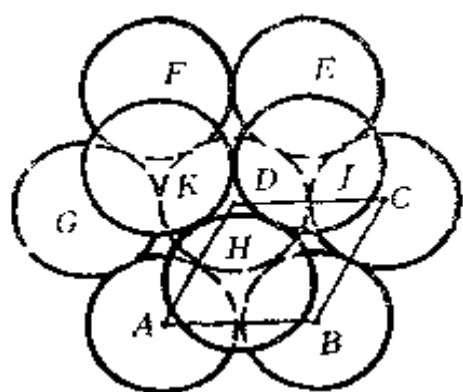


图 1-10-1 六角密积的  
原子排列情况

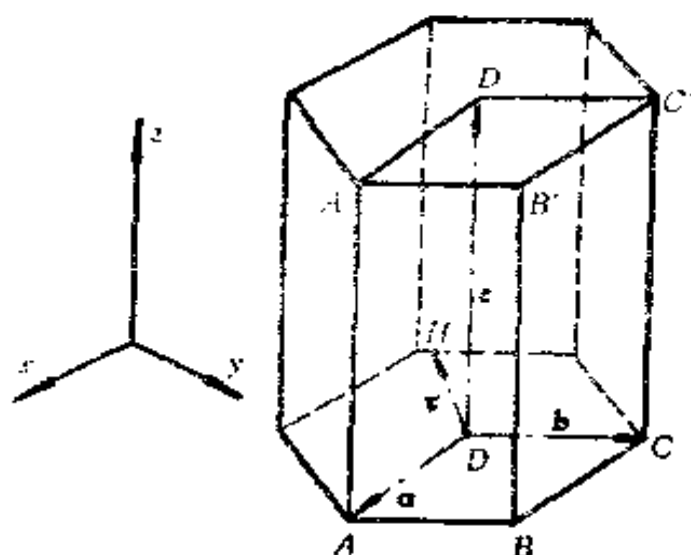


图 1-10-2 六角密积结构  
的单元

面属于同一晶带,并指出其带轴的方向。

解 (1) 六角密积结构如图 1-10-1 那样,  $ABCDEFG$  代表第一层原子,  $HJK$  表示第二层原子, 第三第四层分别重复第一、第二层。如果令  $A$  及  $B$  分别代表第一及第二层的排列, 则六角密积结构由  $ABABAB\cdots$  逐渐叠积而成。很容易看到处于  $A$  层的原子与处于  $B$  层的原子, 周围的情况并不相同, ( $B$  层原子处在由  $A$  层原子所组成的正三角形  $\triangle$  的上方。而  $A$  层原子却处在由  $B$  层原子所组成的倒置正三角形  $\nabla$  的上方。) 因此它们尽管都由同种原子组成, 在六角密积结构的晶体中仍属于不等价的原子, 也就是说, 组成六角密积结构晶体的基元必须包含此两种不等价的原子。所以六角密积结构晶体是一个复式格子, 它也是由两个子晶格套构而成, 这两个子晶格分别由  $A$  层原子与  $B$  层原子所构成, 它们分别组成一个简单六角格子。所以六角密积结构是由两个简单六角格子套构而成。它的单元如图 1-10-2 所示, 由平行六面体  $ABCD, A'B'C'D'$  组成, 它同时也是六角密积结构晶体的晶胞, 可取  $DA$ 、 $DC$  及  $DD'$  为晶胞的三

个基矢, 因为  $|\mathbf{DA}| = |\mathbf{DC}| = a$ , 因此六角密积结构的晶格常数有两个, 即  $a$  及  $c = |\mathbf{DD}'|$ 。由图 1-10-1 可见,  $a = |\mathbf{DA}| = |\mathbf{DC}|$  即是两原子间的最近距离  $d$ , 因此  $a = d = 3.20 \text{ \AA}$ , 而  $HABD$  组成了一个正四面体。从图 1-10-2 可以看到,  $c = |\mathbf{DD}'|$  即是正四面体的高的二倍, 所以

$$c = 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} a = \sqrt{\frac{8}{3}} a = 5.22 \text{ \AA}$$

(2) 为了表示原胞(晶胞)基矢, 如图 1-10-2 所示引进一笛卡尔坐标系,  $x$  与  $z$  轴分别与基矢  $\mathbf{a}$  及  $\mathbf{c}$  相重合, 在此坐标系中,  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  可以表示成:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a} &= a\mathbf{i} \\ \mathbf{b} &= -\frac{1}{2}a\mathbf{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{j} \\ \mathbf{c} &= c\mathbf{k} \end{aligned} \right\} \quad (1-10-1)$$

这里  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  分别表示  $x, y, z$  轴方向的单位矢量, 根据(1-14)式很容易求得倒格子基矢

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \frac{2\pi}{\Omega} \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} ac\mathbf{i} + \frac{1}{2} ac\mathbf{j} \right] \\ \mathbf{b}^* &= \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) = \frac{2\pi}{\Omega} [ac\mathbf{j}] \\ \mathbf{c}^* &= \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = \frac{2\pi}{\Omega} \left[ -\frac{\sqrt{3}}{2} a^2\mathbf{k} \right] \end{aligned} \quad (1-10-2)$$

式中, 原胞体积  $\Omega$  可由(1-11)式求得

$$\Omega = |\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})| = \left| a^2 c \mathbf{i} \cdot \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{i} + \frac{1}{2} \mathbf{j} \right) \right| = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

代入(1-10-2)式, 即得

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a} \left( \mathbf{i} + \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{j} \right)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \mathbf{j} \quad (1-10-3)$$

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

(3) 由习题 1-3 可知, 六角晶系的晶面指数  $(h, k, l, m)$  中只有  $h, k, m$  是独立的, 其中  $l = -h - k$ , 所以  $(1, \bar{1}, 0, 1)$  晶面, 即是  $(1, \bar{1}, 1)$  晶面, 与它相对应的倒格矢为

$$\mathbf{K}_{(1\bar{1}1)} = \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* + \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{a} \left( \mathbf{i} - \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{j} \right) + \frac{2\pi}{c} \mathbf{k} \quad (1-10-4)$$

因为六角晶系的晶胞就是它的原胞, 因此可以利用 (1-15) 式求出  $(1, \bar{1}, 1)$  晶面的面间距

$$\begin{aligned} d &= \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_{(1\bar{1}1)}|} = \left[ \frac{1}{a^2} \left( 1 + \frac{1}{3} \right) + \frac{1}{c^2} \right]^{-1/2} \\ &= \left[ \frac{1}{a^2} \cdot \frac{4}{3} + \frac{1}{c^2} \right]^{-1/2} \\ &= a \left[ \frac{4}{3} + \frac{3}{8} \right]^{-1/2} = 0.765a \\ &\simeq 2.45 \text{ \AA} \end{aligned}$$

但必须注意: 这里求得的面间距是布喇菲格子的面间距, 而六角密积结构晶体是复式格子, 因此这里求得的仅是子晶格中的面间距, 而整个晶体是两个子晶格套构而成, 两个子晶格间的相对位置可用图 1-10-2 中的矢量  $\boldsymbol{\tau}$  表示, 由图可以看到:

$$\boldsymbol{\tau} = D\mathbf{H} = \frac{a}{2} \mathbf{i} + \frac{\sqrt{3}}{6} a \mathbf{j} + \frac{c}{2} \mathbf{k} \quad (1-10-5)$$

由图 1-10-2 可以看到,  $D$  和  $H$  属于两个不同的子晶格, 通过它们所作的  $(1, \bar{1}, 1)$  晶面分属于两个子晶格, 所以两个子晶格的  $(1, \bar{1}, 1)$  晶面间的距离, 应是  $\boldsymbol{\tau}$  在  $(1, \bar{1}, 1)$  晶面的法线方向上的投影。

即

$$d' = \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{n} \quad (1-10-6)$$

而(1,  $\bar{1}$ , 1)的法线方向即是相应倒格矢  $\mathbf{K}_{(1\bar{1}1)}$  的方向, 所以法线方向的单位矢量可写成:

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{K}_{(1\bar{1}1)}}{|\mathbf{K}_{(1\bar{1}1)}|} \quad (1-10-7)$$

$$d' = \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{K}_{(1\bar{1}1)}}{|\mathbf{K}_{(1\bar{1}1)}|} \quad (1-10-8)$$

把(1-10-4)及(1-10-5)式代入(1-10-8)式, 即得

$$\begin{aligned} d' &= \frac{\left(\frac{a}{2}\mathbf{i} + \frac{\sqrt{3}}{6}a\mathbf{j} + \frac{c}{2}\mathbf{k}\right) \cdot \left(\frac{2\pi}{a}\mathbf{i} - \frac{\sqrt{3}}{3}\frac{2\pi}{a}\mathbf{j} + \frac{2\pi}{c}\mathbf{k}\right)}{\frac{2\pi}{a}\left(\frac{4}{3} + \frac{3}{8}\right)^{1/2}} \\ &= \frac{5/6}{\sqrt{\frac{41}{24}}} a = \frac{5}{6} d \simeq 2.04 \text{ \AA} \end{aligned}$$

所以两个子晶格的(1,  $\bar{1}$ , 1)晶面之间的面间距是  $\frac{5}{6} d \simeq 2.04 \text{ \AA}$ , 因为各个子晶格中(1,  $\bar{1}$ , 1)晶面间的面间距是  $d$ , 所以也可以说两个子晶格的(1,  $\bar{1}$ , 1)晶面之间的面间距是  $\frac{1}{6} d \simeq 0.41 \text{ \AA}$ 。

(4) 如前所述, 六角晶系中(1, 1,  $\bar{2}$ , 0)、(1,  $\bar{1}$ , 0, 1)晶面即是(1, 1, 0)、(1,  $\bar{1}$ , 1)晶面, (1, 1, 0)与(1,  $\bar{1}$ , 1)晶面的法线方向之间的夹角也即是其相应的倒格矢  $\mathbf{K}_{(110)}$  与  $\mathbf{K}_{(1\bar{1}1)}$  之间的夹角, 设此夹角为  $\alpha$ , 则

$$\mathbf{K}_{(110)} \cdot \mathbf{K}_{(1\bar{1}1)} = |\mathbf{K}_{(110)}| \cdot |\mathbf{K}_{(1\bar{1}1)}| \cos \alpha$$

即

$$\cos \alpha = \frac{\mathbf{K}_{(110)} \cdot \mathbf{K}_{(1\bar{1}1)}}{|\mathbf{K}_{(110)}| \cdot |\mathbf{K}_{(1\bar{1}1)}|} \quad (1-10-9)$$

而

$$\mathbf{K}_{(110)} = \mathbf{a}^* + \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{i} + \sqrt{3}\mathbf{j}) \quad (1-10-10)$$

$K_{(1\bar{1}1)}$ 已由(1-10-4)式给出, 把(1-10-4)及(1-10-10)式代入(1-10-9)式, 可得

$$\cos \alpha = \frac{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (1-1)}{|K_{(110)}| \cdot |K_{(1\bar{1}1)}|} = 0$$

所以(1, 1, 0)与(1,  $\bar{1}$ , 1)两晶面的法线方向相互垂直。

(5) 如前所述(1, 1,  $\bar{2}$ , 0)(1,  $\bar{1}$ , 0, 1)及(2, 0,  $\bar{2}$ , 1)晶面即是(1, 1, 0)、(1,  $\bar{1}$ , 1)及(2, 0, 1)晶面, 由习题 1-7 可知, 为了判别它们是否属于同一晶带, 只要看一下, 下面的行列式是否等于零。

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 2 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

很容易计算得到  $D=0$ , 所以它们属于同一晶带, 为了求出该晶带的带轴方向, 由习题 1-7 可知

$$\begin{aligned} u:v:w &= \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} \end{vmatrix} \\ &= 1:\bar{1}:2 \end{aligned}$$

所以带轴的晶列指数为[1,  $\bar{1}$ , 2]。

**1-11** 试证明在晶体的点对称性中, 只存在八种独立的对称元素:

$$C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, i, m, S_4。$$

这里,  $C_n$ 表示 $n$ 度旋转对称轴,  $i$ 表示中心反演中心,  $m$ 表示镜象反映面,  $S_4$ 表示4度象旋转对称轴。

解 除了上面八个对称元素之外, 晶体中还可能有的对称元素有 $S_3$ 及 $S_6$ 。(因为一度象旋转对称操作, 即是中心反演对

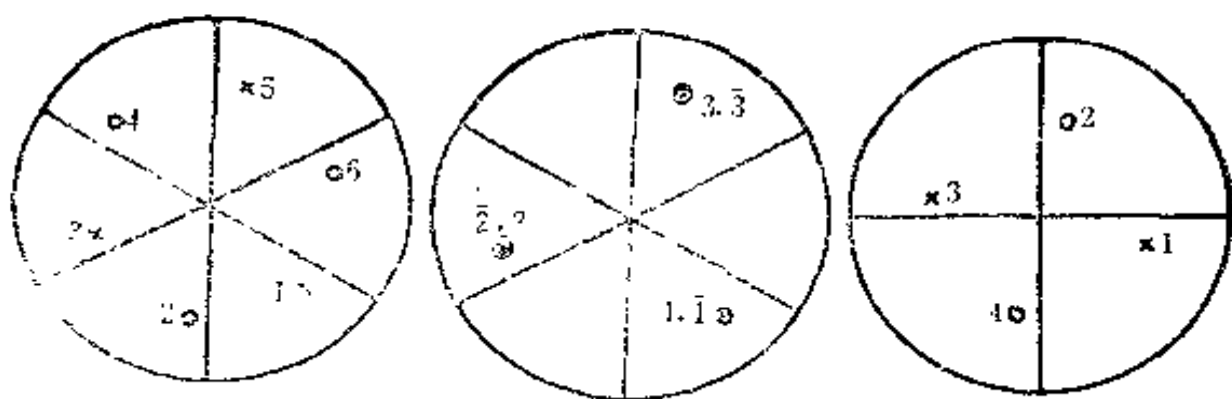


图 1-11-1 三度象旋转对称    图 1-11-2 六度象旋转对称    图 1-11-3 四度象旋转对称

称操作，而二度象旋转对称操作即是镜象反映对称操作。)但是此两种对称元素是不独立的, 现在先来看  $S_3$ , 如图 1-11-1 所示, 这里假设三度象旋转轴垂直于纸面, 在纸面上方的点子用  $\times$  表示, 在纸面下方的点用  $\circ$  表示。这样按三度象旋转对称操作的定义, 原先 1 的点子经过一次三度象旋转对称操作就变到 2 的位置, 如果再作一次象旋转操作, 则由 2 的位置改变到 3, 如果依次连续作象旋转操作, 则有  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 1$ 。从图(1-11-1 可见, 1、2、3、4、5、6 这些等价点也可通过三度旋转对称操作及中心反演对称操作而得到; 通过三度旋转对称操作,  $1 \rightarrow 5 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ ,  $2 \rightarrow 6 \rightarrow 4 \rightarrow 2$ , 而通过中心反演对称操作,  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ ,  $2 \rightarrow 5 \rightarrow 2$ ,  $3 \rightarrow 6 \rightarrow 3$ 。这就是说凡是具有三度象旋转对称轴的晶体, 也必具有三度旋转对称轴及中心反演中心。或者说只要晶体具有三度旋转对称轴及中心反演中心, 则它也必存在有三度象旋转对称操作, 这就说明三度象旋转轴并不是独立的对称元素, 它是三度旋转轴及中心反演中心共同存在的必然结果。

下面再来看六度象旋转轴, 如图 1-11-2 所示, 我们用  $\times$  表示纸面上方的点, 并用 1, 2, 3 表示, 而用  $\circ$  表示纸面下方的点, 并用  $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}$  表示, 当依次连续进行六度象旋转对称操作时,  $1 \rightarrow$



$2 \rightarrow 3 \rightarrow \bar{1} \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ , 从图 1-11-2 可以看到这些等价点 1, 2, 3,  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ , 也可以通过三度旋转对称操作及镜象反映操作而得到, 通过三度旋转对称操作,  $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ ,  $\bar{1} \rightarrow \bar{3} \rightarrow \bar{2} \rightarrow \bar{1}$ ; 通过镜象反映操作, 则  $1 \rightarrow \bar{1} \rightarrow 1$ ,  $2 \rightarrow \bar{2} \rightarrow 2$ ,  $3 \rightarrow \bar{3} \rightarrow 3$ 。所以凡是具有六度象旋转对称轴的晶体也必具有三度旋转对称轴及镜象反映面, 这就是说只要晶体具有三度旋转对称轴及镜象反映面(轴与面相垂直), 则也必具有六度象旋转对称操作。所以六度象旋转轴并不是一个独立的对称元素, 它是三度旋转对称轴及镜象反映面(轴与面相互垂直)共同存在的必然结果, 所以它不是一个独立的对称元素。

但是四度象旋转对称轴情况就不一样, 如图 1-11-3 所示, 在四度象旋转对称操作的连续操作下,  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ , 这些等价点不能再通过其它的对称操作, 使它们相互变换, (尽管可以通过二度旋转对称操作, 使  $1 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ ,  $2 \rightarrow 4 \rightarrow 2$ , 但是却不再存在其它任何操作可以使 1, 3 与 2, 4 点之间发生变换。)所以四度象旋转对称轴是一个独立的对称元素。

**1-12** 已知金属铜具有面心立方结构, 半导体砷化镓具有闪锌矿结构, 试分析一下它们各有哪些对称元素?

**解** 面心立方结构具有立方群  $O_h$  对称性, 如图 1-12-1 及图 1-12-2 所示, 除了一度旋转对称轴以外, 还有三个相互垂直的四度旋转对称轴, 及四个沿着立方体对角线方向的三度旋转对称轴, 六个二度旋转对称轴以及由图 1-12-2 所示出的九个镜象反映面, 另外, 这些对称轴的交点是中心反演中心。

闪锌矿结构, 尽管它也属于立方晶系, 它们布喇非格子也具有面心立方格子的形式, 但是当考虑对称性时还必须同时考虑基元内不同原子的空间分布形式, 或者说两个子晶格的具体套构形式。尽管那些子晶格也都具有  $O_h$  对称性, 但当它们相互

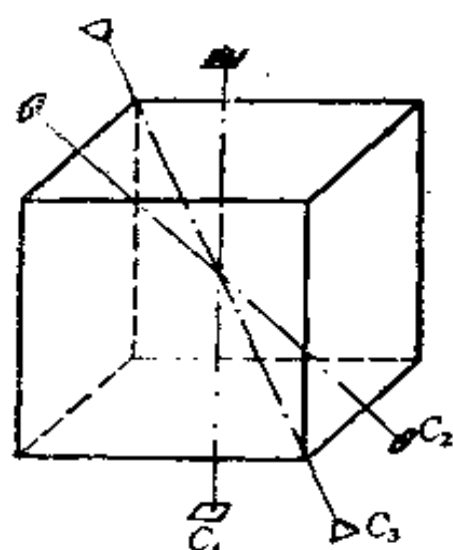


图 1-12-1 立方群的二度、三度及四度旋转对称轴

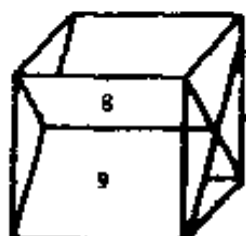
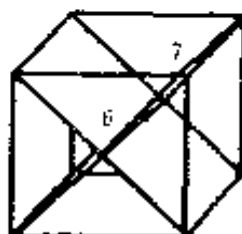
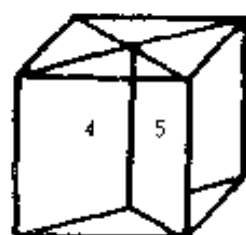
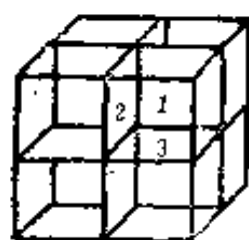


图 1-12-2 立方群的九个镜象反映面

套构起来形成闪锌矿结构后, 却不再具有  $O_h$  对称性, 而只具有四面体  $T_d$  对称性, 如图 1-12-3 所示,  $ABCD$  是一个正四面体, 这时四度旋转轴变成四度象旋转轴, 它仍然具有四个三度旋转轴, 但是原来六个二度旋转轴不再是它的对称元素了。另外它仍保留如图 1-12-2 所示的 4, 5, 6, 7, 8, 9 等六个镜象反映面, 但它不再具有中心反演中心。所以总起来它共有下面这些对称元素: 三个四度象旋转轴, 四个三度旋转轴及六个镜象反映面。(注意: 四度象旋转轴也必是一个二度旋转轴。因为连续作二次四度象旋转对称操作就相当于作一次二度旋转对称操作。)

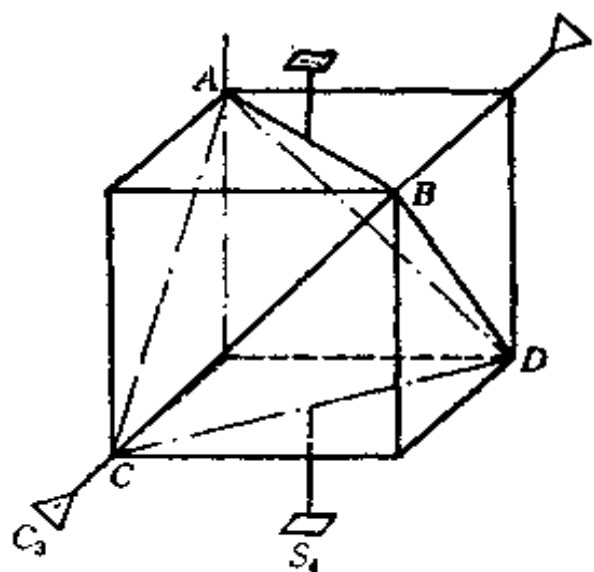


图 1-12-3 四面体  $T_d$  对称性

### 1-13 为什么说只可能存在有 14 种布喇非格子?

解 布喇菲格子完全代表了晶体的周期性, 也即当考虑晶体的周期性时, 只要考虑该晶体的布喇菲格子。晶体的点对称性与它的平移对称性也即周期性之间是相互制约的, 也即由于晶体的平移对称性(周期性)的存在, 使晶体的旋转对称轴(以及象旋转对称轴)只可能有二度、三度、四度以及六度旋转对称轴(或象旋转对称轴)。反过来, 晶体的平移对称性(周期性)也受到点对称性的约束, 在一定的点对称性情况下, 只可能有一定形式的布喇菲格子。根据不同的点对称性可以把所有布喇菲格子分成七大类, 也即七大晶系。因为所有布喇菲格子都具有中心反演对称性, 因此布喇菲格子所具有的旋转对称轴, 实际上也即是象旋转对称轴。在下面的讨论中, 我们将讨论除了中心反演对称性以外的其它对称性。

一、如果布喇菲格子除了中心反演对称性之外, 不具有任何其它的对称性。这时晶体可以有任意形状的晶胞, 如图 1-13-1 所示, 常把这类格子归类为三斜晶系。

二、如果布喇菲格子具有一个二度旋转轴及一个镜象反映面, 则常把晶胞的其中的一个基矢取在二度旋转对称轴的方向上, 或者说取在垂直于镜象反映面的方向上, 如图 1-13-2 所示, 我们把这类格子称之为单斜晶系。

三、如果布喇菲格子具有一个三度旋转对称轴(或三度象旋转对称性), 常把这类格子称之为三角晶系, 它的晶胞如图 1-13-3 所示, 晶胞的对角线方向为三度旋转轴(或三度象旋转对称轴)。这类布喇菲格子除了具有一个三度旋转轴外, 还有三个与三度旋转轴相垂直的二度旋转轴, 以及三个平分二度轴之间夹角的镜象反映面。

四、如果布喇菲格子具有三个相互垂直的二度旋转轴, 及三个相互垂直的镜象反映面, 常把三个相互垂直的二度旋转轴取

作为晶胞基矢,如图 1-13-4 所示。这类格子称之为正交晶系。

五、如果布喇菲格子具有一个四度旋转轴(或四度象旋转轴),则其晶胞具有如图 1-13-5 所示的形状,其中一个基矢取在四度旋转轴的方向上。常称这类格子为四角(或正方)晶系。这类布喇菲格子除了具有一个四度旋转轴(四度象旋转轴)之外,还具有四个与四度旋转轴相垂直的二度旋转轴及一个与四度旋转轴相垂直的镜象反映面。

六、如果布喇菲格子具有一个六度旋转对称轴(或六度象旋转轴),则把这类格子归类为六角晶系。它的晶胞的一个基矢取在六度旋转轴(或六度象旋转轴)的方向上,如图 1-13-6 所示。这类布喇菲格子除了具有一个六度旋转对称轴(或六度象旋转轴)之外,还具有六个与六度旋转轴相垂直的二度旋转轴及一个与六度旋转轴相垂直的镜象反映面。

七、如果布喇菲格子具有四个三度旋转对称轴(三度象旋转轴),则其晶胞可取作如图 1-13-7 所示的立方体形状,四个三度旋转轴即是立方体的四个对角线方向,我们称这类格子为立方晶系。属立方晶系的布喇菲格子,除了具有四个三度旋转轴之外,还具有三个相垂直的四度旋转对称轴(四度象旋转轴),六个二



图 1-13-1 三斜晶系

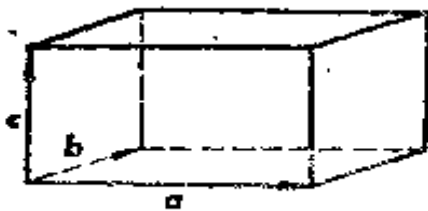


图 1-13-2 单斜晶系

度旋转对称轴及九个镜象反映面(参见图 1-12-1 及图 1-12-2)。

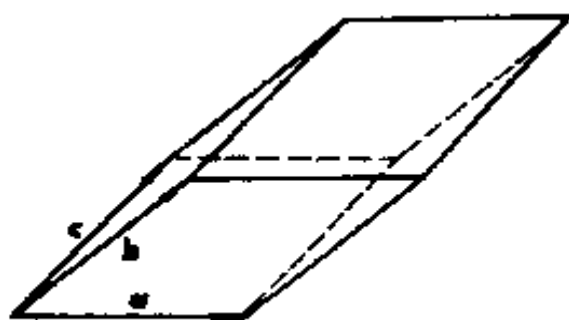


图 1-13-3 三角晶系

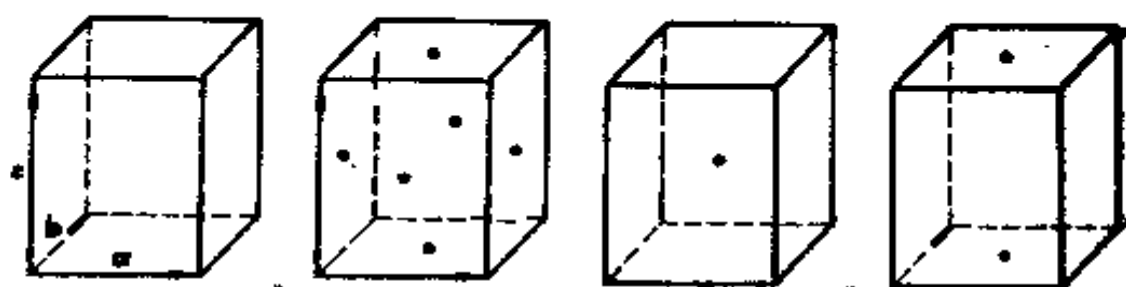


图 1-13-4 正交晶系

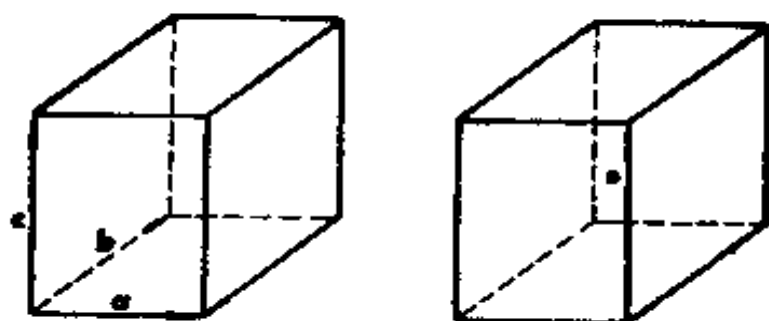


图 1-13-5 四角晶系(正方晶系)

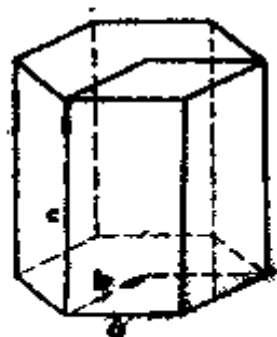


图 1-13-6 六角晶系

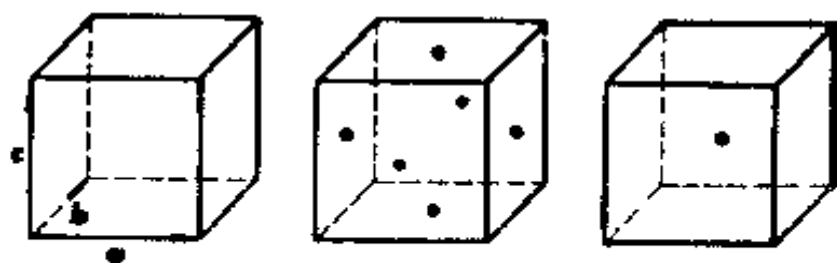


图 1-13-7 立方晶系

以上七种不同的对称性可以构成七种不同的布喇菲格子, 常分别称它们为简单三斜、简单单斜、简单三角、简单正交、简单六角、简单四角及简单立方格子。除了上述这些格子之外, 各类晶系还可以存在一些其它的布喇菲格子, 这些布喇菲格子仍具有各类晶系所特有的对称性。下面就来讨论这些格子。

1. 先来看正交晶系的情况, 除了简单正交格子之外, 如果在晶胞的六个面的中心处, 各有一个格点; 如果在晶胞的体心存在有一个格点; 如果在晶胞的上、下底面的中心处各有一个格点, 这样构成的格子也都能满足布喇菲格子的要求, 即各个格点都是等价的, 格子中的所有格点都可以以基矢为平移周期, 由一个格点经平移而得到。另一方面这三个格子仍然具有简单正交格子所具有的对称性, 即具有三个相互垂直的二度旋转对称轴以及三个相互垂直的镜象反映面。所以具有这种对称性的布喇菲格子除了简单正交格子外, 上述三个格子也是能具有上述对称性的布喇菲格子。这三个格子分别称之为面心正交、体心正交以及底心正交格子。它们与简单正交格子一起同属于正交晶系。所以正交晶系中共可以有四种布喇菲格子。

2. 再来看一下四角(正方)晶系, 是否同样可以存在有面心四角, 体心四角, 底心四角格子呢? 当然, 这些格子仍然是布喇菲格子这是没有问题的。另外它们也确实仍然具有简单格子所具有的对称性。[必须注意底心四角格子中的底心必须是如图 1-13-8 中所示的上下底面(正方形面)的中心, 否则就不能满足四度旋转轴对称性。]但是下面我们可以看到底心四角格子, 实际上就是简单四角格子, 而面心四角格子即是体心四角格子, 因此实际上能具有四角对称性的布喇菲格子只有两种, 即简单四角及体心四角格子。

下面我们就来说明一下, 为什么底心四角格子就是简单四

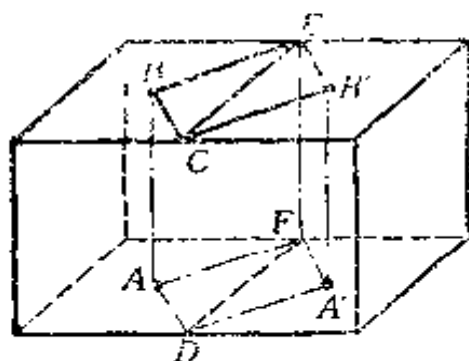


图 1-13-8 底心四角格子  
就是简单四角格子

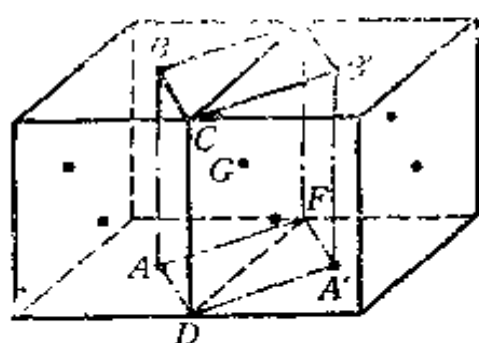


图 1-13-9 面心四角格子就是  
体心四角格子

角格子以及面心四角格子就是体心四角格子。图 1-13-8 示出了两个底心四角格子六面体,  $A, A'$  及  $B, B'$  分别是两对底心, 很显然由六面体  $ADA'FECB'E$  给出了简单四角格子的晶胞 ( $AD A'F$  及  $BOB'E$  都仍然是一个正方形), 所以底心四角格子实际上即是简单四角格子。图 1-13-9 示出了面心四角格子的情况, 很显然, 六面体  $ADA'FECB'E$  构成了体心四角格子的晶胞, 其中  $DFEO$  面的面心格点  $G$  成了体心四角格子晶胞的体心。所以面心四角格子即是体心四角格子。

3. 下面再来看一下单斜晶系的情况。同样, 也可以有体心单斜, 面心单斜以及底心单斜格子, 这些格子也都是布喇菲格子, 而且也都具有单斜晶系的对称性, 即一个二度旋转对称性及与之相垂直的镜象反映面。但是从图 1-13-10 及图 1-13-11 可以很清楚地看到体心单斜格子及面心单斜格子, 实际上即是底心单斜格子。(在图 1-13-10 中, 若取  $ABCDEFGH$  为晶胞, 则原来两个体心格点  $I$  及  $J$  都变成了  $ABFE$  及  $CDHG$  面的心。在图 1-13-11 中, 若取  $ABCDEFGH$  为晶胞, 则原来面  $ADHE$  及  $DHLK$  的面心格点  $I, J$  就变成晶胞底面  $ADHE$  及  $BCGF$  的底心。)所以单斜晶系只可能有两种布喇菲格子, 即简单单斜及底心单斜格子。

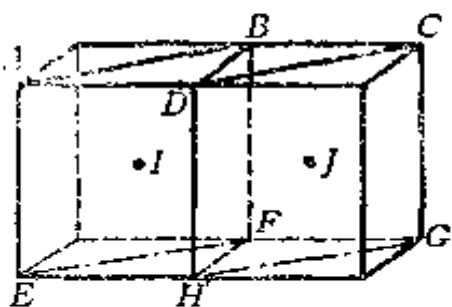


图 1-13-10 体心单斜格子就是底心单斜格子

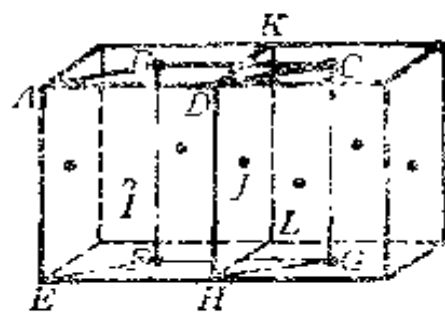


图 1-13-11 面心单斜格子就是底心单斜格子

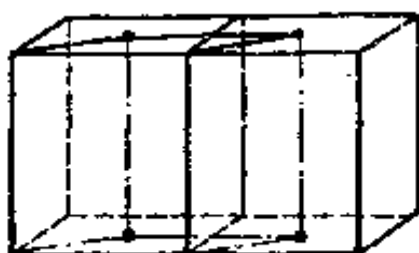


图 1-13-12 底心处在一般平行四边形上的底心单斜格子实际上就是简单单斜格子

这里需要说明一下，单斜格子晶胞的六个面中有四个面是矩形，而二个面是一般的平行四边形，因此底心单斜格子中的底心格点，必须处在两个相对矩形面的中心。如果底心处在一般平行四边形的面上，则如图 1-13-12 所示，这种底心单斜格子实际上即是简单单斜格子。

4. 对于三角晶系，体心三角、面心三角以及底心三角格子都能满足布喇菲格子的要求，但是底心三角格子显然不能满足三度旋转对称性，因此不能归属为三角晶系。体心三角及面心三角格子，虽然它们都仍具有三度旋转对称性，但是从图 1-13-13 及图 1-13-14 可以看到体心三角及面心三角格子实际上即为简单三角格子。所以三角晶系只能有一种布喇菲格子，即简单三角格子。

5. 现在来看一下六角晶系的情况。体心六角、面心六角、底心六角格子都能满足布喇菲格子的要求，但是它们都不具有



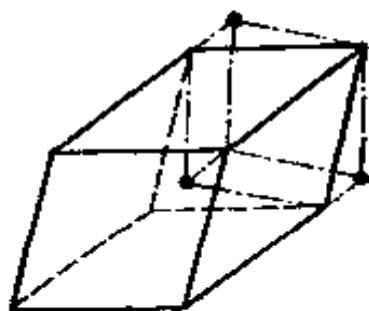


图 1-13-13 体心三角格子  
就是简单三角格子

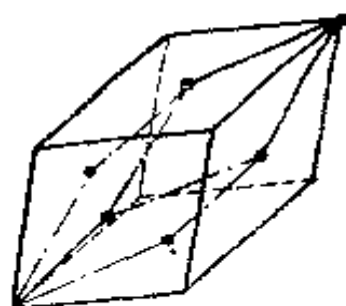


图 1-13-14 面心三角格子  
就是简单三角格子

六度旋转轴对称性, 因此它们不能归属为六角晶系, 所以, 六角晶系只能有一种布喇菲格子, 即简单六角格子。[注意体心六角、面心六角及底心六角格子中的体心、面心、底心都是对六角晶系的晶胞(即平行六面体)来说而不是对六角柱体来说。]

6. 体心立方、面心立方及底心立方格子, 也都是布喇菲格子, 但是只有体心立方及面心立方格子具有立方对称性(具有四个三度旋转对称轴)。底心立方格子不再具有立方对称性。所以立方晶系只可能有三种布喇菲格子, 即简单立方、体心立方及面心立方格子。

7. 对于三斜晶系, 因为除了中心反演对称性之外, 不具有任何其它对称性, 所以对于三斜晶系, 晶胞可以具有任意的形状。尽管体心三斜、面心三斜及底心三斜格子, 也都是布喇菲格子, 但是因为三斜晶系不具有任何其它对称性, 晶胞可以有任意形状, 所以体心三斜、面心三斜及底心三斜格子都可以化成简单三斜格子, 那就是说, 体心三斜、面心三斜及底心三斜格子实际上就是简单三斜格子。所以三斜晶系也只有一种布喇菲格子, 即简单三斜格子。

从上面的讨论, 可以看到根据对称性可以把布喇菲格子分成七大类, 即七个晶系, 而对每种晶系, 又可能有数种布喇菲格

子。它们都具有该晶系所具有的对称性,这样总起来,总共可以存在有 14 种布喇菲格子。

有些读者可能会提出是否可能存在边心格子(即平行六面体的各个边的中点存在一个格点)及侧心格子(平行六面体的格子四个侧面中心存在一个格点)。很容易看到这些边心及侧心格子都不再是一个布喇菲格子,因为处于边心及侧心上的原子与处于顶角上的原子是不等价的。(参见习题 1-2)

最后必须说明一下,对于一个实际晶体除了要考虑它的布喇菲格子的对称性之外,还必须考虑其基元的对称性。对于简单格子,因为它与布喇菲格子完全重合,因此简单格子的对称性也就是它的布喇菲格子的对称性。但是对复式格子,情况就不一样,它的子晶格与布喇菲格子相同。整个复式格子的对称性还必须考虑几个子晶格的套构情况,也即必须考虑其基元的对称性。因此当考虑一个复式格子应属于什么晶系时,除了考虑它的布喇菲格子的对称性外,还必须考虑其基元的对称性。如果其基元的对称性已低于或等于对称性较低的晶系,则此复式格子就不再属于原来的晶系,而应属于对称性较低的晶系。如图 1-13-15 所示的复式格子,它由两个简立方格子套构而成,  $B$  原子处在由  $A$  原子构成的立方体的四度旋转轴  $MN$ 、离上底面  $\frac{1}{4}$

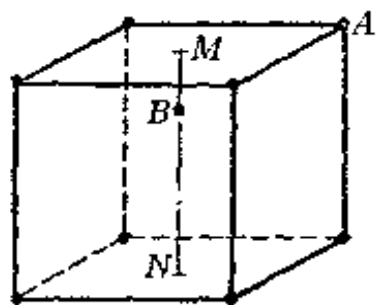


图 1-13-15 由  $A$ 、 $B$  两种原子套构而成的复式格子  
它不再具有立方对称性

距离的位置上,很显然它的布喇菲格子(即简立方格子)具有立方对称性,应属立方晶系,但是对整个复式格子来说,它不再具有立方对称性,而只具有四度旋转轴即四角晶系所具有的对称性。因此该复式格子不再属于立方晶系,而只能属于四角晶系。当然如果基元的

对称性虽然低于布喇菲格子的对称性,但仍高于任何其它晶系的对称性,那么它仍应属于原来的晶系,例如金刚石或闪锌矿结构,它们的布喇菲格子均是面心立方格子,具有立方对称性,而它的基元只具有四面体对称性。(基元的对称性可以由一个原子与其近邻的一些原子所构成的多面体来进行分析。)尽管四面体对称性低于立方对称性,但是它都高于其它晶系所具有的对称性,因此金刚石及闪锌矿结构的晶体仍属于立方晶系。由此可见,每种晶系都可以允许几种不同的对称性,而布喇菲格子具有该晶系中的最高对称性,其它复式格子的对称性都低于(或等于)该晶系的布喇菲格子对称性。

**1-14** 设由原子  $A$  和  $B$  组成的一维双原子晶体,原子  $A$  及  $B$  的原子散射因子分别为  $f_A$  及  $f_B$ ,  $A$  与  $B$  之间的距离为  $\frac{a}{2}$ , 如果  $X$  射线垂直于原子线入射,试求  $X$  射线散射波在空间中的强度分布。

**解** 根据“内容提要”第五点的讨论,为了求出  $X$  射线衍射波在空间中的强度分布,可以分三步走。第一步先求出各个原子的原子散射因子,第二步再求出一个晶胞或原胞的几何结构因子,最后再求各个原胞(晶胞)的散射波之间的加强条件。(即劳厄方程或布拉格反射条件。)本题中已给出了原子  $A$  及  $B$  的原子散射因子,分别为  $f_A$  及  $f_B$ , 因此这里只需讨论后面二步。先来求它的几何结构因子。

如图 1-14-1 所示,该一维双原子晶体的原胞,即由原子  $A$  及  $B$  所构成,若以  $A$  原子所在处为坐标原点,引进一球面极坐标,并假设  $X$  射线沿着  $y$  方向入射。这样,

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} j \quad (1-14-1)$$

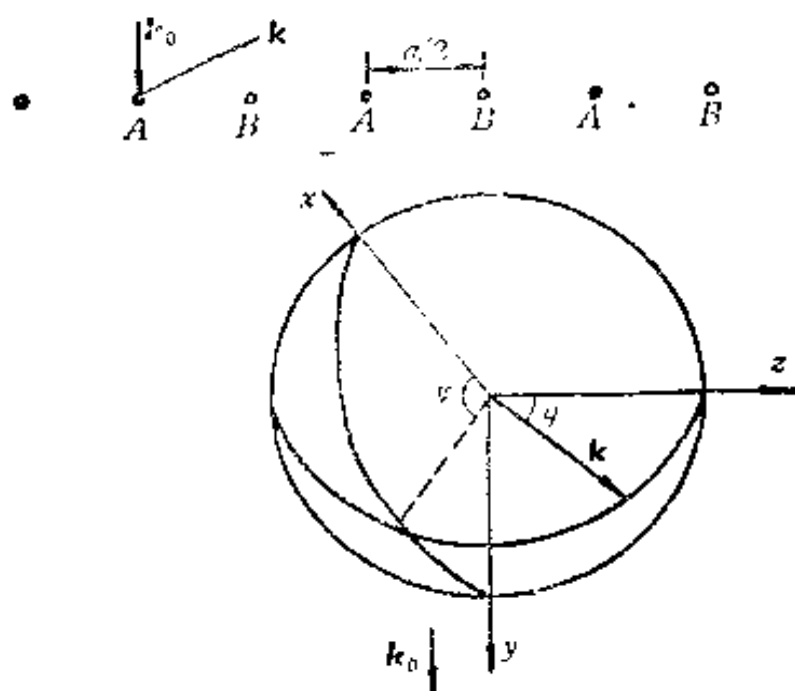


图 1-14-1 一维双原子晶体。以  $A$  原子为原点, 以  $k_0$  为  $y$  轴  
引进球面坐标系

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \theta \cos \varphi \mathbf{i} + \sin \theta \sin \varphi \mathbf{j} + \cos \theta \mathbf{k}^0) \quad (1-14-2)$$

这里  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{k}^0$  分别表示沿  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向的单位矢量, 由(1-17)式, 可得它的几何结构因子:

$$F(\theta, \varphi) = f_A + f_B e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \frac{a}{2} \mathbf{k}^0} \quad (1-14-3)$$

把(1-14-1)及(1-14-2)式代入(1-14-3)式, 即得

$$F(\theta, \varphi) = f_A + f_B e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{a}{2} \cos \theta} = f_A + f_B e^{i \frac{\pi a}{\lambda} \cos \theta} \quad (1-14-4)$$

最后, 再来求解各原胞散射波之间的加强条件。因为晶体是由各原胞在空间中周期性排列而成, 因此各原胞散射波之间的相互干涉加强条件只要讨论它的布喇非格子中各格点的散射波之间的加强条件, 其加强条件可由劳厄方程给出, 根据(1-18)式,

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n \mathbf{K}_h \quad (1-14-5)$$

上式中  $K_h$  是倒格矢, 在本题的情况下, 因为是一维晶体, 所以,

$$K_h = \frac{2\pi}{a} k^0 + Ci + Dj \quad (1-14-6)$$

这里  $C$ 、 $D$  可以为任意数。(因为正格矢基矢可写成  $R_l = l\alpha k^0$ , 因此总能满足条件  $R_l \cdot K_h = l2\pi$ 。把 (1-14-1)、(1-14-2) 及 (1-14-6) 式代入 (1-14-5) 式, 可得

$$\begin{aligned} & \frac{2\pi}{\lambda} [\sin\theta \cos\varphi i + (\sin\theta \sin\varphi - 1)j + \cos\theta k^0] \\ & = n \frac{2\pi}{a} k^0 + Ci + Dj \end{aligned}$$

由上式可得:

$$\begin{cases} \sin\theta \cos\varphi = C & (1-14-7) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sin\theta \sin\varphi = D & (1-14-8) \end{cases}$$

$$\begin{cases} a \cos\theta = n\lambda & (1-14-9) \end{cases}$$

因为  $C$  及  $D$  均为任意数, 因此干涉加强条件仅由 (1-14-9) 式决定。所以散射波强度在空间中的分布情况仅是散射波出射方向与原子线之间的夹角  $\theta$  的函数, 当  $\theta$  满足 (1-14-9) 式时, 该方向的散射波相互加强, 其强度  $I(\theta)$  正比于几何结构因子的绝对值开方。

$$I(\theta) \propto |F(\theta)|^2 = |f_A + f_B e^{i\frac{\pi a}{\lambda} \cos\theta}|^2 \quad (1-14-10)$$

如果把加强条件 (1-14-9) 式关系代入上式, 则

$$I(\theta) \propto |f_A + f_B e^{i\frac{\pi a}{\lambda} \cdot \frac{n\lambda}{a}}|^2 = |f_A + f_B e^{i\pi n}|^2 \quad (1-14-11)$$

由此可见, 当衍射级数  $n$  为奇数时,

$$I(\theta) \propto |f_A - f_B|^2$$

当衍射级数  $n$  为偶数时,

$$I(\theta) \propto |f_A + f_B|^2$$

实际上衍射加强条件 (1-14-9) 式很容易由图 1-14-2 所示的布喇菲格子散射图直接导出。

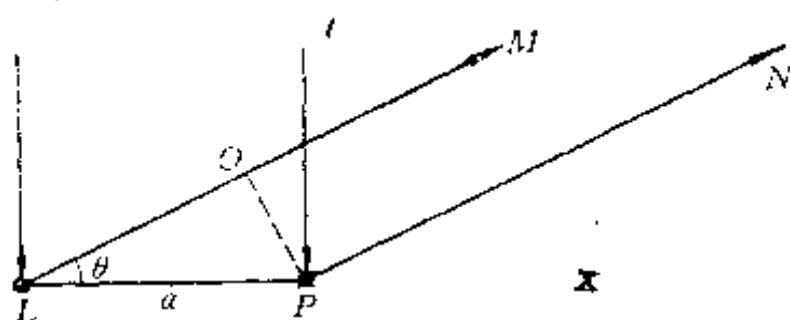


图 1-14-2 一维布喇菲格子的散射图

当一束 X 射线入射至格点  $L$  及  $P$  上, 观察其中二束散射波  $LM$  及  $PN$ , 它们与原子线夹角为  $\theta$ , 散射波  $LM$  与  $PN$  间的光程差为  $LQ = a \cdot \cos \theta$ , 当光程差  $LQ$  等于波长  $\lambda$  的整数倍时, 散射波  $LM$  与  $PN$  就相互加强, 所以散射波加强条件是:

$$LQ = a \cdot \cos \theta = n\lambda$$

此即是条件 (1-14-9) 式。

**1-15** 设有一波长为  $\lambda$  的 X 射线沿着晶格常数为  $a$  的简单立方晶胞的  $Oz$  轴方向入射, 试讨论在  $y-z$  平面上衍射光强度得到加强的条件。

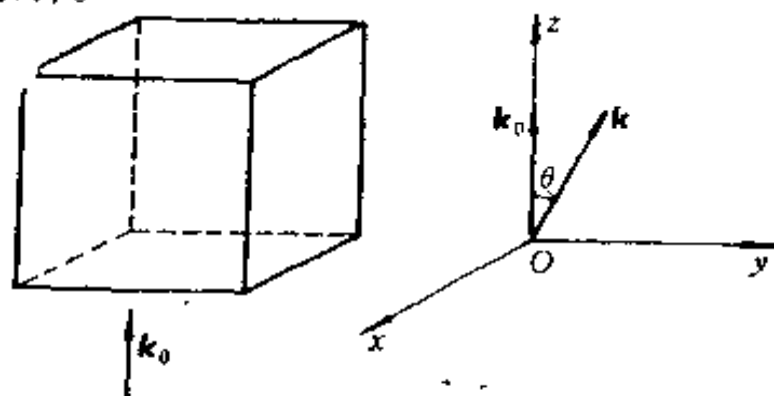


图 1-15-1 X 射线沿简单立方晶胞的  $z$  轴方向入射

**解** 根据本题给出的条件, 入射光波矢

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} k^0 \quad (1-15-1)$$

因为要求讨论在  $y-z$  平面上衍射光强度的加强条件, 所以只须讨论  $y-z$  平面上的散射光, 它的波矢可写成:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \theta \mathbf{j} + \cos \theta \mathbf{k}^0) \quad (1-15-2)$$

这里已假设散射光方向与  $z$  轴间的夹角为  $\theta$ , 根据劳厄方程, 散射光加强条件由 (1-18) 式给出

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n \mathbf{K}_h \quad (1-15-3)$$

这里  $\mathbf{K}_h$  为相应于  $(h, k, l)$  晶面的倒格矢, 即

$$\mathbf{K}_h = \frac{2\pi}{a} (h \mathbf{i} + k \mathbf{j} + l \mathbf{k}^0) \quad (1-15-4)$$

把 (1-15-1)、(1-15-2) 及 (1-15-4) 式代入 (1-15-3) 式可得

$$\frac{2\pi}{\lambda} [\sin \theta \mathbf{j} + (\cos \theta - 1) \mathbf{k}^0] = \frac{2\pi n}{a} (h \mathbf{i} + k \mathbf{j} + l \mathbf{k}^0)$$

由此可得

$$h = 0 \quad (1-15-5)$$

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{a} k \quad (1-15-6)$$

$$\cos \theta - 1 = \frac{n\lambda}{a} l \quad (1-15-7)$$

由 (1-15-6) 及 (1-15-7) 式可得

$$\lambda = \frac{-2l}{n(k^2 + l^2)} a \quad (1-15-8)$$

$$\cos \theta = \frac{k^2 - l^2}{k^2 + l^2} \quad (1-15-9)$$

所以要在  $y-z$  平面上得到加强的衍射光, X 射线的波长  $\lambda$  必须满足 (1-15-8) 式, 这里  $k, l$  应该是互质的整数。在  $y-z$  平面上, 当衍射光的方向与  $z$  轴间的夹角  $\theta$  满足 (1-15-9) 式时, 这些方向上的衍射光强度都得到加强。

**1-16** 求出体心立方、面心立方、金刚石结构和 KCl 晶体

的几何结构因子及消光条件。

解 在实际的 X 射线衍射实验中,常取晶胞作为晶体的周期重复单元,对题中所给出的几种结构都属于立方晶系,它们的晶胞分别由图 1-16-1~1-16-4 给出。

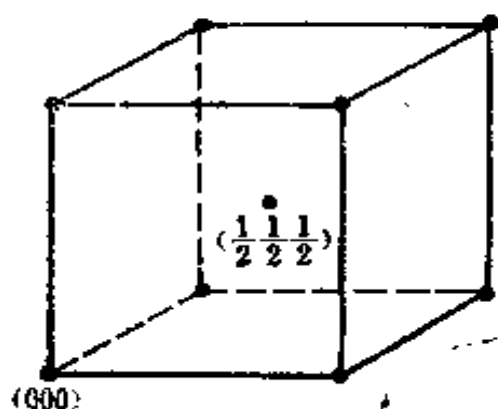


图 1-16-1 体心立方晶体的晶胞

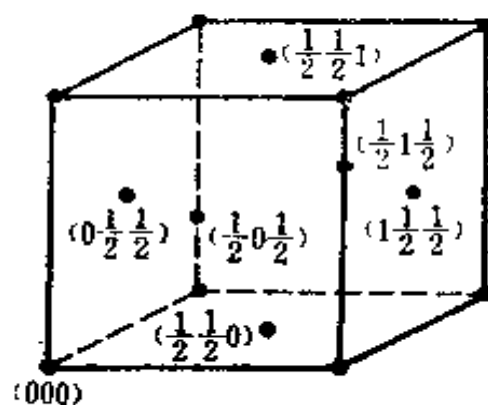


图 1-16-2 面心立方晶体的晶胞

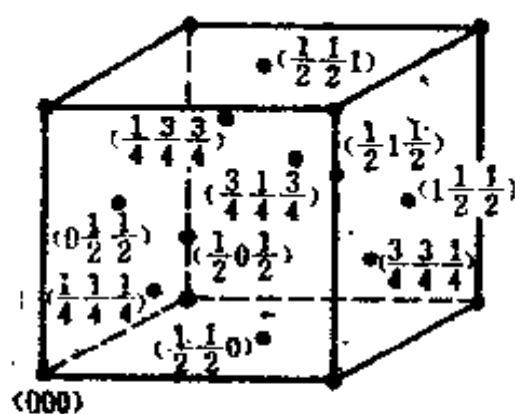


图 1-16-3 金刚石结构晶体的晶胞

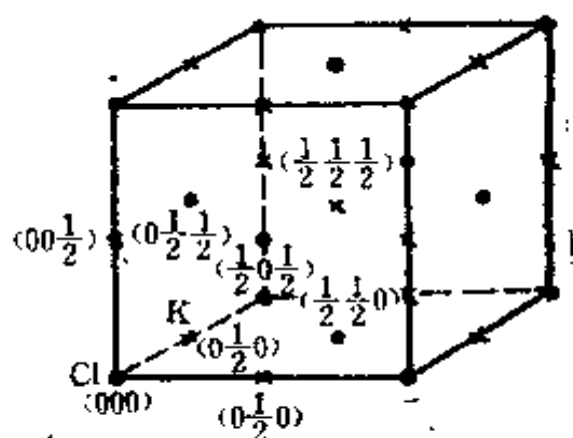


图 1-16-4 KCl 晶体的晶胞

在图中已示出了晶胞中各原子的位置,对于体心立方结构,晶胞中只包含两个原子,其位置分别为  $(0, 0, 0)$  及  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。对于面心立方结构,晶胞中应包含 4 个原子  $(0, 0, 0)$ 、 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  [对面的面心原子  $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$  等]。



$\frac{1}{2}$ ),  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$  应分别与  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  相等价, 因为两者正好相差一个基矢  $(1, 0, 0)$ 、 $(0, 1, 0)$ 、 $(0, 0, 1)$ 。同样, 所有顶角上的原子也都是等价的, 因为它们都可以通过平移一个周期而到达]。金刚石结构, 晶胞中应包含下面八个原子:  $(0, 0, 0)$ 、 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ 、 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ 。对于 KCl 晶体, 晶胞内应包含 4 个 Cl 原子和 4 个 K 原子, 它们的位置分别是: Cl  $(0, 0, 0)$ 、 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  及 K  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ 、 $(0, 0, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。

假设这些晶体的晶格常数均为  $a$ , 则其倒格矢可写成:

$$\mathbf{K}_{(hkl)} = \frac{2\pi}{a}(h\mathbf{i} + k\mathbf{j} + l\mathbf{k}^0) \quad (1-16-1)$$

根据(1-17)式几何结构因子, 可写成

$$F(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = \sum_j f_j(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_j} \quad (1-16-2)$$

因为我们感兴趣的是在衍射线加强方向上衍射线强度, 而衍射线加强的条件是由(1-18)式给出的劳厄方程。

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n\mathbf{K}_{(hkl)} \quad (1-16-3)$$

把(1-16-3)及(1-16-1)代入(1-16-2), 则得

$$\begin{aligned} F(nh, nk, nl) &= \sum_j f(nh, nk, nl) e^{in\mathbf{K}_{(hkl)} \cdot \mathbf{r}_j} \\ &= \sum_j f(nh, nk, nl) e^{i2\pi(nh\alpha_j + nk\beta_j + nl\gamma_j)} \end{aligned} \quad (1-16-4)$$

这里已把晶胞中各原子的位置矢量  $\mathbf{r}_j$  写成

$$\mathbf{r}_j = a(\alpha_j\mathbf{i} + \beta_j\mathbf{j} + \gamma_j\mathbf{k}^0) \quad (1-16-5)$$

即把晶胞中各原子的位置表示成 $(\alpha_j, \beta_j, \gamma_j)$ 。

根据(1-16-4)式即可求出各种结构的几何结构因子:

体心立方:

$$F(nh, nk, nl) = f[1 + e^{i\pi(nh+nk+nl)}] \quad (1-16-6)$$

面心立方:

$$F(nh, nk, nl) = f[1 + e^{i\pi(nh+nk)} + e^{i\pi(nh+nl)} + e^{i\pi(nk+nl)}] \quad (1-16-7)$$

金刚石结构:

$$\begin{aligned} F(nh, nk, nl) = f[1 + e^{i\pi(nh+nk)} + e^{i\pi(nh+nl)} + e^{i\pi(nk+nl)} \\ + e^{\frac{i\pi}{2}(nh+nk+nl)} + e^{\frac{i\pi}{2}(3nh+3nk+nl)} \\ + e^{\frac{i\pi}{2}(3nh+nk+3nl)} + e^{\frac{i\pi}{2}(nh+3nk+3nl)}] \quad (1-16-8) \end{aligned}$$

KCl 晶体:

$$\begin{aligned} F(nh, nk, nl) = f_{\text{Cl}}[1 + e^{i\pi(nk+nk)} + e^{i\pi(nh+nl)} + e^{i\pi(nk+nl)}] \\ + f_{\text{K}}[e^{i\pi nh} + e^{i\pi nk} + e^{i\pi nl} + e^{i\pi(nh+nk+nl)}] \quad (1-16-9) \end{aligned}$$

这里已假定所有原子散射因子都是各向同性的, 与方向没有关系。

根据上面得到的几何结构因子, 可以得到下面的消光条件:

体心立方:

当 $nh+nk+nl$ 为奇数时,  $F(nh, nk, nl) = 0$ 。

因此在这些方向上, 尽管根据劳厄方程, 衍射光应是加强的, 但是由于晶胞内不同原子的散射波之间的干涉而相互抵消, 所以在这些方向上, 衍射光强度仍然为零。

面心立方:

如果 $nh, nk, nl$ 中有几个是偶数, 有几个是奇数, 则

$$F(nh, nk, nl) = 0。$$

因此只有当  $nh$ 、 $nk$ 、 $nl$  全是偶数，或全是奇数时，在这些方向上才有衍射斑点出现。

金刚石结构：

因为金刚石结构是由两个面心立方结构套构而成，因此面心立方的消光条件也应该同时是它的消光条件。此外还必须考虑沿对角线方向平移了  $\frac{1}{4}$  长度的两个面心立方之间的相互干涉消光条件。经过简单代数运算，可以把(1-16-8)式重新写成下面形式：

$$F(nh, nk, nl) = f[1 + e^{\frac{i\pi}{2}(nh + nk + nl)}] \times [1 + e^{i\pi(nh+nk)} + e^{i\pi(nh+nl)} + e^{i\pi(nk+nl)}] \quad (1-16-10)$$

从上式的第二项即可得到面心立方结构的消光条件，而其第一项即表示两个面心立方结构散射光相互干涉的消光条件，由其第一项可得金刚石结构的附加消光条件是当  $(nh + nk + nl)/2$  是奇数时，该方向上衍射光强度也将仍然为零。

KCl 晶体：

它也可以看成是由两个面心立方套构而成，因此面心立方结构的消光条件也是它的消光条件。经适当运算，把(1-16-9)式写成：

$$F(nh + nk + nl) = [f_{Cl} + f_K e^{i\pi(nh+nk+nl)}] [1 + e^{i\pi(nh+nk)} + e^{i\pi(nh+nl)} + e^{i\pi(nk+nl)}] \quad (1-16-11)$$

(在上面的运算中，已利用了下面的条件：

$$e^{i2\pi nh} = e^{i2\pi nk} = e^{i2\pi nl} = 1$$

这是因为  $nh$ 、 $nk$ 、 $nl$  均是整数。)

(1-16-11)式的第二项即给出了面心立方结构的消光条件。此外，当  $nh + nk + nl$  为奇数时，在这些方向上，其衍射光强度  $I$  将与  $|f_{Cl} - f_K|^2$  成正比。因为  $f_{Cl} \neq f_K$ ，因此在这些方向上尽管衍

射光的强度并不为零,但是比较微弱。所以总起来说当  $nh$ 、 $nk$ 、 $nl$  均为偶数时,在这些方向上具有最强的衍射斑点。而当  $nh$ 、 $nk$ 、 $nl$  均为奇数时,在这些方向上有较弱的衍射斑点。当  $nh$ 、 $nk$ 、 $nl$  中部分为偶、部分为奇时,则衍射斑点消失。

**1-17** 设有某一晶体具有简单正交格子的结构,其晶格常数分别为  $a$ 、 $b$ 、 $c$ ,现在沿该晶体的  $[1, 0, 0]$  方向入射 X 射线。

(1) 确定在哪些方向上出现衍射极大? 并指出在什么样的波长下,能观察到这些衍射极大。

(2) 如果采用劳厄法作 X 射线衍射实验,请指出衍射斑点的分布情况。

**解** (1) 取简单正交格子的三个晶轴方向为坐标轴,则该晶体的倒格矢可写成:

$$\mathbf{K}_{(hkl)} = \frac{2\pi}{a} h\mathbf{i} + \frac{2\pi}{b} k\mathbf{j} + \frac{2\pi}{c} l\mathbf{k}^0 \quad (1-17-1)$$

这里  $h$ 、 $k$ 、 $l$  为互质的整数,  $\mathbf{i}$ 、 $\mathbf{j}$ 、 $\mathbf{k}^0$  表示沿着三个坐标轴方向的单位矢量,而入射的 X 射线的波矢  $\mathbf{k}_0$  可表示成:

$$\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{i} \quad (1-17-2)$$

这里  $\lambda$  是 X 射线的波长。根据劳厄方程(1-18)式

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n\mathbf{K}_{(hkl)} \quad (1-17-3)$$

可以求出衍射 X 射线的极大方向。如果把衍射 X 射线的波矢  $\mathbf{k}$  写成下面形式:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} (k_x\mathbf{i} + k_y\mathbf{j} + k_z\mathbf{k}^0) \quad (1-17-4)$$

因为 X 射线在衍射前后,波长保持不变,所以要求

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = 1 \quad (1-17-5)$$

把(1-17-1)、(1-17-2)及(1-17-4)一起代入(1-17-3)式,则得

$$\frac{2\pi}{\lambda} [(k_x - 1)\mathbf{i} + k_y\mathbf{j} + k_z\mathbf{k}^0] = 2\pi \left[ \frac{nh}{a}\mathbf{i} + \frac{nk}{b}\mathbf{j} + \frac{nl}{c}\mathbf{k}^0 \right]$$

由此可得

$$k_x = 1 + \frac{\lambda}{a} nh \quad (1-17-6)$$

$$k_y = \frac{\lambda}{b} nk \quad (1-17-7)$$

$$k_z = \frac{\lambda}{c} nl \quad (1-17-8)$$

对各种不同的  $nh$ 、 $nk$ 、 $nl$ ，都对应于一个衍射加强方向，而 (1-17-6)、(1-17-7)、(1-17-8) 式与 (1-17-4) 式一起给出了这些衍射加强方向的衍射光波矢。把 (1-17-6)、(1-17-7)、(1-17-8) 式代入 (1-17-5) 式，则可得

$$\left(1 + \frac{\lambda}{a} nh\right)^2 + \left(\frac{\lambda}{b} nk\right)^2 + \left(\frac{\lambda}{c} nl\right)^2 = 1$$

即

$$\lambda = - \frac{2\left(\frac{nh}{a}\right)}{\left(\frac{nh}{a}\right)^2 + \left(\frac{nk}{b}\right)^2 + \left(\frac{nl}{c}\right)^2} \quad (1-17-9)$$

所以对应于各种不同  $nh$ 、 $nk$ 、 $nl$  值的衍射极大方向，其入射光的波长  $\lambda$  必须满足 (1-17-9) 式，如果不能满足，则其对应的衍射极大仍不能观察到。由此可见，如果入射的是单一波长的单色 X 射线，则能满足 (1-17-9) 式的  $nh$ 、 $nk$ 、 $nl$  是非常少的，也就是说只能观察到非常有限的衍射斑。正因为这样，在实验上常采用波长在一定范围内连续的 X 射线，这就是下面要讨论的劳厄法。

(2) 在劳厄法的情况下，入射光采用波长在一定范围内连续的 X 射线，我们假设在此波长范围内，对某一部分  $nh$ 、 $nk$ 、 $nl$

都能满足(1-17-9)式, 把(1-17-9)式代入(1-17-6)、(1-17-7)及(1-17-8)式, 则得

$$k_z = 1 - \frac{2\left(\frac{nh}{a}\right)^2}{\left(\frac{nh}{a}\right)^2 + \left(\frac{nk}{b}\right)^2 + \left(\frac{nl}{c}\right)^2} - \frac{-\left(\frac{nh}{a}\right)^2 + \left(\frac{nk}{b}\right)^2 + \left(\frac{nl}{c}\right)^2}{\left(\frac{nh}{a}\right)^2 + \left(\frac{nk}{b}\right)^2 + \left(\frac{nl}{c}\right)^2} \quad (1-17-10)$$

$$k_y = \frac{2\left(\frac{nh}{a}\right)\left(\frac{nk}{b}\right)}{\left(\frac{nh}{a}\right)^2 + \left(\frac{nk}{b}\right)^2 + \left(\frac{nl}{c}\right)^2} \quad (1-17-11)$$

$$k_x = \frac{2\left(\frac{nh}{a}\right)\left(\frac{nl}{c}\right)}{\left(\frac{nh}{a}\right)^2 + \left(\frac{nk}{b}\right)^2 + \left(\frac{nl}{c}\right)^2} \quad (1-17-12)$$

以上三式与(1-17-4)式一起给出了相应于这些  $nh$ 、 $nk$ 、 $nl$  衍射极大方向上的衍射光波矢。

因为简单正交格子的  $[1, 0, 0]$  轴是一个二度旋转轴, 在二度旋转对称操作的作用下, 原来  $(h, k, l)$  晶面或倒格矢  $\mathbf{K}_{(hkl)}$  转变成  $(h, \bar{k}, l)$  晶面或倒格矢  $\mathbf{K}_{(h\bar{k}l)}$ , 由(1-17-9)式可见, 如果  $(nh, nk, nl)$  能满足(1-17-9)式的话, 则  $(nh, n\bar{k}, nl)$  也必能满足(1-17-9)式。这就是说, 如果出现  $nh, nk, nl$  衍射极大的话, 那么也必然出现  $nh, n\bar{k}, nl$  衍射极大。而与这些衍射极大相对应的方向由(1-17-10)、(1-17-11)及(1-17-12)式决定。由这三式可以看到, 如果与  $nh, nk, nl$  衍射极大相对应的方向表示成  $[k_x, k_y, k_z]$  的话, 则与  $nh, n\bar{k}, nl$  衍射极大相对应的方向应是  $[k_x, \bar{k}_y, k_z]$ , 那就是说如果在  $[k_x, k_y, k_z]$  方向上出现衍射斑点的话,

则在 $[k_x, k_y, k_z]$ 方向上也出现衍射斑点。而这正是以 $[1, 0, 0]$ 为轴的二度旋转对称性。所以其衍射斑点将呈现出二度旋转对称性。

一般来说,当波长连续的 X 射线沿着晶体的  $n$  度旋转对称轴入射时,我们可以得到具有  $n$  度旋转对称性分布的衍射斑点。所以在实验室中,常利用劳厄法来确定晶体的晶向。只要旋转晶体,改变 X 射线的入射方向,当衍射斑点呈现出某一定对称性分布时,则该入射方向就是具有这种对称性的晶向。

**1-18** 已知 Ta 晶体属于立方晶系,现以波长  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  的 X 射线对 Ta 晶体粉末作德拜法(粉末法)衍射实验,假设胶卷的半径  $r = 5 \text{ cm}$ ,在胶卷上测得一系列衍射谱线,其中离中心点最近的 5 条谱线离中心点的距离分别如下表所示:

	1	2	3	4	5
$L(\text{cm})$	9.42	4.91	6.14	7.30	8.45

- (1) 决定 Ta 晶体属于体心立方结构还是面心立方结构。
- (2) 求出 Ta 晶体的晶格常数  $a$ 。

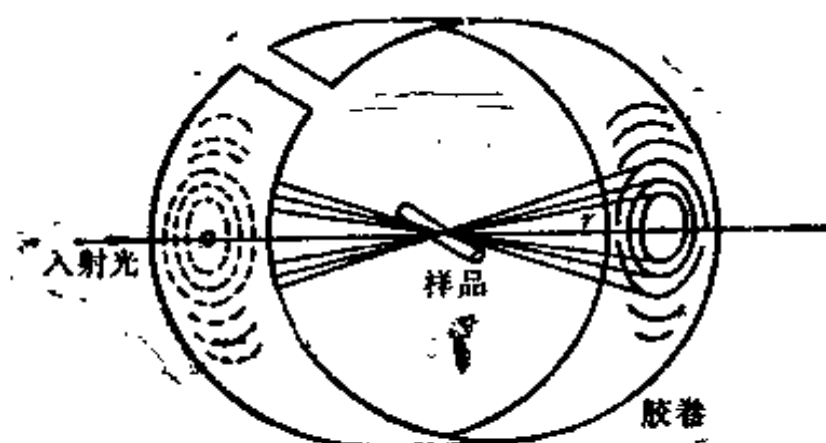


图 1-18-1 X 射线衍射实验装置示意图

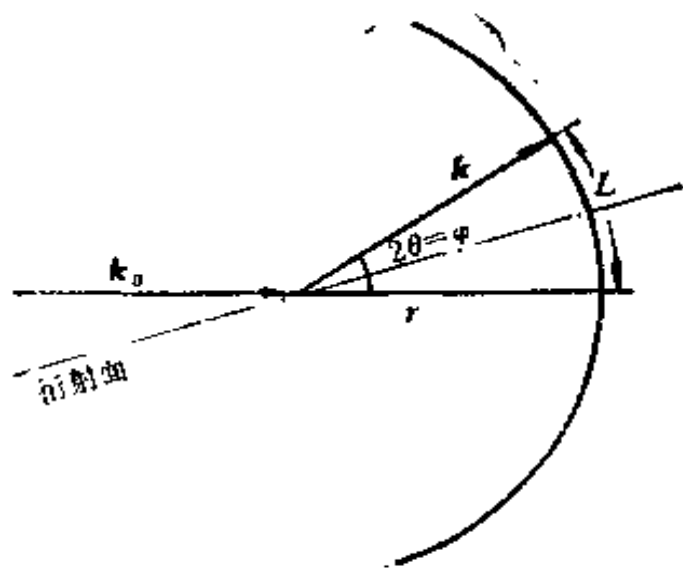


图 1-18-2 利用布拉格反射条件的示意图

解 (1) 衍射加强条件应由劳厄方程(1-18)式决定

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n\mathbf{K}_{(hkl)} \quad (1-18-1)$$

但在粉末实验的情况下, 晶体被弄成粉末, 因此对每一族晶面( $h, k, l$ )(或与其相应的倒格矢  $\mathbf{K}_{(hkl)}$ ) 在空间中, 可以在任意方向上出现, 这就是说在(1-18-1)式的矢量方程中, 方向在这里已不起作用, 但是倒格矢  $\mathbf{K}_{(hkl)}$  的长度(或者说相应晶面族的面间距)是不会改变的。即不管在那个粉末中,  $\mathbf{K}_{(hkl)}$  的长度应保持相同。因此在粉末法的情况下, 可把(1-18-1)式改写成标量方程:

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|^2 = |n\mathbf{K}_{(hkl)}|^2 \quad (1-18-2)$$

这就是说在粉末法的情况下, 衍射加强条件应满足(1-18-2)式。

在立方晶体的情况下, 倒格矢  $\mathbf{K}_{(hkl)}$  可写成

$$\mathbf{K}_{(hkl)} = \frac{2\pi}{a}(h\mathbf{i} + k\mathbf{j} + l\mathbf{k}^0) \quad (1-18-3)$$

因此

$$|n\mathbf{K}_{(hkl)}|^2 = \left(\frac{2\pi n}{a}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1-18-4)$$



假设:

$\mathbf{k}$  与  $\mathbf{k}_0$  之间的夹角为  $\varphi$ , 则 (1-18-2) 可写成

$$k^2 + k_0^2 - 2kk_0 \cos \varphi = \left( \frac{2\pi n}{a} \right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1-18-5)$$

因为衍射前后, 波矢大小保持不变, 所以

$$k^2 - k_0^2 = \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \quad (1-18-6)$$

把 (1-18-6) 式代入 (1-18-5) 式, 则得

$$\cos \varphi = 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{n\lambda}{a} \right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1-18-7)$$

对于各种不同的  $nh$ 、 $nk$ 、 $nl$  都可以得到衍射加强的方向, 而此加强的方向与入射线方向间的夹角  $\varphi$  由上式给出, 由此可见, 相应于某个衍射面指数, 干涉加强的衍射线将形成以入射线方向为轴线的锥线, 如图 1-18-1 所示。

上述结果也可以根据布拉格反射条件推导出来。如图 1-18-2 所示, 假设  $\mathbf{k}$  是被某个粉末晶体的  $(h, k, l)$  晶面族衍射加强的方向, 那么该晶面族  $(h, k, l)$  的晶面应如图中锁线所示, 而锁线与  $\mathbf{k}$  之间的夹角即是布拉格反射条件 (1-19) 式中的  $\theta$ 。

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (1-18-8)$$

从图中可以清楚看到

$$\varphi = 2\theta \quad (1-18-9)$$

因为各个粉末中的  $(h, k, l)$  晶面取向都是各不相同的, 但是只要入射线的入射方向  $\mathbf{k}_0$  与晶面间的夹角能满足 (1-18-8) 式条件, 对于这些晶面都能得到加强的衍射线。这样, 对于某一衍射面指数  $(nh, nk, nl)$ , 也同样得到以入射方向为轴线的锥线的衍射加强方向。

根据布拉格反射条件 (1-18-8) 式, 同样可以得到 (1-18-7)

式。由(1-15)式可得面间距  $d_{(hkl)}$  与相应的倒格矢  $\mathbf{K}_{(hkl)}$  之间的关系

$$d_{(hkl)} = \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_{(hkl)}|} \quad (1-18-10)$$

根据(1-18-3)式, 上式可写成:

$$d_{(hkl)} = \frac{2\pi}{\frac{2\pi}{a}(h^2+k^2+l^2)^{1/2}} = \frac{a}{(h^2+k^2+l^2)^{1/2}} \quad (1-18-11)$$

把上式代入(1-18-8)式, 则得

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{(hkl)}} = \frac{1}{2} \left( \frac{n\lambda}{a} (h^2+k^2+l^2)^{1/2} \right) \quad (1-18-12)$$

根据(1-18-9)式, 可得

$$\cos \varphi = \cos 2\theta = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta = 1 - 2 \sin^2 \theta \quad (1-18-13)$$

把(1-18-12)式代入上式, 即可求得(1-18-7)式。从(1-18-12)式或(1-18-7)式, 可以看到衍射加强条件决定于  $N = h^2 + k^2 + l^2$ , 因此对各种不同晶面族, 在感光胶卷上可以得一系列谱线。

下面列出简立方晶体的  $N = h^2 + k^2 + l^2$  数与相应的晶面族。

$N$	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12
$(h, k, l)$	(100)	(110)	(111)	(200)	(120)	(211)	(220)	(221)	(310)	(311)	(222)

在前面的讨论中, 我们还未涉及晶胞内各原子的散射波之间干涉情况, 也即还未考虑几何结构因子, 如果考虑到几何结构因子, 对某些结构的晶体, 不是前面列出的所有  $N$  都能得衍射加强的谱线。例如根据习题 1-16 的讨论, 对于体心立方, 当  $n(h+k+l)$  为奇数, 则相应的衍射加强方向将被消光, 因此对于体心立方,  $N$  只可能出现 2、4、6、8、10、12 这几种。(这里我们只考虑一级衍射, 即  $n=1$ 。) 对于面心立方及其它结构也可作同样讨

论, 下面列出各种立方晶体结构的  $N$  数。

简立方结构	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12
体心立方结构		2		4		6	8		10		12
面心立方结构			3	4			8			11	12
金刚石结构			3				8			11	

根据(1-18-12)式也可以求得第  $i$  条谱线的  $\sin^2\theta_i$  与第一条线的  $\sin^2\theta_1$  之比:

$$\gamma_i = \frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1} = \frac{N_i}{N_1} \quad (1-18-14)$$

根据上式可以求出各种立方晶体结构的  $\gamma$  值。

体心立方结构:

$i$	1	2	3	4	5	6
$\gamma$	1	2	3	4	5	6

面心立方结构:

$i$	1	2	3	4	5
$\gamma$	1	1.333	2.667	3.667	4.000

金刚石:

$i$	1	2	3
$\gamma$	1	2.667	3.667

另一方面, 由图 1-18-2 可以看到

$$\frac{L}{r} = \varphi = 2\theta$$

即

$$\theta = \frac{L}{2r} \quad (1-18-15)$$

因此根据题中给出的 5 条谱线的  $L$ , 可以求出相应  $\theta$  以及

$\sin \theta$ , 并由此求出  $\gamma$ 。

	1	2	3	4	5
$\theta$ (弧度)	0.342	0.491	0.614	0.730	0.845
$\theta$ (度)	19.6	28.1	35.2	41.8	48.4
$\sin^2 \theta$	0.113	0.222	0.332	0.444	0.559
$\gamma$	1	1.96	2.94	3.93	4.95

把实验测量到的  $\gamma$  值与前面各种立方晶体结构的  $\gamma$  值相比较, 可以看出 Ta 晶体应是体心立方结构。因为两者的  $\gamma$  值相一致。

(2) 根据(1-18-12)式, 可得

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} N^{1/2} \quad (1-18-16)$$

这里只考虑一级衍射, 因此  $n=1$  (只考虑离中心点较近儿的几条谱线), 这样, 根据实验测得的  $L$  值, 由(1-18-15)式求出  $\theta$ , 并由此通过(1-18-16)式即可求出晶格常数  $a$ 。[根据前面的讨论已经知 Ta 晶体具有体心立方结构, 因此(1-18-16)式中的  $N$  用体心立方结构的相应值代入。]这样对测得的 5 条谱线可以计算得:

	1	2	3	4	5
$\theta$ (度)	19.6	28.1	35.2	41.8	48.4
$N$	2	4	6	8	10
$a(\text{\AA})$	3.25	3.27	3.27	3.27	3.26

对由五条谱线计算得到的  $a$  值, 取平均, 即得

$$a \approx 3.26 \text{\AA}$$

**1-19** 采用转动单晶法对某一具有简单四角格子结构的单

晶作 X 射线衍射实验, 晶体绕四度旋转轴—— $c$  轴进行转动, 波长  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$  的 X 射线沿着垂直于  $c$  轴的方向入射。感光胶卷的半径  $r = 3 \text{ cm}$ 。第 0 层线上的衍射斑点离中心点(即入射线的斑点)的距离分别为 0.54, 0.75, 1.08, 1.19, 1.52, 1.63, 1.71, 1.97 cm, 而第一层线与第 0 层线间的距离为 0.66 cm。试求该晶体的品格常数  $a$  及  $c$ 。

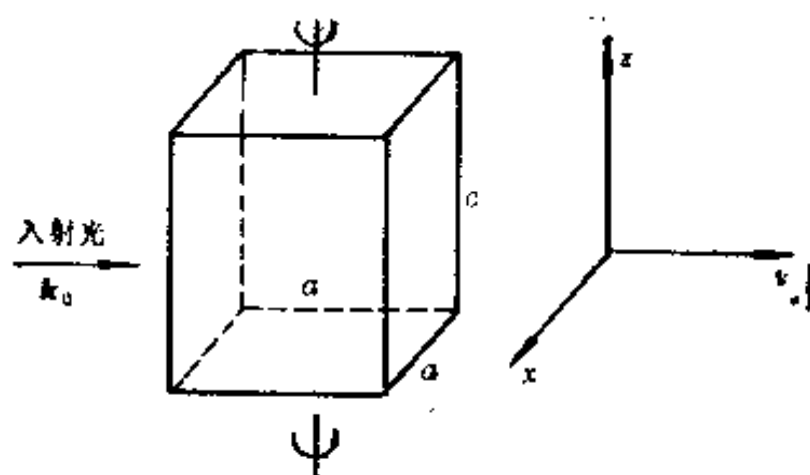


图 1-19-1 晶体及入射光的相对位置

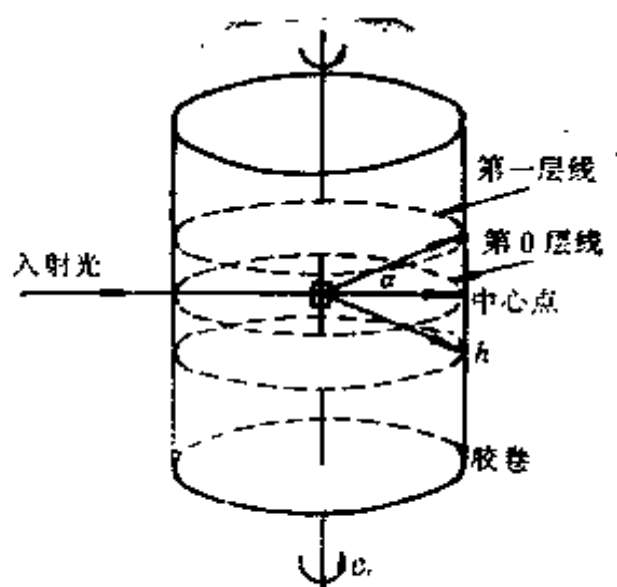


图 1-19-2 转动单晶法实验安排

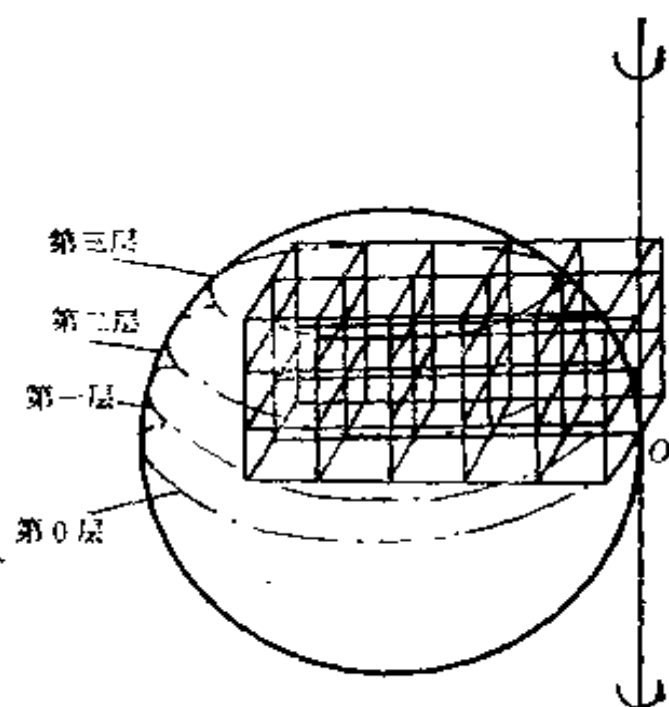


图 1-19-3 晶体旋转时倒格子与反射球相割的交线

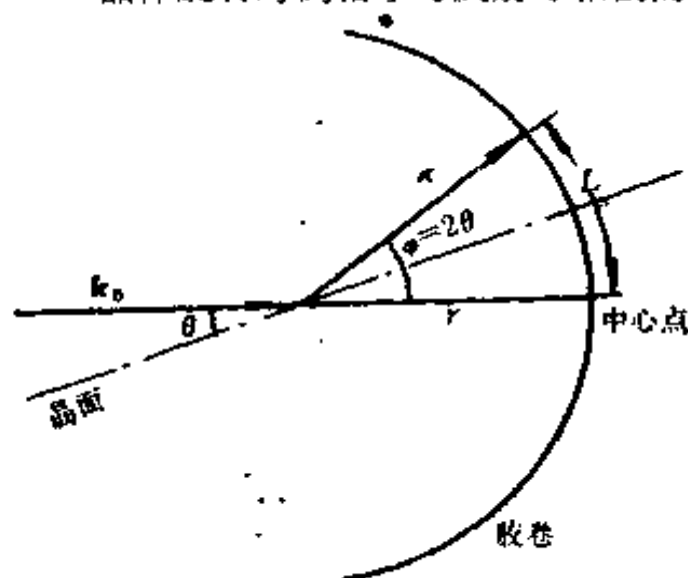


图 1-19-4 第 0 层线上的截面图

**解** 如《固体物理学》上册 p. 56 所指出, 对于转动单晶法, 可以用反射球来决定衍射斑点的分布情况, 如图 1-19-3 所示, 当旋转晶体时, 相应的倒格点也发生转动(也可以认为倒格点不动, 而旋转反射球), 当倒格点与反射球的球面相交时, 就有一束

衍射加强的射线沿着球心至该交点方向射出。在本题的情况下, 因为转轴沿着  $c$  的方向, 所以所有倒格矢  $\mathbf{K}_{(hko)}$ 、 $\mathbf{K}_{(hk1)}$ 、 $\mathbf{K}_{(hk2)}$ ……分别处在第 0、1、2……的平面层内, 这些平面层都与  $c$  轴相垂直。当倒格点(或反射球)发生转动时, 这些平面层上的倒格点在反射球上截出一个相应的圆周, 因此这些衍射加强的反射线将由这些圆周射出, 形成一个个圆锥。如果如图 1-19-2 那样, 在晶体周围放置一圆柱形的胶卷, 则在胶卷上形成一条条谱线。其第 0 层线就相应于第 0 平面层上的倒格点与反射球相截时所形成的衍射斑点, 所以第 0 层线上的衍射斑点是由倒格点  $\mathbf{K}_{(hk0)}$  形成的。根据劳厄方程(1-18)式, 有

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n\mathbf{K}_{(hk0)} \quad (1-19-1)$$

因为在转动法中, 倒格子空间在发生转动, 因此上面的矢量方程中的方向部分就失去意义, 所以取上面矢量方程的标量部分, 即取上面等式两边矢量的绝对值, 可得下面的方程

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|^2 = |n\mathbf{K}_{(hk0)}|^2 \quad (1-19-2)$$

设  $\mathbf{k}$  与  $\mathbf{k}_0$  之间的夹角为  $\varphi$ , 则

$$k^2 + k_0^2 - 2kk_0 \cos \varphi = |n\mathbf{K}_{(hk0)}|^2 \quad (1-19-3)$$

在四角晶体的情况下,

$$\mathbf{K}_{(hk0)} = \frac{2\pi}{a} (h\mathbf{i} + k\mathbf{j})$$

这里  $\mathbf{i}$ 、 $\mathbf{j}$  为沿着  $x$ 、 $y$  方向上的单位矢量(图 1-19-1),

$$\therefore |\mathbf{K}_{(hk0)}|^2 = \frac{2\pi^2}{a^2} (h^2 + k^2) \quad (1-19-4)$$

另一方面因为 X 射线衍射前后波长保持不变, 所以

$$k = k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1-19-5)$$

把(1-19-4)及(1-19-5)代入(1-19-3)式, 则得

$$\cos \varphi = 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{n\lambda}{a} \right)^2 (h^2 + k^2) \quad (1-19-6)$$

上式也可根据布拉格反射条件推出。在本题的情况下，入射线沿着垂直于  $c$  轴的方向入射，而晶体又绕  $c$  轴进行转动，因此可以看到由晶面族  $(h, k, 0)$  反射出来的反射线都将垂直  $c$  轴，也即由这些反射线形成的斑点都在第 0 层线上。[晶面族  $(h, k, 0)$  都与  $c$  轴相平行。] 只有当转动晶体使入射线与这些晶面间的夹角  $\theta$  满足布拉格反射条件时，由此晶面反射出来的反射线才是衍射加强的。根据 (1-19) 式，

$$2d_{(hko)} \sin \theta = n\lambda \quad (1-19-7)$$

根据 (1-15) 式，

$$d_{(hko)} = \frac{2\pi}{|K_{(hko)}|} = \frac{2\pi}{\frac{2\pi}{a} (h^2 + k^2)^{1/2}} = \frac{a}{(h^2 + k^2)^{1/2}} \quad (1-19-8)$$

代入 (1-19-7) 式，即得

$$\sin \theta = \frac{1}{2} \left( \frac{n\lambda}{a} \right) (h^2 + k^2)^{1/2} \quad (1-19-9)$$

图 1-19-4 示出了第 0 层线上的截面图，锁线即表示相应的晶面。由图可以看到

$$\varphi = 2\theta \quad (1-19-10)$$

根据三角关系

$$\cos \varphi = \cos 2\theta = 1 - 2 \sin^2 \theta$$

把 (1-19-9) 式代入上式即得 (1-19-6) 式。

从图 1-19-4 可以看到，胶卷的第 0 层线上衍射斑点离中心点的距离  $L$  可由下式表出

$$\frac{L}{r} = \varphi = 2\theta \quad (1-19-11)$$



根据题中给出的  $L$  值, 由上式可以求出  $\theta$ , 并求出  $\sin^2\theta$ 。

$i$	1	2	3	4	5	6	7	8
$L(\text{cm})$	0.54	0.75	1.08	1.19	1.52	1.63	1.71	1.97
$\theta$ (弧度)	0.09	0.125	0.18	0.198	0.253	0.272	0.285	0.328
$\theta$ (度)	5.16	7.16	10.31	11.34	14.50	15.58	16.33	18.79
$\sin^2\theta$	0.0081	0.0157	0.0324	0.0387	0.0627	0.0722	0.0791	0.1039
$\gamma$	1	1.91 $\approx$ 2	3.95 $\approx$ 4	4.78 $\approx$ 5	7.74 $\approx$ 8	8.91 $\approx$ 9	9.77 $\approx$ 10	13.8 $\approx$ 13

上表中最后一项  $\gamma$  定义为第  $i$  个斑点的  $\sin^2\theta_i$  与第一个斑点的  $\sin^2\theta_1$  之比:

$$\gamma_i = \frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1} \quad (1-19-12)$$

若令

$$N = h^2 + k^2$$

则由(1-19-9)式, 可得

$$\gamma_i = \frac{N_i}{N_1}$$

由上表中可以看到, 对第 0 层线的 8 个斑点,

$$N = (h^2 + k^2) \propto 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13,$$

这就是说这八个斑点相应于  $(1, 0, 0)$ ,  $(1, 1, 0)$ ,  $(2, 0, 0)$ ,  $(2, 1, 0)$ ,  $(2, 2, 0)$ ,  $(3, 0, 0)$ ,  $(3, 1, 0)$ ,  $(3, 2, 0)$  晶面, 这样, 根据(1-19-9)式可求得

$$a = \frac{1}{2} \left( \frac{\lambda}{\sin \theta} \right) (h^2 + k^2)^{1/2} \quad (1-19-13)$$

对题中列出的八个斑点, 可分别计算出  $a$  值(见下表)。

对八个斑点计算得到  $a$  值取平均值可得

$$a = 8.67 \text{ \AA}$$

$\nu$	1	2	3	4	5	6	7	8
$(h k 0)$	(100)	(110)	(200)	(210)	(220)	(300)	(310)	(320)
$\sin \theta$	0.0898	0.1247	0.1790	0.1966	0.2504	0.2686	0.2812	0.3220
$N$	1	2	4	5	8	9	10	13
$\alpha$	8.59	8.74	8.61	8.77	8.71	8.61	8.67	8.63

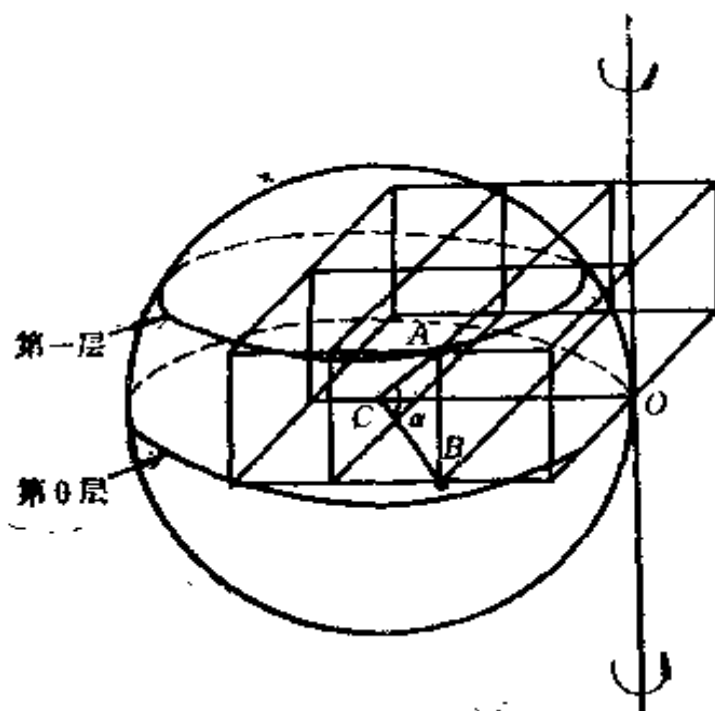


图 1-19-5 张角  $\alpha$  与晶格常数  $c = \overline{AB}$  的关系

为清楚起见在图 1-19-5 中只画了两层倒格点, 其中第一层的倒格点  $A$  正好处在反射球上。因为转轴沿着  $c$  轴的方向, 所以两层倒格点间的距离, 也即  $AB$  的长度应为  $\frac{2\pi}{c}$ 。又因为反射球的半径为  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$  (参见《固体物理学》上册 p. 54), 所以

$$\sin \alpha = \frac{AB}{AO} = \frac{\frac{2\pi}{c}}{\frac{2\pi}{\lambda}} = \frac{\lambda}{c} \quad (1-19-14)$$

另一方面由图(1-19-2)可以看到

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{h}{r} \quad (1-19-15)$$

这里  $h$  即是第一层线与第 0 层线之间的距离。根据(1-19-14)及(1-19-15)式, 利用三角公式, 很容易得到

$$c = \frac{\lambda}{h} \sqrt{r^2 + h^2} \quad (1-19-16)$$

题中给出  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ,  $h = 0.66 \text{ cm}$ ,  $r = 3 \text{ cm}$ 。

由此算得  $c = 7.18 \text{ \AA}$

**1-20** 已知氢原子的基态波函数可写成:

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

这里  $a_0$  是玻尔半径, 试计算氢原子的原子散射因子。

**解** 原子散射因子可由(1-16)式表出:

$$f(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1-20-1)$$

这里  $\rho(\mathbf{r})$  表示电子在原子内的分布密度, 因为氢原子只包含有一个电子, 所以

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi_{1s}(\mathbf{r})|^2 = (\pi a_0^3)^{-1} e^{-2r/a_0} \quad (1-20-2)$$

把上式代入(1-20-1)式,

$$f(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = (\pi a_0^3)^{-1} \int e^{-2r/a_0} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1-20-3)$$

以  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$  为极轴, 引进球面极坐标, 则上式积分可写成

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) &= (\pi a_0^3) \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-2r/a_0} e^{i2\pi(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r} \cos \theta} \\ &= \frac{4}{a_0^3 |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r \sin(|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| r) dr \quad (1-20-4) \end{aligned}$$

利用分部积分的方法, 可计算得

$$f(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = \frac{16}{(4 + a_0^2 |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|^2)^2}$$

## 第二章 晶体的结合

### 内 容 提 要

本章主要讨论原子结合成固体的各种不同形式, 以及各种结合力的物理本质。

#### 一、结合力的一般性质

##### 1. 结合能的定义:

$$E_b = E_0 - E_N \quad (2-1)$$

这里  $E_0$  是晶体的总能量,  $E_N$  是组成该晶体的  $N$  个原子在自由状态时的总能量,  $E_b$  即为晶体的结合能。

2. 结合能的一般形式: 在绝对零度下, 除各原子的零点振动外, 结合能就是各原子间的相互作用势能之和

$$E_b = U = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij}) = \frac{N}{2} \sum_{j \neq 1} u(r_{1j}) \quad (2-2)$$

式中  $u(r)$  表示相距  $r$  的两个原子之间的相互作用势能, 它由吸引能及排斥能所构成, 吸引能常可表示成

$$u_A(r) = -\frac{A}{r^m} \quad (2-3)$$

$A$  和  $m$  是大于零的常数, 它主要来自异性电荷间的库仑吸引力。对于排斥能通常有两种不同表示式

(i) 雷纳德-琼斯 (Lennard-Jones) 排斥势

$$u_R(r) = \frac{B}{r^n} \quad (2-4)$$

常称  $n$  为玻恩指数, 通常对离子晶体  $n \sim 9$ , 对分子晶体  $n \sim 12$ 。

(ii) 玻恩-梅叶 (Born-Mayer) 排斥势

$$u_R(r) = \lambda \exp(-r/\rho) \quad (2-5)$$

这里  $\lambda$  及  $\rho$  都是一些大于零的参数。排斥能主要来自同性电荷间的库仑斥力及泡利原理所引起的排斥力(当两个原子相距很近时,两个原子的芯电子壳层相互交叠,由于泡利原理,在交叠区内的部分电子必须占据更高能级,因而使整个晶体的能量增加)。如果采用雷纳德-琼斯排斥势,则两原子间的相互作用势能可写成

$$u(r) = u_T(r) + u_R(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (2-6)$$

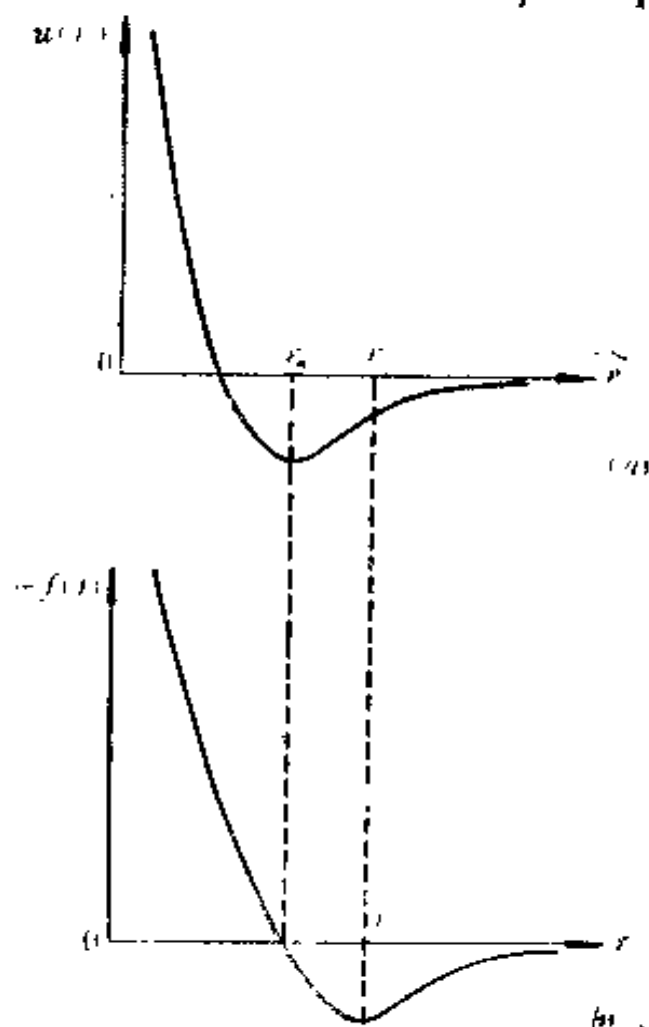


图 2-1

(a) 相互作用势能曲线; (b) 相互作用势能的微商曲线

3. 相互作用势能的一般性质: 图 2-1(a) 示出了(2-6)式的相互作用势能曲线, 图 2-1(b) 示出了相互作用势能曲线的微商曲线, 即

$$f(r) = -\frac{du(r)}{dr} = \frac{mA}{r^{m+1}} - \frac{nB}{r^{n+1}} \quad (2-7)$$

它相应于两原子间的相互作用力。

当  $r=r_0$  时,

$$\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r_0} = 0 \quad (2-8)$$

$f(r_0)=0$ , 相互作用势能达极小值, 由此决定原子间的平衡距离  $r_0$ 。

当  $r=r_m$  时,

$$\left. \frac{d^2u(r)}{dr^2} \right|_{r_m} = 0 \quad (2-9)$$

或

$$\left. \frac{df(r)}{dr} \right|_{r_m} = 0 \quad (2-10)$$

当两原子间距离  $r>r_0$  时, 原子间产生吸引力。当  $r=r_m$  时, 此吸引力达极大值, 当超过  $r_m$  时, 吸引力就逐渐减少。而

$$-f(r_m) = \left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r_m} \quad (2-11)$$

即表示晶格所能能耐的在一个方向上的最大张力。

4. 体弹性模量, 它由下式定义

$$\Delta p = -K \frac{\Delta V}{V} \quad (2-12)$$

这里  $\Delta p$  为压强的改变,  $\Delta V$  为晶体体积  $V$  的改变,  $K$  即是体弹性模量。它与晶体的总相互作用势能  $U$  有下面关系

$$K = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} \cdot V_0 \quad (2-13)$$

式中  $V_0$  是平衡时的晶体体积。

## 二、晶体的结合能

晶体共可以有五种不同形式的结合能。

### 1. 离子晶体的结合能

主要来自正负离子间静电库仑力，总的相互作用势能可表示成

$$U = -\frac{N}{2} \left( \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n} \right) \quad (2-14)$$

这里  $q$  是正负离子所带的电荷量， $r$  是离子间的最小距离。因此晶体中第 1 个离子与第  $j$  个离子间的距离  $r_{1j}$  可表示成

$$r_{1j} = a_j r \quad (2-15)$$

(2-14) 式中的  $M$  及  $B$  分别由下式给出

$$M = \sum_{j=1}^{\infty} \pm \frac{1}{a_j} \quad (2-16)$$

$$B = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{b}{a_j^n} \quad (2-17)$$

其中  $M$  常称之为马德隆常数，它的数值仅决定于晶体的几何结构。

### 2. 分子晶体的结合能

极性分子晶体结合能：

(i) 葛生相互作用力——极性分子晶体中每个分子都具有永久的电偶极矩，葛生相互作用力即指这种永久的电偶极矩间的相互作用力。

(ii) 德拜相互作用力——一个分子在另一个分子的电偶极矩的作用下，它的电荷分布将发生改变，从而产生感应的电偶极矩，德拜相互作用力是指这种感应的电偶极矩之间的相互作用力。

极性分子晶体就是依靠上述两种相互作用力结合在一起。

非极性分子晶体结合能：由于电子在分子内的运动常使非

极性分子产生瞬时的电偶极矩，非极性分子晶体就是依靠这种瞬时电偶极矩间的相互作用而结合，这种瞬时电偶极矩间的相互作用力常称之为伦敦相互作用力。

上述三种相互作用力(葛生力、德拜力及伦敦力)，统称为范德瓦尔斯力。由范德瓦尔斯力所引起的两分子间的相互作用势可写成下面形式

$$u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (2-18)$$

### 3. 原子晶体的共价结合

相邻两个原子各出一个电子相互共用，从而使两个原子都形成封闭的电子壳层。量子力学计算证明，当两个原子各自给出的两个电子的自旋方向相反时，能使系统总能量下降，从而使两个原子结合在一起。由此形成的原子间键合称之为共价键，原子晶体就是依靠这种共价键而相互结合。

共价键的两个特点是：

(i) 饱和性：每个原子能成键的数目有个最大值，通常就是它的价电子壳层中的未配对电子数。

(ii) 方向性：各个共价键之间有确定的相对取向。

### 4. 金属晶体的结合能

晶体中所有原子的最外壳层电子都不再属于某个原子，而为所有原子所共有。失去了最外壳层电子的离子实与这些共有化的价电子间的库仑相互作用能使这些金属原子结合在一起。这种结合要求金属原子有最紧密的排列。

5. 氢键晶体的结合能 由于氢原子只含有一个电子，当它与其它原子 X 构成共价键后，氢核常暴露在外，它还可以通过库仑力与另外负电性较大的原子 Y 相结合，因此一个氢原子可以同时与 X 原子和 Y 原子相结合，其中与 X 原子结合得较强，



与 Y 原子结合得较弱,常表示为  $X-H-Y$ 。

### 三、晶体的结合类型与原子特性间的关系

1. 各种原子结合成晶体时,究竟采取那种结合类型呢?主要决定于原子对价电子的束缚能力的大小,它常用原子的电离能或亲和能来表示,前者表示要使一个中性原子失去一个电子而变成正离子所需要施加的能量,而后者则表示当一个中性原子吸收一个电子变成负离子时释放出来的能量。

2. 在元素周期表中除氢元素外,从左到右由 IA 族至 VIII 族,原子的电离能和亲和能依次增加。另一方面从上到下,随着周期数的增加,电离能和亲和能却随之减少。

3. 当电离能较小的同种原子结合成晶体时,因价电子容易脱离原子,故形成金属晶体。所以 I、II、III 族元素的原子常构成金属。

4. 当电离能较大的同种原子结合成晶体时,常形成共价键。如 IV 族元素,碳、硅、锗等形成共价晶体(原子晶体)。对于 V、VI 族元素也形成共价键,但是由于共价键的饱和性, V 族元素原子只能形成三个共价键; VI、VII 族元素只能形成二个、一个共价键,但是三、二、一个共价键合不能形成三维晶体。所以对 V 族元素,三个共价键常在一个平面上,形成层状结构,而各原子层之间则依靠范德瓦尔斯力键合。对 VI 族元素,二个共价键常形成环状结构,各个环之间依靠范德瓦尔斯力键合。对 VII 族元素,常由一个共价键先组成分子,而分子之间依靠范德瓦尔斯力键合形成分子晶体。

5. VIII 族元素(惰性元素)只能依靠范德瓦尔斯键构成分子晶体。

6. 当两种不同性质的原子相互结合时,如果两种原子的电离能相差很大,如 NaCl, Na 的电离能很小, Cl 的电离能很大,

则 Na 的价电子常转移至 Cl, 而形成离子晶体。如果两种原子的电离能都比较小, 则形成合金; 如果两种原子的电离能都较大, 则形成共价键。

## 习 题

2-1 已知某晶体中相邻两原子间的相互作用势能可表示成

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

(1) 求出平衡时, 两原子间的距离。

(2) 平衡时的结合能。

(3) 若取  $m=2$ ,  $n=10$ , 两原子间的平衡距离为  $3\text{\AA}$ , 每个原子的离解能为  $4\text{eV}$ , 计算  $A$  及  $B$  的值。

(4) 如果平衡时晶体的体积为  $V_0$ , 结合能为  $E_0$ , 求出晶体的体弹性模量。

(5) 晶体在平衡时, 原子之间具有量值相等、方向相反的吸引力和排斥力, 请求出平衡时原子间的吸引力(排斥力)的值。

(6) 若把相互作用势能中的排斥项  $\frac{B}{r^n}$  改用玻恩-梅叶表示式  $\lambda \exp(-r/\rho)$ , 并认为在平衡时, 它们对相互作用势能具有相同的贡献。请求出  $n$  与  $\rho$  间的关系。

解 (1) 平衡时, 要求相互作用势能取极小值, 所以

$$\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{mA}{r_0^{m+1}} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad (2-1-1)$$

由上式可求得平衡时两原子间的距离

$$r_0 = \left( \frac{nB}{mA} \right)^{\frac{1}{n-m}} \quad (2-1-2)$$

(2) 平衡时的结合能即为

$$v(r_0) = -\frac{A}{r_0^m} + \frac{B}{r_0^n} \quad (2-1-3)$$

把(2-1-2)式代入上式, 即得

$$u(r_0) = -\frac{A}{r_0^m} \left[ 1 - \frac{m}{n} \right] \quad (2-1-4)$$

(3) 已知  $m=2$ ,  $n=10$ ,  $r_0=3 \text{ \AA}$ ,  $u(r_0) = -8 \text{ eV}$ 。

[离解能就是晶体全部解离成各个原子状态所需要的能量, 因此按照(2-1)式, 离解能实际上即是该晶体的结合能  $E_b$ 。根据(2-2)式, 如果只计及最近邻原子间的相互作用势能, 则

$$E_b \approx \frac{N}{2} u(r_0) \quad (2-1-5)$$

已知每个原子的离解能  $E_b/N = -4 \text{ eV}$ ,

因此  $u(r_0) \approx 2 \frac{E_b}{N} = -2 \times 4 = -8 \text{ eV}$

把上述数值分别代入(2-1-2)及(2-1-4)式, 可得

$$3 = \left( \frac{10B}{2A} \right)^{1/8}$$

$$\text{即 } 5B = 3^8 A = 6561 A \quad (2-1-6)$$

$$-8 = -\frac{A}{3^2} \left[ 1 - \frac{2}{10} \right] = -\frac{4}{45} A \quad (2-1-7)$$

由(2-1-7)式, 即可得

$$A = 90 (\text{eV}/\text{\AA}^2)$$

把  $A$  的数值代入(2-1-6)式, 即得

$$B = \frac{1}{5} \times 6561 \times 90 = 118098 \quad (\text{eV}/\text{\AA}^{10})$$

(4) 根据(2-13)式

$$K = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{T, \cdot} V_0 \quad (2-1-8)$$

如果只计及最近邻的原子间相互作用势能, 则由(2-2)式

$$U = \frac{N}{2} u(r) = \frac{N}{2} \left[ -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \right] \quad (2-1-9)$$

因为相邻原子间的距离为 $r$ , 所以晶体的体积

$$V = N \alpha r^3 \quad (2-1-10)$$

这里 $\alpha$ 是与晶体的原子几何结构有关的系数, 对于简立方结构 $\alpha=1$ , 因此

$$\begin{aligned} K &= \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{r_0} \cdot V_0 = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) \right]_{r_0} \cdot V_0 \\ &= \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \cdot \frac{dr}{dV} \right) \right]_{r_0} \cdot V_0 \\ &= \left( \frac{dr}{dV} \right)_{r_0} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) \right]_{r_0} \cdot V_0 \\ &= \left( \frac{dr}{dV} \right)_{r_0}^2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} \cdot V_0 \end{aligned} \quad (2-1-11)$$

根据(2-1-10)式

$$\left( \frac{dV}{dr} \right)_{r_0} = 3N \alpha r_0^2$$

所以

$$\left( \frac{dr}{dV} \right)_{r_0} = \frac{1}{3N \alpha r_0^2} \quad (2-1-12)$$

根据(2-1-9)式

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} &= \frac{N}{2} \left[ -\frac{m(m+1)A}{r_0^{m+2}} + \frac{n(n+1)B}{r_0^{n+2}} \right] \\ &= -\frac{N}{2} \frac{mA}{r_0^{m+2}} \left[ m+1 - \frac{n(n+1)B}{mA r_0^{n-m}} \right] \\ &= -\frac{N}{2} \frac{mA}{r_0^{m+2}} [m+1 - (n+1)] \\ &= -\frac{N}{2} \frac{mA}{r_0^{m+2}} (m-n) \end{aligned} \quad (2-1-13)$$

在得到上式时, 已利用了(2-1-2)式, 把(2-1-12)及(2-1-13)

式代入(2-1-11)式, 则得

$$\begin{aligned} K &= \left( \frac{1}{9N^2\alpha^2r_0^4} \right) \frac{N}{2} \frac{mA}{r_0^{m+2}} (n-m)\alpha N r_0^3 \\ &= \frac{m}{18\alpha r_0^3} \frac{A}{r_0^m} (n-m) \end{aligned} \quad (2-1-14)$$

因为平衡时的结合能为  $E_0$ , 所以根据(2-1-4)及(2-1-5)式

$$E_0 = \frac{N}{2} u(r_0) = -\frac{N}{2} \frac{A}{r_0^m} \left[ \frac{n-m}{n} \right]$$

即

$$\frac{A}{r_0^m} (n-m) = -\frac{2E_0 n}{N} = \frac{2n}{N} |E_0| \quad (2-1-15)$$

把上式代入(2-1-14)式, 并利用  $V_0 = N\alpha r_0^3$ , 则可得

$$K = \frac{mn |E_0|}{9N\alpha r_0^3} = \frac{mn |E_0|}{9V_0} \quad (2-1-16)$$

(5) 在互作用势能表达式

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

中, 第一项相应于吸引势, 第二项相应于排斥势, 即吸引势及排斥势分别为

$$u_T = -\frac{A}{r^m} \quad (2-1-17)$$

$$u_R = \frac{B}{r^n} \quad (2-1-18)$$

因此吸引力及排斥力应为

$$f_T^{(r)} = -\frac{\partial u_T}{\partial r} = -\frac{mA}{r^{m+1}} \quad (2-1-19)$$

$$f_R^{(r)} = -\frac{\partial u_R}{\partial r} = \frac{nB}{r^{n+1}} \quad (2-1-20)$$

在平衡时它们的值分别为

$$f_T(r_0) = -f_R(r_0) = -\frac{mA}{r_0^{m+1}} = \frac{mn}{n-m} \frac{u(r_0)}{r_0} \quad (2-1-21)$$

这里已利用了关系式(2-1-4)式。

(6) 用  $\lambda \exp(-r/\rho)$  替代  $\frac{B}{r^m}$  后, 两原子间的相互作用势能  $u(r)$  可写成

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \lambda \exp(-r/\rho) \quad (2-1-22)$$

当平衡时,

$$\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r_0} = 0 \quad (2-1-23)$$

把(2-1-22)式代入上式, 得

$$\frac{mA}{r_0^{m+1}} - \frac{\lambda}{\rho} \exp(-r_0/\rho) = 0 \quad (2-1-24)$$

根据(2-1-1)式, 上式可写成

$$\frac{nB}{r_0^{n+1}} = \frac{\lambda}{\rho} \exp(-r_0/\rho) \quad (2-1-25)$$

另一方面又要求在平衡时此两种形式的排斥项对相互作用势能具有相同的贡献, 即

$$\frac{B}{r_0^n} = \lambda \exp(-r_0/\rho) \quad (2-1-26)$$

把上式代入(2-1-25)式, 即可得

$$\frac{nB}{r_0^{n+1}} = \frac{B}{\rho r_0^n}$$

即

$$n\rho = r_0 \quad (2-1-27)$$

**2-2 惰性气体原子常构成分子晶体, 原子间的相互作用势能由(2-18)式给出, 通常也把它写成下面形式**

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

[这里已令  $4\epsilon\sigma^6 = A$ ,  $4\epsilon\sigma^{12} = B$ ], 也常把上面的相互作用势称之为雷纳德-琼斯势, 并称  $\epsilon$  及  $\sigma$  为雷纳德-琼斯参数。

(1) 证明对于由  $N$  个原子构成的分子晶体, 总的相互作用势能可写成

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

其中  $A_{12} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{a_{12}^{12}}$ ,  $A_6 = \sum_{j=1}^N \frac{1}{a_{1j}^6}$ ,  $a_{1j}$  表示第一个原子与第  $j$  个原子间的距离  $r_{1j}$  与最近邻原子间距  $r$  的比值 [即  $a_{1j} = \frac{r_{1j}}{r}$ ]。

(2) 计算简单立方及面心立方结构的  $A_6$  及  $A_{12}$  的值。

(3) 在面心立方结构的情况下, 求出平衡时晶格常数。

(4) 面心立方结构晶体的体弹性模量。

(5) 面心立方结构晶体的抗张强度。

(6) 已知惰性气体 Xe 具有面心立方结构, 它的雷纳德-琼斯参数  $\epsilon = 320 \times 10^{-16}$  erg,  $\sigma = 3.98 \text{ \AA}$ 。试求晶体的晶格常数。每摩尔晶体的结合能、体弹性模量及抗张强度。

解 (1) 由(2-2)式, 晶体中总相互作用势能可写成

$$U(r) = \frac{N}{2} \sum_{j=1}^N u(r_{1j}) = \frac{N}{2} \cdot 4\epsilon \sum_{j=1}^N \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{1j}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{1j}} \right)^6 \right] \quad (2-2-1)$$

而

$$r_{1j} = a_{1j} r \quad (2-2-2)$$

所以

$$\begin{aligned} U(r) &= 2N\epsilon \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{a_{1j}^{12}} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \frac{1}{a_{1j}^6} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \\ &= 2N\epsilon \left[ \left( \sum_{j=1}^N \frac{1}{a_{1j}^{12}} \right) \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \sum_{j=1}^N \frac{1}{a_{1j}^6} \right) \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \end{aligned}$$

令

$$A_{12} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{a_{1j}^{12}} \quad (2-2-3)$$

$$A_6 = \sum_{j \neq 1} \frac{1}{a_{1j}^6} \quad (2-2-4)$$

则可得

$$U(r) = 2N\epsilon \left[ A_{12} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2-2-5)$$

(2) 对于简立方结构, 可如图 2-2-1 所示, 选取原子 1 作为坐标原点, 其它原子与原子 1 之间的距离以及其它相应的各项数据均可如下表列出:

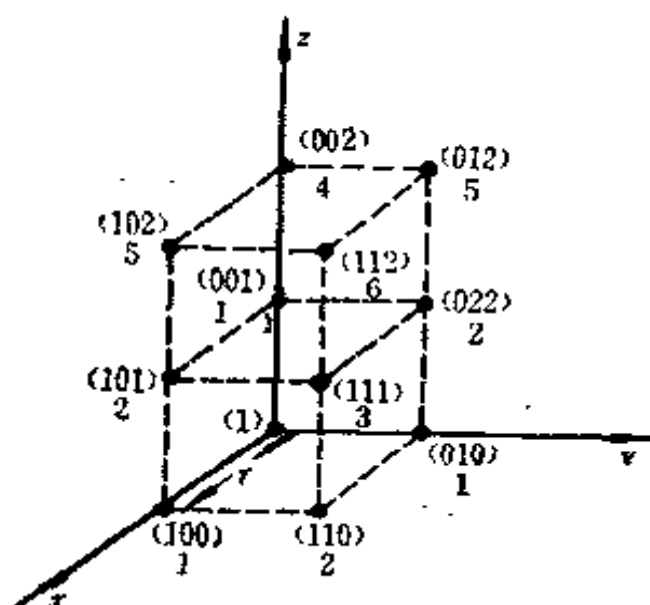


图 2-2-1 简立方晶体  $A_6$ ,  $A_{12}$  的计算

原子编号 $i$	原子坐标 $(n_1 n_2 n_3)$	到原点的距离 $[n_1^2 + n_2^2 + n_3^2]^{1/2} r$	同类原子数 $m_i$	$b_i = m_i / [n_1^2 + n_2^2 + n_3^2]^3$	$c_i = m_i' / [n_1^2 + n_2^2 + n_3^2]^6$
1	(100)	$r$	6	6.0000	6.0000
2	(110)	$\sqrt{2} r$	12	1.5000	0.1875
3	(111)	$\sqrt{3} r$	8	0.2969	0.0110
4	(002)	$2r$	6	0.0938	0.0015
5	(102)	$\sqrt{5} r$	24	0.1920	0.0015
6	(112)	$\sqrt{6} r$	24	0.1111	0.0005

这里我们把除原子 1 以外的所有其它原子, 根据它们到原



子 1 之间的距离  $r_{1j}$  进行分类: 例如原子编号为 4 的原子, 它们到原子 1 的距离为  $2r$ , 这些原子分别是 (200) (020) (002) (200) (020) (002), 共有 6 个 [即  $m_4=6$ ], 这些原子对  $A_0$  及  $A_{12}$  的贡献分别是

$$b_4 = \sum_{j=1}^{m_4} \frac{1}{a_{1j}^6} = \sum_{j=1}^{m_4} \frac{1}{\left(\frac{r_{1j}}{r}\right)^6} = \sum_{j=1}^{m_4} \frac{1}{(\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2})^6}$$

$$= \frac{m_4}{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^3} = \frac{6}{(1+0+0)^3} = \frac{6}{64} \approx 0.0938$$

$$c_4 = \sum_{j=1}^{m_4} \frac{1}{a_{1j}^{12}} = \frac{m_4}{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^6} = \frac{6}{4^6} \approx 0.0015$$

这样精确到第 6 近邻的  $A_0$  及  $A_{12}$  分别为

$$A_0 \approx \sum_{i=1}^n b_i = 8.19 \quad (2-2-6)$$

[若取更多的近邻, 较精确的值应为 8.40]

$$A_{12} \approx \sum_{i=1}^{12} c_i = 6.20 \quad (2-2-7)$$

同样对于面心立方结构也可以列出下面的表格:

原子编号 $i$	原子坐标 ( $n_1 n_2 n_3$ )	到原点的距离 $\sqrt{2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2} r$	同类原子数 $m_i$	$b_i = m_i \cdot \frac{1}{8[n_1^2 + n_2^2 + n_3^2]^3}$	$c_i = m_i \cdot \frac{1}{64[n_1^2 + n_2^2 + n_3^2]^6}$
1	$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$	$r$	12	12	12
2	(001)	$\sqrt{2} r$	6	0.7500	0.0938
3	$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\right)$	$\sqrt{3} r$	24	0.8889	0.1329
4	3(101)	$2r$	12	0.1875	0.0029
5	$\left(\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}\right)$	$\sqrt{5} r$	24	0.1920	0.0015
6	(111)	$\sqrt{6} r$	8	0.0370	0.0002
7	$\left(\frac{1}{2} 1 \frac{3}{2}\right)$	$\sqrt{7} r$	48	0.1339	0.0004

因此精确到第 7 近邻的  $A_6$  及  $A_7$  分别为

$$A_6 \approx \sum_{i=1}^7 b_i = 14.29 \quad (2-2-8)$$

[若取更多的近邻, 较精确的值应为 14.45]

$$A_{12} \approx \sum_{i=1}^7 c_i = 12.13 \quad (2-2-9)$$

(3) 在平衡时, 要求互作用势能  $U(r)$  取极小值, 根据 (2-2-5) 式,

$$\left. \frac{dU(r)}{dr} \right|_{r_0} = 0 = \frac{2N\epsilon}{r_0} \left[ 6A_6 \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^6 - 12A_{12} \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} \right]$$

根据上式可以求出平衡时原子间的最近距离

$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2A_{12}}{A_6}} \sigma \approx 1.089 \sigma \quad (2-2-10)$$

在面心立方结构的情况下, 晶格常数

$$a = \sqrt{2} r_0 = \sqrt{2} \sqrt[6]{\frac{2A_{12}}{A_6}} \sigma \approx 1.54 \sigma \quad (2-2-11)$$

(4) 根据 (2-13) 式, 晶体的体弹性模量

$$K = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} \cdot V_0 = \left( \frac{dr}{dV} \right)_{r_0}^2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^3} \right)_{r_0} \cdot V_0 \quad (2-2-12)$$

[关于上式的推导请参见习题 2-1 中的 (2-1-11) 式], 在面心立方结构的情况下, 每个晶胞含有 4 个原子, 如果晶体中共有  $N$  个原子, 则它的晶胞数即为  $N/4$ , 而每个晶胞的体积为  $a^3$ , 所以晶体的体积为

$$V = \frac{N}{4} a^3 = \frac{N}{4} (\sqrt{2} r)^3 = \frac{\sqrt{2}}{2} N r^3 \quad (2-2-13)$$

所以

$$\left( \frac{dV}{dr} \right)_{r_0} = \frac{3\sqrt{2}}{2} N r_0^2 \quad (2-2-14)$$

根据 (2-2-5) 式, 可得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} &= 2N\epsilon \left[ 156A_{12} \frac{\sigma^{12}}{r_0^{13}} - 42A_6 \frac{\sigma^6}{r_0^7} \right] \\ &= \frac{12N\epsilon}{r_0^2} \left[ 26A_{12} \frac{\sigma^{12}}{r_0^{12}} - 7A_6 \frac{\sigma^6}{r_0^6} \right] \quad (2-2-15)\end{aligned}$$

把(2-2-14)、(2-2-15)式代入(2-2-12)式, 并注意  $V_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} N r_0^3$ , 则可得

$$\begin{aligned}K &= \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{4\epsilon}{r_0^3} \left[ 26A_{12} \frac{\sigma^{12}}{r_0^{12}} - 7A_6 \frac{\sigma^6}{r_0^6} \right] \\ &= \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{4\epsilon}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sigma^3} \sqrt{\frac{A_6}{A_{12}}} \left[ 26A_{12} \cdot \frac{A_6^2}{4A_{12}^2} - 7A_6 \frac{A_6}{2A_{12}} \right] \\ &= 4 \frac{\epsilon}{\sigma^3} \left( \frac{A_6^{5/2}}{A_{12}^{3/2}} \right) \approx 4 \times \left( \frac{14.45^{5/2}}{32.19^{3/2}} \right) \frac{\epsilon}{\sigma^3} \approx 75.15 \frac{\epsilon}{\sigma^3} \quad (2-2-16)\end{aligned}$$

在计算上式时已利用了(2-2-8)、(2-2-9)及(2-2-10)式。

(5) 抗张强度是指晶体所能容忍的最大张力, 如(2-11)式所示, 应是相应于当原子间的最近距离  $r = r_m$  时, 施加在晶体上的张力, 这里  $r_m$  应由(2-9)式决定, 与  $r_m$  相对应的晶体体积  $V_m$  在面心立方情况下, 应为

$$V_m = \frac{\sqrt{2}}{2} N r_m^3 \quad (2-2-17)$$

[参见(2-2-13)式], 根据热力学关系, 施加在晶体上的张力(压力) $p$  应为

$$p = - \frac{\partial U}{\partial V}$$

而抗张强度  $p_m$  则应为当晶体体积等于  $V_m$  时的张力, 即

$$p_m = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V_m} = - \left( \frac{dr}{dV} \right)_{V_m} \cdot \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r_m} \quad (2-2-18)$$

根据(2-2-13)式

$$\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r_m} = \frac{3\sqrt{2}}{2} N r_m^3 \quad (2-2-19)$$

根据(2-2-5)式

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_m} &= \frac{2N\epsilon}{r_m^4} \left[ 12A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_m}\right)^{12} - 6A_6 \left(\frac{\sigma}{r_m}\right)^6 \right] \\ &= \frac{12N\epsilon}{r_m^4} \left[ 2A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_m}\right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r_m}\right)^6 \right] \end{aligned} \quad (2-2-20)$$

把(2-2-19)及(2-2-20)式代入(2-2-18)式, 可得

$$\begin{aligned} p_m &= \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{1}{N r_m^2} \cdot \frac{12N\epsilon}{r_m^4} \left[ 2A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_m}\right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r_m}\right)^6 \right] \\ &= \frac{4\sqrt{2}\epsilon}{r_m^3} \left[ 2A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_m}\right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r_m}\right)^6 \right] \end{aligned} \quad (2-2-21)$$

$r_m$  应由下式决定

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_m} = 0 = \frac{2N\epsilon}{r_m^2} \left[ 12 \times 13 A_{12} \left(\frac{\sigma}{r_m}\right)^{12} - 6 \times 7 A_6 \left(\frac{\sigma}{r_m}\right)^6 \right]$$

由上式得到

$$r_m = \sqrt[6]{\frac{26A_{12}}{7A_6}} \sigma \approx 1.21 \sigma \quad (2-2-22)$$

[若用(2-9)式决定  $r_m$ , 实际上只考虑了最近邻原子间相互作用势, 所以更精确地应该用  $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_m} = 0$  来决定  $r_m$ 。请参见习题 2-3 中的(4)]。

把上式代入(2-2-21)式, 则得

$$\begin{aligned} p_m &= 4\sqrt{2} \sqrt{\frac{7A_6}{26A_{12}}} \frac{\epsilon}{\sigma^3} \left[ 2 \left(\frac{7A_6}{26A_{12}}\right)^2 A_{12} - \frac{7A_6}{26A_{12}} A_6 \right] \\ &\approx 2.935 \sqrt{\frac{A_6}{A_{12}}} \frac{\epsilon}{\sigma^3} \left[ 0.145 \frac{A_6^2}{A_{12}} - 0.269 \frac{A_6^2}{A_{12}} \right] \\ &\approx -0.364 A_{12} \left(\frac{A_6}{A_{12}}\right)^{5/2} \frac{\epsilon}{\sigma^3} \approx -6.933 \frac{\epsilon}{\sigma^3} \end{aligned} \quad (2-2-23)$$

(上式中的负号表示张力。)

(6) 根据(2-2-11)、(2-2-16)及(2-2-23)可计算得氖晶体晶格常数, 体弹性模量及抗张强度

$$a = 1.54 \sigma = 1.54 \times 3.98 \approx 6.13 (\text{\AA})$$

$$K = 75.15 \frac{e}{\sigma^3} = 75.15 \times 320 \times 10^{-10} / (3.98 \times 10^{-8})^3 \\ \approx 3.81 \times 10^{10} \text{ dyc/cm}^2$$

$$p_m = -6.933 \frac{e}{\sigma^3} = -6.933 \times 320 \times 10^{-10} / (3.98 \times 10^{-8})^3 \\ \approx -3.52 \times 10^9 \text{ dyc/cm}^2$$

因为每摩尔晶体中含有原子数  $N$  应等于阿佛加德罗数

$$N = N_A = 6.022 \times 10^{23} \quad (2-2-24)$$

所以每克分子晶体的结合能应为

$$E_b = U(r_0) = 2N_A e \left[ A_{12} \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - A_6 \left( \frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right] \\ = 2N_A e \left[ \frac{1}{4} \frac{A_6^2}{A_{12}} - \frac{1}{2} \frac{A_6^2}{A_{12}} \right] = -N_A e \frac{A_6^2}{2A_{12}} \\ \approx -8.61 N_A e \approx -8.61 \times 6.022 \times 10^{23} \times 320 \times 10^{-16} \\ \approx -1.66 \times 10^{11} \text{ erg/mol}$$

上面的计算中已利用了(2-2-8)、(2-2-9)及(2-2-10)式。

**2-3** 已知 CsCl 晶体的马德隆常数  $M = 1.7627$ , 晶格常数  $a = 4.11 \text{ \AA}$ , 晶体的摩尔结合能  $|E_b| = 150 \text{ kcal/mol}$ 。

(1) 求出玻恩指数  $n$ 。

(2) 求出晶体的压缩系数  $\beta$ 。

(3) 若要使它的晶格常数缩小 1%, 应对它施加多大的压力?

(4) 当对晶体施加的张力达到抗张强度时, 离子间距增加了多少?

解 (1) 根据(2-14)式, 离子晶体的总相互作用势能为

$$U(r) = -\frac{N}{2} \left( \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n} \right) \quad (2-3-1)$$

在达到平衡时,  $U(r)$  应达到极小值, 即

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

由此可得平衡时, 两近邻正负离子间的距离

$$r_0 = \left( \frac{4\pi\epsilon_0 nB}{Mq^2} \right)^{1/(n-1)} \quad (2-3-2)$$

根据 CsCl 晶体结构(由两个简立方格子沿立方体空间对角线方向位移  $\frac{1}{2}$  的长度套构而成), 其晶格常数  $a$  与正负离子间的距离  $r_0$  有下面关系

$$r_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} a \quad (2-3-3)$$

忽略晶格振动能, 晶体结合能应为平衡时的总互作用势能。

$$\begin{aligned} E_b &= U(r_0) = -\frac{N}{2} \left( \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{B}{r_0^n} \right) \\ &= -\frac{N}{2} \frac{1}{r_0} \left[ \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0} - B \left( \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0 nB} \right) \right] \\ &= -\frac{N}{2r_0} \left( \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left[ 1 - \frac{1}{n} \right] \\ &= -\frac{N}{\sqrt{3}a} \left( \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \end{aligned}$$

因为一个摩尔晶体中含有  $N_A$  (阿佛加德罗常数) 个分子 (即一对正负离子), 所以计算摩尔结合能时, 上式中  $N = 2N_A$ , 即

$$E_b = -\frac{2N_A}{\sqrt{3}a} \left( \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2-3-4)$$

已知

$$\begin{aligned} E_b &= -150 \text{ kcal/mol} = -150 \times 4.1868 \times 10^3 \\ &\approx -6.28 \times 10^5 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$a = 4.11 \text{ \AA} = 4.11 \times 10^{-8} \text{ cm} = 4.11 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\epsilon_0 = 0.885 \times 10^{-11} \text{ C/V} \cdot \text{m}$$

$$q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}$$

$$M = 1.7627$$

根据(2-3-4)式可计算得

$$\begin{aligned} \frac{1}{n} &= 1 - \frac{\sqrt{3} a |E_b| 4\pi\epsilon_0}{2N_A M q^2} \\ &\approx 1 - (4 \times 3.1416 \times \sqrt{3} \times 0.885 \times 10^{-11} \times 4.11 \times 10^{-10} \\ &\quad \times 6.28 \times 10^5) / 2 \times 6.022 \times 10^{23} \times 1.7627 \times (1.602 \\ &\quad \times 10^{-19})^2 \\ &\approx 1 - 0.9125 \approx 0.0875 \end{aligned}$$

所以

$$n \approx 11.43 \quad (2-3-5)$$

(2) 压缩系数  $\beta$  定义为在单位压强作用下, 晶体体积的改变率, 即

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right) \quad (2-3-6)$$

与(2-12)式相比较可知

$$\beta = \frac{1}{K} \quad (2-3-7)$$

即压缩系数  $\beta$  是体弹性模量的倒数。根据(2-13)式,

$$K = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{r_0} \cdot V_0 = \left( \frac{dr}{dV} \right)_{r_0}^2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} \cdot V_0 \quad (2-3-8)$$

[关于上式的推导请参见习题 2-1 中的(2-1-11)式。]在 CsCl 晶体结构的情况下, 每个晶胞的体积为  $a^3$ , 每个晶胞含有正、负两个离子, 因此如果总的离子数为  $N$ , 则晶体的体积为

$$V = \frac{N}{2} a^3 = \frac{N}{2} \left( \frac{2}{\sqrt{3}} \right)^3 r^3 = \frac{4N}{3\sqrt{3}} r^3 \quad (2-3-9)$$

这里已利用晶格常数  $a$  与正负离子间的最近距离  $r$  间的关系:  $r = \frac{\sqrt{3}}{2} a$ , 根据上式可得

$$\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r_0} = \frac{4N}{\sqrt{3}} r_0^3 \quad (2-3-10)$$

根据(2-3-1)式可得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} &= -\frac{N}{2} \frac{1}{r_0^2} \left[ \frac{Mq^2}{2\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{n(n+1)B}{r_0^n} \right] \\ &= -\frac{N}{2} \frac{1}{r_0^2} \left[ \frac{Mq^2}{2\pi\epsilon_0} - \frac{n(n+1)BMq^2}{4\pi\epsilon_0 nB} \right] \\ &= -\frac{N}{2} \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} [2-n-1] \\ &= -\frac{N}{2} \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} (1-n) \end{aligned} \quad (2-3-11)$$

在上面的计算过程中已应用了(2-3-2)式, 把(2-3-10)及(2-3-11)式一起代入(2-3-8)式, 可得

$$\begin{aligned} K &= \frac{3}{16N^2 r_0^4} \cdot \frac{N}{2} \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} (n-1) \cdot \frac{4N}{3\sqrt{3}} r_0^3 \\ &= \frac{Mq^2(n-1)}{32\sqrt{3}\pi\epsilon_0 r_0^4} = \frac{Mq^2(n-1)}{32\sqrt{3}\pi\epsilon_0 \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right)^4} \\ &= \frac{Mq^2(n-1)}{18\sqrt{3}\pi\epsilon_0 a^4} \\ &\approx 1.7627 \times (1.602 \times 10^{-19})^2 \times (11.43-1)/18 \times \sqrt{3} \\ &\quad \times 3.1416 \times 0.885 \times 10^{-11} \times (4.11 \times 10^{-10})^4 \\ &\approx 1.91 \times 10^{10} \text{ N/m}^2 \end{aligned} \quad (2-3-12)$$

所以压缩系数

$$\beta = \frac{1}{K} = 0.52 \times 10^{-10} (\text{m}^3/\text{N}).$$



(3) 根据(2-3-9式)及关系式  $r = \frac{\sqrt{3}}{2} a$ ,

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta a}{a}$$

所以当  $\frac{\Delta a}{a} = -0.01$  时,

$$\frac{\Delta V}{V} = -0.03$$

根据(2-12)式

$$\Delta p = -K \cdot \frac{\Delta V}{V} = 1.91 \times 10^{10} \times 0.03 \approx 5.73 \times 10^8 (\text{N/m}^2)$$

即要使晶格常数缩小 1%, 须对晶体施加  $5.73 \times 10^8 \text{ N/m}^2$  那么大的压力。

(4) 抗张强度就是晶体所能容忍的最大张力, 当超过此张力, 晶体将发生解离。从图 2-1 可知, 晶体可以忍受的最大张力即为  $f(r_m)$ 。所以当对晶体施加的张力达到抗张强度时, 两个最近离子间距即为  $r_m$ , 而  $r_m$  则由(2-9)式决定。因为  $U(r)$  仅表示一对离子间的相互作用势能, 因此根据(2-9)式决定的  $r_m$ , 实际上只考虑了最近邻离子间的相互作用, 而忽略了其它离子间的相互作用, 因此更为精确的  $r_m$  是用下式决定,

$$\left. \frac{d^2 U}{dr^2} \right| = 0 \quad (2-3-13)$$

这里  $U(r)$  用(2-3-1)所示。把(2-3-1)式代入上式, 则得

$$\frac{N}{2r_m^2} \left[ \frac{Mq^2}{2\pi\epsilon_0 r_m} - \frac{n(n+1)B}{r_m^n} \right] = 0$$

由此可以解得

$$r_m = \left[ \frac{2\pi\epsilon_0 n(n+1)B}{Mq^2} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (2-3-14)$$

把上式与(2-3-2)式相比, 得

$$\frac{r_m}{r_0} = \left[ \frac{n+1}{2} \right]^{\frac{1}{n-1}} \approx \left( \frac{11.43+1}{2} \right)^{\frac{1}{10.43}} \approx 1.1915$$

由(2-3-3)式, 可得

$$r_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} a = \frac{\sqrt{3}}{2} \times 4.11 \approx 3.56 \text{ \AA}.$$

所以  $r_m \approx 1.1915 r_0 \approx 1.19 \times 3.56 \approx 4.24 \text{ \AA}$

所以当张力达到抗张强度时, 离子间距增加了

$$r_m - r_0 \approx 0.68 \text{ \AA}.$$

**2-4** 已由实验测得 NaCl 晶体的密度为  $2.16 \text{ g/cm}^3$ , 它的弹性模量为  $2.41 \times 10^{12} \text{ N/m}^2$ 。试求它的结合能(已知 NaCl 型结构的马德隆常数  $M=1.7476$ 。Na 和 Cl 的原子量分别为 23 及 35.45)。

解 设 NaCl 晶体的晶格常数为  $a$ , 则每个晶胞的体积为

$$\Omega = a^3$$

而每个晶胞中含有 4 个 Na 原子和 4 个 Cl 原子。假设 Na 原子及 Cl 原子的质量分别是  $M_+$  及  $M_-$ , 则 NaCl 晶体的密度应为

$$D = \frac{4}{\Omega} (M_+ + M_-) = \frac{4}{a^3} (M_+ + M_-) \quad (2-4-1)$$

因为 Na 及 Cl 的原子量分别为 23 及 35.45, 而每个摩尔中含  $N_A$  (阿佛加德罗常数) 个原子, 所以 Na 及 Cl 的质量应为

$$M_+ = \frac{23}{N_A}$$

$$M_- = \frac{35.45}{N_A}$$

代入(2-4-1)式, 则得

$$D = \frac{4 \times (23 + 35.45)}{N_A a^3} = \frac{233.8}{N_A a^3} \quad (2-4-2)$$

对 NaCl 型结构晶体, 正负离子间的最近距离  $r_0 = a/2$ ,

所以上式也可写成

$$D = \frac{233.8}{8N_A r_0^n} = \frac{29.23}{N_A r_0^3}$$

即

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{29.23}{N_A D}} \approx \sqrt[3]{\frac{29.23}{6.02 \times 10^{23} \times 2.16}} \approx 2.82 \times 10^{-8} (\text{cm}) \quad (2-4-3)$$

当晶格达到平衡时, 晶体互作用势能应取极小值, 根据(2-14)式

$$\left. \frac{du}{dr} \right|_{r_0} = 0 = \frac{N}{2r_0} \left( \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{nB}{r_0^n} \right)$$

由此得到

$$r_0 = \left( \frac{4\pi\epsilon_0 nB}{Mq^2} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (2-4-4)$$

因此晶体的摩尔结合能

$$E_b = U(r_0) = -N_A \left( \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{B}{r_0^n} \right) \quad (2-4-5)$$

[因为每摩尔晶体含有  $N_A$  个正负离子, 所以晶体中总离子数  $N = 2N_A$ ], 把(2-4-4)式代入(2-4-5)式, 则得

$$E_b = -\frac{N_A}{r_0} \left[ \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0} - \frac{BMq^2}{4\pi\epsilon_0 nB} \right] = -\frac{N_A Mq^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2-4-6)$$

根据(2-13)式, 晶体的体弹性模量

$$K = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} \cdot V_0 = \left( \frac{dr}{dV} \right)_{r_0}^2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} \cdot V_0 \quad (2-4-7)$$

[上式的推导请参见习题 2-1 中的(2-1-11)式] 对 NaCl 晶体, 晶体体积可写成

$$V = \frac{Na^3}{8} = N r^3 \quad (2-4-8)$$

[因为每个晶胞含有 8 个离子, 所以整个晶体共有  $N/8$  个

晶胞。]所以,

$$\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r_0} = 3Nr_0^2 \quad (2-4-9)$$

根据(2-14)式, 可得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} &= -\frac{N}{2r_0^3} \left[ \frac{Mq^2}{2\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{n(n+1)B}{r_0^n} \right] \\ &= -\frac{N}{2r_0^3} \frac{Mq^2}{4\pi\epsilon_0} (1-n) \end{aligned} \quad (2-4-10)$$

这里已利用了(2-4-4)式。把(2-4-9)及(2-4-10)式一起代入(2-4-7)式, 可得

$$K = \frac{1}{9N^2 r_0^4} \frac{NMq^2}{8\pi\epsilon_0 r_0^3} (n-1) Nr_0^3 = \frac{Mq^2(n-1)}{72\pi\epsilon_0 r_0^4} \quad (2-4-11)$$

根据上式即可求得玻恩指数  $n$

$$\begin{aligned} n &= 1 + \frac{72\pi\epsilon_0 r_0^4}{Mq^2} K \\ &\approx 1 + \frac{72 \times 3.1416 \times 0.885 \times 10^{-11} \times (2.82 \times 10^{-10})^4}{1.7476 \times (1.602 \times 10^{-19})^2} \\ &\quad \times 2.41 \times 10^{10} \\ &\approx 1 + 6.8 = 7.8 \end{aligned} \quad (2-4-12)$$

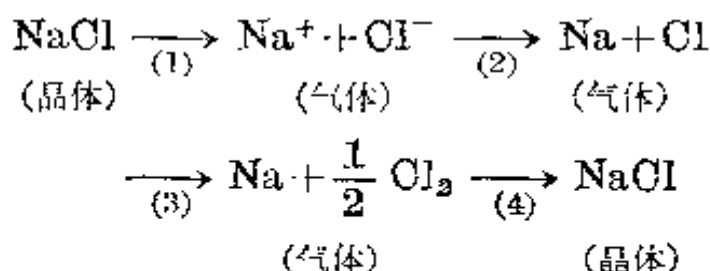
把(2-4-3)及(2-4-12)代入(2-4-6)式, 即可得到 NaCl 晶体的结合能

$$\begin{aligned} E_b &= -\frac{N_A M q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \\ &= -\frac{6.02 \times 10^{23} \times 1.7476 \times (1.602 \times 10^{-19})^2}{4 \times 3.1416 \times 0.885 \times 10^{-11} \times 2.82 \times 10^{-10}} \\ &\quad \times \left(1 - \frac{1}{7.8}\right) \approx 7.51 \times 10^5 (\text{J/mol}) \\ &= 179.3 (\text{kcal/mol}). \end{aligned}$$

**2.5** 在实验上常采用玻恩-哈贝尔(Born-Haber)循环过程来研究离子晶体的结合能及负离子的亲和能。

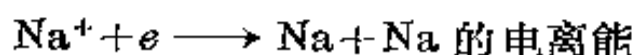
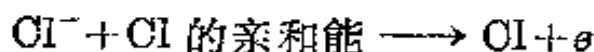
已知 Na 与  $\text{Cl}_2$  反应生成 NaCl 晶体的反应热为 98.2 kcal/mol, Na 的电离能为 146.0 kcal/mol, Cl 的亲能为 90.2 kcal/mol,  $\text{Cl}_2$  解离成 Cl 原子的解离能为 58.0 kcal/mol, 试求 NaCl 晶体的结合能。

解 玻恩-哈贝尔循环过程就是指下面的过程(这里以 NaCl 为例)。

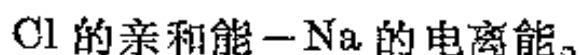


过程(1) NaCl 晶体解离成为由  $\text{Na}^+$  及  $\text{Cl}^-$  组成的气体, 在此过程中, 晶体吸收能量, 其值即是 NaCl 晶体的结合能。

过程(2)  $\text{Na}^+$  及  $\text{Cl}^-$  分别转变成中性原子 Na 及 Cl, 在此过程中能量的变化是



所以在此过程中, 系统吸收的能量是



过程(3) 两个 Cl 原子结合成一个  $\text{Cl}_2$ (分子), 在此过程中系统将释放出  $\text{Cl}_2$  分子的解离能。

过程(4) 中性的 Na 与中性的  $\text{Cl}_2$  分子反应成 NaCl 晶体, 在此过程中, 系统将释放出反应热。

从 NaCl 晶体出发通过 4 个过程最后又变成 NaCl 晶体, 因此整个循环过程系统的能量变化应为零, 即

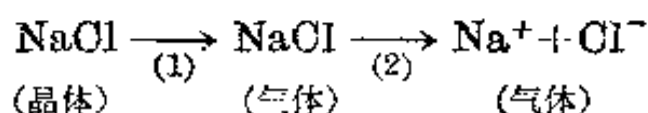
$$E_b + \text{Cl 的亲能} - \text{Na 的电离能} - \frac{1}{2} [\text{Cl}_2 \text{ 的解离能}]$$

$$- \text{Na 与 Cl}_2 \text{ 的反应热} = 0 \quad (2-5-1)$$

Na 的电离能可用光学方法进行测量,  $\text{Cl}_2$  分子的解离能及 Na 与  $\text{Cl}_2$  的反应热均可用化学方法测量, 因此可由上式求得结合能, 根据本题给出的数据可得

$$\begin{aligned} E_b &= \text{Na 的电离能} + \frac{1}{2} [\text{Cl}_2 \text{ 的解离能}] \\ &\quad + \text{Na 与 Cl}_2 \text{ 的反应热} - \text{Cl 的亲和能} \\ &= 546.0 + \frac{58.0}{2} + 98.2 - 90.2 \approx 183 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

实际上, 通常更多的是利用玻恩-哈贝尔循环来求得 Cl 原子的亲和能, 因为虽然也有一些其它方法对亲和能进行测量, 但是总的来说测量精度都较低。因此常是利用此循环过程来求负离子元素的亲和势。这时晶体的结合能须用其它的方法测量得到。例如如习题 2-4 所述的方法, 即根据晶体的体弹性模量及密度(或晶格常数)的测量来决定晶体的结合能。通常更直接的是用下面的方法来测量结合能



先使 NaCl 晶体蒸发(升华)成 NaCl 气体, 这时, 系统需要吸收蒸发热, 而后使 NaCl 分子解离, 成为  $\text{Na}^+$  及  $\text{Cl}^-$ , 在此过程中, 系统将吸收分子的解离能, 很显然晶体的结合能  $E_b$  应是上述两种能量之和, 即

$$E_b = \text{NaCl 晶体蒸发热} + \text{NaCl 分子解离能} \quad (2-5-2)$$

而蒸发热与解离能都是可以直接测量的, 因而  $E_b$  也可根据测量数据直接得到。例如对于 NaCl 晶体, 实验测得它的蒸发热  $= 55.0 \text{ kcal/mol}$ , 而 NaCl 分子解离能  $= 129.7 \text{ kcal/mol}$ , 所以直接得到 NaCl 晶体的结合能

$$E_b = 55.0 + 129.7 = 184.7 \text{ kcal/mol.}$$

## 第三章 晶格振动和晶体的热学性质

### 内 容 提 要

晶体中的原子都在它的平衡位置附近不断地作微振动, 由于原子间的相互关联, 以及晶体的周期性, 这种原子振动在晶体中形成格波。在简谐近似下, 这种格波可以分解成许多简谐平面波的线性叠加。各支简谐平面波的能量是量子化的, 其能量量子即称之为声子。晶格振动与晶体的热学、电学、光学性质密切相关。这里只讨论与晶格振动有关的热学性质。

#### 一、晶格振动的状态及能量

##### 1. 一维原子链的振动状态

(i) 为了讨论晶体中各原子的振动状况, 首先必须知道各原子的受力情况。在简谐近似下, 当两原子间发生相对位移  $\delta$  时, 它们将受到与  $\delta$  成正比的恢复力

$$F = -\beta\delta \quad (3-1)$$

这里  $\beta$  为恢复力常数, 它直接由两原子间的相互作用势能  $U(r)$  所决定

$$\beta = \left( \frac{d^2 U(r)}{dr^2} \right)_{r=a} \quad (3-2)$$

上式中  $a$  是两原子间的平衡距离。

(ii) 知道了各原子的受力情况后, 就可列出各原子的运动方程。对于由两种不同原子组成的一维复式格子, 假设它们的原子质量分别是  $M$  及  $m$ , 如果只考虑最近邻原子间的相互作用, 则它们的运动方程可表示成

$$\begin{cases} m \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} = \beta (x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1}) \\ M \frac{d^2 x_{2n+2}}{dt^2} = \beta (x_{2n+3} + x_{2n+1} - 2x_{2n+2}) \end{cases} \quad (3-3)$$

(iii) 为了求解方程(3-3)式, 令试解

$$\begin{cases} x_{2n+1} = A e^{[iq(2n+1)a - \omega t]} \\ x_{2n+2} = B e^{[iq(2n+2)a - \omega t]} \end{cases} \quad (3-4)$$

把(3-4)式代入(3-3)式, 可得下列线性齐次方程

$$\begin{cases} (2\beta - m\omega^2)A - (2\beta \cos qa)B = 0 \\ -(2\beta \cos qa)A + (2\beta - M\omega^2)B = 0 \end{cases} \quad (3-5)$$

由上面方程可解得两组不同的解:

(a) 声学支格波

$$\omega^2(q) = \frac{\beta}{mM} \{ (m+M) - [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)]^{1/2} \} \quad (3-6)$$

(b) 光学支格波

$$\omega^2(q) = \frac{\beta}{mM} \{ (m+M) + [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)]^{1/2} \} \quad (3-7)$$

而同一原胞中不同原子的振幅比由下式决定

$$\frac{A}{B} = \frac{2\beta - M\omega^2}{2\beta \cos(qa)} = \frac{2\beta \cos(qa)}{2\beta - m\omega^2} \quad (3-8)$$

## 2. 晶格振动的特性

由一维原子链振动的解, 可得到下面有关其振动的特性, 这些特性对三维的晶格振动也同样适用。

(i) 对声学支格波, 当  $q \rightarrow 0$  时, 也即在长波情形下, 由(3-6)式, 可得

$$\omega^2 \approx \frac{\beta}{mM} \{ (m+M) - [m^2 + M^2 + 2mM(1 - 2q^2 a^2)]^{1/2} \}$$



$$\begin{aligned}
&= \frac{\beta}{mM} \{ (m+M) - [(m+M)^2 - 4mMa^2q^2]^{1/2} \} \\
&= \frac{\beta}{mM} \left\{ (m+M) - (m+M) \left[ 1 - \frac{4mMa^2q^2}{(m+M)^2} \right]^{1/2} \right\} \\
&= \frac{\beta}{mM} \left\{ (m+M) - (m+M) \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{4mMa^2q^2}{(m+M)^2} \right] \right\} \\
&= \frac{\beta}{mM} \cdot \frac{2mMa^2q^2}{(m+M)} = \frac{2\beta a^2 q^2}{mM} \\
&\therefore \omega = q \sqrt{\frac{2\beta a^2}{m+M}} \quad (3-9)
\end{aligned}$$

对一维复式格子, 可令

$$D = \frac{m+M}{2a} \quad (3-10)$$

表示其质量线密度。弹性模量  $c$  在一维情况下, 可由下式定义

$$F = c \frac{\delta}{a} \quad (3-11)$$

上式中  $\frac{\delta}{a}$  即表示应变, 比较(3-1)及(3-11)式, 可得

$$\beta = \frac{c}{a} \quad (3-12)$$

根据(3-10)及(3-12)式, (3-9)式可写成

$$\omega = q \sqrt{\frac{c}{D}} = q v_p \quad (3-13)$$

所以在长波情况下, 声学支格波即是弹性波, 上式中

$$v_p = \sqrt{\frac{c}{D}}$$

即是弹性波的相速度。

由(3-6)式可得  $\omega^2 < \frac{2\beta}{m}$ , 所以(3-8)式右边第二个分式

的分母部分  $2\beta - m\omega^2 > 0$ , 另一方面因  $q$  只在第一布里渊区  $\left(-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}\right)$  取值, 所以(3-8)式右边第二分式的分子部分  $2\beta \cos(qa) > 0$ , 因而  $\frac{A}{B} > 0$ 。即在声学支格波中, 同一原胞中的不同原子作相同方向位移, 在长波极限下, 即当  $q \rightarrow 0$  时,  $\frac{A}{B} \rightarrow 1$ , 这时同一原胞中不同原子的振幅也趋向一致。实际上这时声学支格波过渡至连续介质中的弹性波。(在长波情况下, 也即当波长  $\lambda$  比原子间距  $a$  大得多的情况下, 可把晶体近似地看成连续介质, 而声学支格波即是这种连续介质中的弹性波。)

(ii) 对光学支格波, 由(3-7)式可得  $\omega^2 > \frac{2\beta}{m}$ , 所以(3-8)式右边第一分式的分子部分  $2\beta - M\omega^2 < 0$ , 而其分母部分  $2\beta \cos(qa) > 0$ , 因而  $\frac{A}{B} < 0$ , 所以对光学支格波中, 同一原胞中不同原子的振动方向相反, 它表示原胞中不同原子间的相对振动。当  $q \rightarrow 0$  时,  $\frac{A}{B} \rightarrow -\frac{M}{m}$ , 所以在长波振动下,  $mA + MB = 0$ , 原胞质心保持不动。

(iii) 关于波矢  $q$ 。

(a) 首先由(3-6)及(3-7)式可以看到, 无论是声学支格波还是光学支格波, 角频率  $\omega$  都是  $q$  的周期函数, 即当  $q = q' + \frac{\pi}{a}$  时,

$$\omega^2(q) = \omega^2\left(q' + \frac{\pi}{a}\right) = \omega^2(q') \quad (3-14)$$

另外, 根据(3-8)式, 振动方程的解(3-3)式可写成

$$x_{2n+1} = B \frac{2\beta \cos(qa)}{2\beta - m\omega^2} e^{i[q(2n+1)a - \omega t]} \quad \Bigg\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{或 } x_{2n+1} = B \frac{2\beta - M\omega^2}{2\beta \cos(qa)} e^{i[q(2n+1)a - \omega t]} \\ x_{2n+2} = B e^{i[q(2n+2)a - \omega t]} \end{array} \right\} \quad (3-15)$$

由上式也可以看到格波中各原子的位置  $x_{2n+1}$  及  $x_{2n+2}$  也是波矢  $q$  的周期函数。

当  $q = q' + \frac{\pi}{a}$  时,

$$\left. \begin{aligned} x_{2n+1}(q) &= x_{2n+1}\left(q' + \frac{\pi}{a}\right) = B \frac{2\beta \cos\left[\left(q' + \frac{\pi}{a}\right)a\right]}{2\beta - m\omega^2\left(q' + \frac{\pi}{a}\right)} \\ &\quad \times e^{i\left[\left(q' + \frac{\pi}{a}\right)(2n+1)a - \omega t\right]} \\ &= B \frac{-2\beta \cos(q'a)}{2\beta - m\omega^2(q')} e^{i(2n+1)\pi} e^{i[q'(2n+1)a - \omega t]} \\ &= B \frac{2\beta \cos(q'a)}{2\beta - m\omega^2(q')} e^{i[q'(2n+1)a - \omega t]} = x_{2n+1}(q') \\ x_{2n+2}(q) &= x_{2n+2}\left(q' + \frac{\pi}{a}\right) = B e^{i\left[\left(q' + \frac{\pi}{a}\right)(2n+2)a - \omega t\right]} \\ &= B e^{i(2n+2)\pi} e^{i[q'(2n+2)a - \omega t]} \\ &= B e^{i[q'(2n+2)a - \omega t]} = x_{2n+2}(q') \end{aligned} \right\} \quad (3-16)$$

所以  $q' + \frac{\pi}{a}$  与  $q'$  所表示的晶格振动状态完全相同, 即格波对于波矢  $q$  是以  $\frac{\pi}{a}$  为周期的周期函数, 因为  $q' + \frac{\pi}{a}$  与  $q'$  所表示的状态完全相同, 因此在  $\left(-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}\right)$  范围内的  $q$  值就完全包括了晶格振动的所有状态, 也即波矢  $q$  值只要限制在  $\left(-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}\right)$  范围之内。因为  $q$  是在倒格子空间内取值的, 而这一取值范围  $\left(-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}\right)$  正好就是一个倒格子原胞。这里必须注意的是对于这里讨论的一维复式格子, 原胞的基矢为  $2a$ , 因此相应的倒格

子基矢即为  $\frac{2\pi}{2a} = \frac{\pi}{a}$ 。所以我们可以说晶格振动的格波对于波矢  $q$  来说是以倒格子基矢为周期的周期函数。这一结论对于三维情况也完全适用,在三维情况下,(3-14)及(3-16)式可分别写成

$$\omega^2(\mathbf{q} + \mathbf{K}_n) = \omega^2(\mathbf{q}) \quad (3-17)$$

$$\mathbf{x}_{ni}(\mathbf{q} + \mathbf{K}_n) = \mathbf{x}_{ni}(\mathbf{q}) \quad (3-18)$$

上式中  $\mathbf{K}_n$  表示三维晶体的任一倒格矢,  $\mathbf{x}_{ni}$  表示三维晶体中第  $n$  原胞中第  $i$  原子的位置矢量。所以一般来说波矢  $q$  只要在一个倒格子原胞内取值。通常我们取倒格子空间中的 Wigner-Seitz 原胞(即以倒格子空间中任一倒格点为中心,作该点至邻近倒格点之间连线的垂直平分面,由这些垂直平分面所围成的区域。)作为波矢  $q$  的取值范围,并把它称之为第一布里渊区。(或简约布里渊区。)

(b) 根据周期性边界条件,波矢  $q$  只能取分立值

$$q = \frac{l2\pi}{2Na} \quad (l=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3-19)$$

上式中  $N$  表示一维晶格的原胞数,  $2a$  是一维晶格的基矢长度,因此  $2Na$  也即是一维晶格的长度。因为波矢只需在  $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$  范围内取值,因此  $q$  只能取  $N$  个不同的数值。对于三维晶格,波矢  $q$  可以取下面的分立值

$$\mathbf{q} = \frac{l_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (3-20)$$

上式中  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  分别是三维晶格的倒格子基矢,  $N_1, N_2, N_3$  是在正格子基矢  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  方向上的原胞数,因此  $N = N_1 N_2 N_3$  即是晶体的总原胞数。 $l_1, l_2, l_3$  可以取任意的正负整数。因为  $q$  只能在第一布里渊区内取值,因此

$$-\frac{N_i}{2} < l_i \leq \frac{N_i}{2} \quad (i=1, 2, 3)$$

所以  $q$  可以取的值也只是  $N = N_1 N_2 N_3$ 。

总之, 晶格振动波矢的数目 = 晶体原胞数。

(iv) 对于由两种不同原子构成一维复式格子, 可以得到两支不同模式的晶格振动, 即声学支格波与光学支格波。一般来说, 对于一个三维晶格, 晶格振动可以有好多不同模式, 其模式总数决定于原胞中所含的原子个数。对于简单格子, 每个原胞中只包含有一个原子, 这时晶体只能存在三支声学支格波, 它相应于二支横声学支格波和一支纵声学支格波。对于由  $r$  个子晶格套构起来的复式格子, 每个原胞中将包含有  $r$  个原子, 这时晶体中除了存在有三支声学支格波(二支横的、一支纵的)以外, 还存在有  $3(r-1)$  支光学支格波, 其中  $2(r-1)$  支为横光学支格波,  $r-1$  支纵光学支格波。所以对于原胞中包含有  $r$  个原子的复式格子, 共可以有  $3r$  支不同的振动格波。

振动格波的模式数 =  $d \times (\text{原胞中的原子数})$

式中  $d$  为晶体的维数, 对于一维晶格  $d=1$ , 对于三维晶格  $d=3$ 。

(v) 因为晶格振动的频率是波矢的函数, 不同的波矢对应于不同的频率, 因此晶格振动频率的数目应等于晶格振动格波的模式数与波矢的数目的乘积。由前面讨论可知, 它即等于

$$\begin{aligned} & d \times (\text{原胞中的原子数}) \times (\text{晶体原胞数}) \\ & = d \times (\text{晶体中的原子总数}) \end{aligned}$$

因为  $d$  维晶体中, 每个原子都有  $d$  个自由度, 所以,

晶格振动频率的数目 = 晶体的自由度数

### 3. 晶格振动的量子化

(i) 正则坐标(或简正坐标)

(3-4)式仅是振动方程(3-3)式的一个特解, 作为一般解, (3-4)式应可表示成

$$x_{2n+1} = \sum_{qj} A\left(\frac{q}{j}\right) e^{i[q(2n+1)a - \omega t]} \quad (3-21)$$

$$x_{2n+2} = \sum_{qj} B\left(\frac{q}{j}\right) e^{i[q(2n+2)a - \omega t]}$$

这里对  $j$  求和表示对声学支及光学支两种模式的格波求和。由此可见在简谐近似下, 晶格振动可表示成各种不同波矢、不同模式的格波(简谐平面波)的线性叠加, 因此对晶格振动的描述可以采用两种不同方法。第一种方法即是通常所采用的, 确定晶体中各个原子的空间坐标随时间的变化情况。这种方法显然是非常麻烦的, 因为晶体中各个原子相互间都是关联的, 因而我们需要解决的是一个相互间存在有相互作用的多体问题。

第二种方法, 则是从格波(集体振荡)的角度来看, 去讨论晶格振动中各个不同波矢、不同模式格波的振幅有多大。如果各个不同波矢、不同模式的格波的振幅确定了, 那么晶体中的各个原子的振动情况也就完全确定了。为了采用第二种方法, 则必须作坐标变换。对于上面讨论的一维复式格子, 可作下面变换

$$\left. \begin{aligned} x_{2n+1} &= \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_{qj} e_A\left(\frac{q}{j}\right) Q\left(\frac{q}{j}\right) e^{iq(2n+1)a} \\ x_{2n+2} &= \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_{qj} e_B\left(\frac{q}{j}\right) Q\left(\frac{q}{j}\right) e^{iq(2n+2)a} \end{aligned} \right\} \quad (3-22)$$

把(3-22)式与(3-21)式相比较, 可知

$$\frac{e_A\left(\frac{q}{j}\right)}{e_B\left(\frac{q}{j}\right)} = \frac{A\left(\frac{q}{j}\right)}{B\left(\frac{q}{j}\right)} = \frac{2\beta - M\omega\left(\frac{q}{j}\right)}{2\beta \cos(qa)} = \frac{2\beta \cos(qa)}{2\beta - m\omega\left(\frac{q}{j}\right)} \quad (3-23)$$

这里已把波矢为  $q$  第  $j$  支格波(声学支或光学支格波)的角

频率写成  $\omega\left(\frac{q}{j}\right)$ 。而  $Q\left(\frac{q}{j}\right)$  即表示波矢为  $q$ , 第  $j$  支格波的包含有时间因子的振幅, 通常我们把它称之为正则坐标或简正坐标。采用简正坐标  $Q\left(\frac{q}{j}\right)$ , 晶体的哈密顿量可写成

$$H = \frac{1}{2} \sum_{qj} \left[ P\left(\frac{q}{j}\right)^2 + \omega\left(\frac{q}{j}\right)^2 Q\left(\frac{q}{j}\right)^2 \right] \quad (3-24)$$

这里  $P\left(\frac{q}{j}\right)^2 = \dot{Q}\left(\frac{q}{j}\right)^2$

(ii) 量子化

根据量子化的一般步骤, 只要把广义坐标  $Q\left(\frac{q}{j}\right)$  及广义动量  $P\left(\frac{q}{j}\right)$  看作为算符, 并满足下面对易关系

$$\begin{aligned} \left[ P\left(\frac{q}{j}\right), Q\left(\frac{q'}{j'}\right) \right] &= \frac{\hbar}{i} \delta_{qq'} \delta_{jj'} \\ \left[ P\left(\frac{q}{j}\right), P\left(\frac{q'}{j'}\right) \right] &= \left[ Q\left(\frac{q}{j}\right), Q\left(\frac{q'}{j'}\right) \right] = 0 \end{aligned}$$

再通过一系列的运算, 最后可得晶格振动的本征能量

$$E = \sum_{qj} \left\{ n\left(\frac{q}{j}\right) + \frac{1}{2} \right\} \hbar \omega\left(\frac{q}{j}\right) \quad (3-25)$$

这里  $n\left(\frac{q}{j}\right)$  可取一系列正整数。从上式可以看到, 波矢为  $q$ , 第  $j$  支格波的能量可以是  $\hbar \omega\left(\frac{q}{j}\right)$  的  $n\left(\frac{q}{j}\right)$  倍, 再加上  $\frac{1}{2} \hbar \omega\left(\frac{q}{j}\right)$ 。所以晶格振动的能量量子化了, 除了  $\frac{1}{2} \hbar \omega\left(\frac{q}{j}\right)$  以外, 它只能是  $\hbar \omega\left(\frac{q}{j}\right)$  的整数倍。这里不同的  $n\left(\frac{q}{j}\right)$  相应于一系列不同

的能量, 对应于这支  $(qj)$  格波的各个不同的状态。这支  $(qj)$  格波的基态能量(即最低的能量), 显然应该是  $\frac{1}{2} \hbar \omega \left( \frac{q}{j} \right)$ , (常称它为零点能), 相应于  $n \left( \frac{q}{j} \right) = 0$ 。而最低的激发态应该是  $n \left( \frac{q}{j} \right) = 1$ , 其次的激发态应该是  $n \left( \frac{q}{j} \right) = 2$ 。从这里可以看到,  $\hbar \omega \left( \frac{q}{j} \right)$  可以作为  $(q, j)$  格波的激发单元, 常称它为“元激发”, 通常我们把它形象地看成是一种粒子(常称“准粒子”或“粒子”)。例如相应于  $n \left( \frac{q}{j} \right) = 3$  的状态, 我们认为在此状态中存在有三个准粒子。与此状态相对应的能量为  $\left( 3 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \left( \frac{q}{j} \right)$ 。所以,  $n \left( \frac{q}{j} \right)$  也就是这种准粒子的粒子数。在晶格振动的情况下, 这种准粒子(或元激发)有一个特殊的名称, 那就是“声子”。因此,  $(q, j)$  格波的状态可以用声子数  $n \left( \frac{q}{j} \right)$  来描述, 与此相应的能量为  $\left[ n \left( \frac{q}{j} \right) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega \left( \frac{q}{j} \right)$ , 而整个晶格振动的状态可以用一组声子数  $\left\{ n \left( \frac{q_1}{j_1} \right), n \left( \frac{q_2}{j_2} \right), \dots \right\}$  来描述, 它表示波矢为  $q_1$ , 第  $j_1$  支格波的声子数为  $n \left( \frac{q_1}{j_1} \right)$ ; 波矢为  $q_2$ , 第  $j_2$  支格波的声子数为  $n \left( \frac{q_2}{j_2} \right)$ , ..., 其总的能量即由(3-25)式表示。在三维晶格的情况下, (3-25)式应改写成下面形式

$$E = \sum_{qj} \left\{ n \left( \frac{q}{j} \right) + \frac{1}{2} \right\} \hbar \omega \left( \frac{q}{j} \right) \quad (3-25)'$$

#### 4. 极性晶体中的长光学支格波。



(i) 黄昆方程

$$\left. \begin{aligned} \dot{\mathbf{W}} &= b_{11} \mathbf{W} + b_{12} \mathcal{E} \\ \mathbf{P} &= b_{21} \mathbf{W} + b_{22} \mathcal{E} \end{aligned} \right\} \quad (3-26)$$

这里  $\mathbf{W}$  是离子的位移参量, 它与正负离子的位移  $\mathbf{S}_+$  及  $\mathbf{S}_-$  有下面的关系

$$\mathbf{W} = \sqrt{\frac{N\mu}{V}} (\mathbf{S}_+ - \mathbf{S}_-) \quad (3-27)$$

式中  $\mu$  是正负离子的折合质量,  $N$  及  $V$  分别是晶体中的原胞数及晶体体积。  $\mathbf{P}$  及  $\mathcal{E}$  分别是极化强度及电场强度 (在未对晶体施加外场时, 这里的  $\mathcal{E}$  表示由于正负离子的相对振动所引起的电场强度。在施加外场后,  $\mathcal{E}$  即表示由正负离子相对位移所引起的电场强度与外加电场强度之和), 系数  $b_{11}$ 、 $b_{12}$ 、 $b_{21}$ 、 $b_{22}$  由下式给出

$$\left. \begin{aligned} b_{11} &= -\omega_{T0}^2 \\ b_{12} &= b_{21} = \{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \epsilon_0\}^{1/2} \omega_{T0} \\ b_{22} &= \epsilon_0 (\epsilon_\infty - 1) \end{aligned} \right\} \quad (3-28)$$

这里  $\omega_{T0}$  是在长波极限下, 即当  $q \rightarrow 0$  时横向光学支格波的角频率,  $\epsilon_s$  及  $\epsilon_\infty$  分别是晶体的静态及高频介电常数。

(ii) 对于横向光学支晶格振动, 因为是一个横波, 因此

$$\text{div } \mathbf{W} = 0$$

(只要令  $\mathbf{W} = \mathbf{W}_0 \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ , 并注意到  $\mathbf{q} \perp \mathbf{W}_0$ , 即可证明上式)。因此在晶体中不会引起正负离子密度的起伏, 也即不会形成由于正负离子位移而产生的电场, 所以在不加外场的情况下,  $\mathcal{E} = 0$ , 这样由 (3-26) 式的第一式即得

$$\dot{\mathbf{W}} = b_{11} \mathbf{W}$$

这样即可得到其振动频率为  $\sqrt{-b_{11}} = \omega_{T0}$

(iii) 对于纵向光学支晶格振动,  $\text{div } \mathbf{W} \neq 0$ , 因此晶体中存

在有正负离子的密度涨落, 也即纵向光学支晶格振动将在晶体中引起极化电场。在不加外电场的情况下,  $\mathcal{P}$  仍不等于零。这种极化电场使纵向振动的恢复力增加, 因此提高了纵向光学支格波的角频率  $\omega_{LO}$ , 使极性晶体中  $\omega_{LO} > \omega_{TO}$

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{LO}^2} = \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_0} \quad (3-29)$$

## 二、晶格振动的热容量

1. 声子数的多少决定于晶体温度高低, 在温度  $T$  时, 波矢为  $\mathbf{q}$  第  $j$  支格波的平均声子数

$$\bar{n}(\mathbf{q}_j) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-[n+\frac{1}{2}] \hbar \omega(\mathbf{q}_j)/K_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-[n+\frac{1}{2}] \hbar \omega(\mathbf{q}_j)/K_B T}} = \frac{1}{e^{\hbar \omega(\mathbf{q}_j)/K_B T} - 1} \quad (3-30)$$

因此波矢为  $\mathbf{q}$ , 第  $j$  支格波的平均能量

$$\bar{E}(\mathbf{q}_j) = \left[ \bar{n}(\mathbf{q}_j) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega(\mathbf{q}_j) \quad (3-31)$$

晶格振动(即所有格波)的平均总能量

$$\bar{E} = \sum_{\mathbf{q}j} \bar{E}(\mathbf{q}_j) = \sum_{\mathbf{q}j} \left\{ \frac{\hbar \omega(\mathbf{q}_j)}{e^{\hbar \omega(\mathbf{q}_j)/K_B T} - 1} + \frac{1}{2} \hbar \omega(\mathbf{q}_j) \right\} \quad (3-32)$$

晶格振动的热容量即为

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right) = \sum_{\mathbf{q}j} K_B \left[ \frac{\hbar \omega(\mathbf{q}_j)}{K_B T} \right]^2 \frac{e^{\hbar \omega(\mathbf{q}_j)/K_B T}}{(e^{\hbar \omega(\mathbf{q}_j)/K_B T} - 1)^2} \quad (3-33)$$

为了进一步对(3-33)式进行计算, 引进频率分布函数(或状态密度)  $\rho(\omega)$ , 它表示在单位频率间隔内的状态数, 这样就可以把(3-33)式中的求和  $\sum_{\mathbf{q}j}$  化成对  $\omega$  的积分

$$C_V = \int_0^{\omega_m} K_B \left( \frac{\hbar \omega}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / K_B T}}{(e^{\hbar \omega / K_B T} - 1)^2} \rho(\omega) d\omega \quad (3-34)$$

式中  $\omega_m$  是晶格振动的最大角频率。

## 2. $\rho(\omega)$ 的计算

(i) 一维晶格的情况, 由(3-19)式可知, 波矢  $q$  的两个分立值之间的间距是  $\frac{2\pi}{2Na} = \frac{2\pi}{L}$  (这里  $L$  是一维晶格的长度), 因此在  $\Delta q$  范围内可以取  $\frac{L}{2\pi} \Delta q$  个分立值, 也即在  $\Delta q$  范围内可以有  $\frac{L}{2\pi} \Delta q$  个状态数。设第  $j$  支格波的色散关系为  $\omega_j(q)$ , 则在  $\Delta\omega$  范围内第  $j$  支格波可以有的状态数为

$$\Delta z_j = \frac{2L}{2\pi} \left| \frac{\Delta q}{\Delta\omega} \right| \Delta\omega = \frac{2L}{2\pi} \left[ \left| \frac{d\omega_j(q)}{dq} \right| \right]^{-1} \Delta\omega$$

这里系数 2 是因为考虑到  $\omega$  是  $q$  的偶函数, 对应于同一个  $\Delta\omega$ , 可以有  $\pm \Delta q$ , 所以可以有  $2 \frac{L}{2\pi} |\Delta q|$  个状态数。因此,  $\Delta\omega$  范围内晶格振动总的状态数即为

$$\Delta z = \sum_j \Delta z_j = \frac{2L}{2\pi} \sum_j \left[ \left| \frac{d\omega_j(q)}{dq} \right| \right]^{-1} \Delta\omega$$

由此即可求得

$$\rho(\omega) = \frac{\Delta z}{\Delta\omega} = \frac{L}{\pi} \sum_j \left[ \left| \frac{d\omega_j(q)}{dq} \right| \right]^{-1} \quad (3-35)$$

在一维简单格子的情况下, 只能有一支声学支格波, 因此

$$\rho(\omega) = \frac{L}{\pi} \left[ \left| \frac{d\omega(q)}{dq} \right| \right]^{-1} \quad (3-35a)$$

(ii) 二维晶格的情况, 这时在  $dq_x dq_y$  范围内可以有  $\frac{A}{(2\pi)^2} \cdot dq_x dq_y$  个状态数 (这里  $A$  是二维晶格的面积), 也即在单位  $q$  平面的面积内, 可以有  $\frac{A}{(2\pi)^2}$  个状态数。设第  $j$  支格波的色散关

系为  $\omega_j(\mathbf{q})$ , 可以在  $\mathbf{q}$  平面内画出  $\omega_j(\mathbf{q})$  的二条等频曲线  $\omega_j(\mathbf{q}) = \omega$  及  $\omega_j(\mathbf{q}) = \omega + d\omega$  (如图 3-1 所示)。现在计算这两条等频曲线之间的面积。取等频曲线上的线元  $dl$ , 在等频曲线的法线方向上, 两条等频曲线间的距离为  $dq_{\perp}$ 。因此两条等频曲线间的面积为

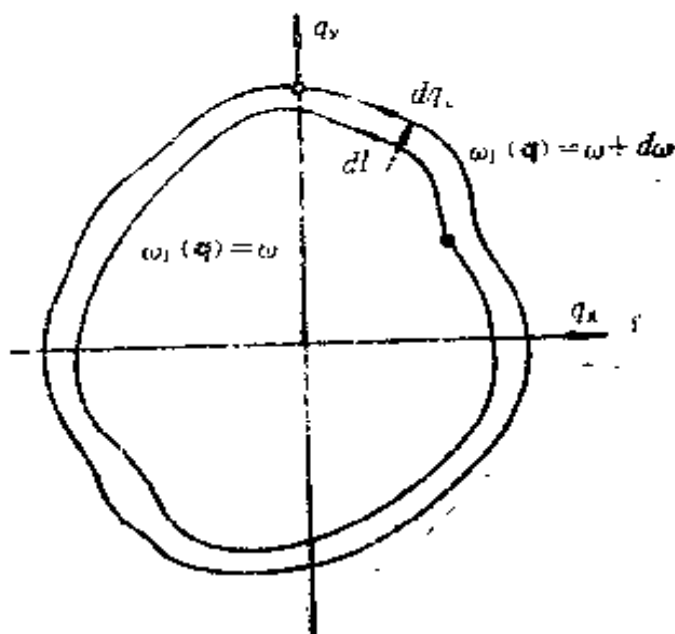


图 3-1 二维倒格子空间中的两条等频曲线

$$\oint_{\omega_j(\mathbf{q})=\omega} dq_{\perp} dl$$

这里  $\oint_{\omega_j(\mathbf{q})=\omega} \dots dl$  表

示沿着等频曲线

$$\omega_j(\mathcal{C}) = \omega$$

进行线积分。这样, 在  $\omega - \omega + d\omega$  范围内的第  $j$  支格波的状态数即为

$$dz_j = \frac{A}{(2\pi)^2} \oint_{\omega_j(\mathbf{q})=\omega} dq_{\perp} dl$$

因为

$$d\omega = d\mathbf{q} \cdot \nabla \omega_j(\mathbf{q}) = |\nabla \omega_j(\mathbf{q})| dq_{\perp}$$

所以,

$$dq_{\perp} = d\omega / |\nabla \omega_j(\mathbf{q})|$$

这样,

$$dz_j = \frac{Ad\omega}{(2\pi)^2} \oint_{\omega_j(\mathbf{q})=\omega} \frac{dl}{|\nabla \omega_j(\mathbf{q})|}$$

在  $\omega - \omega + d\omega$  范围内晶格振动总状态数

$$dz = \sum_j dz_j = \frac{Ad\omega}{(2\pi)^2} \sum_j \oint_{\omega_j(\mathbf{q})=\omega} \frac{dl}{|\nabla \omega_j(\mathbf{q})|}$$

所以,

$$\rho(\omega) = \frac{dz}{d\omega} = \frac{A}{(2\pi)^2} \sum_j \oint_{\omega_j(\mathbf{q})=\omega} \frac{dl}{|\nabla \omega_j(\mathbf{q})|} \quad (3-36)$$

(iii) 三维品格情况, 这时在单位  $\mathbf{q}$  空间体积内, 可以有  $\frac{V}{(2\pi)^3}$  个状态数 (这里  $V$  为三维晶体的体积), 在  $\mathbf{q}$  空间内可以画出  $\omega_j(\mathbf{q}) = \omega$  的等频面, 与二维情况相类似, 可以推导得

$$\rho(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \oint_{\omega_j(\mathbf{q})=\omega} \frac{dS}{|\nabla \omega_j(\mathbf{q})|} \quad (3-37)$$

这里  $\oint_{\omega_j(\mathbf{q})=\omega} \cdots dS$  表示在等频面  $\omega_j(\mathbf{q}) = \omega$  上进行面积分。

因为实际晶体晶格振动的色散关系都十分复杂, 所以在计算  $\rho(\omega)$  时常采用下面近似模型。

### 3. 爱因斯坦模型

在此模型中认为所有不同波矢, 不同模式的格波角频率都相同, 都为  $\omega_E$ , 所以在此模型下,  $\rho(\omega)$  可表示成

$$\rho(\omega) = 3rN\delta(\omega - \omega_E) \quad (3-38)$$

式中  $r$  表示原胞中的原子数,  $N$  表示晶体中的原胞数, 所以  $rN$  表示晶体中总原子数,  $3rN$  即表示晶体的总自由度数, 也就是晶格振动的所有状态数。把 (3-38) 式代入 (3-34) 式则得

$$C_V = 3rNK_B \left( \frac{\hbar\omega_E}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/K_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/K_B T} - 1)^2} \quad (3-39)$$

定义爱因斯坦温度  $\Theta_E$

$$K_B \Theta_E = \hbar\omega_E \quad (3-40)$$

则 (3-39) 式可写成

$$C_V = 3rNK_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (3-41)$$

$\Theta_E$  的值根据实验凑合决定。

高温下,

$C_V \approx 3rNK_B$  能与实验 (杜隆-珀替定律) 相符。

低温下,

$$C_V \simeq 3rNK_B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}$$

比实验结果(与  $T^3$  成正比)更快地趋近于零。主要原因是在实际晶体中存在着频率较低的声学支格波(在长波极限下, 即当  $q \rightarrow 0$  时  $\omega \rightarrow 0$ ), 这些声学支格波在低温时都能被激发, 成为低温热容量的主要贡献。而在此模型中, 只考虑存在一个较高的频率  $\omega_E$ , 因此在低温时, 热容量很快下降。

#### 4. 德拜模型

在此模型中, 认为晶格振动的所有格波都是弹性波, 实际上也即以弹性波的色散关系

$$\omega(q) = qv_p \quad (3-42)$$

近似地替代晶格振动的所有模式格波的色散关系, 并且认为晶体中只存在三支弹性波(即二支横波, 一支纵波)。这样把(3-42)式代入(3-37)式, 即得

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \oint_{qv_p=\omega} \frac{dS}{v_p} = \frac{3r}{(2\pi)^3} \frac{1}{v_p} \oint_{qv_p=\omega} dS \\ &= \frac{3V}{(2\pi)^3} \frac{1}{v_p} 4\pi q^2 \Big|_{q=\frac{\omega}{v_p}} \\ &= \frac{3V}{(2\pi)^3} \frac{1}{v_p} 4\pi \left( \frac{\omega}{v_p} \right)^2 = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_p^3} \end{aligned} \quad (3-43)$$

因为晶格振动共可以有  $3rN$  个状态, 所以要求

$$\int_0^{\omega_m} \rho(\omega) d\omega = 3rN \quad (3-44)$$

上式中  $\omega_m$  表示最大的弹性波角频率, 把(3-43)式代入(3-44)式, 可得

$$\omega_m = \left( 6\pi^2 \frac{rN}{V} \right)^{1/3} v_p \quad (3-45)$$

把(3-43)式代入(3-34)式, 即可得

$$C_V = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{v_p^3} \int_0^{\omega_m} K_B \left( \frac{\hbar\omega}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/K_B T} \omega^2 d\omega}{(e^{\hbar\omega/K_B T} - 1)^2} \\ = 9rN K_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \quad (3-46)$$

这里已定义德拜温度  $\Theta_D$

$$K_B \Theta_D = \hbar \omega_m \quad (3-47)$$

$\Theta_D$  也可由实验拟合决定, 也可根据弹性波的波速  $v_p$  计算得到, 在低温区, 即当  $T \ll \Theta_D$  时,  $\frac{\Theta_D}{T} \rightarrow \infty$

因此

$$C_V = 9rN K_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \propto T^3 \quad (3-48)$$

这一结果能与实验很好相符。

这是因为在低温区对晶格振动比热的贡献主要来自长波长的声学支格波。(因为这些格波有较低的频率, 在低温下仍能被激发。)而长波长声学支格波, 在长波极限下, 就是弹性波。

### 三、非简谐效应

1. 在简谐近似下, 恢复力由(3-1)式表示, 因此原子间的相互作用势能可表示成

$$U_k = \frac{1}{2} \beta \delta^2 \quad (3-49)$$

实际晶体中原子间相互作用势能  $U$  与(3-49)式并不完全相符, 我们把两者之差  $U - U_k = U_n$  通称之为非简谐项。

非简谐项的效应使声子态不再是严格的定态, 声子可以产生也可以湮灭。<sup>⑥</sup> 因而声子具有一定寿命, 一个频率为  $\omega$ 、波矢为  $\mathbf{q}$  的声子被湮灭后, 可以产生二个或多个其它不同频率及不同波矢的声子, 也可以在湮灭二个或多个声子后产生另一个其它声子。这种声子间的转换过程有时也把它们看成声子间相互

“碰撞”。在声子间发生相互转换过程中,必须同时满足能量守恒及波矢守恒

$$\left. \begin{aligned} \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 &= \hbar\omega_3 \\ \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 &= \mathbf{q}_3 + \mathbf{K}_h \end{aligned} \right\} \quad (3-50)$$

或

$$\left. \begin{aligned} \hbar\omega_1 &= \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3 \\ \mathbf{q}_1 &= \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{K}_h \end{aligned} \right\} \quad (3-50a)$$

转换(碰撞)之前的声子总能量必须与转换(碰撞)之后的声子总能量相等。但是对于波矢,不一定要严格相等,两者可以相差一个任意的倒格矢  $\mathbf{K}_h$ 。因此根据波矢是否严格守恒,可以把声子间互作用过程分成两类:

① 正常过程,要求转换前后波矢严格相等,即  $\mathbf{K}_h = 0$ 。

② 倒逆过程,即相应于  $\mathbf{K}_h \neq 0$  的情况。

倒逆过程的存在是由于声子状态是波矢  $\mathbf{q}$  的周期函数,如图3-2(a)所示。正方形表示某二维晶格的第一布里渊区,  $\mathbf{q}_1$ 、 $\mathbf{q}_2$  两个声子相互碰撞以后被湮灭,而产生一个声子  $\mathbf{q}_3$ ,但因为声子状态是波矢的周期函数,因此  $\mathbf{q}_3'$  的状态与  $\mathbf{q}_3' - \mathbf{K}_h = \mathbf{q}_3$  的状态完全相等价,而通常我们都用第一布里渊区的  $\mathbf{q}$  来表示声子状态,这样我们就得到倒逆过程

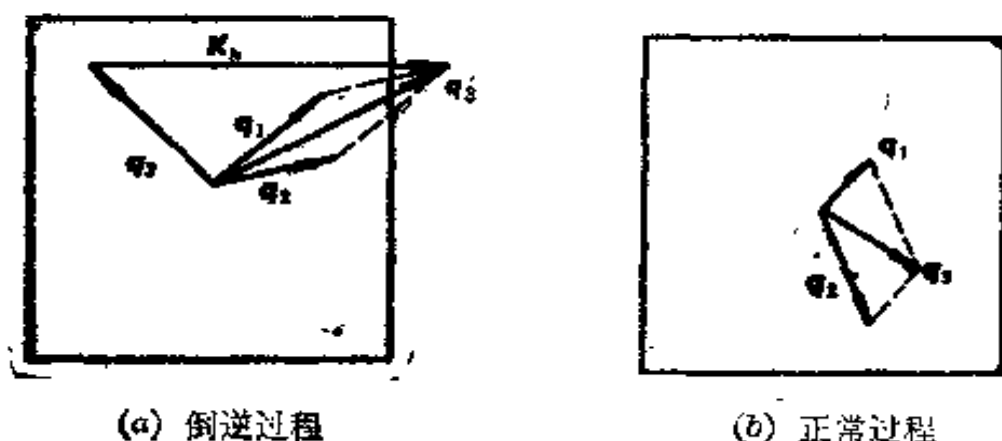


图 3-2



$$q_1 + q_2 = q_3 + K_\lambda,$$

图 3-2 (b) 示出了正常过程的情况, 这时, 无论湮灭的声子或产生的声子, 它们的波矢都在第一布里渊区内。

## 2. 热传导

流过晶体的能流密度  $Q$  与晶体中的温度梯度  $\nabla T$  成正比

$$Q = K \nabla T \quad (3-51)$$

其比例系数  $K$  称之为热导系数。

对于不含有自由载流子的绝缘体, 热导主要依靠声子来完成, 如果没有非简谐效应, 声子间就没有相互作用, 在晶体高温端被激发起来的声子就不会被湮灭, 也即被激发起来的声子在运动过程中不会受到碰撞, 因此, 在晶体中不可能存在声子密度的梯度, 这样在晶体中也不可能建立起温度梯度, 因而晶体的热导系数  $K$  为无穷大。把声子系统看成是理想气体, 利用气体动力学论可以导出热导系数  $K$  为

$$K = \frac{1}{3} C_V^0 \bar{v} l \quad (3-52)$$

这里  $\bar{v}$  为声子的平均速度,  $C_V^0$  为晶体的晶格振动比热 (即单位体积的热容量),  $l$  是声子的平均自由程。

## 3. 热膨胀

以一维简单格子为例, 它的色散关系可表示成

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

根据周期边界条件,  $q = \frac{2\pi}{Na} l$ , ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ), 所以

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{\pi l}{N} \right| \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (3-53)$$

在简谐近似下,  $\beta$  将是一个严格的常数, 所以从上式可见, 晶格振动的频率  $\omega$  与晶格常数  $a$  无关。如果考虑非简谐效应,

$$\beta = \left( \frac{d^3 U}{dr^3} \right)_{r=a}$$

将不再是一个常数, 而是晶格常数  $a$  的函数。[在简谐近似下, 势能  $U(r)$  是  $r$  的二次函数, 因此  $\beta$  是严格的常数。]

$$\frac{d\beta}{da} = \left( \frac{d^3 U}{dr^3} \right)_{r=a}$$

对(3-53)式的等式两边取对数, 可得

$$\ln \omega = \frac{1}{2} \ln \beta + C \quad (3-54)$$

式中  $C$  是与  $a$  无关的常数项, 由此可得

$$\frac{d \ln \omega}{da} = \frac{1}{2} \frac{d \ln \beta}{da} = \frac{1}{2} \left( \frac{d^3 U}{dr^3} \right)_{r=a} / \left( \frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r=a} \quad (3-55)$$

所以, 在简谐近似下, 晶格振动的频率与晶格常数无关, 因而也与晶体的体积无关。如果考虑非简谐效应, 则晶格振动的频率将与晶格常数有关, 因而也与晶体的体积有关。设想对晶体施加一压力, 使晶体改变体积, 由于非简谐效应, 将使晶格振动的频率也发生变化, 因而使晶体的内能也发生变化(晶格振动的能量是晶体内能的一部分), 晶体内能的这种变化是由于外力对晶体做功的结果。如果外力对晶体做了正功, 则晶体内能增加, 我们也可看成是晶体对外力做了负功。反之, 则晶体内能减少, 晶体对外力做了正功, 外力对晶体做了负功。由此可见, 由于晶格振动(以及非简谐效应), 晶体中存在有一种“热压力”。这种热压力的大小直接与晶格振动能量有关。通常, 晶体中还存在着与弹性模量有关的弹性力。弹性力与热压力一起, 与大气压力相平衡, 由此决定了晶体的体积。当晶体的温度发生改变时, 晶格振动能也随之发生变化, 因而热压力也将发生变化, 结果使晶体不能与大气压力保持平衡, 从而导致晶体的体积也发生变化, 这样就产生了热膨胀现象。

晶体自由能可表示成

$$F = U(V) + \sum_i \left\{ \frac{1}{2} h\nu_i + K_B T \ln(1 - e^{-h\nu_i/K_B T}) \right\} \quad (3-56)$$

式中  $U(V)$  表示仅与晶体的体积有关, 而与温度(或晶格振动)无关的自由能, 可以把它看成是  $T=0$  时的自由能, 第二项表示晶格振动对自由能的贡献, 根据热力学关系

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{1}{V} \sum_i \bar{E}_i \frac{d \ln \nu_i}{d \ln V} \quad (3-57)$$

$$\text{式中 } \bar{E}_i = \frac{1}{2} h\nu_i + \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/K_B T} - 1}$$

表示频率为  $\nu_i$  的格波的平均能量。常把与非简谐效应有关的

$$-\frac{d \ln \nu_i}{d \ln V} = \gamma \quad (3-58)$$

称之为格林爱森常数 (实际上  $\gamma$  稍与温度有关, 仅在  $T < 0.05\theta_D$  及  $T > 0.5\theta_D$  范围内可近似看成常数), 因此(3-57)式可写成

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{\bar{E}}{V} \gamma \quad (3-59)$$

上式中第一项即表示与弹性模量  $c$  有关的弹性力。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = c \frac{V - V_0}{V_0} \quad (3-60)$$

而第二项即表示与晶格振动有关的热压力。

在热平衡时,  $p$  应与外界大气压力  $p_{\text{大气压}}$  相平衡。

即

$$-c \frac{V - V_0}{V_0} + \frac{\bar{E}}{V} \gamma = p_{\text{大气压}} \quad (3-61)$$

通常固体的弹性力与热压力比大气压力  $p_{\text{大气压}}$  大得多, 因此

可近似地取  $p_{\text{大气压}} = 0$ , 这样由(3-61)式可得

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{\gamma}{\epsilon} \frac{\bar{E}}{V} \quad (3-62)$$

体热胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right) = \frac{\gamma}{\epsilon} \frac{1}{V} \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right) = \frac{\gamma}{\epsilon} C_V^0 \quad (3-63)$$

这里  $C_V^0$  表示单位体积的热容量, 即比热。

## 习 题

**3-1** 设有一维的离子晶体, 正负离子间的质量分别为  $M_+$  及  $M_-$ , 它们间的势能可表示成

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{e^2 b^{n-1}}{n A^{n-1}}$$

这里  $r$  是两离子间的距离,  $e$  为离子电荷,  $n$  及  $b$  为常参量。

(1) 如果只考虑最近邻原子间的相互作用, 在简谐近似下, 求出该离子晶体的晶格振动频谱。

(2) 求出它的频率分布函数。

(3) 若采用德拜模型, 写出它的频率分布函数及德拜温度。

(4) 计算它的格林爱森参数。

解 (1) 根据正负离子间的势能表示式可以求出晶体的晶格常数  $2a$ 。在平衡位置  $r=a$  时,  $U(r)$  应取极小值,

$$\begin{aligned} \text{即} \quad \left( \frac{dU(r)}{dr} \right)_{r=a} &= -\frac{e^2}{a^2} - \frac{e^2 b^{n-1}}{a^{n+1}} = 0 \\ \therefore a &= b \end{aligned} \quad (3-1-1)$$

由(3-2)式, 可计算得恢复力常数

$$\begin{aligned} \beta &= \left( \frac{d^2 U(r)}{dr^2} \right)_{r=a} = -\frac{2e^2}{a^3} + \frac{e^2 (n-1) b^{n-1}}{a^{n+2}} \\ &= (n-1) e^2 b^{-3} \end{aligned} \quad (3-1-2)$$

它的运动方程与(3-3)式相似,可写成

$$\left. \begin{aligned} M_- \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} &= \beta (x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1}) \\ M_+ \frac{d^2 x_{2n+2}}{dt^2} &= \beta (x_{2n+3} + x_{2n+1} - 2x_{2n+2}) \end{aligned} \right\} \quad (3-1-3)$$

这里已用  $x_{2n}, x_{2n+2}, \dots$ , 表示正离子的位移;  $x_{2n+1}, x_{2n+3}, \dots$ , 表示负离子的位移, 方程(3-1-3)式的解已如(3-6)及(3-7)式所示,可写成

$$\begin{aligned} \omega_A^2(q) &= \frac{\beta}{M_+ M_-} \{ (M_+ + M_-) - [M_+^2 + M_-^2 \\ &\quad + 2M_+ M_- \cos(2qa)]^{1/2} \} \\ &= \frac{(n-1)e^2 b^{-3}}{\mu} \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{4\mu}{M} \sin^2 qb \right]^{1/2} \right\} \end{aligned} \quad (3-1-4)$$

$$\begin{aligned} \omega_O^2(q) &= \frac{\beta}{M_+ M_-} \{ (M_+ + M_-) + [M_+^2 + M_-^2 \\ &\quad + 2M_+ M_- \cos(2qa)]^{1/2} \} \\ &= \frac{(n-1)e^2 b^{-3}}{\mu} \left\{ 1 + \left[ 1 - \frac{4\mu}{M} \sin^2 qb \right]^{1/2} \right\} \end{aligned} \quad (3-1-5)$$

这里已令

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-} \quad (3-1-6)$$

$$M = M_+ + M_- \quad (3-1-7)$$

(2) 在一维的情况下,由(3-35)式可得

$$\rho(\omega) = \frac{L}{\pi} \sum_j \left[ \left| \frac{d\omega_j(q)}{dq} \right| \right]^{-1} \quad (3-1-8)$$

这里的  $\sum_j$  表示对所有可能的振动模式进行求和,在现在的情况下,一共只有两支格波即声学支格波及光学支格波。

对声学支格波,对(3-1-4)式的等式两边分别对  $q$  求导数

$$\begin{aligned}
2\omega_A(q) \frac{d\omega_A(q)}{dq} &= \frac{2\beta b}{M} \sin 2qb \left[ 1 - \frac{4\mu}{M} \sin^2 qb \right]^{-1/2} \\
&= \frac{2\beta b}{M} \left[ \frac{\beta - \mu\omega_A^2}{\beta} \right]^{-1} \frac{2}{\beta} \\
&\quad \times \sqrt{\frac{M}{4\mu}} [2\mu\beta\omega_A^2 - \mu^2\omega_A^4]^{1/2} \\
&\quad \times \left[ 1 - \frac{M(2\mu\beta\omega_A^2 - \mu^2\omega_A^4)}{4\mu\beta^2} \right]^{1/2} \\
&= \frac{b}{\sqrt{M}} \omega_A [4\beta^2(2\beta - \mu\omega_A^2) \\
&\quad - M\omega_A^2(2\beta - \mu\omega_A^2)^2]^{1/2} / (\beta - \mu\omega_A^2) \\
\therefore \frac{d\omega_A(q)}{dq} &= \frac{b}{2\sqrt{M}} [4\beta^2(2\beta - \mu\omega_A^2) \\
&\quad - M\omega_A^2(2\beta - \mu\omega_A^2)^2]^{1/2} / (\beta - \mu\omega_A^2)
\end{aligned} \tag{3-1-9}$$

同理对光学支格波有

$$\begin{aligned}
\frac{d\omega_O(q)}{dq} &= \frac{b}{2\sqrt{M}} \frac{1}{(\beta - \mu\omega_O^2)} [4\beta^2(2\beta - \mu\omega_O^2) \\
&\quad - M\omega_O^2(2\beta - \mu\omega_O^2)^2]^{1/2}
\end{aligned} \tag{3-1-10}$$

所以对于声学波与光学波,  $\frac{d\omega_A}{dq}$  与  $\frac{d\omega_O}{dq}$  具有相同的形式, 但是由(3-1-4)及(3-1-5)式可知  $\omega_A$  与  $\omega_O$  处在不同范围

$$0 \leq \omega_A \leq \frac{2\beta}{M_{\max}} \tag{3-1-11}$$

$$\frac{2\beta}{M_{\min}} \leq \omega_O \leq \frac{2\beta}{\mu} \tag{3-1-12}$$

这里  $M_{\max}$  表示  $M_+$  与  $M_-$  中间的大的一個质量, 而  $M_{\min}$  表示  $M_+$  与  $M_-$  中间的小的一个质量, 两支频带没有相互重叠的区域, 所以(3-1-8)式可统一写成

$$\rho(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{2\sqrt{M}}{b} \left| \frac{(\beta - \mu\omega^2)}{[4\beta^2(2\beta - \mu\omega^2) - M\omega^2(2\beta - \mu\omega^2)^2]^{1/2}} \right|$$

因为

$$\begin{aligned} & 4\beta^2(2\beta - \mu\omega^2) - M\omega^2(2\beta - \mu\omega^2)^2 \\ &= M\mu^2\left(\frac{2\beta}{\mu} - \omega^2\right)\left(\frac{2\beta}{M_+} - \omega^2\right)\left(\frac{2\beta}{M_-} - \omega^2\right) \end{aligned}$$

所以  $\rho(\omega)$  也可写成

$$\rho(\omega) = \frac{2L}{\pi} \frac{1}{b} \left| \frac{\frac{\beta}{\mu} - \omega^2}{\left[\left(\frac{2\beta}{\mu} - \omega^2\right)\left(\frac{2\beta}{M_+} - \omega^2\right)\left(\frac{2\beta}{M_-} - \omega^2\right)\right]^{1/2}} \right| \quad (3-1-13)$$

最后  $\beta$  由 (3-1-2) 式代入, 则

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{2L}{\pi b} \left| \left[ \frac{(n-1)\epsilon^2 b^{-3}}{\mu} - \omega^2 \right] / \left[ \left( \frac{2(n-1)\epsilon^2 b^{-3}}{\mu} - \omega^2 \right) \right. \right. \\ &\quad \times \left. \left. \left( \frac{2(n-1)\epsilon^2 b^{-3}}{M_+} - \omega^2 \right) \left( \frac{2(n-1)\epsilon^2 b^{-3}}{M_-} - \omega^2 \right) \right]^{1/2} \right| \end{aligned} \quad (3-1-14)$$

由上式可见  $\rho(\omega)$  存在三个极点,

$$\text{即 } \sqrt{\frac{2(n-1)\epsilon^2 b^{-3}}{\mu}}, \sqrt{\frac{2(n-1)\epsilon^2 b^{-3}}{M_+}}, \sqrt{\frac{2(n-1)\epsilon^2 b^{-3}}{M_-}}。$$

(3) 若采用德拜模型, 即是把两支格波都看成是弹性波, 它们色散关系可表示成

$$\omega = v_p q \quad (3-1-15)$$

根据 (3-10)、(3-12) 及 (3-13) 式, 并考虑到相应于本题的情况,

$$M = M_+ \quad m = M_-$$

所以,

$$v_p = \sqrt{\frac{2\beta a^2}{M_+ + M_-}} = \sqrt{\frac{2b^2(n-1)e^2b^{-3}}{M}} = \sqrt{\frac{2(n-1)e^2}{Mb}} \quad (3-1-16)$$

把(3-1-15)式代入(3-1-8)式, 即可得

$$\rho(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{1}{v_p} = \frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{Mb}{2(n-1)e^2}} \quad (3-1-17)$$

在德拜模型下, 一维晶体只存在一支弹性波, 故(3-1-8)式中的  $\sum_j$  不再需要。

在一维复式格子的情况下, 晶体的总自由度为

$$2N = \frac{2L}{2a} = \frac{L}{a} = \frac{L}{b}$$

(这里  $N$  为原胞数, 也即正负离子对数), 因为晶格振动状态数等于晶体的总自由度数, 所以

$$\int_0^{\omega_m} \rho(\omega) d\omega = \frac{L}{b}$$

把(3-1-17)式代入上式即可求得

$$\begin{aligned} \frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{Mb}{2(n-1)e^2}} \omega_m &= \frac{L}{b} \\ \therefore \omega_m &= \frac{\pi}{b} \sqrt{\frac{2(n-1)e^2}{Mb}} \end{aligned} \quad (3-1-18)$$

根据(3-47)式, 即得德拜温度

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \frac{\pi}{b} \sqrt{\frac{2(n-1)e^2}{Mb}} \quad (3-1-19)$$

(4) 根据格林爱森参数的定义(3-58)式, 对一维情况可写成

$$\begin{aligned} \gamma &= -\frac{d \ln \nu_i}{d \ln L} = -\frac{L d \ln \nu_i}{dL} = -(2Na) \frac{d \ln \nu_i}{d(2Na)} \\ &= -a \frac{d \ln \nu_i}{da} = -a \frac{d \ln \omega_i}{da} \end{aligned} \quad (3-1-20)$$



采用周期性边界条件, 把(3-19)式代入(3-1-4)及(3-1-5)式, 则得

$$\omega_A^2 = \frac{\beta}{M_+ M_-} \left\{ (M_+ + M_-) - \left[ M_+^2 + M_-^2 + 2M_+ M_- \cos \frac{2\pi l}{N} \right]^{1/2} \right\} \quad (3-1-21)$$

$$\omega_0^2 = \frac{\beta}{M_+ M_-} \left\{ (M_+ + M_-) + \left[ M_+^2 + M_-^2 + 2M_+ M_- \cos \frac{2\pi l}{N} \right]^{1/2} \right\} \quad (3-1-22)$$

所以  $\omega_A^2$  及  $\omega_0^2$  只可能通过  $\beta$  与  $a$  相联系。

$$\therefore \gamma = -a \frac{d \ln \omega_A}{da} = -a \frac{d \ln \omega_0}{da} = -\frac{a}{2\beta} \frac{d\beta}{da}$$

根据(3-2)式, 可得

$$\gamma = -\frac{a}{2} \left( \frac{d^3 U(r)}{dr^3} \right)_{r=a} / \left( \frac{d^2 U(r)}{dr^2} \right)_{r=a} \quad (3-1-23)$$

从上式可以看到, 只有当存在有非简谐项的时候,  $\left( \frac{d^3 U}{dr^3} \right)_{r=a}$  才不等于零, 因而才有不等于零的  $\gamma$  存在, 根据题给的  $U(r)$  形式, 才可求得

$$\gamma = -\frac{b}{2} \cdot \frac{e^3}{b^4} (4 - 3n - n^2) / (n-1)e^2 b^{-3} - (n+4)/2$$

**3-2** 对于线性链有机化合物……CH—CH—CH=CH…  
…, 设 CH 基的质量为  $M$ , 单键及双键处的恢复力常数分别为  $\beta_1$  及  $\beta_2$ , 试求:

- (1) 晶格振动的频谱。
- (2) 讨论  $q=0$  及布里渊区边界处的振动情况。
- (3) 当  $\beta_2 \gg \beta_1$  时, 晶格振动将发生如何变化。
- (4) 当  $\beta_1$  与  $\beta_2$  趋于相等时, 晶格振动的情况。

解 (1) 设单键及双键的键长分别为  $b_1$  及  $b_2$ , 而

$$a = b_1 + b_2,$$

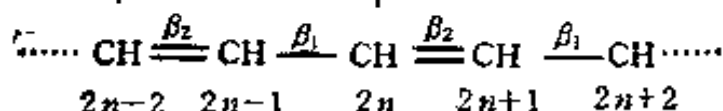
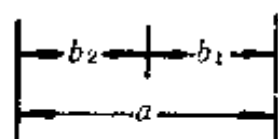


图 3-2-1 一维线性链有机化合物

如图 3-2-1 所示, 若以  $x_{2n}$  表示第  $2n$  个 CH 基的位移, 则其运动方程可写成

$$M\ddot{x}_{2n} = \beta_2(x_{2n+1} - x_{2n}) - \beta_1(x_{2n} - x_{2n-1}) \quad (3-2-1)$$

同理对第  $2n+1$  个 OH 基, 它的运动方程可写成

$$M\ddot{x}_{2n+1} = \beta_1(x_{2n+2} - x_{2n+1}) - \beta_2(x_{2n+1} - x_{2n}) \quad (3-2-2)$$

令试解

$$\begin{cases} x_{2n} = Ae^{i[qna - \omega t]} \\ x_{2n+1} = Be^{i[q(na + b_1) - \omega t]} \end{cases} \quad (3-2-3)$$

把上式代入 (3-2-1) 及 (3-2-2) 式后, 即得

$$\begin{aligned} -M\omega^2 Ae^{i[qna - \omega t]} &= \beta_2 [Be^{i[q(na + b_1) - \omega t]} - Ae^{i[qna - \omega t]}] \\ &\quad - \beta_1 [Ae^{i[qna - \omega t]} - Be^{i[q(na - b_1) - \omega t]}] \\ -M\omega^2 Be^{i[q(na + b_1) - \omega t]} &= \beta_1 [Ae^{i[q(n+1)a - \omega t]} - Be^{i[q(na + b_1) - \omega t]}] \\ &\quad - \beta_2 [Be^{i[q(na + b_1) - \omega t]} - Ae^{i[qna - \omega t]}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{即 } [(\beta_1 + \beta_2) - M\omega^2] A - (\beta_1 e^{-iqb_1} + \beta_2 e^{iqb_1}) B &= 0 \\ -(\beta_1 e^{iqb_1} + \beta_2 e^{-iqb_1}) A + [(\beta_1 + \beta_2) - M\omega^2] B &= 0 \end{aligned} \quad (3-2-4)$$

式 (3-2-4) 是一个线性齐次方程, 要使方程有解, 其系数行列式应等于零, 即

$$\begin{vmatrix} (\beta_1 + \beta_2) - M\omega^2 & -(\beta_1 e^{-iqb_1} + \beta_2 e^{iqb_1}) \\ -(\beta_1 e^{iqb_1} + \beta_2 e^{-iqb_1}) & (\beta_1 + \beta_2) - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (3-2-5)$$

由此解得

$$\omega_{\pm}^2(q) = \frac{1}{M} \{ (\beta_1 + \beta_2) \pm [\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos qa] \} \quad (3-2-6)$$

(2) 当  $q \rightarrow 0$  时, 由 (3-2-6) 式得

$$\begin{aligned} \omega_-^2(q) &\approx \frac{1}{M} \{ (\beta_1 + \beta_2) - [\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 - \beta_1\beta_2(qa)^2]^{1/2} \} \\ &\approx \frac{1}{M} \left\{ (\beta_1 + \beta_2) - (\beta_1 + \beta_2) \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} (qa)^2 \right] \right\} \\ &= \left( \frac{a^2}{2M} \frac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)} \right) q^2 \end{aligned} \quad (3-2-7)$$

$$\begin{aligned} \omega_+^2(q) &\approx \frac{1}{M} \left\{ (\beta_1 + \beta_2) + (\beta_1 + \beta_2) \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} (qa)^2 \right] \right\} \\ &= \frac{2(\beta_1 + \beta_2)}{M} - \left( \frac{a^2}{2M} \frac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)} \right) q^2 \end{aligned} \quad (3-2-8)$$

所以

$$\left. \begin{aligned} \omega_-^2(q=0) &= 0 \\ \omega_+^2(q=0) &= \frac{2(\beta_1 + \beta_2)}{M} \end{aligned} \right\} \quad (3-2-9)$$

在布里渊区边界处,  $q = \pm \frac{\pi}{a}$ , 由 (3-2-6) 式得

$$\begin{aligned} \omega_-^2\left(q = \pm \frac{\pi}{a}\right) &= \begin{cases} \frac{2\beta_1}{M} & \text{当 } \beta_1 < \beta_2 \\ \frac{2\beta_2}{M} & \text{当 } \beta_1 > \beta_2 \end{cases} \\ \omega_+^2\left(q = \pm \frac{\pi}{a}\right) &= \begin{cases} \frac{2\beta_2}{M} & \text{当 } \beta_1 < \beta_2 \\ \frac{2\beta_1}{M} & \text{当 } \beta_1 > \beta_2 \end{cases} \end{aligned} \quad (3-2-10)$$

由 (3-2-7) 式可见, 当  $q \rightarrow 0$  时 (即长波情况下),  $\omega_-(q) \propto q$ , 变成弹性波色散关系, 所以  $\omega_-$  相应于声学支格波, 而  $\omega_+$  相应

于光学支格波。

再来看一下其振动振幅的情况, 由(3-2-4)式得

$$\frac{A}{B} = \frac{\beta_1 e^{-iqb_1} + \beta_2 e^{iqb_1}}{(\beta_1 + \beta_2) - M\omega^2} = \frac{(\beta_1 + \beta_2) - M\omega^2}{\beta_1 e^{iqb_1} + \beta_2 e^{-iqb_2}} \quad (3-2-11)$$

上式也可写成

$$\frac{A}{B} = \frac{e^{iqb_2}(\beta_2 + \beta_1 e^{-iqb_1})}{(\beta_1 + \beta_2) - M\omega^2} = \frac{(\beta_1 + \beta_2) - M\omega^2}{e^{-iqb_1}(\beta_2 + \beta_1 e^{iqb_1})} \quad (3-2-12)$$

若令  $B' = B e^{iqb_1}$

则上式可写成

$$\frac{A}{B'} = \frac{\beta_2 + \beta_1 e^{-iqb_1}}{(\beta_1 + \beta_2) - M\omega^2} = \frac{(\beta_1 + \beta_2) - M\omega^2}{\beta_2 + \beta_1 e^{iqb_1}} \quad (3-2-13)$$

而(3-2-3)式可表示成

$$\begin{cases} x_{2n} = A e^{i[qna - \omega t]} \\ x_{2n+1} = B' e^{i[qna - \omega t]} \end{cases} \quad (3-2-14)$$

由(3-2-13)及(3-2-14)式可见, 晶格振动与键长  $b_1$ 、 $b_2$  无关。

把(3-2-9)式代入(3-2-13)式, 即得在  $q=0$  时,

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{A}{B'}\right)_- &= \frac{\beta_1 + \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} = 1 \\ \left(\frac{A}{B'}\right)_+ &= \frac{\beta_1 + \beta_2}{\beta_1 + \beta_2 - 2(\beta_1 + \beta_2)} = -1 \end{aligned} \right\} \quad (3-2-15)$$

所以在  $q=0$  时, 对声学支格波  $A=B'$ , 表示所有原子(这里为 OH 基)的位移幅度相同, 因此相应于整个晶体的整体运动。而对于光学支格波,  $A=-B'$ , 因此它相应于各个原胞中, 两个原子(这里为 OH 基)间的相对振动, 也可以认为组成晶体的两个子晶格之间的相对振动, (这里  $2n, 2n+2, \dots$  OH 基组成一个子晶格,  $2n+1, 2n+3, \dots$  OH 基组成另一个子晶格。)其振动情况已分别在图 3-2-2a 及图 3-2-2b 中示出。

在布里渊区边界处, 令  $q = \pm \frac{\pi}{a}$ , 并把 (3-2-10) 式代入 (3-2-13) 式, 即可得

$$\left(\frac{A}{B}\right)_{\pm} = \begin{cases} 1 & \text{当 } \beta_1 < \beta_2 \\ -1 & \text{当 } \beta_1 > \beta_2 \end{cases} \quad (3-2-15')$$

$$\left(\frac{A}{B}\right)_{\pm} = \begin{cases} -1 & \text{当 } \beta_1 < \beta_2 \\ 1 & \text{当 } \beta_1 > \beta_2 \end{cases}$$

根据上式, 并考虑到 (3-2-14) 式, 其振动情况已如图 3-2-2a 及图 3-2-2d 中示出, 当  $\beta_2 > \beta_1$  时, 即双键间的恢复力常数比单键间大时, 我们可把由双键相联系起来的两个 OH 基看成同属一个原胞, 所以对声学支格波同一原胞中的两个 OH 基具有相同的振动方向, 但是相邻原胞的振动方向正好相反。而对于光学支格波, 同一原胞中的两个 OH 其振动方向正好相反。而且对于每个子晶格来说, 相邻原胞的振动方向也正好相反。当  $\beta_1 > \beta_2$  时, 可把由单键相联系起来 OH 基看成同属一个原胞。结果, 光

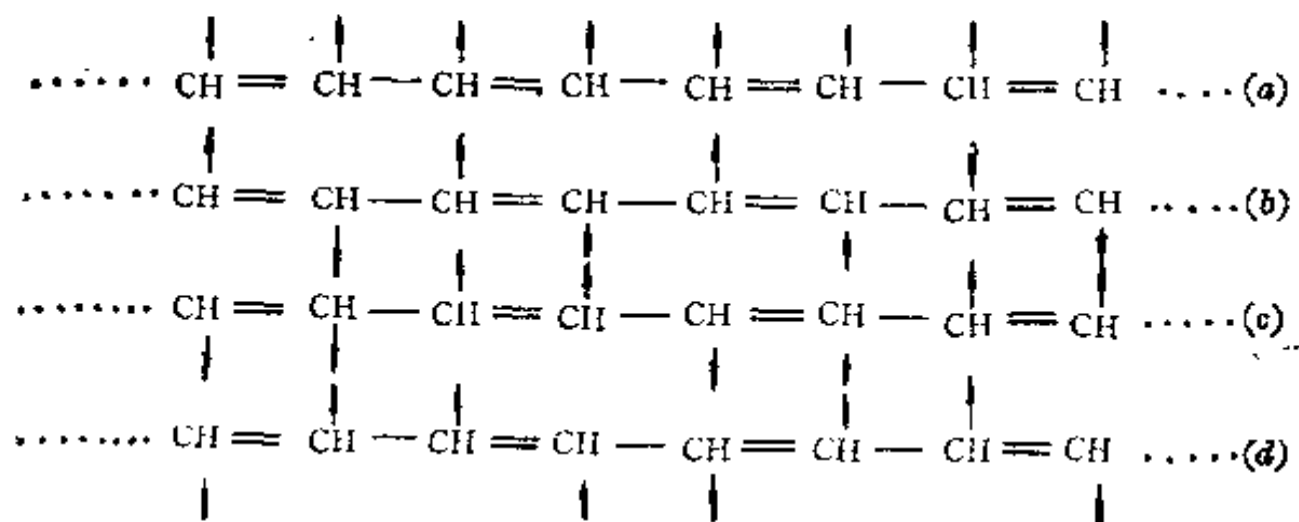


图 3-2-2

- (a)  $q=0$  时的声学支格波振动情况 (b)  $q=0$  时光学支格波振动情况。  
 (c) 在布里渊区边界处, 当  $\beta_2 > \beta_1$  时表示声学支格波振动情况, 当  $\beta_1 > \beta_2$  时, 表示光学支格波振动情况。(d) 在布里渊区边界处, 当  $\beta_2 > \beta_1$  时表示光学支格波振动情况, 当  $\beta_1 > \beta_2$  时, 表示声学支格波振动情况

学支格波的振动情况如图 3-2-2c 所示, 而声学支格波的振动情况如图 3-2-2d 所示。不管是哪种情况, 在布里渊区边界处相邻原胞中的等价原子(这里的 CH 基)的振动方向都正好相反。

(3) 当  $\beta_2 \gg \beta_1$  时, (3-2-6) 式可近似地表示成

$$\begin{aligned}\omega_{\pm}^2(q) &= \frac{1}{M} \left\{ (\beta_1 + \beta_2) \pm (\beta_1 + \beta_2) \right. \\ &\quad \times \left[ 1 - \frac{4\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2 \frac{qa}{2} \right]^{1/2} \Big\} \\ &\approx \frac{1}{M} \left\{ (\beta_1 + \beta_2) \pm (\beta_1 + \beta_2) \mp \frac{2\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)} \sin^2 \frac{qa}{2} \right\} \\ &\approx \frac{1}{M} \left\{ (\beta_1 + \beta_2) \pm (\beta_1 + \beta_2) \mp 2\beta_1 \sin^2 \frac{qa}{2} \right\} \\ \omega_{-}^2(q) &\approx \frac{2\beta_1}{M} \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (3-2-16)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\omega_{+}^2(q) &\approx \frac{2(\beta_1 + \beta_2)}{M} - \frac{2\beta_1}{M} \sin^2 \frac{qa}{2} \\ &\approx \frac{2\beta_2}{M} - \frac{2\beta_1}{M} \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (3-2-17)\end{aligned}$$

由 (3-2-13) 式, 可得

$$\begin{aligned}\left(\frac{A}{B'}\right)_{-} &= \frac{\beta_2 + \beta_1 e^{-iq_2 a}}{(\beta_1 + \beta_2) - M\omega_{-}^2} \approx \frac{\beta_2 + \beta_1 e^{-iq_2 a}}{(\beta_1 + \beta_2) - 2\beta_1 \sin^2 \frac{qa}{2}} \\ &\approx \frac{\beta_2}{\beta_2} = 1 \quad (3-2-18)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{A}{B'}\right)_{+} &= \frac{\beta_2 + \beta_1 e^{-iq_2 a}}{(\beta_1 + \beta_2) - M\omega_{+}^2} \approx \frac{\beta_2 + \beta_1 e^{-iq_2 a}}{(\beta_1 + \beta_2) - 2\beta_2} \\ &\approx \frac{\beta_2}{-\beta_2} = -1 \quad (3-2-19)\end{aligned}$$

当  $\beta_2 \gg \beta_1$  时, 由双键相联系的两个 CH 基可以看成是一个原子集团, 在原子集团内部, 原子(CH 基)间有强烈的相互作用, 而不同的原子集团之间仅以很微弱的价键相耦合。这时光学支

格波表示各个原子集团内部两个CH基的相对振动,其振动频率主要决定于原子集团内部CH基间的相互作用( $\beta_2$ )。而相邻原子集团间的相互作用仅表现在使光学支格波频率有一定的展宽,而且使其形成格波在整个晶体中传播,而声学支格波则表示由这种原子集团间的微弱相互作用而引起的振动,这里原子集团是作为一个整体而振动的(即原子集团中的两个CH基的振动大小和方向都是相同的)。在极端情况下,当 $\beta_1=0$ 时,声学支格波不再存在,而光学支格波蜕变成原子集团内部的独立振动,在各个原子集团之间,不再存在任何相位关系。

(4) 当 $\beta_1=\beta_2=\beta$ 时,由(3-2-6)式得

$$\begin{aligned}\omega_{\pm}^2(q) &= \frac{1}{M} \{2\beta \pm [2\beta^2 + 2\beta^2 \cos qa]^{1/2}\} \\ &= \frac{1}{M} \left\{ 2\beta \pm \left[ 4\beta^2 - 4\beta^2 \sin^2 \frac{qa}{2} \right]^{1/2} \right\} \\ &= \frac{1}{M} \left\{ 2\beta \pm 2\beta \cos \frac{qa}{2} \right\} \\ &= \frac{2\beta}{M} \left\{ 1 \pm \cos \frac{qa}{2} \right\} \\ \therefore \omega_+^2(q) &= \frac{4\beta}{M} \cos^2 \frac{qa}{4} \quad (3-2-20)\end{aligned}$$

$$\omega_-^2(q) = \frac{4\beta}{M} \sin^2 \frac{qa}{4} \quad (3-2-21)$$

其色散关系如图(3-2-3)所示,可以想象,当 $\beta_1=\beta_2$ 时,CH基间的相互键合不再是严格的单键和双键,两者均变成一种混合键。这时,也可以认为 $b_1=b_2=\frac{a}{2}$ ,因此,如果把CH基看成一个原子,则晶体可以看成是一个简单格子,其晶格常数变成为 $\frac{a}{2}$ ,因此相应的布里渊区应是 $\left(-\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}\right)$ 。所以在 $\beta_1=\beta_2$ 的

情况下,晶体实际上已变成晶格常数为  $\frac{a}{2}$  的简单格子,这时应

只存在一支声学支格波,如图 3-2-3 中的实线所示。但在前面的计算中,仍把它当作一个复式格子,而在把它当作复式格子处理时,晶格常数仍为  $a$ ,相应的布里渊区仍为  $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ ,即布里渊区缩小了一倍。而根据晶格振动在  $q$  空间中的周期性,

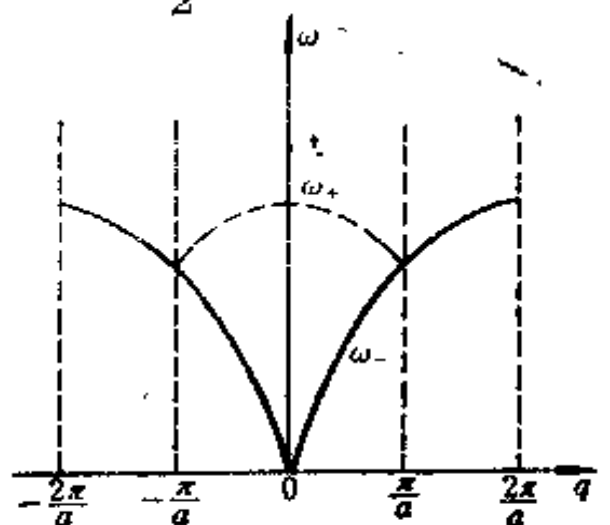


图 3-2-3 当  $\beta_1 = \beta_2$  时,晶格振动的频谱色散关系

原来处在  $(\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a})$  及  $(-\frac{2\pi}{a}, -\frac{\pi}{a})$  的色散曲线应该可以等价成布里渊区  $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  内的色散曲线,如图 3-2-3 中的虚线所示。这样在  $(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  中就形成了两支色散曲线。所以我们可以这样说,当  $\beta_1 = \beta_2$  时,晶体变成简单格子,这时原来的光学支格波  $\omega_+$  实际上就变成处于  $(-\frac{2\pi}{a}, -\frac{\pi}{a})$  及  $(\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a})$  区域内的声学支格波。

**3-3** 在晶格常数为  $a$  的一维简单晶格中,波长  $\lambda = 4a$  和  $\lambda = 4a/5$  的两个格波所对应的原子振动有无不同?并画图说明之。

解  $\lambda = 4a$  及  $\lambda = 4a/5$  的两支格波已分别在图 3-3-1 中以虚线和实线形式画出。因为晶格中原子是以分立形式排列而成,并不是连续分布的,从图中可以看到,对于原子所在的位置,两种格波的振动位相都完全相同,所以对于以分立形式排列而





图 3-3-1 对应于两种不同波长( $\lambda=4a$  及  $\lambda=4a/5$ )的原子振动情况成的晶体来说,这两支格波是完全等价的,它们只能表示晶格振动的一种状态。实际上相应于波长  $\lambda=4a$  的格波波矢

$$q_1 = \frac{2\pi}{4a} = \frac{\pi}{2a},$$

而相应于  $\lambda = \frac{4a}{5}$  的格波波矢  $q_2 = \frac{10\pi}{4a} = \frac{5\pi}{2a}$ ,

$$q_2 - q_1 = \frac{4\pi}{2a} = \frac{2\pi}{a},$$

即两个波矢差正好为一个倒格子基矢。这样,从上面的例子中也就说明了,为什么说格波对波矢来说是以倒格矢为周期的周期函数,相差任意倒格矢的两个波矢只能代表一种晶格振动状态。正因为这样,当讨论格波的状态时,只要把波矢限制在第一布里渊区内。

**3.4** 试以一维复式格子为例,求出晶格振动的总动量。

**解** 根据一维复式格子的振动方程(3-4)式可得第  $2n+1$  及第  $2n+2$  原子的动量分别为

$$m\dot{x}_{2n+1} = -i\omega A e^{i[q(2n+1)a - \omega t]} \quad (3-4-1)$$

$$M\dot{x}_{2n+2} = -i\omega B e^{i[q(2n+2)a - \omega t]} \quad (3-4-2)$$

因此晶体的晶格振动总动量应是

$$P = \sum_{n=0}^{N-1} (m\dot{x}_{2n+1} + M\dot{x}_{2n+2}) \quad (3-4-3)$$

这里已令  $N$  是晶体中的总原胞数,把(3-4-1)及(3-4-2)式

代入(3-4-3)式, 则得

$$P = -i\omega [mAe^{i[qa-\omega t]} + MB e^{i(q2a-\omega t)}] \sum_{n=0}^{N-1} e^{iq2na} \quad (3-4-4)$$

上式中最后的求和式  $\sum_{n=0}^{N-1} e^{iq2na}$  是一个等比级数求和, 可以利用等比级数的求和公式, 求得

$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{iq2na} = \frac{1 - e^{iq2Na}}{1 - e^{iq2a}}$$

根据周期性边界条件,  $q$  的取值只能由(3-19)式给出, 把(3-19)式代入上式, 则得

$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{iq2na} = \frac{1 - e^{i2\pi l}}{1 - e^{i\frac{l}{N}2\pi}} \quad (3-4-5)$$

从上式可以看到当  $l \neq 0$ , 也即当  $q \neq 0$  时,  $\sum_{n=0}^{N-1} e^{iq2na} = 0$ , 因而由(3-4-4)式给出的晶格振动总动量  $P = 0$ 。这说明对于晶格振动, 并不存在物理动量, 晶格振动并不会引起晶体动量的改变, 或者说声子并不携带物理动量。但是在声子与其它粒子(例如光子、电子)的相互作用过程中, 必须满足波矢守恒, 即在相互作用前的总波矢与相互作用后的总波矢必须相等。而对于光子或自由电子,  $\hbar k$  常相应于它们的动量(这里  $\hbar$  为普朗克常数的  $\frac{1}{2\pi}$  倍,  $k$  是光子或电子的波矢), 因此通常对于声子也把  $\hbar q$  看成是它的动量, 但是这决不是它的物理动量(因为声子并不携带物理动量), 所以也把  $\hbar q$  称作声子的准动量。

当  $l = 0$ , 也即当  $q = 0$  时, (3-4-5)式的分子与分母均趋近于零。因此我们可把分子、分母的  $e^{i2\pi l}$  及  $e^{i\frac{l}{N}2\pi}$  以  $l$  为变量在  $l = 0$  附近用泰勒级数展开, 由此得到, 当  $l = 0$  时,

$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{iq2na} = N \quad (\text{当 } q = 0 \text{ 时})$$

把上式代入(3-4-4)式可得当  $q=0$  时的总动量

$$P = -i\omega[mA + MB]Ne^{-i\omega t} \quad (3-4-6)$$

由(3-7)及(3-8)式可知, 对于光学支格波, 当  $q=0$  时,

$$mA + MB = 0$$

因此其总动量  $P=0$ 。

而对于声学支格波, 当  $q=0$  时, 由(3-6)及(3-8)式可知  $A=B$ , 因此(3-4-6)式可写成

$$P = -i\omega N(m+M)Ae^{-i\omega t} \quad (3-4-7)$$

因为  $N$  是晶体的原胞数, 而每个原胞的质量为  $m+M$ , 所以  $N(m+M) = M_0$  是晶体的总质量。因此由(3-4-7)式给出的动量, 正是整个晶体所作的由下式给出的振动的动量。

$$u(t) = Ae^{-i\omega t} \quad (3-4-8)$$

这里  $u(t)$  表示整个晶体的位移, 与上式相对应的动量应是

$$P = M_0 \dot{u}(t) = -i\omega M_0 A e^{-i\omega t}$$

上式即是由(3-4-7)式表出的动量, 所以  $q=0$  的声学支晶格振动即相应于由(3-4-8)式所表出的整个晶体的振动。

**3-5** 在一维无限长的简单格子中, 如果考虑原子间的长程相互作用, 则在简谐近似下, 第  $n$  个原子与其它原子间的相互作用势能可写成

$$U = \frac{1}{2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \beta_m [x_n - x_{n+m}]^2$$

这里  $x_n$  表示第  $n$  个原子的位移,  $\beta_m$  表示距离为  $ma$  的两个原子间的恢复力常数(假设原子间距也即晶格常数为  $a$ )。并设原子的质量为  $M$ , 试求:

(1) 格波的色散关系。

(2) 在金属中恢复力常数常满足下面的关系式

$$\beta_m = \beta \frac{\sin(Qma)}{ma}$$

证明当  $q=Q$  时,

$$\left(\frac{\partial \omega^2}{\partial q}\right)_{q=Q} \rightarrow \infty$$

解 (1) 已知第  $n$  个原子与其它原子间的相互作用势能可写成下面形式

$$U = \frac{1}{2} \sum_{m=-\infty, (m \neq 0)}^{\infty} \beta_m (x_n - x_{n+m})^2 \quad (3-5-1)$$

( $m$  不能取零值, 因为原子不能自身相互作用 也即  $\beta_0$  是不存在的。)由 (3-5-1) 式, 即可求得当第  $n$  个原子发生位移时, 它所受到的总的恢复力

$$\begin{aligned} F_n &= -\frac{\partial U}{\partial x_n} = -\sum_{\substack{m=-\infty \\ (m \neq 0)}}^{\infty} \beta_m (x_{n+m} - x_n) \\ &= -\sum_{m=1}^{\infty} [\beta_m (x_{n+m} - x_n) + \beta_m (x_{n-m} - x_n)] \\ &= -\sum_{m=1}^{\infty} \beta_m (x_{n+m} + x_{n-m} - 2x_n) \end{aligned} \quad (3-5-2)$$

这里已利用了条件  $\beta_{-m} = \beta_m$ 。(这个条件显然是应该成立的, 因为每个原子与前面第  $m$  个原子间的恢复力常数, 当然应该和与后面第  $m$  个原子间的恢复力常数相等。)根据 (3-5-2) 式, 就可以写出第  $n$  个原子的运动方程

$$M \ddot{x}_n = F_n = -\sum_{m=1}^{\infty} \beta_m (x_{n+m} + x_{n-m} - 2x_n) \quad (3-5-3)$$

令试解

$$x_n = A e^{i[qna - \omega t]} \quad (3-5-4)$$

代入 (3-5-3) 式后, 即可得

$$-M\omega^2 = -\sum_{m=1}^{\infty} \beta_m (e^{iqma} + e^{-iqma} - 2) = -\sum_{m=1}^{\infty} 2\beta_m [\cos(qma) - 1]$$

$$\begin{aligned}\therefore \omega^2 &= \frac{1}{M} \sum_{m=1}^{\infty} 2\beta_m [1 - \cos(qma)] \\ &= \frac{1}{M} \sum_{m=1}^{\infty} 4\beta_m \sin^2\left(\frac{qma}{2}\right)\end{aligned}\quad (3-5-5)$$

(2) 在金属中恢复力常数常满足下面关系式

$$\beta_m = \beta \frac{\sin(Qma)}{ma} \quad (3-5-6)$$

把上式代入(3-5-5)式, 则得

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{M} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{ma} \sin(Qma) \sin^2\left(\frac{qma}{2}\right) \quad (3-5-7)$$

因此,

$$\begin{aligned}\frac{\partial \omega^2}{\partial q} &= \frac{4\beta}{M} \sum_{m=1}^{\infty} \sin(Qma) \sin\left(\frac{qma}{2}\right) \cos\left(\frac{qma}{2}\right) \\ &= \frac{2\beta}{M} \sum_{m=1}^{\infty} \sin(Qma) \sin(qma)\end{aligned}$$

$$\text{所以} \quad \left(\frac{\partial \omega^2}{\partial q}\right)_{q=Q} = \frac{2\beta}{M} \sum_{m=1}^{\infty} \sin^2(Qma) \rightarrow \infty$$

由于  $\frac{\partial \omega^2}{\partial q}$  在  $q=Q$  处发散, 所以  $\omega(q)$  在  $Q$  点处存在有不连续点。在某些金属(如 Pb、Al 等)中已观察到这种不连续点的存在, 通常把它称之为 *Kohn* 反常。

**3-6** 设有一维离子晶体, 正负离子间的距离为  $a$ , 正负离子的质量分别为  $M$  及  $m$ , 如果离子间除了存在最近邻的相互作用短程势外, 还存在长程的库仑势, 并设最近邻相互作用短程势的恢复力常数为  $\beta$ , 请在简谐近似下求出:

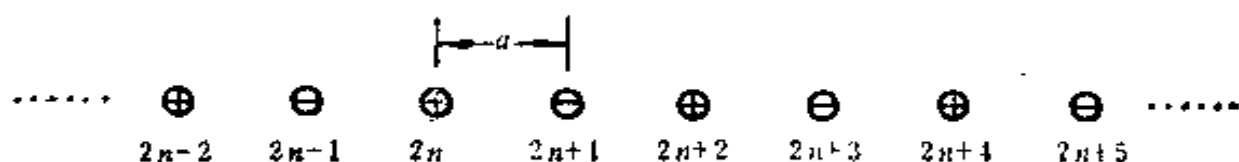


图 3-6-1 一维离子晶体

(1) 晶格振动的色散关系。

(2) 讨论振动模软化即  $\omega^2 = 0$  的条件。

解 (1) 如图 3-6-1 所示, 以  $2n, 2n+2, \dots$  偶数编号记正离子; 以  $2n+1, 2n+3, \dots$  奇数编号记负离子, 并以  $x_{2n}$  表示第  $2n$  离子的位移。在谐次近似下, 第  $2n$  离子受到的相互作用势能可写成

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{p \neq 0} \beta_p (x_{2n} - x_{2n+p})^2 \quad (3-6-1)$$

这里  $\beta_p$  是总的恢复力常数, 它应包括短程及长程两部分

$$\beta_p = \beta_s \delta_{p, \pm 1} + \beta_p^L \quad (3-6-2)$$

式中第一项表示短程部分, 第二项表示长程部分的恢复力常数。因为长程部分的恢复力由库仑相互作用所引起, 第  $2n$  和第  $2n+p$  离子间的库仑作用势为

$$U_{2n,p} = (-1)^p e^2 / |r_{2n} - r_{2n+p}| \quad (3-6-3)$$

这里  $r_{2n}$  及  $r_{2n+p}$  分别表示第  $2n$  及第  $2n+p$  离子的位置坐标。所以在平衡时(即没有位移时)

$$|r_{2n} - r_{2n+p}|_0 = pa$$

因此根据(3-2)式, 可得

$$\beta_p^L = \left( \frac{d^2 U_{2n,p}}{dx_{2n}^2} \right)_0 = \frac{2(-1)^p e^2}{|pa|^3} \quad (3-6-4)$$

把(3-6-2)及(3-6-4)式代入(3-6-1)式,

$$\begin{aligned} U_n &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{p=-\infty \\ (p \neq 0)}}^{\infty} \left[ \beta_s \delta_{p, \pm 1} + \frac{2(-1)^p e^2}{|pa|^3} \right] (x_{2n} - x_{2n+p})^2 \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \beta_s (x_{2n} - x_{2n+1})^2 + \beta_s (x_{2n} - x_{2n-1})^2 \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\substack{p=-\infty \\ (p \neq 0)}}^{\infty} \frac{2(-1)^p e^2}{|pa|^3} (x_{2n} - x_{2n+p})^2 \right\} \quad (3-6-5) \end{aligned}$$

由上式可求得第  $2n$  离子在作位移  $x_{2n}$  后, 所受到的恢复力

$$\begin{aligned}
F_{2n} &= -\frac{\partial U_n}{\partial x_{2n}} = \beta_s(x_{2n+1} + x_{2n-1} - 2x_{2n}) \\
&\quad + \sum_{\substack{p=-\infty \\ (p \neq 0)}}^{\infty} \frac{2(-1)^p e^2}{|pa|^3} (x_{2n+p} - x_{2n}) \\
&= \beta_s(x_{2n+1} + x_{2n-1} - 2x_{2n}) \\
&\quad + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2(-1)^p e^2}{|pa|^3} (x_{2n+p} + x_{2n-p} - 2x_{2n})
\end{aligned} \tag{3-6-6}$$

这样可列出第  $2n$  离子的运动方程

$$\begin{aligned}
M\ddot{x}_{2n} &= \beta_s(x_{2n+1} + x_{2n-1} - 2x_{2n}) \\
&\quad + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L(x_{2n+p} + x_{2n-p} - 2x_{2n})
\end{aligned} \tag{3-6-7}$$

同理, 也可列出第  $2n+1$  离子的运动方程

$$\begin{aligned}
m\ddot{x}_{2n+1} &= \beta_s(x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1}) \\
&\quad + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L(x_{2n+1+p} + x_{2n+1-p} - 2x_{2n+1})
\end{aligned} \tag{3-6-8}$$

令试解

$$x_m = Ae^{i[q2na - \omega t]} \tag{3-6-9}$$

$$x_{2n+1} = Be^{i[q(2n+1)a - \omega t]} \tag{3-6-10}$$

把试解代入 (3-6-7) 及 (3-6-8) 式, 可得

$$\begin{cases} \left[ 2\beta_s + \sum_{p=1}^{\infty} 2\beta_p^L - \omega^2 M \right] A \\ \quad - 2 \left[ \beta_s \cos qa + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L \cos qpa \right] B = 0 \\ - 2 \left[ \beta_s \cos qa + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L \cos qpa \right] A \\ \quad + \left[ 2\beta_s + \sum_{p=1}^{\infty} 2\beta_p^L - \omega^2 m \right] B = 0 \end{cases} \tag{3-6-11}$$

由 (3-6-4) 式, 可得

$$\sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L = \frac{2e^2}{a^3} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^3} = -\alpha \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^3} \quad (3-6-12)$$

这里已令

$$\alpha = \frac{2e^2}{a^3} \quad (3-6-13)$$

现在来计算  $\sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^3}$

$$\begin{aligned} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^3} &= -1 + \left(\frac{1}{2}\right)^3 - \left(\frac{1}{3}\right)^3 + \left(\frac{1}{4}\right)^3 - \dots \\ &= -2 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{(2p)^3} = -\sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^3} \end{aligned} \quad (3-6-14)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{4} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^3} = -\sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^3} \\ &= -\frac{3}{4} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^3} = -\frac{3}{4} \zeta(3) \end{aligned} \quad (3-6-15)$$

这里已引用黎曼  $\zeta$  函数

$$\zeta(3) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^3} \approx 1.203$$

把(3-6-15)式代入(3-6-12)式, 则得

$$\sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L = -\frac{3}{4} \zeta(3) \alpha \quad (3-6-16)$$

若令

$$\beta_1 = \beta_s + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L = \beta_s - \frac{3}{4} \zeta(3) \alpha \quad (3-6-17)$$

$$\beta_2 = \beta_s + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L \frac{\cos qpa}{\cos qa} \quad (3-6-18)$$

则(3-6-11)式可改写成

$$\left. \begin{aligned} [2\beta_1 - M\omega^2] A - 2\beta_2 \cos qa B &= 0 \\ -2\beta_2 \cos qa A + [2\beta_1 - m\omega^2] B &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-6-19)$$

上式是一个线性齐次方程, 它有非零解的条件是它的系数行列式等于零, 即



$$\begin{vmatrix} 2\beta_1 - M\omega^2 & -2\beta_2 \cos qa \\ -2\beta_2 \cos qa & 2\beta_1 - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (3-6-20)$$

由此可以解得晶格振动色散关系

$$\begin{aligned} \omega_{\pm}^2 &= \frac{\beta_1}{Mm} \{ (M+m) \pm [(M+m)^2 \\ &\quad - 4Mm(1 - \beta_2^2 \cos^2 qa)]^{1/2} \} \\ &= \frac{\beta_1}{Mm} \{ (M+m) \pm [(M-m)^2 \\ &\quad + 4Mm\beta_2^2 \cos^2 qa]^{1/2} \} \end{aligned} \quad (3-6-21)$$

这里令

$$\beta_2 = \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\left[ \beta_s + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L \frac{\cos qpa}{\cos qa} \right]}{\left[ \beta_s - \frac{3}{4} \zeta(3)\alpha \right]} \quad (3-6-22)$$

(2) 由(3-6)及(3-7)式知道  $\omega_-^2$  相应于声学支格波,  $\omega_+^2$  相应于光学支格波。我们先讨论声学支格波, 由(3-6-21)式, 声学支格波的颜色散关系可表示成

$$\begin{aligned} \omega_-^2 &= \frac{\beta_1}{Mm} \{ (M+m) - [(M+m)^2 \\ &\quad - 4Mm(1 - \beta_2^2 \cos^2 qa)]^{1/2} \} \end{aligned} \quad (3-6-23)$$

由上式可以看到, 如果

$$1 - \beta_2^2 \cos^2 qa = 0 \quad (3-6-24)$$

则  $\omega_- = 0$ , 即声学支格波软化, 而由(3-6-22)式, 条件(3-6-24)式可写成

$$\left[ \beta_s \cos qa + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L \cos qpa \right]^2 = \left[ \beta_s - \frac{3}{4} \zeta(3)\alpha \right]^2$$

$$\text{即} \quad \beta_s(\cos qa \pm 1) + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L(\cos qpa \pm 1) = 0 \quad (3-6-25)$$

上式也可写成

$$\text{或} \quad \left. \begin{aligned} \beta_s \cos^2 \frac{qa}{2} + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L \cos^2 \frac{pqa}{2} &= 0 \\ \beta_s \sin^2 \frac{qa}{2} + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L \sin^2 \frac{pqa}{2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-6-25')$$

能满足上述方程的所有  $q$  值均能使  $\omega^2 = 0$ , 也即使声学支格波软化。

对光学支格波, 由(3-6-21)式, 可写成

$$\begin{aligned} \omega_+^2 &= \frac{\beta_1}{Mm} \{ (M+m) + [(M-m)^2 \\ &\quad + 4Mm\beta_2^2 \cos^2 qa]^{1/2} \} \\ &= \frac{1}{Mm} \{ \beta_1(M+m) + [\beta_1^2(M-m)^2 \\ &\quad + 4Mm\beta_2^2 \cos^2 qa]^{1/2} \} \end{aligned} \quad (3-6-26)$$

这里已利用了关系式(3-6-22)式, 由上式可以看到, 如果

$$\beta_1 = \beta_s - \frac{3}{4} \zeta(3) \alpha \rightarrow 0 \quad (3-6-27)$$

即

$$\alpha = \frac{4}{3\zeta(3)} \beta_s = 1.108\beta_s \quad (3-6-28)$$

则(3-6-26)式可写成

$$\omega_+^2 = \frac{2}{\sqrt{Mm}} \beta_2 \cos qa = \frac{2}{\sqrt{Mm}} \left[ \beta_s \cos qa + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L \cos pqa \right] \quad (3-6-29)$$

很显然, 当  $q$  满足下面方程时,  $\omega_+^2 = 0$

$$\beta_s \cos qa + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L \cos pqa = 0$$

即

$$\beta_s \cos qa + \alpha \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^3} \cos pqa = 0 \quad (3-6-30)$$

所以这时光学支格波就发生软化。

从上面的讨论中可以看到, 发生光学支格波软化的原因是长程恢复力与短程恢复力方向相反, 当两者量值相等时, 则总恢复力为零, 因而使格波的频率为零。这具体地表现在光学支格波发生软化的两个条件(3-6-27)及(3-6-30)式

$$\begin{cases} \beta_s + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L = \beta_s - \frac{3}{4} \zeta(3) \alpha = 0 \\ \beta_s \cos qa + \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p^L \cos pqa = \beta_s \cos qa \\ + \alpha \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^3} \cos pqa = 0 \end{cases}$$

由上面第一式决定

$$\alpha = \frac{2\sigma^3}{\alpha^3} = 1.108\beta_s$$

由第二式决定格波发生软化时的  $q$  值。

**3-7** 已知某一维复式格子的原子质量分别是  $m = 5 \times 10^{-24}$  克,  $M = 2 \times 10^{-23}$  克, 恢复力常数  $\beta = 1.6 \times 10^4$  达因/厘米, 晶格常数  $a = 5 \text{ \AA}$ , 试求:

(1) 光学支格波的最大与最小角频率  $\omega_{\max}^O$ ,  $\omega_{\min}^O$  以及声学支格波的最大角频率  $\omega_{\max}^A$ 。

(2) 它们相应的声子能量是多少电子伏。

(3) 以上三种声子在 300K 时各有多少个?

(4) 若采用德拜模型, 求出它的比热  $C_V^D$  及德拜温度  $\Theta_D$ 。

(5) 用德拜模型估计它的零点振动能。

(6) 如果对光学支格波采用爱因斯坦模型, [并取  $\omega_R = \frac{1}{2}(\omega_{\max}^O + \omega_{\min}^O)$ ], 对声学支格波采用德拜模型, 求出它的比热。

解 (1) 由(3-6)式, 可得声学支格波的最大角频率  $\left(q = \frac{\pi}{2a}\right)$

$$(\omega_{\max}^A)^2 = \frac{\beta}{mM} \{ (m+M) - (M-m) \} = \frac{2\beta}{M}$$

$$\omega_{\max}^A = \sqrt{\frac{2\beta}{M}} = \sqrt{\frac{1.5 \times 10^4 \times 2}{2 \times 10^{-23}}} = 4 \times 10^{13} \text{Hz}$$

由(3-7)式可得光学支格波的最大角频率( $q=0$ )及最小角频率( $q=\frac{\pi}{2a}$ ):

$$(\omega_{\max}^O)^2 = \frac{\beta}{mM} \{ (m+M) + (M+m) \} = \frac{2\beta(M+m)}{Mm}$$

$$\begin{aligned} \therefore \omega_{\max}^O &= \sqrt{\frac{2\beta(M+m)}{Mm}} \\ &= \left[ \frac{2 \times 1.6 \times 10^4 \times (5+20) \times 10^{-24}}{5 \times 20 \times 10^{-23}} \right]^{1/2} \\ &\approx 9 \times 10^{13} \text{Hz} \end{aligned}$$

$$(\omega_{\min}^O)^2 = \frac{\beta}{mM} \{ (m+M) + (M-m) \} = \frac{2\beta}{m}$$

$$\therefore (\omega_{\min}^O)^2 = \sqrt{\frac{2\beta}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 1.6 \times 10^4}{5 \times 10^{-24}}} = 8 \times 10^{13} \text{Hz}.$$

(2) 它们相应的声子能量各为

$$\hbar\omega_{\max}^A = 6.58 \times 10^{-16} \times 4 \times 10^{13} = 0.0263 \text{eV}.$$

$$\hbar\omega_{\max}^O = 6.58 \times 10^{-16} \times 9 \times 10^{13} \approx 0.0592 \text{eV}.$$

$$\hbar\omega_{\min}^O = 6.58 \times 10^{-16} \times 8 \times 10^{13} \approx 0.0527 \text{eV}.$$

(3) 由(3-30)式,在300K下,相应于 $\hbar\omega_{\max}^A$ 的声子平均数。

$$\begin{aligned} \overline{n_{\max}^A} &= \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\max}^A/k_B T} - 1} = \frac{1}{e^{0.0263/2.585 \times 10^{-2}} - 1} \\ &\approx \frac{1}{e^{1.017} - 1} \approx 0.56 \\ \overline{n_{\max}^O} &= \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\max}^O/k_B T} - 1} \approx 0.11 \end{aligned}$$

$$\overline{n_{\text{lin}}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\text{max}}/k_B T} - 1} \approx 0.15$$

(4) 由(3-35)式知, 一维复式格子的频率分布函数可写成

$$\rho(\omega) = \frac{L}{\pi} \sum_j \left[ \left| \frac{d\omega_j(q)}{dq} \right| \right]^{-1} \quad (3-7-1)$$

在德拜模型下, 把所有晶格振动都看成是弹性波, 即不管是声学支格波还是光学支格波, 它们的色散关系都可写成

$$\omega(q) = v_p q \quad (3-7-2)$$

这里  $v_p$  是弹性波的相速度, 如(3-13)式及(3-9)式所指出

$$\begin{aligned} v_p &= \sqrt{\frac{c}{D}} = \sqrt{\frac{2\beta a^2}{m+M}} = \sqrt{\frac{2 \times 1.6 \times 10^4 \times 25 \times 10^{-16}}{(5+20) \times 10^{-24}}} \\ &\approx 1.8 \times 10^6 \text{ (cm/s)} \end{aligned} \quad (3-7-3)$$

把(3-7-2)式代入(3-7-1)式, 这里的  $\sum_j$  表示对声学支及光学支求和, 因为在德拜模型下, 声学支格波与光学支格波具有相同色散关系(3-7-2)式, 所以

$$\rho(\omega) = \frac{2L}{\pi} \frac{1}{v_p} \quad (3-7-4)$$

根据(3-34)式, 即可求得晶体热容量为

$$\begin{aligned} C_V &= \int_0^{\omega_m} k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \rho(\omega) d\omega \\ &= \frac{2L}{\pi} \frac{k_B}{v_p} \int_0^{\omega_m} \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} d\omega \end{aligned}$$

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

$$x_m = \frac{\hbar\omega_m}{k_B T}, \quad (3-7-5)$$

则上式可写成

$$C_V = \frac{2L}{\pi} \frac{k_B^2 T}{v_p} \frac{T}{\hbar} \int_0^{x_m} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

一维晶体的比热  $C_V^0$  可写成

$$C_V^0 = \frac{C_V}{L} = \frac{2}{\pi} \frac{k_B^2 T}{v_p} \frac{T}{\hbar} \int_0^{x_m} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3-7-6)$$

(3-7-5)式中的  $\omega_m$  表示最大的格波频率, 由(3-44)式决定。在现在的情况下, 可写成

$$\int_0^{\omega_m} \rho(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_m} \frac{2L}{\pi} \frac{1}{v_p} d\omega = \frac{2L}{\pi} \frac{\omega_m}{v_p} = 2N = \frac{2L}{a}$$

(对于一维复式格子, 总的自由度数 = 总的原子数 =  $2 \times$  总的原胞数 =  $2L/a$ )

所以,

$$\omega_m = \frac{\pi}{a} v_p = \frac{3.14159}{5 \times 10^{-8}} \times 1.8 \times 10^6 \approx 1.13 \times 10^{14} \text{ Hz} \quad (3-7-7)$$

根据德拜温度定义(3-47)式

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_m}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \frac{\pi v_p}{a} \approx 863 \text{ K} \quad (3-7-8)$$

由(3-7-5)、(3-7-7)及(3-7-8)式, (3-7-6)式也可写成

$$\begin{aligned} C_V^0 &= \frac{2}{a} k_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right) \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &= 5.5 \times 10^{-10} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right) \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \text{ J/K} \cdot \text{cm} \end{aligned}$$

(5) 频率为  $\omega$  的格波具有零点能  $\frac{1}{2} \hbar \omega$ , 因此晶体的总零点能应为

$$E_0 = \sum_j \frac{1}{2} \hbar \omega \left( \frac{\epsilon}{j} \right) = \int_0^{\omega_m} \frac{1}{2} \hbar \omega \rho(\omega) d\omega \quad (3-7-9)$$

在德拜模型下, 本题中频率分布函数  $\rho(\omega)$  由(3-7-4)式给

出,把(3-7-4)式代入(3-7-9)式,即得

$$E_0 = \frac{2L}{\pi} \frac{1}{v_p} \cdot \frac{1}{2} \hbar \int_0^{\omega_m} \omega d\omega = \frac{L}{2\pi} \frac{\hbar \omega_m^2}{v_p} \quad (3-7-10)$$

把(3-7-7)式代入上式则得

$$E_0 = \frac{L}{2a} \hbar \omega_m \quad (3-7-11)$$

单位长度的零点能

$$\begin{aligned} E_{00} &= \frac{1}{L} E_0 = \frac{\hbar \omega_m}{2a} = \frac{1.0546 \times 10^{-34} \times 1.13 \times 10^{14}}{2 \times 5 \times 10^{-8}} \\ &= 1.19 \times 10^{-13} \text{ J/cm} = 7.44 \times 10^5 \text{ eV/cm} \end{aligned}$$

(6) 若对光学支格波采用爱因斯坦模型,对声学支格波采用德拜模型,则晶格振动的总的频率分布函数  $\rho(\omega)$  可写成

$$\rho(\omega) = N \delta(\omega - \omega_E) + \frac{L}{\pi} \frac{1}{v_p} \quad (3-7-12)$$

其中第一项代表光学支格波对  $\rho(\omega)$  的贡献,这里已应用了(3-28)式,因为在一维双原子复式格子的情况下,晶体的总自由度为  $2N$  ( $N$  为原胞数),而光学支格波的总模式数为总自由度的一半即  $N$ 。(3-7-12)式的第二项表示声学支格波的贡献,并应用了(3-7-1)及(3-7-2)式,在(3-7-1)的  $\sum_j$  中,只取一支声学支格波,也即可把求和号去掉。而德拜模型中的最高角频率  $\omega_m$  应由下式决定

$$\int_0^{\omega_m} \frac{L}{\pi} \frac{1}{v_p} d\omega = N = \frac{L}{a}$$

因为声学支格波的总模式也应为总自由度数的一半,即  $N = \frac{L}{a}$ ,由上式很容易得到与(3-7-7)相一致的结果

$$\omega_m = \frac{\pi}{a} v_p$$

把(3-7-12)式代入(3-34)式,即可得到晶体热容量

$$\begin{aligned}
C_V &= \int_0^{\omega_m} k_B \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / k_B T}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2} \rho(\omega) d\omega \\
&= \frac{L}{a} k_B \left( \frac{\hbar \omega_E}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_E / kT}}{(e^{\hbar \omega_E / kT} - 1)^2} \\
&\quad + \frac{L}{\pi} \frac{k_B^2}{v_p} \frac{T}{\hbar} \int_0^{x_m/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3-7-13)
\end{aligned}$$

与前面相同引进德拜温度  $\Theta_D$  [由 (3-7-8) 式表出], 并相似地引进爱因斯坦温度  $\Theta_E$

$$\Theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \frac{1}{2} (\omega_{\max}^0 + \omega_{\min}^0) \approx 649 \text{ K} \quad (3-7-14)$$

则 (3-7-13) 式可写成

$$C_V = \frac{L}{a} \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 k_B \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} + \frac{L}{a} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right) k_B \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3-7-15)$$

比热  $C_V^0$  可写成

$$\begin{aligned}
C_V^0 &= \frac{C_V}{L} \\
&= \frac{1}{a} \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 k_B \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \\
&\quad + \frac{1}{a} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right) k_B \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\
&\approx 2.75 \times 10^{-16} \left[ \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \right. \\
&\quad \left. + \left( \frac{T}{\Theta_D} \right) \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right] \text{ J/K} \cdot \text{cm} \quad (3-7-16)
\end{aligned}$$

从上式可以看到当  $T \ll \Theta_E$  (649 K) 时, 第一项

$$\left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \approx \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \approx 0.$$

即光学支格波的贡献可以近似忽略, 而第二项

$$\left( \frac{T}{\Theta_D} \right) \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \left( \frac{T}{\Theta_D} \right) \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \propto T$$



即声学支格波的贡献与绝对温度  $T$  成正比, 所以一维晶格在低温下, 比热主要由声学支格波所贡献, 并显示出与  $T$  成正比的特性。(注意在二维及三维晶体中, 应分别与  $T^2$  及  $T^3$  成正比。)

在高温时, 当  $T \gg \Theta_D$  (863 K) 时, 第一项

$$\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 \frac{e^{\Theta_D/T}}{(e^{\Theta_D/T} - 1)^2} \approx 1$$

第二项

$$\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \left(\frac{T}{\Theta_D}\right) \int_0^{\Theta_D/T} dx = 1$$

所以在高温下, 光学支格波与声学支格波对比热的贡献都相同, 这时 (3-7-16) 式可近似表示成

$$C_V \approx \frac{2}{a} k_B \approx 5.5 \times 10^{-10} \text{ J/K} \cdot \text{cm}$$

比热为一常数, 满足杜隆-柏梯定律。

因为光学支格波的色散关系 ( $\omega \sim q$  关系) 比较平坦, 随着  $q$  的变化,  $\omega$  只有很小变化 (如本题中  $\omega_{\max}^o$  与  $\omega_{\min}^o$  分别为  $9 \times 10^{13}$  及  $8 \times 10^{13} \text{ Hz}$ ), 因此爱因斯坦近似能比较好地描述这种情况。而对声学支格波, 在长波情况下, 即为弹性波, 因此用德拜模型也能较好地描述声学支格波的情况。所以用爱因斯坦模型及德拜模型分别表示光学支格波及声学支格波, 这样计算得到的比热能与实际情况较好的相符。

**3-8** 设有某个一维简单格子, 晶格常数为  $a$ , 原子质量为  $M$ , 在平衡位置附近两原子间的互作用势能可表示成

$$U(r) = U_0 - \left( \eta a + \frac{1}{2} \zeta a^2 \right) r + \frac{1}{2} \eta r^2 + \frac{1}{6} \zeta r^3$$

这里  $\eta$  及  $\zeta$  均为常数, 并只考虑最近邻原子间的相互作用, 试求:

(1) 在简谐近似下, 求出晶格振动的色散关系。

(2) 求出它的比热  $C_V^0$ 。

(3) 考虑非简谐项的作用, 求出格林爱森常数  $\gamma$ 。

(4) 求出它的线膨胀系数  $\alpha$ 。

解 (1) 在简谐近似下, 根据(3-2)式, 求出它的恢复力常数

$$\beta = \left( \frac{d^2 U(r)}{dr^2} \right)_{r=a} = \eta + \zeta a \quad (3-8-1)$$

与(3-8)式相似, 在一维简格格子情况下, 可列出下面运动方程

$$M \frac{d^2 x_n}{dt^2} = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (3-8-2)$$

这里已令  $x_n$  表示第  $n$  个原子的位移。设试解

$$x_n = A e^{i(qna - \omega t)} \quad (3-8-3)$$

把上式代入(3-8-2)式, 即可得

$$\omega(q) = 2 \sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (3-8-4)$$

[注意: 也可令试解  $x_n = A \cos(qna - \omega t)$ , 把它代入(3-8-2)式后, 同样可得(3-8-4)式的结果。]

把(3-8-1)式代入(3-8-4)式, 即得

$$\omega(q) = 2 \sqrt{\frac{\eta + \zeta a}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (3-8-5)$$

(2) 为了求出它的比热, 先根据(3-35a)式求出它的频率分布函数

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{L}{\pi} \left| \frac{d\omega(q)}{dq} \right|^{-1} = \frac{L}{\pi a} \sqrt{\frac{M}{\beta}} \left| \cos \frac{qa}{2} \right|^{-1} \\ &= \frac{2L}{\pi a} \left[ \frac{4\beta}{M} - \omega^2 \right]^{-1/2} \\ &= \frac{2L}{\pi a} \left[ \frac{4(\eta + \zeta a)}{M} - \omega^2 \right]^{-1/2} \end{aligned} \quad (3-8-6)$$

根据(3-34)式, 可以求出晶体的热容量

$$\begin{aligned}
O_V &= \int_0^{2\sqrt{\frac{\eta+\zeta a}{M}}} k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \\
&\quad \times \frac{2L}{\pi a} \left[ \frac{4(\eta+\zeta a)}{M} - \omega^2 \right]^{-1/2} d\omega \\
&= \frac{2L}{\pi a} k_B \int_0^{2\sqrt{\frac{\eta+\zeta a}{M}}} \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \\
&\quad \times \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \frac{d\omega}{\sqrt{\frac{4(\eta+\zeta a)}{M} - \omega^2}} \quad (3-8-7)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{令} \quad x &= \frac{\hbar\omega}{k_B T} \\
\Theta_M &= \frac{\hbar}{k_B} 2 \sqrt{\frac{\eta+\zeta a}{M}} \quad (3-8-8)
\end{aligned}$$

则  $O_V$  可表示成

$$O_V = \frac{2L}{\pi a} k_B \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2 \sqrt{\left(\frac{\Theta_M}{T}\right)^2 - x^2}} \quad (3-8-9)$$

它的比热可写成

$$O_V^0 = \frac{O_V}{L} = \frac{2k_B}{\pi a} \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2 \sqrt{\left(\frac{\Theta_M}{T}\right)^2 - x^2}} \quad (3-8-10)$$

(3) 根据(3-58)式, 在一维简单格子的情况下, 格林爱森常数  $\gamma$  可表示成

$$\gamma = \frac{d \ln \gamma}{d \ln L}$$

因为  $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ ,  $L = Na$  ( $N$  为原胞数或原子数), 所以

$$\gamma = \frac{d \ln \omega}{d \ln a} = -\frac{a}{\omega} \frac{d\omega}{da} \quad (8-8-11)$$

根据周期性边界条件,  $q$  由(3-19)式给出

$$q = \frac{l2\pi}{L} = \frac{l2\pi}{Na} \quad (l=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3-8-12)$$

(在一维简单格子的情况下, 晶体的长度  $L = Na$ )

因此(3-8-4)式可写成

$$\omega(l) = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \sin \frac{l}{N} \pi \right| = 2\sqrt{\frac{\eta + \zeta a}{M}} \left| \sin \frac{l}{N} \pi \right| \quad (3-8-13)$$

这里  $N$  为原胞数或原子数, 对一个晶体来说是一个常数, 把(3-8-13)式代入(3-8-11)式, 即可得

$$\gamma = -\frac{1}{2} \frac{a}{\beta} \frac{d\beta}{da} = -\frac{1}{2} \frac{\zeta a}{\eta + \zeta a} \quad (3-8-14)$$

由上式可以看到格林爱森常数  $\gamma$  直接决定于原子间相互作用势能  $U(r)$  的非谐次项系数  $\zeta$ 。因为在平衡位置附近,  $U(r)$  应取极小值。

即

$$\left( \frac{dU(r)}{dr} \right)_{r=a} = 0 \quad (3-8-15)$$

及

$$\left( \frac{d^2U(r)}{dr^2} \right)_{r=a} > 0 \quad (3-8-16)$$

题中给出的  $U(r)$  能自动满足(3-8-15)式, 由(3-8-16)式可得

$$\eta + \zeta a > 0 \quad (3-8-17)$$

由此可见, 简谐项系数  $\eta$  必须大于零, 而非简谐项系数  $\zeta$  可以大于零也可以小于零, 但必须满足

$$-\zeta < \eta/a_0$$

题中给出的相互作用势能  $U(r)$  也可改写成下面的形式

$$\begin{aligned} U(r) = & U_0 + \frac{1}{2} (\eta + \zeta a) (r - a)^2 + \frac{\zeta}{6} (r - a)^3 \\ & - \frac{1}{3} \zeta a^3 - \frac{1}{2} \eta a^2 \end{aligned} \quad (3-8-18)$$

而一般原子间的相互作用势能  $U(r)$  具有如图 3-8-1 所示的形式, 图中虚线表示简谐项  $\frac{1}{2}(\eta + \zeta a)(r-a)^2$  的形状, 由于非谐次项  $\frac{\zeta}{6}(r-a)^3$  的存在使  $U(r)$  在  $r=a$  附近变成不对称。从图中可以看到, 当  $r < a$  时, 实线在虚线之上, 而当  $r > a$  时, 实线在虚线之下, 这说明  $\zeta < 0$ , 所以由 (3-8-14) 式给出的格林爱森常数  $\gamma > 0$ 。

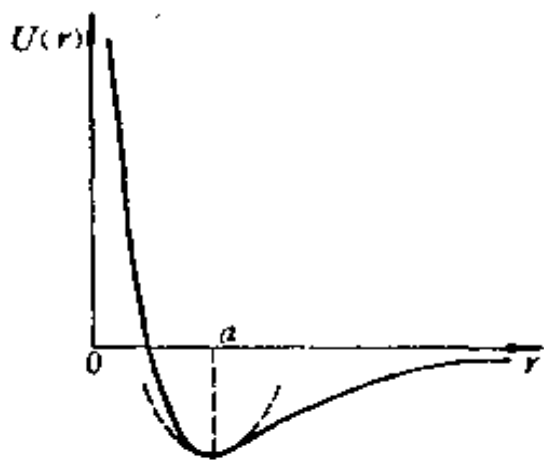


图 3-8-1 原子间相互作用势能  $U(r)$  在平衡位置附近的形状

(4) 根据 (3-63) 式, 在一维晶格情况下的热胀系数  $\alpha$  可写成

$$\alpha = \frac{\gamma}{c} C_V^0 \quad (3-8-19)$$

这里  $c$  是弹性模量, 可根据 (3-60) 式得到, 在一维晶格的情况下, (3-60) 式可写成

$$\left( \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right) = c \frac{r-a}{a} \quad (3-8-20)$$

由 (3-8-18) 式, 可得

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right) &= (\eta + \zeta a)(r-a) + \frac{\zeta}{2}(r-a)^2 \\ &\approx (\eta + \zeta a)(r-a) \end{aligned} \quad (3-8-21)$$

与 (3-8-20) 式相比较, 可得

$$c = a(\eta + \zeta a) \quad (3-8-22)$$

[因为在弹性形变时, 原子通常总只是在平衡位置附近作微小的移动, 所以在 (3-8-21) 式中的  $\frac{\zeta}{2}(r-a)^2$  可以被忽略, 实际

上(3-8-22)式也可根据(3-12)及(3-8-1)式得到)。

把(3-8-10)、(3-8-14)及(3-8-22)式一起代入(3-8-19)式,即可得热胀系数  $\alpha$

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{a(\eta + \zeta a)} \left( -\frac{1}{2} \frac{\zeta a}{\eta + \zeta a} \right) \frac{2k_B}{\pi a} \\ &\quad \times \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2 \sqrt{\left(\frac{\Theta_M}{T}\right)^2 - x^2}} \\ &= -\frac{\zeta k_B}{\pi a (\eta + \zeta a)^2} \\ &\quad \times \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2 \sqrt{\left(\frac{\Theta_M}{T}\right)^2 - x^2}} \quad (3-8-23)\end{aligned}$$

由上式可以看到热胀系数  $\alpha$  直接与非简谐项系数  $\zeta$  有关。由前面的讨论已经知道,在一般情况下,  $\zeta < 0$ , 而  $\eta + \zeta a > 0$ , 因此热胀系数  $\alpha > 0$ , 即随着温度升高, 体积随之增大, 发生热膨胀现象。

**3.9** 设有一个由相同原子组成的二维正方点阵, 原子的质量为  $M$ , 晶格常数为  $a$ , 取近邻原子间的恢复力常数为  $\beta$ 。

(1) 假设原子只作垂直表面的横向振动, 试求横向晶格振动的色散关系。

(2) 如果原子只能在表面内振动, 试求其晶格振动的色散关系。

(3) 在长波情况下, 求出横向晶格振动的频率分布函数。

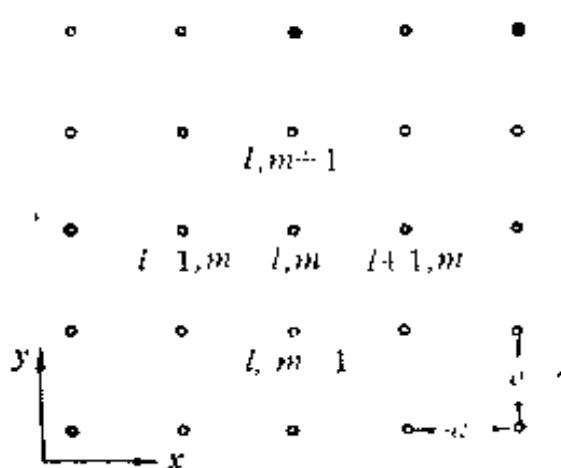


图 3-9-1 二维的正方格子

解 (1) 我们以  $l$  表示二维正方点阵的列, 以  $m$  表示它的行, 并以  $u_{l,m}$  表示处于  $(l, m)$  位置上的原子在垂直方向上的位移。当  $(l, m)$  原子离开平衡位置, 作位移  $u_{l,m}$  时, 它将受到邻近原子对它的作用力。如果我们假定原子只作垂直表面的横向振动, 则  $(l, m)$  原子所受到的邻近原子作用力可写成

$$\begin{aligned} F_{l,m} &= \beta[(u_{l+1,m} - u_{l,m}) + (u_{l-1,m} - u_{l,m}) + (u_{l,m+1} - u_{l,m}) \\ &\quad + (u_{l,m-1} - u_{l,m})] \\ &= \beta[u_{l+1,m} + u_{l-1,m} + u_{l,m+1} + u_{l,m-1} - 4u_{l,m}] \end{aligned} \quad (3-9-1)$$

$(l, m)$  原子的运动方程可写成

$$M \frac{d^2 u_{l,m}}{dt^2} = \beta[u_{l+1,m} + u_{l-1,m} + u_{l,m+1} + u_{l,m-1} - 4u_{l,m}] \quad (3-9-2)$$

令试解为

$$u_{l,m} = u_0 e^{i[q_x l a + q_y m a - \omega t]} \quad (3-9-3)$$

把 (3-9-3) 式代入 (3-9-2) 式后, 即可得

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{M} [2 - \cos q_x a - \cos q_y a] \quad (3-9-4)$$

(2) 在平面内原子的位移将是一个矢量, 设  $(l, m)$  原子的位移为

$$\mathbf{u}_{l,m} = u_{l,m}^x \mathbf{i} + u_{l,m}^y \mathbf{j} \quad (3-9-5)$$

这里  $\mathbf{i}, \mathbf{j}$  表示沿  $x, y$  方向的单位矢量, 假设原子间的相互作用力是中心力, 因此  $(l+1, m)$  或  $(l-1, m)$  原子沿  $y$  方向上的位移不会引起对  $(l, m)$  原子的作用力, 只有  $(l+1, m)$  或  $(l-1, m)$  原子沿  $x$  方向上的位移才能引起对  $(l, m)$  原子的作用力, 而且作用力的方向也必沿  $x$  方向。同样  $(l, m+1)$  及  $(l, m-1)$  原子, 只有沿着  $y$  方向上的位移才引起对  $(l, m)$  原子在  $y$  方向上的作用力。因此  $(l, m)$  原子所受到的邻近原子作用力可表

示成

$$\mathbf{F}_{l,m} = F_{l,m}^x \mathbf{i} + F_{l,m}^y \mathbf{j} \quad (3-9-6)$$

$$F_{l,m}^x = \beta [u_{l+1,m}^x + u_{l-1,m}^x - 2u_{l,m}^x] \quad (3-9-7)$$

$$F_{l,m}^y = \beta [u_{l,m+1}^y + u_{l,m-1}^y - 2u_{l,m}^y] \quad (3-9-8)$$

$(l, m)$  原子的运动方程可表示成

$$M \frac{d^2 \mathbf{u}_{l,m}}{dt^2} = \mathbf{F}_{l,m} \quad (3-9-9)$$

把上面的矢量方程写成两个分量的方程, 并应用(3-9-7)及(3-9-8)式, 则可得

$$M \frac{d^2 u_{l,m}^x}{dt^2} = \beta [u_{l+1,m}^x + u_{l-1,m}^x - 2u_{l,m}^x] \quad (3-9-10)$$

$$M \frac{d^2 u_{l,m}^y}{dt^2} = \beta [u_{l,m+1}^y + u_{l,m-1}^y - 2u_{l,m}^y] \quad (3-9-11)$$

令试解

$$u_{l,m}^x = u_0^x e^{i(q_x l a - \omega t)} \quad (3-9-12)$$

$$u_{l,m}^y = u_0^y e^{i(q_y m a - \omega t)} \quad (3-9-13)$$

把上面两式分别代入(3-9-10)及(3-9-11)式, 可得到

$$-M\omega^2 = \beta [e^{iq_x a} + e^{-iq_x a} - 2] \quad (3-9-14)$$

$$-M\omega^2 = \beta [e^{iq_y a} + e^{-iq_y a} - 2] \quad (3-9-15)$$

由(3-9-14)式可得

$$\omega_1^2 = \frac{2\beta}{M} [1 - \cos q_x a] = \frac{4\beta}{M} \sin^2 \frac{q_x a}{2} \quad (3-9-16)$$

由(3-9-15)式可得

$$\omega_2^2 = \frac{2\beta}{M} (1 - \cos q_y a) = \frac{4\beta}{M} \sin^2 \frac{q_y a}{2} \quad (3-9-17)$$

由上面两式可以看到, 在只考虑最近邻原子间相互作用的情况下, 并且如果假设原子间的相互作用力是中心力, 那么在二维的正方格子中, 存在两支各自沿着  $x$  及  $y$  方向的纵向格波, 它们的频率分别如(3-9-16)及(3-9-17)式所示, 很显然, 这两支格波的



频率是完全简并的。

(3) 在长波情况下, 横向晶格振动的色散关系(3-9-4)式, 可近似地表示成

$$\begin{aligned}\omega^2 &\approx \frac{2\beta}{M} \left[ 2 - \left( 1 - \frac{1}{2} q_x^2 a^2 \right) - \left( 1 - \frac{1}{2} q_y^2 a^2 \right) \right] \\ &= \frac{\beta a^2}{M} (q_x^2 + q_y^2) = \frac{\beta a^2}{M} q^2\end{aligned}\quad (3-9-18)$$

根据(3-36)式, 横向晶格振动的频率分布函数可写成

$$\rho(\omega) = \frac{A}{(2\pi)^2} \oint_{\omega=a\sqrt{\frac{\beta}{M}}q} \frac{dl}{|\nabla\omega(q)|} \quad (3-9-19)$$

式中  $A$  是二维正方格子的面积。(因为这里只考虑横向晶格振动一支格波, 所以(3-36)式中的  $\sum_j$  可以去掉。) 根据(3-9-18)式所表示的色散关系可知, 在  $q$  空间中的等频曲线是一个圆(因为  $\omega$  只与波矢的绝对值  $q$  有关)。因此在  $q$  空间中引入极坐标,  $dl = q d\varphi$ , 所以(3-9-19)式可写成

$$\begin{aligned}\rho(\omega) &= \frac{A}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \frac{q d\varphi}{a\sqrt{\frac{\beta}{M}}} = \frac{A}{(2\pi)^2} \frac{q}{a\sqrt{\frac{\beta}{M}}} \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{A}{2\pi} \frac{1}{a} \sqrt{\frac{M}{\beta}} q = \frac{A}{2\pi} \frac{1}{a^2} \frac{M}{\beta} \omega \\ &= \frac{N}{2\pi} \frac{M}{\beta} \omega\end{aligned}\quad (3-9-20)$$

这里已令  $N = \frac{A}{a^2}$ , 表示二维正方格子的原胞数或原子数。

**3-10** 设有一个层状结构的晶体, 整个晶体由一系列如图 3-10-1 所示的相互平行的原子层排列而成, 相邻原子层之间的相互作用很弱, 其状态密度(或频率分布函数), 可以近似地认为是各个原子层状态密度(或频率分布函数)的叠加。(原子层可看成

是二维晶格。)现在已测得在原子层平面内传播的纵向和横向弹性波的相速度分别为  $v_l$  及  $v_t$ , 原子层之间的间隔为  $c$ , 利用德拜模型, 求出:

(1) 该层状晶体的晶格振动比热及德拜温度。

(2) 在低温下, 层状晶体的晶格振动比热与温度间的关系。

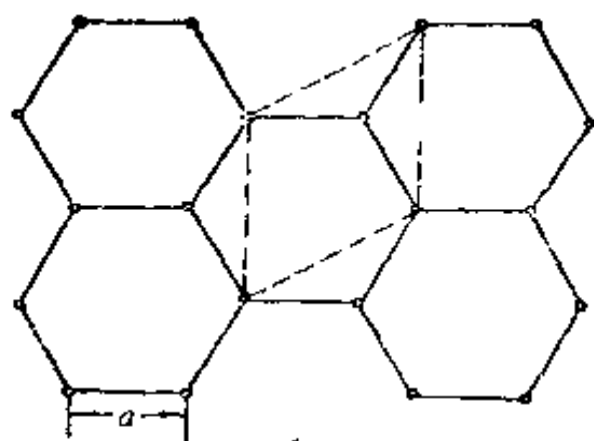


图 3-10-1 在每个原子层内, 原子的排列情况

**解** (1) 对于层状结构的晶体, 由于原子层之间相互作用很弱, 也即在垂直方向上的恢复力常数  $\beta$  很小, 而晶格振动的频率  $\omega$  是与  $\beta$  成正变关系, 如 (3-6) 及 (3-7) 式所示, 所以在垂直方向上的振动频率将非常小, 因此它们对比热的贡献也非常小, 所以对于层状结构晶体的比热主要决定于原子层平面内的晶格振动。(如果层状结构晶体中还存在有能在晶体中自由运动的电子, 则还必须考虑电子对比热的贡献。) 在每个原子层中可以存在二支弹性波, 即一支纵向的及一支横向的弹性波。它们的相速度分别为  $v_l$  及  $v_t$ 。因此这两支弹性波的色散关系可以写成

$$\omega_l = v_l q \quad (3-10-1)$$

$$\omega_t = v_t q \quad (3-10-2)$$

按德拜模型, 把晶体中的所有格波都看成是弹性波, 因此在德拜模型下, 由 (3-36) 式即可求得各个原子层内的频率分布函数 (把各原子层看成是一个二维晶格):

$$\rho_l(\omega) = \frac{A}{(2\pi)^2} \sum_j \oint_{\omega_j(q)=\omega} \frac{dl}{|\nabla \omega_j(q)|}$$

$$= \frac{A}{(2\pi)^2} \left\{ \oint_{v_l q = \omega} \frac{dl}{v_l} + \oint_{v_t q = \omega} \frac{dl}{v_t} \right\} \quad (3-10-3)$$

在  $q$  空间中引入极坐标,  $dl = q d\varphi$ , 所以

$$\begin{aligned} \rho_l(\omega) &= \frac{A}{(2\pi)^2} \left\{ \frac{1}{v_l} \oint_0^{2\pi} \frac{\omega}{v_l} d\varphi + \frac{1}{v_t} \oint_0^{2\pi} \frac{\omega}{v_t} d\varphi \right\} \\ &= \frac{A}{(2\pi)^2} \left\{ \frac{2\pi}{v_l^2} \omega + \frac{2\pi}{v_t^2} \omega \right\} \\ &= \frac{A}{2\pi} \left[ \frac{1}{v_l^2} + \frac{1}{v_t^2} \right] \omega \end{aligned} \quad (3-10-4)$$

假设晶体共有  $N$  个原子层组成, 因此晶体内总的频率分布函数可表示成

$$\rho(\omega) = N\rho_l(\omega) = \frac{NA}{2\pi} \left[ \frac{1}{v_l^2} + \frac{1}{v_t^2} \right] \omega \quad (3-10-5)$$

由(3-34)式可计算得晶体的晶格振动热容量

$$\begin{aligned} C_V &= \int_0^{\omega_m} k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \cdot \frac{NA}{2\pi} \left[ \frac{1}{v_l^2} + \frac{1}{v_t^2} \right] \omega d\omega \\ &= \frac{NA}{2\pi} \left[ \frac{1}{v_l^2} + \frac{1}{v_t^2} \right] k_B \int_0^{\omega_m} \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \omega d\omega \end{aligned} \quad (3-10-6)$$

令

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (3-10-7)$$

并根据(3-47)式, 引入德拜温度

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_m}{k_B} \quad (3-10-8)$$

则(3-10-6)式可写成

$$C_V = \frac{NA}{2\pi} \left[ \frac{1}{v_l^2} + \frac{1}{v_t^2} \right] \frac{k_B^3 T^3}{\hbar^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (3-10-9)$$

因为两个原子层之间的间隔为  $o$ , 而  $A$  是原子层的面积, 所以晶体的总体积

$$V = NoA$$

即 
$$NA = \frac{V}{\sigma}$$

所以(3-10-9)式可以写成

$$O_V = \frac{V}{2\pi c} \left[ \frac{1}{v_l^2} + \frac{1}{v_t^2} \right] \frac{\hbar_B^3}{\hbar^2} T^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3-10-10)$$

层状晶体的晶格振动比热(单位体积的热容量)

$$O_V^0 = \frac{O_V}{V} = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{1}{v_l^2} + \frac{1}{v_t^2} \right] \frac{\hbar_B^3}{\hbar^2} T^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3-10-11)$$

为计算德拜温度, 与(3-44)式相似, 在本题的情况下, 可写出下面的关系式

$$\int_0^{\omega_m} \rho_l(\omega) d\omega = \text{原子层内晶格振动的总模式数} \quad (3-10-12)$$

如图 3-10-1 所示, 由各原子层所构成的二维晶体是一个复式格子, 图中虚线示出了它的原胞, 在每个原胞中包含有两个原子。假设原子层内共有  $N_l$  个原胞, 则原子层内共有  $2N_l$  个原子。在二维的情况下(只考虑原子在原子层平面内运动), 每个原子层共有  $2 \cdot 2N_l = 4N_l$  个自由度, 因为晶格振动总模式数即是晶体的总自由度数, 所以(3-10-12)式可写成

$$\int_0^{\omega_m} \rho_l(\omega) d\omega = 4N_l \quad (3-10-13)$$

把(3-10-4)式代入上式, 即得

$$\begin{aligned} \frac{A}{4\pi} \left[ \frac{1}{v_l^2} + \frac{1}{v_t^2} \right] \omega_m^2 &= 4N_l \\ \omega_m &= \sqrt{16\pi \frac{N_l}{A} \frac{v_l^2 v_t^2}{v_l^2 + v_t^2}} = 4v_l v_t \sqrt{\frac{\pi N_l}{A(v_l^2 + v_t^2)}} \end{aligned} \quad (3-10-14)$$

把上式代入(3-10-8)式, 即得

$$\Theta_D = \frac{4\hbar v_l v_t}{k_B} \sqrt{\frac{\pi N_l}{A(v_l^2 + v_t^2)}} \quad (3-10-15)$$

由图 3-10-1 可以计算原子层平面内二维晶格的原胞面积

$$S = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$$

因此二维晶格的原胞数  $N_l$  应为

$$N_l = \frac{A}{S}$$

即 
$$\frac{N_l}{A} = \frac{1}{S} = \frac{2}{3\sqrt{3}a^2}$$

把上式代入(3-10-15)式, 即得

$$\Theta_D = \frac{4\hbar v_l v_t}{k_B a} \sqrt{\frac{2\pi}{3\sqrt{3}(v_l^2 + v_t^2)}} \quad (3-10-16)$$

(2) 在低温下, 当  $T \ll \Theta_D$  时, (3-10-11) 式可近似地写成

$$\begin{aligned} C_V^0 &\approx \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{1}{v_l^2} + \frac{1}{v_t^2} \right] \frac{k_B^3}{\hbar^2} T^2 \int_0^\infty \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \\ &= \frac{16}{3\sqrt{3}} \frac{1}{a^2 c} \frac{k_B}{\Theta_D^2} T^2 \int_0^\infty \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned} \quad (3-10-17)$$

这里已利用了关系式(3-10-16)。从上式可以看到对于层状晶体, 其晶体振动比热在低温度下, 与绝对温度  $T^2$  成正比。这与一般的三维晶体不一样, 对于一般的三维晶体, 由(3-46)式可以看到在低温下, 即当  $T \ll \Theta_D$  时, 积分

$$\int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

与温度  $T$  无关, 因此  $C_V \propto T^3$ , 对于一维晶体, 如(3-7-6)式所示, 在低温下,  $C_V^0 \propto T$ 。

### 3-11 利用德拜模型, 估算:

(1) 在绝对零度下, 晶体中原子的均方位移。

(2) 在非零温度下, 原子的均方位移和温度间的关系。

(3) 已知金刚石的弹性模量为  $5 \times 10^{11}$  牛顿/米<sup>2</sup>, 碳原子的质量为  $19.92 \times 10^{-27}$  千克, 晶体常数为 3.57 埃, 试估算在高温及低温下, 碳原子的均方根位移与原子间距比。

(4) 计算金刚石的单位体积零点振动能。

解 (1) 在德拜模型下, 晶体中的晶格振动格波都被看成是弹性波, 在三维晶体内可以存在三支弹性波(二支横波, 一支纵波)。假设对其中某支弹性波, 它的波动方程由下式给出

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u}_0 \cos(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (3-11-1)$$

这里  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  即表示处在  $\mathbf{r}$  位置的原子在  $t$  时刻的位移。 $|\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)|^2$  对时间的平均值由下式给出

$$\begin{aligned} \overline{u^2} &\equiv \overline{|\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)|^2} = \frac{1}{T} \int_0^T u_0^2 \cos^2(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) dt \\ &= \frac{u_0^2}{T} \int_0^T \frac{1}{2} [1 + \cos 2(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] dt = \frac{u_0^2}{2} \end{aligned} \quad (3-11-2)$$

式中  $T = \frac{2\pi}{\omega}$  表示弹性波的振动周期。假设晶体的体积为  $V$ , 密度为  $D$ , 则相应于这一支弹性波的平均动能即可表示为

$$K = \frac{1}{T} \int_0^T \left[ \frac{1}{2} D |\dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t)|^2 \right] dt d\tau \quad (3-11-3)$$

上式中除对时间求平均外, 还对整个晶体体积进行积分,  $d\tau$  是坐标空间的体积元。把 (3-11-1) 式代入上式, 则得

$$\begin{aligned} K &= \frac{\omega^2 D u_0^2}{2T} \int_V d\tau \left\{ \int_0^T \sin^2(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) dt \right\} \\ &= \frac{\omega^2 D u_0^2}{2T} \int_V d\tau \left\{ \int_0^T \frac{1}{2} [1 - \cos 2(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] dt \right\} \\ &= \frac{D \omega^2 u_0^2}{4} \int_V d\tau = \frac{1}{4} D \omega^2 u_0^2 V \end{aligned} \quad (3-11-4)$$

由(3-11-2)及(3-11-4)式, 弹性波的平均动能也可写成

$$K = \frac{1}{2} D \omega^2 \bar{u}^2 V \quad (3-11-5)$$

另相方面, 即使在绝对零度下, 晶体仍然存在着零点振动, 一应于频率为  $\omega$  的零点振动能为

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

与其相应的动能部分为

$$K = \frac{1}{2} E_0 = \frac{1}{4} \hbar \omega \quad (3-11-6)$$

根据(3-11-5)及(3-11-6)式, 即可求得在绝对零度下, 相应于频率为  $\omega$  的零点振动的原子均方位移

$$\frac{1}{2} D \omega^2 \bar{u}^2 V = \frac{1}{4} \hbar \omega$$

即

$$\bar{u}^2 = \frac{\hbar}{2DV\omega} \quad (3-11-7)$$

上式给出了相应于某支格波, 频率为  $\omega$  的零点振动的原子均方位移。如果考虑到晶体中存在有许多支不同模式及不同频率的格波, 那么总的原子均方位移应对所有不同格波进行求和, 也即进行下面的积分

$$\langle \bar{u}^2 \rangle = \int_0^{\omega_m} \bar{u}^2 \rho(\omega) d\omega \quad (3-11-8)$$

如果仍然采用德拜模型, 则频率分布函数  $\rho(\omega)$  由(3-43)式给出, 同时把(3-11-7)式及(3-43)式代入上式, 则得

$$\begin{aligned} \langle \bar{u}^2 \rangle &= \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar}{2DV\omega} \cdot \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_p^3} d\omega \\ &= \frac{3}{4\pi^2} \frac{\hbar}{Dv_p^3} \int_0^{\omega_m} \omega d\omega = \frac{3}{8\pi^2} \frac{\hbar \omega_m^2}{Dv_p^3} \end{aligned} \quad (3-11-9)$$

根据(3-47)式, 上式也可写成

$$\langle \bar{u}^2 \rangle = \frac{3}{8\pi^2} \frac{k_B^2 \Theta_D^2}{D\hbar v_p^3} \quad (3-11-10)$$

上式即表示由于零点振动所引起的原子均方位移。

(2) 在非零的温度之下，相应于频率为  $\omega$  的格波的平均能量为

$$E(\omega) = \overline{n(\omega)} \hbar \omega \quad (3-11-11)$$

式中  $\overline{n(\omega)}$  表示频率为  $\omega$  的平均声子数，它由(3-30)式给出，所以

$$E(\omega) = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \quad (3-11-12)$$

这里，我们已忽略了零点振动能，所以相应于频率为  $\omega$  格波的平均动能应为

$$K = \frac{1}{2} E(\omega) = \frac{\hbar \omega / 2}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \quad (3-11-13)$$

比较(3-11-5)与(3-11-13)式，就可得到在温度  $T$  下，相应于频率为  $\omega$  的格波所引起的原子均方位移  $\bar{u}^2$ ：

$$\frac{1}{2} D \omega^2 \bar{u}^2 V = \frac{\hbar \omega / 2}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}$$

即

$$\bar{u}^2 = \frac{\hbar}{DV} \frac{1}{\omega (e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)} \quad (3-11-14)$$

如果考虑到晶体中存在有许多支不同格波，则总的原子均方位移，应对这些不同格波进行求和，也即进行下面的积分（这里已假定各支不同格波都相互独立，互相间没有一定的位相关系，所以由各支不同格波所引起的原子均方位移可以线性相加）。

$$\begin{aligned} \langle \bar{u}^2 \rangle &= \int_0^{\omega_m} \bar{u}^2 \rho(\omega) d\omega \\ &= \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar}{DV} \frac{1}{\omega (e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)} \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^3}{v_p^3} d\omega \quad (3-11-15) \end{aligned}$$



$$= \frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{v_p^3 D} \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar \omega d\omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \quad (3-11-16)$$

令 
$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

则(3-11-15)式可写成

$$\langle \bar{u}^2 \rangle = \frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{D v_p^3} \frac{k_B^2 T^2}{\hbar} \int_0^{\hbar \omega_m / k_B T} \frac{x dx}{e^x - 1} \quad (3-11-17)$$

根据(3-45)式

$$v_p^3 = \frac{1}{6\pi^2} \frac{V}{rN} \omega_{in}^3$$

再根据(3-47)式

$$v_p^3 = \frac{1}{6\pi^2} \frac{V}{rN} \frac{k_B^3 \Theta_D^3}{\hbar^3} \quad (3-11-18)$$

把上式代入(3-11-17)式, 则

$$\begin{aligned} \langle \bar{u}^2 \rangle &= \frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{D} \frac{6\pi^2 rN}{V} \frac{\hbar^3}{k_B^3 \Theta_D^3} \cdot \frac{k_B^2 T^2}{\hbar} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \\ &= \frac{9rN}{DV} \frac{\hbar^2}{k_B} \frac{T^2}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (3-11-19)$$

这里  $r$  表示原胞中的原子数,  $N$  表示原胞数, 设碳原子质量为  $M$ , 所以

$$rNM = DV = \text{晶体的总质量}$$

即

$$\frac{rN}{V} = \frac{D}{M} \quad (3-11-20)$$

所以(3-11-19)式可表示成

$$\langle \bar{u}^2 \rangle = \frac{9}{M} \frac{\hbar^2}{k_B} \frac{T^2}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \quad (3-11-21)$$

在高温下, 即当  $T \gg \Theta_D$  时, 上式中的积分限  $\frac{\Theta_D}{T} \rightarrow 0$ , 所以  $x$  也必为小值,  $e^x \approx 1 + x$ , 这样, 上式可写成

$$\begin{aligned}\langle \bar{u}^2 \rangle &\approx \frac{9}{M} \frac{\hbar^2}{k_B} \frac{T^2}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{1+e^x-1} \\ &= \frac{9}{M} \frac{\hbar^2}{k_B} \frac{T^2}{\Theta_D^3} \cdot \frac{\Theta_D}{T} = \frac{9}{M} \frac{\hbar^2}{k_B} \frac{T}{\Theta_D^2}\end{aligned}\quad (3-11-22)$$

所以在高温下, 原子均方位移将与  $T$  成正比, 在低温下, 即  $T \ll \Theta_D$  时,  $\frac{\Theta_D}{T} \rightarrow \infty$ , 因此

$$\begin{aligned}\langle \bar{u}^2 \rangle &\approx \frac{9}{M} \frac{\hbar^2}{k_B} \frac{T^2}{\Theta_D^3} \int_0^\infty \frac{x dx}{e^x-1} \\ &\approx \frac{\pi^2}{6} \frac{9}{M} \frac{\hbar^2}{k_B} \frac{T^2}{\Theta_D^3}\end{aligned}\quad (3-11-23)$$

这时,  $\langle \bar{u}^2 \rangle$  与  $T^2$  成正比。

(3) 在一维晶体的情况下, (3-13) 式已给出弹性波的相速度

$$v_p = \sqrt{\frac{c}{D}} \quad (3-11-24)$$

上式对三维晶体同样也能适用, 又由 (3-45) 式可得最大弹性波频率

$$\omega_m = \left( 6\pi^2 \frac{rN}{V} \right)^{1/3} v_p = \left( 6\pi^2 \frac{rN}{V} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{c}{D}} \quad (3-11-25)$$

再根据 (3-47) 式, 就可以得到德拜温度

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_m}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \left( 6\pi^2 \frac{rN}{V} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{c}{D}} \quad (3-11-26)$$

根据 (3-11-20) 式, 上式可写成

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left( 6\pi^2 \frac{D}{M} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{c}{D}} \quad (3-11-27)$$

因为金刚石由两个面心立方格子套构而成, 每个晶胞含有 8 个碳原子, 所以每个晶胞的质量为  $8M$ , 而每个晶胞的体积即为  $a^3$ , 所以金刚石的密度  $D$  为

$$D = \frac{8M}{a^3} \quad (3-11-28)$$

把上式代入(3-11-27)式, 则得

$$\Theta_D = (6\pi^2)^{1/3} \frac{\hbar}{k_B} \sqrt{\frac{ac}{2M}} \quad (3-11-29)$$

已知:  $a = 3.57$  埃  $= 3.57 \times 10^{-10} \text{ m}$

$$c = 5 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$$

$$M = 19.92 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

把上述数据代入(3-11-29)式, 可算得德拜温度

$$\begin{aligned} \Theta_D &= (6\pi^2)^{1/3} \frac{1.0546 \times 10^{-34}}{1.3807 \times 10^{-23}} \sqrt{\frac{5 \times 10^{11} \times 3.57 \times 10^{-10}}{2 \times 19.92 \times 10^{-27}}} \\ &\approx 3.899 \times 0.7638 \times 10^{-11} \times 0.6694 \times 10^{14} \\ &\approx 1993 \text{ K} \end{aligned}$$

根据(3-11-22)式, 即可求得高温下的原子均方位移。

$$\begin{aligned} \langle \bar{u}^2 \rangle &\approx \frac{9}{19.92 \times 10^{-27}} \times \frac{(1.0546 \times 10^{-34})^2}{1.3807 \times 10^{-23}} \times \frac{T}{(1993)^2} \\ &\approx 4.518 \times 10^{26} \times 0.8055 \times 10^{-45} \times 0.2518 \times 10^{-6} T \\ &\approx 0.92 \times 10^{-25} T (\text{m}^2) \end{aligned}$$

因为金刚石是由两个面心立方格子沿对角线方向位移  $\frac{1}{4}$  对角线长度后套构而成, 所以两个最近邻碳原子间的距离是对角线长度的  $1/4$ , 已知晶格常数  $a = 3.57$  埃, 所以, 最近邻碳原子间的距离为

$$d = \frac{\sqrt{3}}{4} a \approx 1.55 \text{ \AA} = 1.55 \times 10^{-10} \text{ m}$$

所以碳原子均方根位移与最近邻碳原子间的距离之比为

$$\frac{\sqrt{\langle u^2 \rangle}}{a} \approx \frac{\sqrt{0.92 \times 10^{-25}}}{1.55 \times 10^{-10}} \sqrt{T} \approx 1.957 \times 10^{-5} \sqrt{T}$$

同样, 根据(3-11-23)式, 可求得低温下的原子均方位移

$$\begin{aligned} \langle u^2 \rangle &\approx \frac{\pi^2}{2} \times \frac{3}{19.92 \times 10^{-27}} \times \frac{(1.0546 \times 10^{-34})^2}{1.3807 \times 10^{-23}} \times \frac{T^2}{(1993)^3} \\ &\approx 4.935 \times 1.506 \times 10^{23} \times 0.8055 \times 10^{-45} \\ &\quad \times 1.263 \times 10^{-10} T^2 \\ &\approx 7.562 \times 10^{-29} T^2. \end{aligned}$$

所以低温下, 碳原子的均方根位移与最近邻原子间距之比为

$$\frac{\sqrt{\langle u^2 \rangle}}{a} = \frac{\sqrt{7.562 \times 10^{-29}}}{1.55 \times 10^{-10}} T \approx 5.61 \times 10^{-5} T$$

(4) 频率为  $\omega$  的晶格振动零点振动能为  $\frac{1}{2} \hbar \omega$ , 因此单位体积晶体的零点振动能为

$$E = \frac{1}{V} \int_0^{\omega_m} \frac{1}{2} \hbar \omega \rho(\omega) d\omega \quad (3-11-30)$$

把(3-43)式代入上式, 得

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\omega_m} \frac{1}{2} \hbar \omega \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_p^3} d\omega \\ &= \frac{3}{4\pi^2} \frac{\hbar}{v_p^3} \int_0^{\omega_m} \omega^3 d\omega = \frac{3}{16\pi^2} \frac{\hbar}{v_p^3} \omega_m^4 \end{aligned} \quad (3-11-31)$$

根据(3-45)式, 上式可写成

$$E = \frac{3}{16\pi^2} 6\pi^2 \frac{rN}{V} \hbar \omega_m = \frac{9}{8} \frac{rN}{V} k_B \Theta_D \quad (3-11-32)$$

这里已利用了(3-47)式, 根据(3-11-20)式, 上式可写成

$$E = \frac{9}{8} \frac{D}{M} k_B \Theta_D \quad (3-11-33)$$

再根据(3-11-28)式, 单位体积零点振动能最后可写成

$$E = \frac{9}{8} \frac{1}{M} \frac{8M}{a^3} k_B \Theta_D = \frac{9}{a^3} k_B \Theta_D \quad (3-11-24)$$

把各数据代入后,即可计算得

$$\begin{aligned} E &= \frac{9}{(3.57 \times 10^{-10})^3} \times 1.3807 \times 10^{-23} \times 1993 \\ &\approx 5.44 \times 10^9 \text{ J/m}^3 \end{aligned}$$

**3-12** 利用爱因斯坦模型估算:

- (1) 在绝对零度下,晶体中原子的均方位移。
- (2) 在非零温度下,原子的均方位移和温度间的关系。
- (3) 已知金刚石的爱因斯坦温度  $\Theta_E = 1320 \text{ K}$ , 碳原子质量  $M = 19.92 \times 10^{-27} \text{ 千克}$ , 晶格常数为 3.57 埃, 试估计室温 (300K) 时, 碳原子的均方根位移与原子间距的比值。
- (4) 计算金刚石的单位体积零点振动能。

**解** (1) 在爱因斯坦模型中, 认为晶体中的所有晶格振动频率都相同, 也即认为晶体中各个原子的振动都是相互独立的, 所有原子都以相同频率围绕平衡位置作谐振动

$$u_n = u_n^0 \cos \omega_E t \quad (3-12-1)$$

这里  $u_n$  表示晶体中第  $n$  原子的位移, 这样第  $n$  原子的晶格振动动能为

$$K_n = \frac{1}{2} M |\dot{u}_n|^2 = \frac{1}{2} M (\dot{u}_n^0)^2 \omega_E^2 \cos^2 \omega_E t = \frac{1}{2} M \omega_E^2 |u_n|^2 \quad (3-12-2)$$

式中  $M$  表示原子的质量, 它对时间的平均值可写成

$$\bar{K}_n = \frac{1}{T} \int_0^T K_n dt = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{1}{2} M \omega_E^2 |u_n|^2 dt = \frac{1}{2} M \omega_E^2 \bar{u}_n^2 \quad (3-12-3)$$

这里已令

$$\begin{aligned}\bar{u}_n^2 &= \frac{1}{T} \int_0^T |\mathbf{u}_n|^2 dt = \frac{u_n^{02}}{T} \int_0^T \cos^2 \omega_E t dt \\ &= \frac{u_n^{02}}{T} \int_0^T \frac{1}{2} (1 + \cos 2\omega_E t) dt = \frac{u_n^{02}}{2}\end{aligned}\quad (3-12-4)$$

表示第  $n$  原子的均方位移。

假设晶体中共有  $N$  个原子, 则晶体的总动能为

$$K = N \bar{K}_n = \frac{1}{2} N M \omega_E^2 \bar{u}_n^2 \quad (3-12-5)$$

晶格振动的总能量应为

$$E = 2K = N M \omega_E^2 \bar{u}_n^2 \quad (3-12-6)$$

另一方面, 在绝对零度下, 频率为  $\omega_E$  的格波的零点能应为  $\frac{1}{2} \hbar \omega_E$ , 因为整个晶体具有  $N$  个原子, 共可以有  $3N$  个自由度, 也即共可以有  $3N$  个不同的振动状态, 所以总的零点能应为

$$E = 3N \frac{1}{2} \hbar \omega_E \quad (3-12-7)$$

比较(3-12-6)及(3-12-7)式, 即可得由晶格的零点振动所引起的原子均方位移  $\bar{u}_n^2$ :

$$N M \omega_E^2 \bar{u}_n^2 = \frac{3}{2} N \hbar \omega_E$$

即

$$\bar{u}_n^2 = \frac{3}{2} \frac{\hbar}{M \omega_E} \quad (3-12-8)$$

(2) 在非零温度下, 爱因斯坦模型下的平均振动能可表示为

$$E = 3N \frac{\hbar \omega_E}{e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1} \quad (3-12-9)$$

这里  $\frac{1}{e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1}$  表示角频率为  $\omega_E$  的平均声子数, 因为每个声子的能量为  $\hbar \omega_E$ , 所以  $\frac{\hbar \omega_E}{e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1}$  即表示角频率为  $\omega_E$  的

晶格振动的平均能量，而整个晶体共可以有  $3N$  个不同的振动状态，所以晶格振动的总能量可由上式给出。在上面的式子中我们已忽略了零点振动能。比较(3-12-6)与(3-12-9)式，可得在非零温度下的原子均方位移  $\bar{u}_n^2$ ：

$$NM\omega_E^2\bar{u}_n^2 = 3N \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1}$$

所以，

$$\bar{u}_n^2 = \frac{3\hbar}{M\omega_E} \frac{1}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1} \quad (3-12-10)$$

利用(3-40)式，上式也可以写成

$$\bar{u}_n^2 = \frac{3\hbar^2}{Mk_B\Theta_E} \frac{1}{e^{\Theta_E/T} - 1} \quad (3-12-11)$$

(3) 已知  $M = 19.92 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$$\Theta_E = 1320 \text{ K}$$

$$\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$K = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

根据(3-12-11)式可计算得碳原子的均方位移为

$$\begin{aligned} \bar{u}_n^2 &= \frac{3 \times (1.0546 \times 10^{-34})^2}{19.92 \times 10^{-27} \times 1.3807 \times 10^{-23} \times 1320} \times \frac{1}{e^{1320/300} - 1} \\ &\approx 0.9191 \times 10^{-22} \times \frac{1}{81.451 - 1} \approx 1.13 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \\ &\approx 1.13 \times 10^{-4} (\text{\AA}^2). \end{aligned}$$

因为金刚石是由两个面心立方格子沿对角线方向位移  $\frac{1}{4}$  对角线长度后套构而成，很显然两个碳原子间的距离应是对角线长度的  $\frac{1}{4}$ 。因为已知晶格常数  $a = 3.57$  埃，所以最近相邻原子间的距离

$$d = \frac{\sqrt{3}}{4} a \approx 1.55 (\text{\AA})$$

所以碳原子的均方根位移与最近原子间距之比为

$$\frac{\sqrt{\overline{u^2}}}{d} \approx \frac{\sqrt{1.13 \times 10^{-4}}}{1.55} \approx 0.69 \times 10^{-2}$$

(4) 晶体的零点振动能已由(3-12-7)式给出, 因此单位体积零点振动能即为

$$E_0 = \frac{E}{V} = \frac{3N}{2V} \hbar \omega_E \quad (3-12-12)$$

因为金刚石是由两个面心立方格子套构而成, 所以每个晶胞包含有 8 个原子, 而每个晶胞的体积为  $a^3$ , 所以单位体积的原子数

$$\frac{N}{V} = \frac{8}{a^3}$$

这样(3-12-12)式可写成

$$E_0 = \frac{12}{a^3} \hbar \omega_E = \frac{12}{a^3} k_B \Theta_E \quad (3-12-13)$$

这里已应用了(3-40)式, 把各个相应数据代入上式, 即得

$$\begin{aligned} E_0 &\approx \frac{12}{(3.57 \times 10^{-10})^3} \times 1.3807 \times 10^{-23} \times 1320 \\ &\approx 4.81 \times 10^9 (\text{J/m}^3) \end{aligned}$$

**3-13** 具有简单立方结构的晶体, 原子间距为 2 埃, 由于晶体中非简谐作用的存在, 一个沿  $[1, 0, 0]$  方向传播的波矢为  $|\mathbf{q}_{[100]}| = 1.3 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$  的声子同另一个波矢大小相等, 但沿  $[1, 1, 0]$  方向传播的声子相互作用, 合并成第三个声子。试求新形成的第三个声子的波矢。

**解** 由于晶体具有简立方结构, 所以它的原胞基矢可分别写成

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= 2 \times 10^{-10} \mathbf{i} \quad (\text{m}) \\ \mathbf{a}_2 &= 2 \times 10^{-10} \mathbf{j} \quad (\text{m}) \\ \mathbf{a}_3 &= 2 \times 10^{-10} \mathbf{k} \quad (\text{m}) \end{aligned} \right\} \quad (3-13-1)$$



这里  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{k}$  分别是三个坐标轴  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向上的单位矢量。因此它的倒格子基矢分别为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \pi \times 10^{10} \mathbf{i} \approx 3.14 \times 10^{10} \mathbf{i} (\text{m}^{-1}) \\ \mathbf{b}_2 &= \pi \times 10^{10} \mathbf{j} \approx 3.14 \times 10^{10} \mathbf{j} (\text{m}^{-1}) \\ \mathbf{b}_3 &= \pi \times 10^{10} \mathbf{k} \approx 3.14 \times 10^{10} \mathbf{k} (\text{m}^{-1}) \end{aligned} \right\} \quad (3-13-2)$$

所以它的倒格点也形成了一个简立方点阵。以倒格子空间的原点(可选取其中任意一个倒格点)为中心, 作原点至邻近倒格点之间的连线的垂直平分面。由这些垂直平分面所围成的区域即为该晶体的第一布里渊区(或称简约布里渊区)。很显然, 在这里简立方晶格的情况下, 它的简约布里渊区为一立方体。图 3-13-1 画出了它的简约布里渊区。

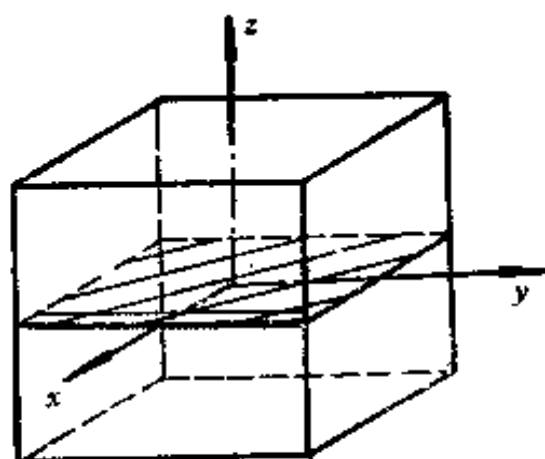


图 3-13-1 简立方结构晶体的简约布里渊区

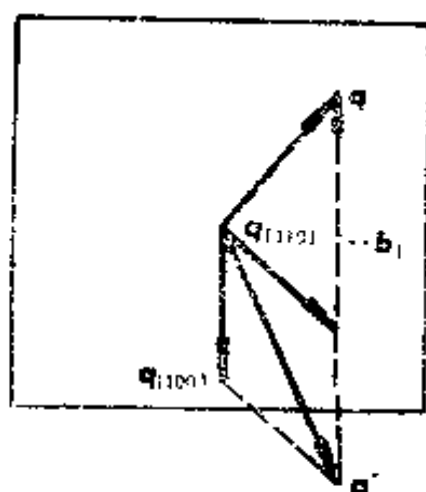


图 3-13-2 简约布里渊区在  $xy$  面上的截面, 相应于图 3-13-1 中画有影印线部分的截面

在图 3-13-2 画出了简约布里渊区在  $xy$  面上截面, 相应于图 3-13-1 中画有影印线部分的截面, 图中也画出了  $\mathbf{q}_{[100]}$  与  $\mathbf{q}_{[110]}$  两个波矢, 当两个声子相互作用而形成第三个声子时, 不仅要求满足能量守恒, 而且要求满足波矢守恒, 即相互作用前后的声子总能量和总波矢都要求相等, 所以根据波矢守恒定律, 可得

第三个声子的波矢为

$$\mathbf{q}' = \mathbf{q}_{[100]} + \mathbf{q}_{[110]} \quad (3-13-3)$$

图 3-13-2 也已示出  $\mathbf{q}'$  的大小, 从图中可以看到,  $\mathbf{q}'$  已在简约布里渊区的外面。由于晶格振动状态的周期性, 声子的状态也是波矢  $\mathbf{q}$  的周期函数, 也即  $\mathbf{q} + \mathbf{K}_h$  (这里  $\mathbf{K}_h$  是任意倒格矢) 与  $\mathbf{q}$  代表完全相同的状态, 所以为了不重复描述声子的状态, 我们只须把声子的波矢限制在简约布里渊区内, 如图 3-13-2 所示。

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}' - \mathbf{b}_1 \quad (3-13-4)$$

所以  $\mathbf{q}$  与  $\mathbf{q}'$  代表完全相同的声子状态, 因为  $\mathbf{q}$  处在简约布里渊区内, 所以合成后的第三个声子波矢通常我们不用  $\mathbf{q}'$  来描述, 而用  $\mathbf{q}$  来描述。把 (3-13-4) 式代入 (3-13-3) 式, 即可得合成后第三个声子的波矢

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_{[100]} + \mathbf{q}_{[110]} - \mathbf{b}_1 \quad (3-13-5)$$

由此可见, 如果当两个声子合成后的第三个声子波矢处在简约布里渊区外面时, 则波矢守恒定律应写成

$$\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{K}_h \quad (\mathbf{K}_h \neq 0) \quad (3-13-6)$$

通常称这样的过程为倒逆过程, 如果两个声子合成后的第三个声子的波矢仍处在简约布里渊区内, 则波矢守恒定律可简单地表示成

$$\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 \quad (3-13-7)$$

相应地称它为正常过程。在本题的情况下, 从图 3-13-2 可以看到属于倒逆过程, 第三个声子的波矢由 (3-13-5) 式决定。

已知:  $\mathbf{q}_{[100]} = 1.3 \times 10^{10} \mathbf{i} (\text{m}^{-1})$

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_{[110]} &= \frac{\sqrt{2}}{2} \times 1.3 \times 10^{10} (\mathbf{i} + \mathbf{j}) \\ &\approx 0.92 \times 10^{10} \mathbf{i} + 0.92 \times 10^{10} \mathbf{j} (\text{m}^{-1}) \end{aligned}$$

$$b_1 \approx 3.14 \times 10^{10} \mathbf{i} (\text{m}^{-1})$$

所以由(3-13-5)式可得

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &\approx 1.3 \times 10^{10} \mathbf{i} + 0.92 \times 10^{10} \mathbf{i} + 0.92 \times 10^{10} \mathbf{j} - 3.14 \times 10^{10} \mathbf{i} \\ &\approx -0.92 \mathbf{i} + 0.92 \mathbf{j} (\text{m}^{-1}) \end{aligned}$$

所以合成后的第三个声子的波矢方向处在 $[\bar{1}, 1, 0]$ , 其量值仍为 $1.3 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ 。

倒逆过程在热传导过程中特别重要, 设想如果晶体中只存在正常过程, 则即使存在由于非简谐效应所引起的声子间相互作用, 热阻率仍然可能为零(热导率可能为无穷大)。因为在正常过程中, 声子间相互作用前后, 声子总波矢(总准动量)要求守恒, 因此声子间的相互作用(碰撞)并不会改变声子的总的运动方向, 也即不会改变声子流的大小, 所以由非简谐效应所引起的声子间相互作用并不对热传导发生影响, 因而如果晶体中不存在其它缺陷、杂质或边界, 则晶体的热传导将为无穷大。所以对热传导发生影响的声子间相互作用实际上只有倒逆过程。因为只有倒逆过程, 它才改变声子的总波矢, 因而也改变声子的运动方向。

**3-14** 已知氟化锂晶体的静态介电常数为 9.27, 高频介电常数为 1.93。由实验测得的横向光学支格波在长波极限下的波长为 32.6 微米, 试求它的纵向光学支格波在长波极限下的波长。

**解** 氟化锂晶体是一种离子晶体, 由于长波长纵向光学支格波在晶体中会引起正负离子密度的起伏, 因而在晶体中形成极化电场, 正负离子在这种极化电场的作用下, 形成附加的恢复力, 从而使纵向光学支格波的频率  $\omega_{Lo}$  增加。相反, 长波长横向光学支格波并不在晶体中形成正负离子密度的起伏, 因而也不存在有由极化电场所引起的附加恢复力, 所以通常在离子晶体(极性晶体)中, 长波长纵向光学支格波的频率  $\omega_{Lo}$ , 总比长波长

横向光学支格波的频率  $\omega_{TO}$  高, 它们间满足 LST 关系

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \quad (3-14-1)$$

假设格波在晶体中的传播相速度为  $v$ , 则

$$\lambda_{LO} = \frac{2\pi}{\omega_{LO}} v \quad (3-14-2)$$

$$\lambda_{TO} = \frac{2\pi}{\omega_{TO}} v \quad (3-14-3)$$

所以 
$$\frac{\lambda_{LO}}{\lambda_{TO}} = \frac{\omega_{TO}}{\omega_{LO}} = \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s}}$$

即 
$$\lambda_{LO} = \lambda_{TO} \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s}} = 32.6 \times \sqrt{\frac{1.93}{9.27}} \approx 14.9 \text{ } (\mu\text{m}).$$

**3-15** 假设某离子晶体中, 存在有长波长的光学支横向格波

$$W_T = W_T^0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{TO}t)]$$

及长波长光学支纵向格波

$$W_L = W_L^0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{LO}t)]$$

试由黄昆方程证明横向光学支格波在晶体中并不引起宏观的极化电场, 并分别求出横向光学支格波及纵向光学支格波所引起的极化强度。

**解** 黄昆方程已由(3-26)式给出

$$\left. \begin{aligned} \ddot{W} &= b_{11} W + b_{12} \mathcal{E} \\ P &= b_{21} W + b_{22} \mathcal{E} \end{aligned} \right\} \quad (3-15-1)$$

把  $W_T = W_T^0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{TO}t)]$  代入上式, 即得

$$-\omega_{TO}^2 W_T = b_{11} W_T + b_{12} \mathcal{E}_T \quad (3-15-2)$$

$$P_T = b_{21} W_T + b_{22} \mathcal{E}_T \quad (3-15-3)$$

由(3-28)式, 可知

$$b_{11} = -\omega_{TO}^2$$

$$\left. \begin{aligned} b_{12} &= b_{21} = \{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0\}^{1/2}\omega_{TO} \\ b_{22} &= \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1) \end{aligned} \right\} \quad (3-15-4)$$

把  $b_{11} = -\omega_{TO}^2$  代入 (3-15-2) 式, 即得

$$\mathcal{E}_T = 0 \quad (3-15-5)$$

这就说明横向光学支格波在晶体中并不引起宏观的极化电场。由 (3-15-3) 式, 即可得

$$\mathbf{P}_T = b_{21} \mathbf{W}_T = \{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0\}^{1/2}\omega_{TO} \mathbf{W}_T^0 \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{TO}t] \quad (3-15-6)$$

同样, 把  $\mathbf{W}_L = \mathbf{W}_L^0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{LO}t)]$  代入 (3-15-1) 式, 可得

$$-\omega_{LO}^2 \mathbf{W}_L = b_{11} \mathbf{W}_L + b_{12} \mathcal{E}_L \quad (3-15-7)$$

$$\mathbf{P}_L = b_{21} \mathbf{W}_L + b_{22} \mathcal{E}_L \quad (3-15-8)$$

把  $b_{11}$  及  $b_{12}$  的值代入 (3-15-7) 式, 可得由纵向光学支格波所引起的宏观极化电场

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_L &= \frac{\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2}{\{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0\}^{1/2}\omega_{TO}} \mathbf{W}_L \\ &= - \left[ \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0\}^{1/2}\omega_{TO}} \right] \mathbf{W}_L^0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{LO}t)] \end{aligned} \quad (3-15-9)$$

把  $b_{21}$  及  $b_{22}$  的值及 (3-15-9) 式一起代入 (3-15-8) 式, 即得

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_L &= \left\{ b_{21} - \frac{b_{22}(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{[(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0]^{1/2}\omega_{TO}} \right\} \mathbf{W}_L \\ &= \left\{ [(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0]^{1/2}\omega_{TO} - \frac{\epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{[(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0]^{1/2}\omega_{TO}} \right\} \mathbf{W}_L \\ &= \frac{\epsilon_0(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{[(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0]^{1/2}\omega_{TO}} \mathbf{W}_L \\ &= \frac{\epsilon_0(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{[(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\epsilon_0]^{1/2}\omega_{TO}} \mathbf{W}_L^0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{LO}t)] \end{aligned} \quad (3-15-10)$$

在上面计算过程中已利用了 LST 关系

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_{\infty}}$$

(3-15-9)式也可写成

$$W_L = - \frac{[(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\epsilon_0]^{1/2} \omega_{TO}}{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2} \mathcal{E}_L \quad (3-15-11)$$

并把它代入(3-15-10)式,即可得

$$\mathbf{P}_L = -\epsilon_0 \mathcal{E}_L \quad (3-15-12)$$

从上式可以看到纵向光学支格波所引起的极化强度方向与宏观极化电场方向正好相反。因为极化强度总是与正负离子的相对位移成正比,所以从(3-15-12)式可以看到,宏观极化电场的方向也与正负离子的相对位移方向相反,即宏观极化电场的方向阻止正负离子作相对位移。由此可见,由纵向光学支格波所引起的宏观极化电场方向与离子间的弹性恢复力方向相同,都是阻止正负离子作进一步相对位移,所以宏观极化电场加大了离子间相对振动的恢复力,因而也增加了离子间相对振动的频率,也正因为这样,纵向光学支格波的角频率  $\omega_{LO}$  总大于横向光学支格波的角频率  $\omega_{TO}$ 。

**3-16** 试分析绝缘晶体的热传导系数和热膨胀系数与温度间的变化关系。

**解** 先来讨论一下热传导系数与温度间的变化关系,如(3-52)式所示,热传导系数  $\kappa$  可表示为

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V^0 \bar{v} l \quad (3-16-1)$$

式中  $C_V^0$  是晶体的晶格振动比热,  $\bar{v}$  是声子的平均速度,  $l$  是声子的平均自由程。所以  $\kappa$  与温度间的变化关系,主要就决定于  $C_V^0$ 、 $\bar{v}$  与  $l$  这三个量与温度间的变化关系。因为声子的平均速度  $\bar{v}$  并不随温度有明显的变化关系,所以  $\kappa$  与温度间的变

化关系主要决定于  $O_V^0$  及  $l$  与温度间的变化关系。

晶体的晶格振动比热  $O_V^0$  与温度间的变化关系, 可由(3-46)式导出, 在高温下 ( $T \gg \Theta_D$  时), 由(3-46)式可得

$$\begin{aligned} O_V^0 &= \frac{O_V}{V} = \frac{9rNK_B}{V} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \\ &\approx \frac{9rNK_B}{V} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{(1+x)x^4 dx}{[1+e^{-x}]^2} \\ &\approx \frac{9rNK_B}{V} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} (1+x)x^2 dx \\ &\approx \frac{9rNK_B}{V} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^3 dx = \frac{3rN}{V} K_B \quad (3-16-2) \end{aligned}$$

因为  $r$  即是每个原胞中的原子数, 而  $N$  是原胞数, 所以  $rN$  即是晶体中的总的原子数。因此  $n = \frac{rN}{V}$  即表示单位体积内的原子数, 所以在高温下,

$$O_V^0 \approx 3nK_B \quad (3-16-3)$$

是一个常数, 满足杜隆-柏替定律。

在低温下(即当  $T \ll \Theta_D$  时),  $\Theta_D/T \rightarrow \infty$ , 所以

$$\begin{aligned} O_V^0 &= \frac{O_V}{V} \approx 9nK_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \\ &\approx 9AnK_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (3-16-4) \end{aligned}$$

这里已令

$$A = \int_0^\infty \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3-16-5)$$

表示一个常数, 所以在低温下  $O_V^0 \propto T^3$ 。

平均自由程  $l$  的大小决定于声子间的碰撞次数, 所以平均自由程  $l$  应与平均声子数  $\bar{n}$  成反比。

$$l \propto \frac{1}{\bar{n}}$$

而频率为  $\omega$  的平均声子数已由 (3-30) 式给出, 作为一个粗略的估计, 可写成

$$l \propto \frac{1}{n} \propto e^{\Theta_D/T} - 1 \quad (3-16-6)$$

所以在高温下,

$$l \propto \frac{\Theta_D}{T} \quad (3-16-7)$$

在低温下,

$$l \propto e^{\Theta_D/T} \quad (3-16-8)$$

根据 (3-16-3) 及 (3-16-7) 式, 可得热传导系数  $\kappa$  在高温下, 将与温度  $T$  成反比,

$$\kappa \propto T^{-1} \quad (3-16-9)$$

在低温下, 由 (3-16-8) 式可见,  $l$  将随温度下降而指数增大。但是在实际情况下, 平均自由程不可能无限止地增大, 因为在实际晶体中总存在一些杂质或缺陷, 这些杂质或缺陷都会使声子发生散射, 因而使声子具有有限的平均自由程。即使是非常纯 (具有非常少的杂质) 或非常完整 (具有非常少的缺陷) 的晶体, 它仍然存在着边界, 即晶体具有一定大小, 声子的平均自由程不可能超过晶体的两个边界面间的距离。所以随着温度的下降, 当  $l$  达到一个最大值  $l_0$  后, 就不再随温度变化 ( $l_0$  的值决定于晶体的杂质或缺陷的多少, 或晶体的几何尺寸)。这时  $\kappa$  与温度间的变化关系就主要决定于  $C_V^0$  与温度间的关系, 即随着  $T^3$  而趋近于零。图 3-16-1 示出了  $\kappa$  与  $T$  间的变化关系曲线。图 3-16-2 示出了对 NaF 晶体测量到的实验曲线。

下面再来讨论一下热膨胀系数与温度间的变化关系, 如 (3-60) 式所示, 体热胀系数  $\alpha$  由下式给出

$$\alpha = \frac{\gamma}{c} C_V^0 \quad (3-16-10)$$



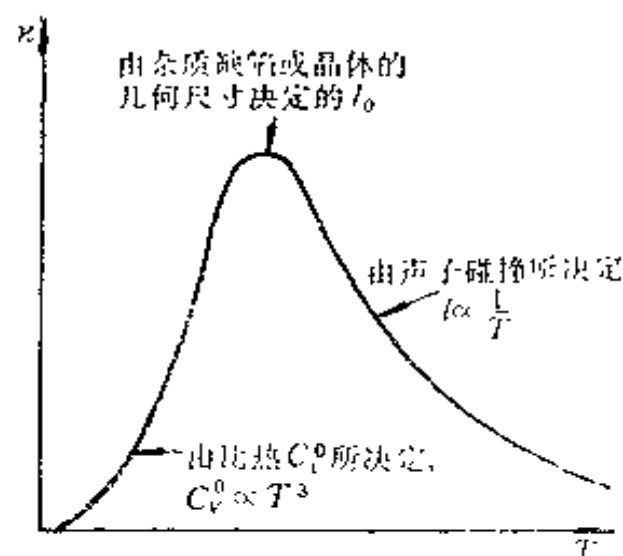


图 3-16-1 热传导系数  
与温度间的关系

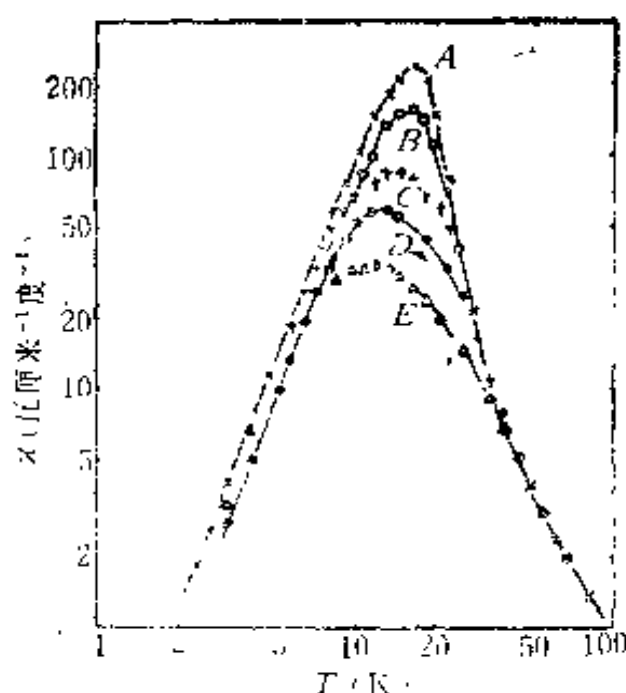


图 3-16-2 由实验测量到的  
NaF 晶体的热传导系数与温  
度间的变化关系

这里  $\gamma$  是格林爱森常数,  $C_V^0$  是晶格振动比热,  $c$  是晶体的弹性模量, 因为弹性模量  $c$  很少随温度变化, 所以  $\alpha$  与温度间的变化关系主要决定于  $\gamma$  及  $C_V^0$ 。  $C_V^0$  与温度间的变化关系已如 (3-16-2) 及 (3-16-4) 式所指出。  $\gamma$  在  $T \geq 0.5\Theta_D$  的高温区及  $T \leq 0.05\Theta_D$  的低温区均可以看成是一个与温度无关的常数。因此在低温及高温区内体热胀系数与温度间的变化关系都决定于比热  $C_V^0$  与温度间的变化关系, 即

在高温下 ( $T \geq 0.5\Theta_D$ ),

$$\alpha \propto C_V^0 \propto \text{常数}$$

在低温下 ( $T \leq 0.05\Theta_D$ ),

$$\alpha \propto C_V^0 \propto T^3。$$

## 第四章 晶体中的缺陷与运动

### 内 容 提 要

当晶体中局部区域原子排列偏离周期对称性时, 则在该区域就形成晶体的缺陷。它可以分成三类:

(1) 点缺陷: 周期对称性破坏范围只局限在一个或几个晶格常数范围内, 如空位、填隙原子、杂质等。对于空位及填隙原子, 因为它们是由晶格的热运动所产生, 在一定温度下, 总存在有一定数量的空位及填隙原子, 故常称它们为热缺陷。

(2) 线缺陷: 周期对称性破坏区域发生在一条线的周围, 常称位错。

(3) 面缺陷: 周期对称性破坏区域发生在一个面的周围邻近区域。常见的有晶粒间界、小角晶界及堆积缺陷等。晶体缺陷对晶体的力学、电学、光学性质都有很重要的影响。本章主要讨论晶体缺陷的产生、运动以及它们与晶体的力学、电学、光学性质的关系。

#### 一、点缺陷

1. 热缺陷数目的统计值。由于空位或填隙原子的存在使晶体的原子系统的微观状态数增加, 从而使晶体原子系统的熵增加。根据热平衡时要求系统自由能为极小值的判据可得热缺陷数目的统计值

$$n = N \exp \left( -\frac{u}{K_B T} \right) \quad (4-1)$$

当热缺陷是空位时,  $N$  及  $u$  分别是晶体的格点数及每形成

一个空位所需要的能量。当热缺陷是填隙原子时,  $N$  及  $u$  分别是晶体的间隙位置数及每形成一个填隙原子所需要的能量。

## 2. 扩散现象。

### (i) 扩散第一定律(或费克第一定律)

$$\mathbf{J} = -D\nabla C \quad (4-2)$$

式中  $\mathbf{J}$  为扩散流密度(单位时间内通过单位截面的粒子数),  $\nabla C$  是粒子数浓度梯度,  $D$  称扩散系数。

### (ii) 扩散第二定律(或费克第二定律)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J} \quad (4-3)$$

### (iii) 根据上述两个定律可得扩散方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C$$

(iv) 相应于两种初始条件及边界条件由扩散方程可得两种不同的解。

$$(a) \quad t=0, \quad x=0, \quad C(0, 0) = Q$$

$$t=0, \quad x=0, \quad C(x, 0) = 0$$

而且 
$$\int_0^\infty C(x, t) dx = Q$$

这里  $Q$  为常数面密度。此情况相应于定量的表面杂质扩散。这时扩散方程的解为高斯分布。

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4-4)$$

$$(b) \quad t \geq 0, \quad x=0, \quad C(0, t) = C_0$$

$$t=0, \quad x>0, \quad C(x, 0) = 0$$

$C_0$  为恒定的表面浓度, 它相应于恒定表面杂质浓度, 这时扩散方程的解为余误差分布。

$$\begin{aligned}
C(x, t) &= \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty \exp \left[ -\frac{(x-x')^2}{4Dt} \right] dx' \\
&= C_0 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\beta^2) d\beta \right] \\
&= C_0 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (4-5)
\end{aligned}$$

### 3. 扩散的微观机构——扩散与热缺陷的关系。

(i) 自扩散及替位式杂质的扩散可以有下面三种机构, 其中主要的是前面两种。

(a) 空位机构。对于晶格中的原子  $A$ , 当它旁边存在有空位时, 它有一定几率跳入空位。这样借助于空位, 晶体中的原子可以在晶体中作布朗运动。在空位机构情况下, 扩散系数  $D$  可表示成

$$D = \frac{a^2 \nu_{10}}{6} \exp[-(u_1 + E_1)/K_B T] \quad (4-7)$$

这里  $a$  为晶格中原子间距,  $\nu_{10}$  是原子的振动频率,  $u_1$  是每形成一个空位所需要的能量,  $E_1$  是原子跳入旁边的空位时所必须克服的势垒高度。所以在此情况下激活能  $E = u_1 + E_1$ 。

(b) 填隙原子机构。对于晶格中的原子  $A$ , 通过热起伏, 有一定几率变成填隙原子。填隙原子可以在相邻的填隙位置间进行跳跃。当填隙原子遇到空位时, 它又变成为正常格点。这样它在晶格中从一个正常格点行进到另一个正常格点。

在填隙原子机构的情况下, 扩散系数可表示成

$$D = \frac{a^2 \nu_{02}}{6} \exp[-(u_2 + E_2)/K_B T] \quad (4-8)$$

这里  $\nu_{02}$  是填隙原子的振动频率,  $u_2$  是形成一个填隙原子所需要的能量,  $E_2$  是从一个填隙位置跳至另一个填隙位置所需要克服的势垒高度。所以在此情况下, 激活能:  $E = u_2 + E_2$ 。

(o) 易位式机构。即由晶体中相邻两个原子相互交换位置。原子依靠这种方式在晶体中作布朗运动。一般来说, 两个相邻原子交换位置的几率是很小的, 所以这种机构是不重要的。

(ii) 填隙式杂质的扩散。以填隙原子形式由一个填隙位置克服势垒高度  $E$  跳至另一个填隙位置。在晶体中每走一步的距离  $l = a$ , 每走一步所需的时间即是等待跃过势垒  $E$  所需要的时间。

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\nu_0} \exp [E/K_B T]$$

这里  $\nu_0$  为填隙杂质原子的振动频率。因此填隙式杂质的扩散系

$$D = \frac{1}{6} \frac{\bar{l}^2}{\bar{\tau}} = \frac{1}{6} a^2 \nu_0 \exp [-E/K_B T] \quad (4.9)$$

通常填隙式杂质的扩散系数总要比自扩散及替位式杂质的扩散系数大得多。

#### 4. 离子晶体中的点缺陷和离子电导。

(i) 色心。正负离子的空位都会改变离子晶体的颜色, [主要由于负正离子空位带有正负电荷, 因此可以束缚一个电子或空穴。这些被束缚的电子或空穴具有一定分立能级。电子在这些分立能级上的跃迁常使离子晶体染上一定的颜色。], 故称之为色心。常称正离子空位为  $V^+$  心, 而称负离子空位为  $V^-$  心。

(ii) 离子电导。正负离子的空位及正负填隙离子都带有电荷。在未加电场前, 它们作无规则的布朗运动, 平均电流为零, 当存在外电场时, 在外电场作用下, 使它们的布朗运动产生一定的“偏向”, 从而引起宏观的平均电流。

以正填隙离子为例, 在外电场  $\mathcal{E}$  作用下, 它受到外力  $F = e\mathcal{E}$  (这里  $e$  为正填隙离子电荷), 在此外力作用下, 正填隙离子在外力方向上将有平均速度

$$v = a\nu_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{K_B T}\right) 2 \sinh\left(\frac{ea\mathcal{E}}{2K_B T}\right)$$

[参见《固体物理学》上册 p. 173 (4-44) 式], 如果外场  $\mathcal{E}$  满足关系式,

$$ea\mathcal{E} < K_B T$$

则由正填隙离子引起的离子电流密度可写成

$$\begin{aligned} J &= n_0 e v = 2n_0 a e \nu_{02} e^{-E_2/K_B T} \sinh\left(\frac{ea\mathcal{E}}{K_B T}\right) \\ &\approx \frac{n_0 e^2}{K_B T} \nu_{02} a^2 e^{-E_2/K_B T} \mathcal{E} \end{aligned}$$

因此正填隙离子引起的离子电流的电导率可表示成

$$\sigma \approx \frac{n_0 e^2}{K_B T} \nu_{02} a^2 e^{-E_2/K_B T} \quad (4-10)$$

这里  $n_0$  是正填隙离子密度, 这里实际上我们已忽略了填隙离子与空位相复合的几率, 而且只考虑一维方向上的运动, 如果同时考虑填隙离子与空位相复合的可能性以及三维的运动情况, 则正填隙离子引起的电导率应为

$$\sigma = \frac{n_0 e^2}{6K_B T} \nu_{02} a^2 \exp[-(u_2 + E_2)/K_B T]$$

## 二、线缺陷——位错

1. 刃位错。如图 4-1(b) 所示, 在  $HE$  处多了一个半平面, 这样通过  $E$  垂直于纸面的直线附近区域晶体失去了周期性。它是一种线缺陷, 常称之为刃位错 (因为多余的半晶面象把刀一样, 而位错正好处于刀刃上)。它可以看成是上半平面相对于下半面作滑移时形成。

位错的强度可用鲍格斯矢量 (Burgers Vector)  $\mathbf{b}$  来描述, 它决定了由位错所产生的滑移的方向及数量。如图 4-1(b) 所示的刃位错, 滑移方向与位错线相垂直, 滑移数量为一个原子间距  $a$ , 因此该刃位错的鲍格斯矢量  $\mathbf{b}$  即是量值为  $a$  方向与位错线相

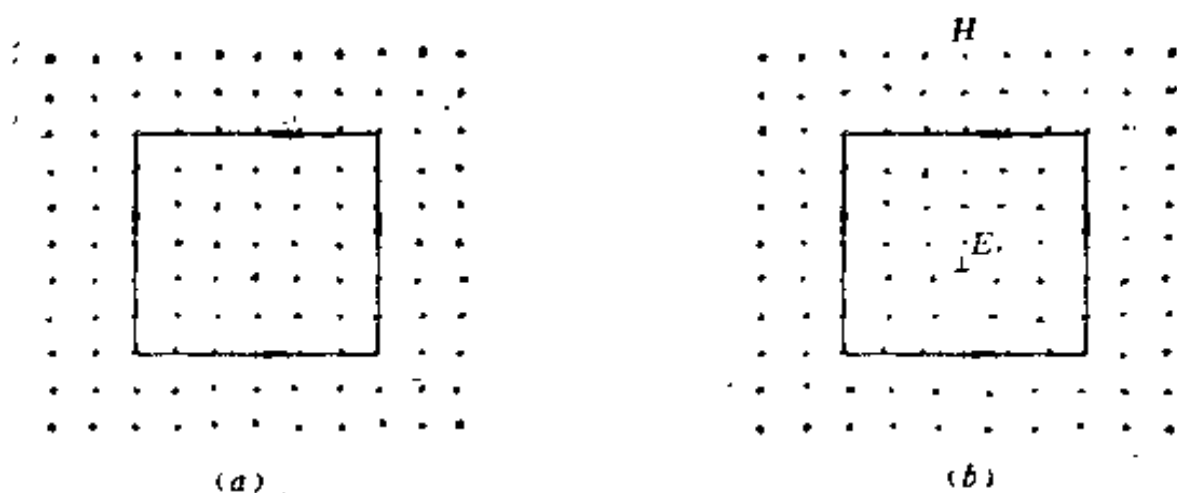


图 4-1 刃位错

垂直的矢量。从晶体中某一格点出发,作基矢的整数倍位移后,在完整晶体的情况下[如图 4-1(a)]可以回到原来格点,但在中间存在位错线的情况下,将回不到原来的格点,两者正好相差一个鲍格斯矢量  $b$ 。所以它也标志了位错破坏晶格周期性的特征。

2. 螺位错。如图 4-2 所示,  $ABCD$  面的右半部晶体相对于左半部晶体作滑移后在  $AD$  线附近将产生不完整性,破坏了周期对称性,原来的晶面变成了以  $AD$  为轴的螺旋面,故称之为螺旋位错。若从晶格中某一格点出发,逆时针方向绕位错线作一回路,在完整晶体中可以回到原来格点。当存在有螺位错时,因为晶面变成螺旋面,因此回不到原来格矢,两者间相差一个鲍格斯矢量  $b$ ,它与螺位错相平行。

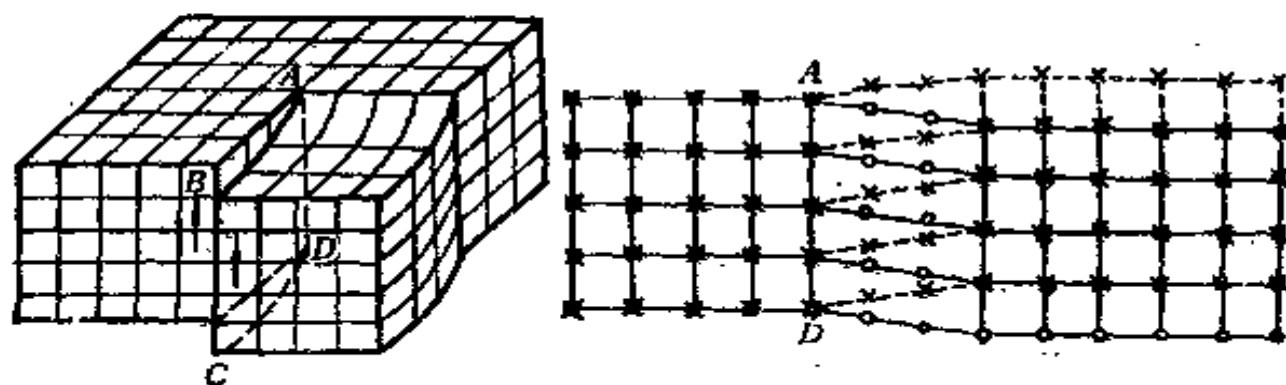


图 4-2 螺位错

实际晶体中存在的位错线时常是刃位错与螺位错的混合。

### 3. 范性形变。

(1) 如果外加应力较小, 晶体所产生的形变在外力去掉后可恢复原状, 则称之为弹性形变, 其应变与应力成正比(胡克定律)。

当外加应力超过临界切应力, 则产生的形变不能恢复原状(有时还会随时间发生缓慢的形变——蠕变), 则称之为范性形变。

发生范性形变的微观机构是相距甚远的几个晶面之间发生相对位移——滑移, 并常可看到滑移带。

(11) 范性形变与位错。在滑移过程中, 如果认为晶格始终完整, 则由此计算得到的临界切应力常比实验值大  $10^2 \sim 10^4$  倍, [参见习题 4-9]。在实际滑移过程中, 时常伴随着位错的产生和运动。图 4-3 及图 4-4 分别示出了刃位错及螺位错与滑移间的关系。

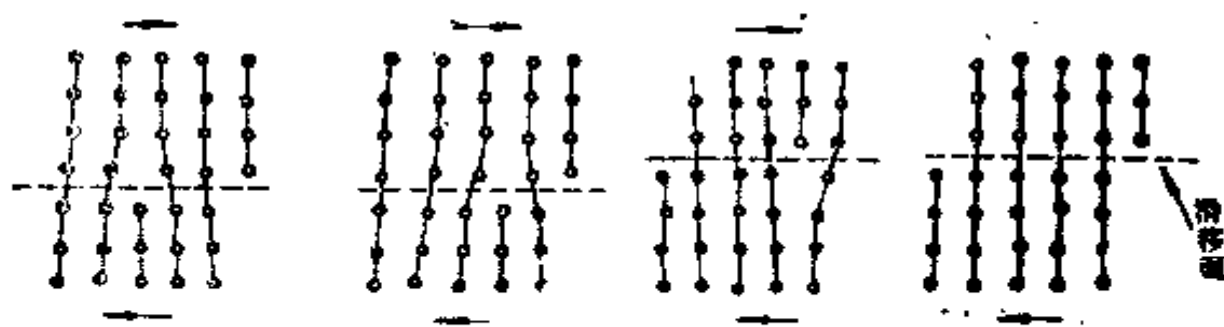


图 4-3 刃位错与滑移的关系

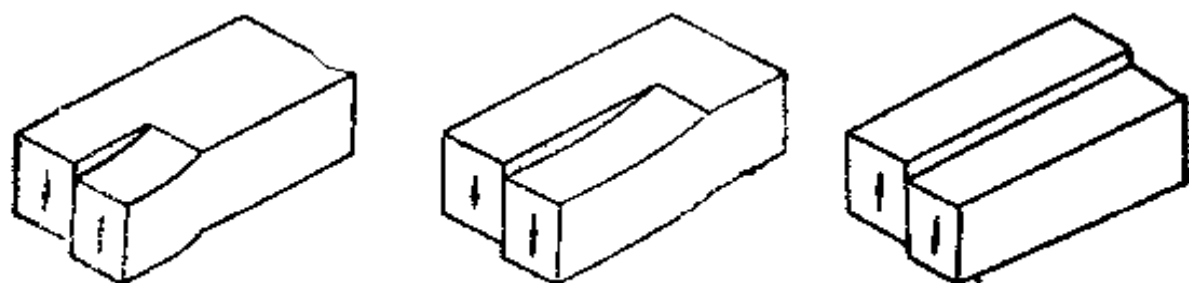


图 4-4 螺位错与滑移的关系



#### 4. 位错与热缺陷。

(i) 空位及填隙原子的凝聚可以形成刃位错, 如图 4-5 所示。

(ii) 位错线在垂直滑移面方向上的移动常称之为攀移, 图

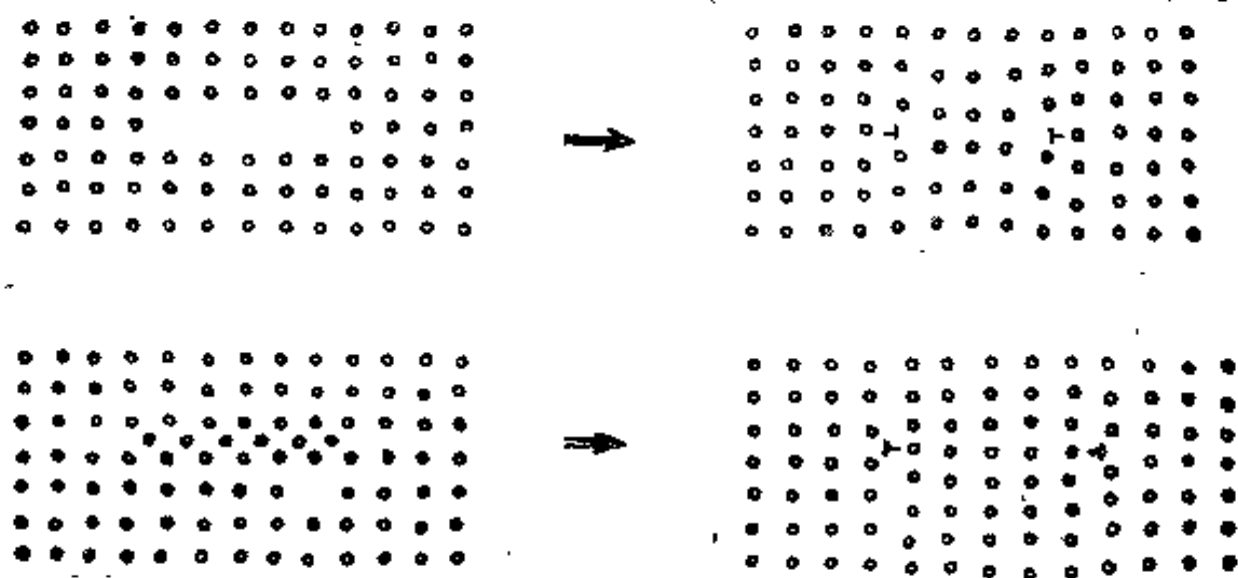


图 4-5 空位及填隙原子的凝聚而形成刃位错

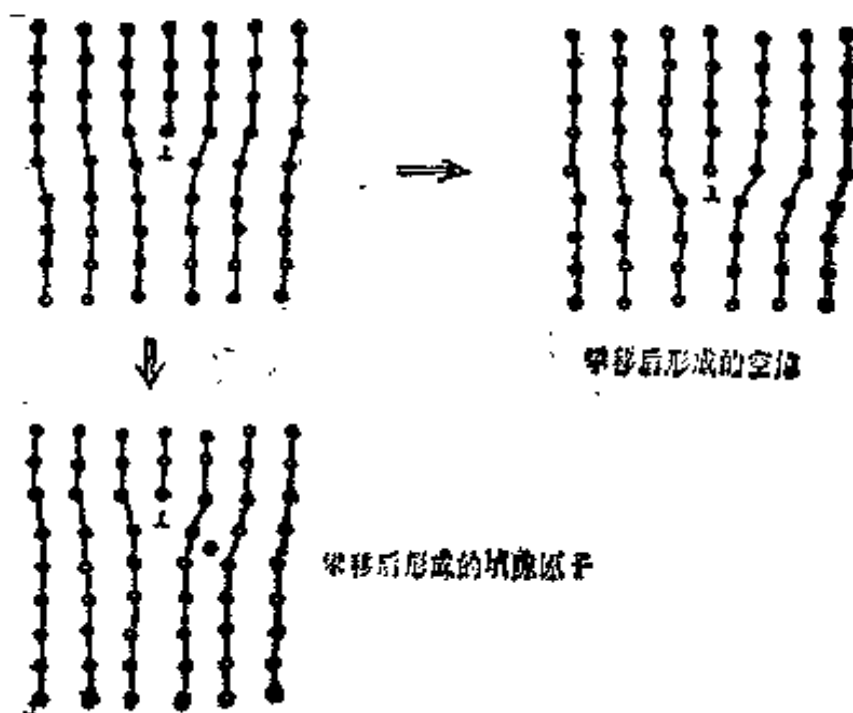


图 4-6 攀移与空位及填隙原子的产生之间的关系

4-6 示出了攀移与空位及填隙原子的产生之间的关系。

(iii) 当两条位错线相遇时, 也可形成一系列空位及填隙原子。

5. 位错与杂质原子。在位错线附近常存在有应力场, 而杂质原子大小与点阵原子不同, 因此杂质原子常聚集在位错线附近。半导体中的位错常使 PN 扩散结平面不平整, 容易发生穿通。而快扩散杂质在位错附近的聚集常导致 PN 结漏电。

6. 位错与晶体生长。螺位错为原子在晶体上的沉积提供了天然的台阶, 因此可以使晶体生长速率大大加快。

### 三、面缺陷

1. 晶粒间界。多晶体中, 晶粒之间的边界。杂质原子容易在晶粒间界处聚集。原子在晶粒间界处比较容易扩散。

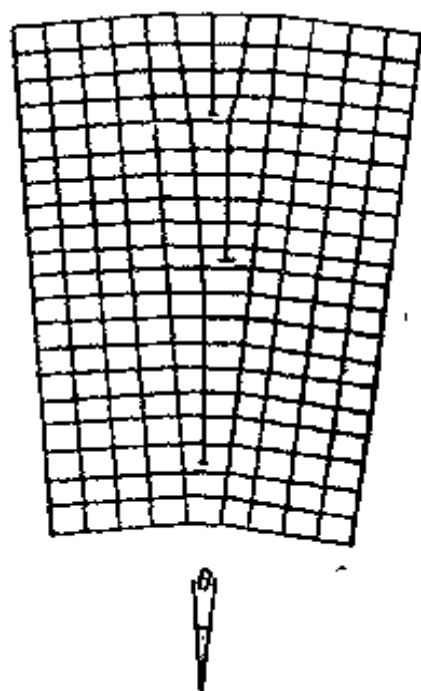
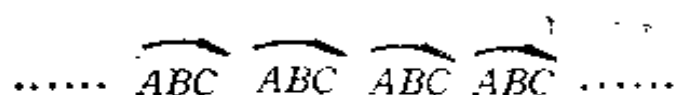


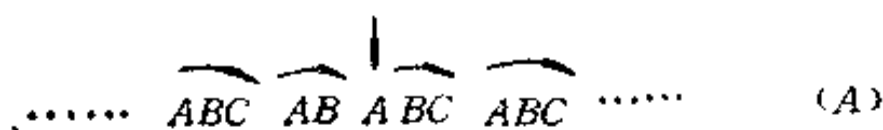
图 4-7 小角晶界

2. 小角晶界。如图 4-7 所示, 它可以看成是由一系列刃位错所组成。

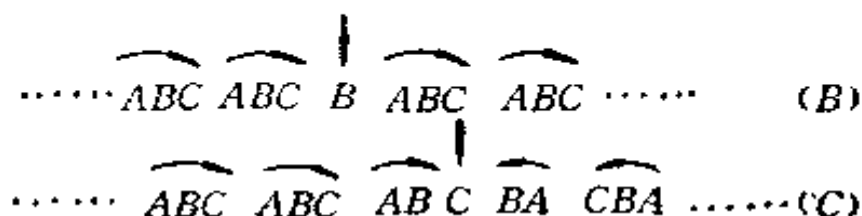
3. 堆积缺陷。以立方密积结构为例, 在  $[1, 1, 1]$  方向, 原子是以  $ABC$  顺序堆积起来的。



如果排列次序发生错乱, 例如少了一层  $C$ , 则



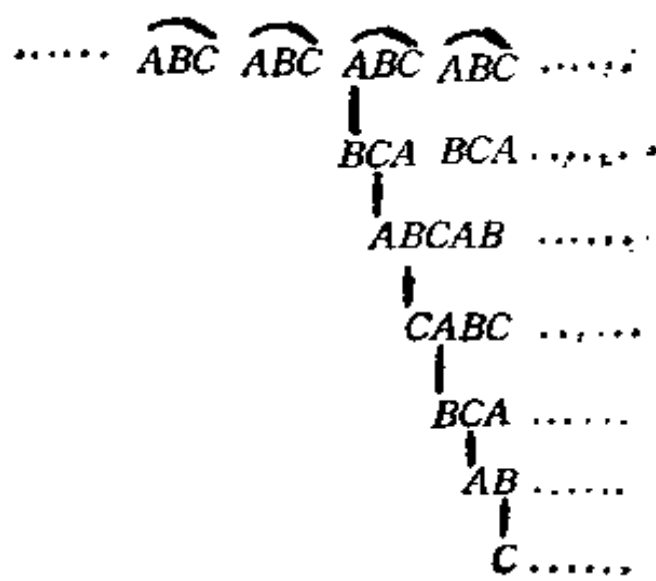
则在  $A$  晶面层附近竖直方向的周期性被破坏, 形成缺陷。同样也可以发生下面两种情况:



对于最后一种情况以  $O$  晶面为中心, 形成镜象对称。对于 (A) 及 (B) 堆积缺陷可以通过滑移而形成, 例如对于 (A) 堆积缺陷, 可以看成是由于  $O$  晶面的滑移, 通过滑移,  $O$  晶面位置变成  $A$  晶面位置, 面  $A$ 、 $B$  晶面位置同时变成  $B$ 、 $O$  晶面位置:



对于 (O) 堆积缺陷, 则须通过孪生过程面达到, 即各个相继晶面都发生相对位移。



最后得到:



孪生后的部分晶体排列次序与原来晶体形成镜象对称。

## 习 题

**4-1** 已知铜金属的密度为  $8.93 \text{ g/cm}^3$ , 原子量为 63.54, 它在 1000 K 及 700 K 时的自扩散系数分别是  $1.65 \times 10^{-11}$  及  $3.43 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , 又知空位邻近的原子跳入空位必须克服的势垒高度为 0.8 eV, 试求:

(1) 1000 K 及 700 K 时铜金属中的空位浓度。[假设自扩散完全由空位机构所引起]。

(2) 已知形成一个填隙原子所需要的能量约为 4 eV, 估算接近熔点 1300 K 时填隙原子的浓度及空位的浓度。

**解** (1) 在空位机构的情况下, 自扩散系数由(4-7)式给出。

$$D = \frac{a^2 \nu_{10}}{6} \exp [-(u_1 + E_1)/K_B T] \quad (4-1-1)$$

在 1000 K 及 700 K 时的扩散系数可分别表示成

$$D_1 = 1.65 \times 10^{-11} = \frac{a^2 \nu_{10}}{6} \exp [-(u_1 + E_1)/1000 K_B] \quad (4-1-2)$$

$$D_2 = 3.43 \times 10^{-15} = \frac{a^2 \nu_{10}}{6} \exp [-(u_1 + E_1)/700 K_B] \quad (4-1-3)$$

把上面两个等式相除, 则得

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{1.65 \times 10^{-11}}{3.43 \times 10^{-15}} \exp \left\{ \frac{-(u_1 + E_1)}{K_B} \left( \frac{1}{1000} - \frac{1}{700} \right) \right\}$$

由此可以求得

$$\begin{aligned}
 u_1 + E_1 &= \frac{7000K}{3} n [\ln(1.65 \times 10^{-11}) - \ln(3.43 \times 10^{-15})] \\
 &\approx \frac{7000 \times 8.615 \times 10^{-5}}{3} \\
 &\quad \times [-11 \times 2.30 + 15 \times 2.30 + 0.5 - 1.28] \\
 &\approx \frac{7000 \times 8.615 \times 10^{-5} \times 8.47}{3} \approx 1.7 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

而已知  $E_1 = 0.8 \text{ eV}$  所以

$$u_1 = 1.7 - 0.8 \approx 0.9 \text{ eV}$$

空位的浓度可由(4-1)式算得

$$n = N \exp\left(-\frac{u_1}{K_B T}\right) \quad (4-1-4)$$

式中  $N$  是单位体积中的格点数, 已知铜的原子量为 63.54, 所以 63.54 g 铜金属(即一个 mol 晶体)中含有  $N_0$ (阿佛加德罗常数)个铜原子; 而又知铜的密度为  $8.93 \text{ g/cm}^3$ , 所以每单位体积铜金属中含有的铜原子数为

$$N = \frac{8.93}{63.54} N_0 \approx \frac{8.93}{63.54} \times 6.02 \times 10^{23} \approx 8.46 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

因此由(4-1-4)式即可算得在 1000 K 时的空位浓度为

$$\begin{aligned}
 n &= 8.46 \times 10^{22} \exp\left[-\frac{0.9}{8.615 \times 10^{-5} \times 1000}\right] \\
 &\approx 2.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

在 700 K 时的空位浓度为

$$\begin{aligned}
 n &= 8.46 \times 10^{22} \exp\left[-\frac{0.9}{8.615 \times 10^{-5} \times 700}\right] \\
 &\approx 2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

(2) 在 1300 K 时的空位浓度为

$$\begin{aligned}
 n &= 8.46 \times 10^{22} \exp\left[-\frac{0.9}{8.615 \times 10^{-5} \times 1300}\right] \\
 &\approx 3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

而填隙原子的浓度应为

$$n_i = 8.46 \times 10^{23} \exp \left[ -\frac{4}{8.615 \times 10^{-5} \times 1300} \right] \\ \approx 3.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$$

这里已假定填隙位置数与格点数相同。

#### 4.2 试证明

(1) 弗伦克尔缺陷(空位和填隙原子对)的数目为

$$n = \sqrt{NN'} e^{-u/2K_B T}$$

其中  $N$  为晶体中原子总数(即格点总数),  $N'$  为晶体中填隙位置总数,  $u$  为一个弗伦克尔缺陷的形成能。

(2) 离子晶体中, 由于电中性要求, 正负离子空位常成对出现, 设  $n$  代表正负离子空位的对数,  $W$  是产生一对正负离子空位所需的能量。  $N$  是原有的正负离子对总数, 则正负离子空位对数为

$$n = N e^{-W/2K_B T}$$

(3) 假设由于弗伦克尔缺陷的出现, 使缺陷附近  $m$  个离子的振动频率由原来的  $\nu_0$  改变成  $\nu_1$ 。若考虑这一因素, 并在  $K_B T \gg h\nu_0, h\nu_1$  的情况下, 则弗伦克尔缺陷数变为

$$n = \sqrt{NN'} \left( \frac{\nu_0}{\nu_1} \right)^{\frac{3m}{2}} e^{-u/2K_B T}$$

**解** (1) 弗伦克尔缺陷(空位、填隙原子对)是一种热缺陷, 它的产生是由于热起伏所引起, 它的数目可根据热平衡时的判据求得。由于热缺陷形成过程中晶体体积变化很小, 因此我们使用恒温、恒体积的热平衡判据

$$\delta F = 0 \quad (4-2-1)$$

即要求体系的自由能  $F$  取极小值。现在来求弗伦克尔缺陷形成过程中自由能  $F$  的变化, 因为

$$F = U - TS \quad (4-2-2)$$

式中  $U$  是内能,  $S$  是熵。在恒温情况下, 自由能的改变量

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (4-2-3)$$

由于每形成一个弗仑克尔缺陷需要能量  $u$ , 因此形成  $n$  个弗仑克尔缺陷, 将使体系内能增加

$$\Delta U = nu \quad (4-2-4)$$

弗仑克尔缺陷的形成也使体系的熵发生变化。由统计物理学知道, 熵可用体系的微观状态数  $W$  来表示

$$S = K_B \ln W \quad (4-2-5)$$

而弗仑克尔缺陷的出现将使微观状态数  $W$  发生变化。在  $N$  个格点中形成  $n$  个空位的可能方式数为

$$W_1 = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (4-2-6)$$

而  $n$  个填隙原子按排在  $N'$  个间隙位置上的可能方式数为

$$W_2 = \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \quad (4-2-7)$$

这样从  $N$  个原子中取出  $n$  个原子(形成  $n$  个空位), 并把它们安排在  $N'$  个间隙位置上的总方式数为

$$W_3 = W_1 \cdot W_2 = \frac{N!}{(N-n)!n!} \cdot \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \quad (4-2-8)$$

假设弗仑克尔缺陷的形成并不引起振动的微观状态的改变, 则在每一种排列的方式中, 都包含有原来的晶格振动所决定的微观状态数  $W_0$ 。这样, 在形成  $n$  个弗仑克尔缺陷后, 体系中总的微观状态数为

$$W = W_3 \cdot W_0 = \frac{N!N'!}{(N-n)!(N'-n)!n!n!} W_0 \quad (4-2-9)$$

把上式代入(4-2-5)式, 并利用斯特令公式

$$\ln x! = x \ln x - x \quad (\text{当 } x \text{ 很大时}) \quad (4-2-10)$$

则熵可写成

$$S = S_0 + K_B [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n] \\ + K_B [N' \ln N' - (N'-n) \ln (N'-n) - n \ln n] \quad (4-2-11)$$

这里已令  $S_0 = K_B \ln W_0$  表示弗仑克尔缺陷未形成前的熵。因此由于弗仑克尔缺陷所引起的熵的改变量为

$$\Delta S = S - S_0 \\ = K_B [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n] \\ + K_B [N' \ln N' - (N'-n) \ln (N'-n) - n \ln n] \quad (4-2-12)$$

把(4-2-4)及(4-2-12)式一起代入(4-2-3)式, 并利用平衡判据(4-2-1)式, 即

$$\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial n} \right)_T = 0 \quad (4-2-13)$$

则可得

$$u = K_B T \ln \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2}$$

即

$$n^2 = (N'-n)(N-n) e^{-u/K_B T}$$

因为

$$n \ll N, N'$$

所以

$$n \approx \sqrt{NN'} e^{-u/2K_B T}$$

(2) 与前面的讨论相类似,  $n$  个正负离子空位对的产生, 将使体系的内能改变

$$\Delta U = nW \quad (4-2-14)$$

熵的改变为

$$\Delta S = 2K_B [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n] \quad (4-2-15)$$

因此自由能的改变为

$$\Delta F = nW - 2K_B T [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n] \quad (4-2-16)$$



根据(4-2-13)式, 则得

$$W = 2K_B T \ln \frac{N-n}{n}$$

即

$$n = (N-n)e^{-W/2K_B T}$$

因为  $n \ll N$ , 所以,

$$n \approx N e^{-W/2K_B T} \quad (4-2-17)$$

(3) 这里假定在未形成弗仑克尔缺陷前, 晶格振动的频率均为  $\nu_0$ , [即采用爱因斯坦模型], 由统计物理学知道, 自由能可写成

$$F = -K_B T \ln Z \quad (4-2-18)$$

$Z$  为配分函数

$$Z = \sum_i e^{-E_i/K_B T} \quad (4-2-19)$$

这里  $\sum_i$  表示对所有微观状态求和,  $E_i$  表示各微观状态的能量。

在未形成弗仑克尔缺陷前, 采用爱因斯坦模型, 各微观状态的能量  $E_i$  可写成

$$E_i = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left( l_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (4-2-20)$$

上式中  $U_0$  表示除晶格振动能以外的晶体结合能。把上式代入(4-2-19)式, 可得配分函数

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{l_i=0}^{\infty} e^{-U_0/K_B T} e^{-\frac{3N}{2K_B T} h\nu_0} e^{-\sum_{i=1}^{3N} l_i h\nu_0/K_B T} \\ &= e^{-[U_0 + \frac{3N}{2} h\nu_0]/K_B T} \sum_{l_i=0}^{\infty} e^{-\sum_{i=1}^{3N} l_i h\nu_0/K_B T} \\ &= e^{-[U_0 + \frac{3N}{2} h\nu_0]/K_B T} \prod_{i=1}^{3N} \sum_{l_i=0}^{\infty} e^{-l_i h\nu_0/K_B T} \\ &= e^{-[U_0 + \frac{3N}{2} h\nu_0]/K_B T} \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_0/K_B T}} \\ &= e^{-[U_0 + \frac{3N}{2} h\nu_0]/K_B T} \left( \frac{1}{1 - e^{-h\nu_0/K_B T}} \right)^{3N} \end{aligned} \quad (4-2-21)$$

把上式代入(4-2-18)式,可得弗仑克尔缺陷形成前的自由能

$$F_0 = U_0 + \frac{3}{2} N h \nu_0 - K_B T 3N \ln(1 - e^{-h\nu_0/K_B T}) \quad (4-2-22)$$

现在来求形成  $n$  个弗仑克尔缺陷后的自由能, 在弗仑克尔缺陷形成后, 因为每个缺陷附近有  $m$  个原子的振动状态改变成  $\nu_1$ , 那就是说在  $3N$  个振动状态中有  $3nm$  个振动状态的频率为  $\nu_1$ , 有  $3N - 3nm$  个振动状态的频率仍为  $\nu_0$ , 另外在形成  $n$  个弗仑克尔缺陷后, 系统内能增加了  $nu$ , 所以在缺陷形成后的微观状态  $E_i$  应写成

$$E_i = U_0 + nu + \sum_{i=1}^{3nm} \left( l_i + \frac{1}{2} \right) h \nu_1 + \sum_{i=1}^{3(N-nm)} \left( l_i + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 \quad (4-2-23)$$

代入(4-2-19)式, 并注意在  $\sum_i$  对所有微观状态求和时, 由于缺陷的形成,  $n$  个空位及  $n$  个填隙原子在  $N$  个格点及  $N'$  间隙位置上的可能安排方式数由(4-2-8)式给出, 而在每一种可能的安排方式下, 都可以有各种不同的振动状态。因此

$$\begin{aligned} Z &= W_s \cdot \sum_i e^{-E_i/K_B T} \\ &= W_s \sum_{l_i=0}^{\infty} e^{-[U_0 + nu + \frac{1}{2}(3N - 3nm)h\nu_0 + \frac{3nm}{2} h\nu_1]/K_B T} e^{-\sum_{i=1}^{3nm} l_i h\nu_1/K_B T} \\ &\quad \times e^{-\sum_{i=1}^{3N-3nm} l_i h\nu_0/K_B T} \\ &= W_s \exp \left\{ - \left[ U_0 + nu + \frac{3h\nu_0}{2} (N - nm) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{3h\nu_1}{2} nm \right] / K_B T \right\} \left[ \prod_{i=1}^{3nm} \sum_{l_i=0}^{\infty} e^{-l_i h\nu_1/K_B T} \right] \\ &\quad \times \left[ \prod_{i=1}^{3(N-nm)} \sum_{l_i=0}^{\infty} e^{-l_i h\nu_0/K_B T} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= W_3 \exp \left\{ - \left[ U_0 + nu + \frac{3h\nu_0}{2} (N - nm) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{3h\nu_1}{2} nm \right] / K_B T \right\} \left[ \prod_{i=1}^{3nm} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_1/K_B T}} \right] \\
&\quad \times \left[ \prod_{i=1}^{3(N-nm)} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_0/K_B T}} \right] \quad (4-2-24)
\end{aligned}$$

把上式代入(4-2-18), 则可得  $n$  个缺陷形成后的自由能

$$\begin{aligned}
F &= U_0 + nu + \frac{h\nu_0}{2} (3N - 3nm) + \frac{3h\nu_1}{2} nm \\
&\quad - K_B T 3nm \ln(1 - e^{-h\nu_1/K_B T}) \\
&\quad - K_B T (3N - 3nm) \ln(1 - e^{-h\nu_0/K_B T}) \\
&\quad - K_B T \ln W_3 \quad (4-2-25)
\end{aligned}$$

与(4-2-22)式相比较, 可得在  $n$  个缺陷形成后自由能的改变

$$\begin{aligned}
\Delta F &= F - F_0 = nu + \frac{3nm}{2} h(\nu_1 - \nu_0) \\
&\quad - K_B T 3nm \ln \frac{1 - e^{-h\nu_1/K_B T}}{1 - e^{-h\nu_0/K_B T}} - K_B T \ln W_3 \quad (4-2-26)
\end{aligned}$$

因为  $K_B T \gg h\nu_0, h\nu_1$ , 所以

$$\begin{aligned}
\Delta F &\approx nu + \frac{3nm}{2} h(\nu_1 - \nu_0) \\
&\quad - 3nm K_B T \ln \frac{\nu_1}{\nu_0} - K_B T \ln W_3 \quad (4-2-27)
\end{aligned}$$

把(4-2-8)式代入上式, 并利用斯特令公式(4-2-10)式, 可得

$$\begin{aligned}
\Delta F &\approx nu + \frac{3nm}{2} h(\nu_1 - \nu_0) - 3nm K_B T \ln \frac{\nu_1}{\nu_0} \\
&\quad - K_B T \{ N \ln N - (N - n) \ln (N - n) + N' \ln N' \\
&\quad - (N' - n) \ln (N' - n) - 2n \ln n \} \quad (4-2-28)
\end{aligned}$$

根据(4-2-13)式, 即可求得

$$u + \frac{3m}{2} h(\nu_1 - \nu_0) = K_B T \ln \left( \frac{\nu_1}{\nu_0} \right)^{3m} + K_B T \ln \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2}$$

即

$$n^2 = (N-n)(N'-n) \left( \frac{\nu_1}{\nu_0} \right)^{3m} e^{-[u + \frac{3m}{2} h(\nu_1 - \nu_0)] / K_B T} \\ \approx NN' \left( \frac{\nu_1}{\nu_0} \right)^{3m} e^{-u / K_B T} \quad (4-2-29)$$

因为  $K_B T \gg h\nu_0, h\nu_1$ , 所以在上面表式中已忽略了指数  $\frac{3m}{2K_B T} h(\nu_1 - \nu_0)$ 。(4-2-29)式也可写成

$$n = \sqrt{NN'} \left( \frac{\nu_1}{\nu_0} \right)^{\frac{3m}{2}} e^{-u/2K_B T} \quad (4-2-30)$$

**4-3** 逐次地把一条金质导线加热至下面各个温度。在加热至各个温度后,立即把它放入水中进行淬火,并在4K下测量它的电阻率的改变,其值如下:

淬火温度	淬火后电阻率的改变
597°C	$1.3 \times 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}$
647	$2.2 \times 10^{-3}$
697	$4.8 \times 10^{-3}$
747	$7.8 \times 10^{-3}$
797	$1.2 \times 10^{-2}$
847	$2 \times 10^{-2}$
897	$3 \times 10^{-2}$

请解释上述实验现象,并由上述数据求出金晶体中空位的形成能  $u$ 。

**解** 当金属导线被加热到较高温度时,导线中将形成较多的空位。[通常填隙原子的形成能比空位的形成能大得多。前

者约为  $5\text{eV}$ , 而后者约为  $1\text{eV}$ , 因此填隙原子数比空位少得多, 所以这里近似地只考虑空位], 这时如果把金属骤然冷却(淬火), 以至空位数来不及达到热平衡, 因此, 仍保留有原来的空位数。晶体中的各种缺陷将使晶体中的电子受到散射, 因而使金属的电阻率增加。在高温下, 金属中的电阻主要由晶格热振动所引起(声子散射)。而由声子散射所引起的金属电阻率在低温下, 以  $T^{-5}$  的形式趋近于零。所以在低温下的金属电阻率主要由缺陷所引起。这里的缺陷除了由淬火产生的空位外, 通常还包括金属中所含的杂质。但是由于淬火而引起的电阻率增加  $\Delta R_T$  应与淬火所产生的空位数  $n_T$  成正比

$$\Delta R_T = C n_T \quad (4-3-1)$$

这里  $C$  是比例系数, 把(4-1)式代入上式, 则得

$$\Delta R_T = CN e^{-u/K_B T} \quad (4-3-2)$$

这里  $N$  是晶体原子数(或格点数),  $u$  即是空位的形成能, 根据(4-3-2)式, 可得到

$$\ln \Delta R_T = B - u \frac{1}{K_B T} \quad (4-3-3)$$

式中

$$B = \ln CN$$

根据题中给出的数据, 可列表如下:

$\ln \Delta R_T$	$\frac{1}{K_B T}$
-6.6	13.31
-6.1	12.61
-5.3	11.96
-4.9	11.38
-4.4	10.84
-3.9	10.36
-3.5	9.93

$\ln \Delta R_T \sim \frac{1}{K_B T}$  的关系曲线如图 4-3-1 所示。从图中的直线斜率可求出空位的形成能,  $u \approx 0.9 \text{ eV}$ 。

通常我们可以采用这里讨论的方法测量空位的形成能  $u$ 。

**4-4 (1)** 试讨论热缺陷对晶体热膨胀的影响。

(2) 在  $800^\circ\text{C}$  时, 根据用 X 射线测得的食盐离子间距及此时测定的密度算得

NaCl 的分子量为  $58.430 \pm 0.016$ , 而用化学方法测定的 NaCl 分子量是 58.454, 求在  $800^\circ\text{C}$  时热缺陷  $n/N$  的数量级。

(3) 试讨论热缺陷与晶体比热的关系。

**解** (1) 在无限大的晶体里, 空位只能与填隙原子一起产生, 从而形成弗仑克尔缺陷。但是在有限大小的晶体里, 空位可以单独存在。因为晶体存在着表面, 体内的原子可以迁移至表面, 成为表面层原子, 而在体内形成一个空位。而且通常产生一个空位所需要的能量比产生一个填隙原子所需的能量小得多 (前者  $\sim 1 \text{ eV}$ , 后者  $\sim 5 \text{ eV}$ ), 所以在通常情况下在有限晶体中空位是最主要的热缺陷。由于空位的形成使晶体的体积也随之扩大。假设空位的形成并不改变原来的原子间距, 并设原子间距为  $r$ , 空位数为  $n$ , 则由于空位的形成而引起的晶体体积的增加为

$$\Delta V = n \zeta r^3 \quad (4-4-1)$$

式中  $\zeta$  是与晶体的几何结构有关的常数, 对于简立方晶体  $\zeta =$

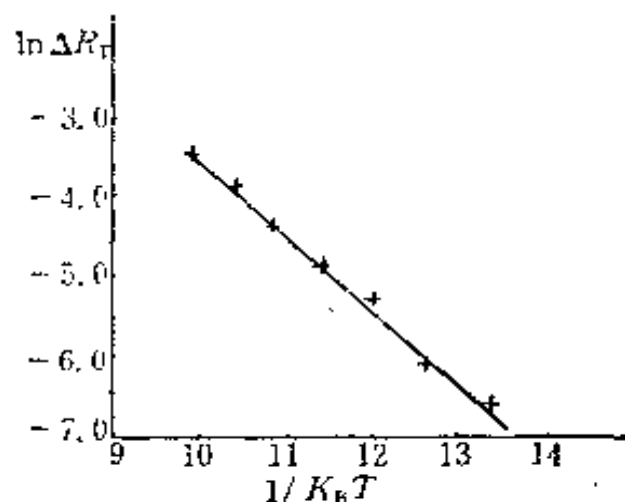


图 4-3-1  $\Delta R_T \sim \frac{1}{K_B T}$  的关系图

1。[每个原子在空间中占据的体积即为  $\zeta r^3$ ]。假设晶体的原子总数为  $N$ , 则晶体的总体积应为

$$V = (N+n)\zeta r^3 \quad (4-4-2)$$

随着温度的上升,  $n$  将按(4-1)式发生变化, 而原子间距  $r$  则应按第三章所讨论的热膨胀关系发生变化, 所以

$$\frac{dV}{dT} = \frac{dn}{dT} \zeta r^3 + (N+n) \frac{d(\zeta r^3)}{dT} \quad (4-4-3)$$

根据(4-1)式, 有

$$\frac{dn}{dT} = N \frac{u}{K_B T^2} \exp\left(-\frac{u}{K_B T}\right) = \frac{n u}{K_B T^2} \quad (4-4-4)$$

而根据通常的体膨胀系数定义(不考虑热缺陷影响),

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \frac{dV_0}{dT} = \frac{1}{N\zeta r^3} \frac{d(N\zeta r^3)}{dT} = \frac{1}{\zeta r^3} \frac{d(\zeta r^3)}{dT} \quad (4-4-5)$$

把(4-4-4)及(4-4-5)式代入(4-4-3)式

$$\frac{dV}{dT} = \frac{u}{K_B T^2} n \zeta r^3 + (N+n) \alpha \zeta r^3$$

考虑热缺陷后的体膨胀系数

$$\begin{aligned} \alpha' &= \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{(N+n)\zeta r^3} \frac{dV}{dT} = \alpha + \frac{u}{K_B T^2} \frac{n}{N+n} \\ &\approx \alpha + \frac{u}{K_B T^2} \frac{n}{N} = \alpha + \frac{u}{K_B T^2} e^{-u/K_B T} \end{aligned} \quad (4-4-6)$$

由此可见考虑热缺陷后, 使体热膨胀系数与温度有关, 而且随着温度升高而变大, 当  $T=1000\text{ K}$  时(设  $u \sim 1\text{ eV}$ ),

$$\frac{u}{K_B T^2} e^{-u/K_B T} \sim 1 \times 10^{-7}/\text{K}$$

当  $T \approx 1500\text{ K}$  时,

$$\frac{u}{K_B T^2} e^{-u/K_B T} \sim 2.3 \times 10^{-6}/\text{K}$$

这时会产生比较显著的影响。

(2) 用化学方法测得的分子量应是它的真实的分子量,  $M=58.454$ , 而用 X 射线测得的原子间距应是 NaCl 晶体的实际原子间距。设 X 射线测得的离子间距为  $r$ , 则每个离子在晶体中所占的平均体积应为  $\zeta r^3$ , 因此一个克分子量晶体的体积应是

$$V_0 = N_0 2\zeta r^3 \quad (4-4-7)$$

这里  $N_0$  是阿佛加德罗常数[因为一个克分子晶体中含有  $N_0$  个分子, 即  $N_0$  对正负离子]。假设在  $800^\circ\text{C}$  时, 存在有  $n$  对正负离子空位, (因为在离子晶体中为保持电中性, 正负离子空位常一起形成), 则此时摩尔晶体的体积应是

$$V = (N_0 + n) 2\zeta r^3 \quad (4-4-8)$$

而晶体的重量仍然是  $M$  克, 因此这时测得的密度为

$$D = \frac{M}{V} = \frac{M}{(N_0 + n) 2\zeta r^3} \quad (4-4-9)$$

但是如果根据 X 射线测得的  $r$  及测量得到的  $D$  来决定分子量  $M'$ , 应有下面关系

$$D = \frac{M'}{N_0 2\zeta r^3} \quad (4-4-10)$$

根据(4-4-9)及(4-4-10)式, 可得

$$\frac{M}{N_0 + n} = \frac{M'}{N_0}$$

即

$$\frac{n}{N_0} = \frac{M}{M'} - 1 = \frac{58.454}{58.430} - 1 \approx 0.0024 \quad (4-4-11)$$

根据(4-2)题中第二小题知正负离子空位对数可由下式给出

$$\frac{n}{N_0} = e^{-W/2F_k T} \quad (4-4-12)$$

由此可求得正负离子空位对的形成能  $W$



$$W = 2K_B T \ln \frac{N_0}{n} = 2 \times 8.615 \times 10^{-5} \times (800 + 273) \\ \times \ln \left( \frac{1}{0.0024} \right) \approx 1.12 \text{ eV}。$$

(3) 由于热缺陷(空位)的形成,使晶体的内能也发生变化,设在温度  $T$  时存在有  $n$  个空位,其形成能为  $u$ ,则由于热缺陷而引起的内能变化为

$$\Delta U = nu = uN e^{-u/K_B T} \quad (4-4-13)$$

这里已利用了关系式(4-1)式。因此由热缺陷所引起的附加热容量为

$$\Delta C = \frac{d\Delta U}{dT} = \frac{Nu^2}{K_B T^2} e^{-u/K_B T} \quad (4-4-14)$$

晶体的热容量在高温下主要由晶格热振动所决定(金属中的电子比热主要在低温下有重要的贡献)。而由第三章知道,在高温下,晶格振动热容量为一常数(杜隆-珀替定律)

$$C_V = 3N K_B \quad (4-4-15)$$

所以考虑热缺陷后的总的热容量应为

$$C'_V = C_V + \Delta C = 3N K_B + \frac{Nu^2}{K_B T^2} e^{-u/K_B T} \quad (4-4-16)$$

热缺陷对热容量的影响主要表现在接近熔点的温度范围晶体的热容量偏离杜隆-珀替定律,随着温度升高而很快增加。

**4-5** 已知在  $\gamma$ -铁中,碳的扩散激活能  $\epsilon = 3.38 \times 10^4 \text{ cal/mol}$ , 频率因子  $D_0 = 0.21 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

(1) 把  $\gamma$ -铁放在富碳气氛中,让碳原子扩散到晶体中去,如果想要在  $1200^\circ\text{C}$  下,扩散 10 小时,使离铁晶体表面深 3 mm 处碳的浓度达 1% (重量),试问表面上须保持的碳浓度的重量百分比为多少?

(2) 在  $T = 1100^\circ\text{C}$  下,要想在离表面 1 mm 处,其碳浓度达

到表面碳浓度的一半,问需要扩散多长时间?

解 (1) 题中已给出  $\epsilon = 3.38 \times 10^4 \text{ cal/mol} \approx 3.38 \times 10^4 \times 4.3379 \times 10^{-5} \text{ eV} \approx 1.5 \text{ eV}$ ,  $D_0 = 0.21 \text{ cm}^2/\text{s}$ , 根据(4-6)式,可求出在  $1200^\circ\text{C}$  时的扩散系数

$$D = D_0 e^{-\epsilon/K_b T} = 0.21 \exp\left[-\frac{1.5}{8.615 \times 10^{-5} \times 1473}\right] \\ \approx 1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

根据题中给出的扩散条件,应属于恒定表面浓度的边界条件,所以扩散物质在晶体中的浓度分布应满足由(4-5)式给出的余误差分布

$$C(x, t) = C_0 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (4-5-1)$$

题中已给出,在  $x = 3 \text{ mm} = 0.3 \text{ cm}$  处,时间  $t = 10 \text{ 小时} = 36000 \text{ s}$  的碳浓度为

$$C(0.1, 36000) = 1 \quad (\text{重量百分比浓度})$$

根据(4-5-1)式,可求出表面的浓度  $C_0$

$$C_0 = C(x, t) \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]^{-1} \\ = 1 \times \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf}\left(\frac{0.3}{2\sqrt{1.5 \times 10^{-6} \times 36000}}\right) \right]^{-1} \\ \approx \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf}(0.645) \right]^{-1} \approx (0.35)^{-1} \\ \approx 2.86 \quad (\text{重量百分比浓度}).$$

(2) 要求在  $x = 1 \text{ mm} = 0.1 \text{ cm}$  处浓度是表面浓度的  $\frac{1}{2}$ ,

即

$$\frac{C(0.1, t)}{C_0} = \frac{1}{2} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf}\left(\frac{0.1}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

由此可得  $\frac{0.1}{2\sqrt{Dt}} \approx 0.5$

$$\therefore t = \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{5}\right)^2 \frac{1}{D} \approx \frac{0.01}{D} \quad (4-5-2)$$

在  $1100^\circ\text{C}$  时, 碳的扩散系数为

$$D = D_0 e^{-Q/RT} = 0.21 \exp\left[-\frac{1.5}{8.615 \times 10^{-5} \times 1373}\right] \\ \approx 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

代入(4-5-2)式, 即得所需时间

$$t = \frac{0.01}{D} \approx \frac{0.01}{6 \times 10^{-7}} \approx 1.7 \times 10^4 \text{ s} \approx 4.6 \text{ (小时)}。$$

**4-6 (1)** 试证明: 作用在位错线单位长度上的力等于

$$F = \tau b$$

其中  $b$  是鲍格斯矢量的长度,  $\tau$  是作用在滑移面上沿  $b$  方向的均匀切应力。

(2) 设晶体中有一条两端被钉扎住的位错线  $AB$ , 在外加切应力  $\tau$  的作用下, 从直线段的形状变成半径为  $r$  的圆弧段(见图 4-6-1), 求在此过程中, 外力所做的功。

(3) 对应同一半径有两个圆弧(见图 4-6-1), 试比较在这两种形状下, 外力所做功的大小。

**解** (1) 以刃位错为例, 如图 4-6-2 所示, 在滑移面上沿  $b$  方向作用一个均匀的切应力  $\tau$ , 设滑移面的面积为  $A$ , 则作用在晶体上半部的总作用力为

$$f = A\tau \quad (4-6-1)$$

对于如图 4-6-2 所示的情况, 在  $EF$  处形成刃位错, ( $EFGH$  为多余的半晶面)。设位错线长度为  $L$  (即  $EF$  的长度), 在外力作用下, 位错线沿  $b$  方向移动了  $dl$  距离。注意当位错线向前移动时, 滑移面  $ABEF$  上方的晶体中所有与多余半晶面相平行的晶

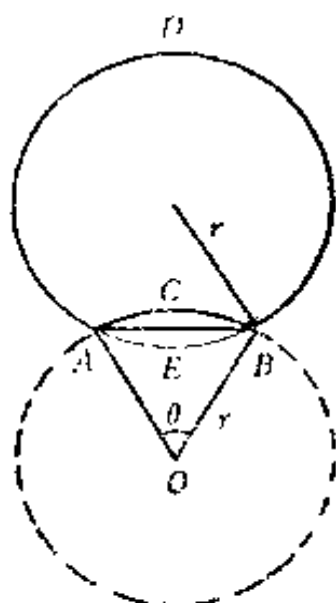


图 4-6-1 钉扎在  $AB$  上的位错线在外加切应力作用下变成半径为  $r$  的圆弧段位错

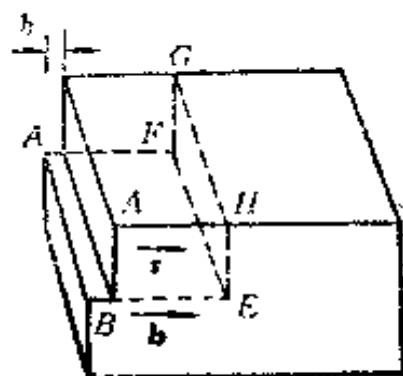


图 4-6-2 在外加切应力的作用下,刃位错的形成

面都作相应的滑移,但是移动的距离有大有小,其移动距离的平均值为

$$\bar{l} = \left( \frac{L \cdot dl}{A} \right) b \quad (4-6-2)$$

因此当位错线  $EF$  在外加切应力  $\tau$  作用下,沿  $b$  方向移动  $dl$  距离时,外力  $f$  所做的功为

$$W = f \cdot \bar{l} = L \tau b dl \quad (4-6-3)$$

我们也可以认为位错线受到作用力  $f_1$ , 在  $f_1$  作用下位错线向前移动距离  $dl$ , 因此所做的功为

$$W = f_1 dl \quad (4-6-4)$$

根据(4-6-3)与(4-6-4)式,即可求得作用在位错线上的力  $f_1$  为

$$f_1 = L \tau b \quad (4-6-5)$$

单位位错线上所受到的作用力应为

$$F = \frac{f_1}{L} = \tau b \quad (4-6-6)$$

对于螺位错也可以作相似的计算, 并得到相同的表示式。

(2) 在外加切应力  $\tau$  作用下, 位错线  $AB$  的线元  $ds$  上将受到作用力

$$F \cdot ds = \tau b ds \quad (4-6-7)$$

如果位错线元  $ds$  向前滑移  $dl$  距离, 则外力做功为

$$dW = F \cdot ds dl = \tau b ds dl = \tau b d\sigma \quad (4-6-8)$$

这里  $d\sigma = ds dl$  表示位错在外加应力作用下, 从直线段  $AB$  变成圆弧段  $\widehat{AOB}$  过程中位错线扫过的面积元。因此位错从直线  $AB$  变成圆弧段  $\widehat{AOB}$  时外力所做的总功应为

$$W = \iint \tau b d\sigma = \tau b \iint d\sigma = \tau b \sigma \quad (4-6-9)$$

$\sigma$  即是圆弧  $\widehat{AOB}$  的面积。为了计算  $\sigma$ , 先考虑扇形  $OAOB$  的面积, 设  $AB$  的长度为  $l$ , 则

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{l}{2r}$$

$$\text{即} \quad \theta = 2 \sin^{-1} \left( \frac{l}{2r} \right)$$

因此扇形  $OAOB$  的面积应只是圆面积的  $\frac{\theta}{2\pi}$  倍, 即

$$A_f = \frac{\theta}{2\pi} \cdot \pi r^2 = r^2 \sin^{-1} \left( \frac{l}{2r} \right) \quad (4-6-10)$$

而  $\triangle AOB$  的面积为

$$A_t = \frac{1}{2} l \sqrt{r^2 - \frac{l^2}{4}} = \frac{l}{4} \sqrt{4r^2 - l^2} \quad (4-6-11)$$

所以圆弧  $\widehat{AOB}$  的面积

$$\sigma = A_f - A_t = r^2 \sin^{-1} \left( \frac{l}{2r} \right) - \frac{l}{4} \sqrt{4r^2 - l^2} \quad (4-6-12)$$

把上式代入(4-6-9)式, 即得

$$W = \tau b \sigma = \tau b \left[ r^2 \sin^{-1} \left( \frac{l}{2r} \right) - \frac{l}{4} \sqrt{4r^2 - l^2} \right] \quad (4-6-13)$$

(3) 很显然, 使位错从直线段  $AB$  变成圆弧段  $\widehat{ADB}$  的形状, 外力所做的功应为

$$W' = \tau b \sigma' \quad (4-6-14)$$

这里  $\sigma'$  是圆弧  $\widehat{ADB}$  的面积, 从图 4-6-1 可以看到  $\sigma'$  应等于圆的面积减去圆弧  $\widehat{AOB}$  的面积, 所以

$$\sigma' = \pi r^2 - \sigma$$

因此

$$\begin{aligned} W' &= \tau b \sigma' = \tau b [\pi r^2 - \sigma] \\ &= \tau b \left[ \pi r^2 - r^2 \sin^{-1} \left( \frac{l}{2r} \right) + \frac{l}{4} \sqrt{4r^2 - l^2} \right] \end{aligned} \quad (4-6-15)$$

$W'$  与  $W$  之比应为

$$\begin{aligned} \frac{W'}{W} &= \frac{\sigma'}{\sigma} = \frac{\pi r^2 - \sigma}{\sigma} = \frac{\pi}{\sin^{-1} \left( \frac{l}{2r} \right) - \frac{l}{2r} \sqrt{1 - \left( \frac{l}{2r} \right)^2}} - 1 \\ &= \frac{2\pi}{\theta - \sin \theta} - 1 \end{aligned} \quad (4-6-16)$$

4-7 (1) 用弹性理论计算螺位错的形变能。

(2) 试求两个相互平行的螺位错之间的相互作用力。

解 (1) 为了能用弹性理论研究螺位错的形变, 以螺位错为轴, 作一圆柱体壳层, 如图 4-7-1 所示。内壳层的半径为  $r$ , 壳层的厚度为  $dr$ , 圆柱体的长度(也即螺位错长度)为  $L$ 。在半径为  $r$  的圆柱面处, 产生滑移  $l$  时, 即产生切应变为

$$\epsilon = \frac{l}{2\pi r} \quad (4-7-1)$$

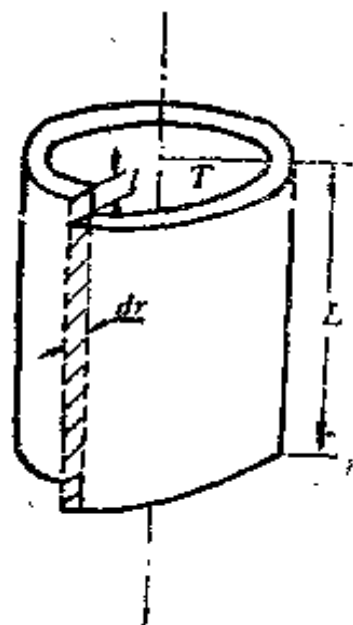
假设晶体的切变模量为  $G$ , 采用弹性形变理论, 则必须有切应力

$$\tau = G\epsilon = \frac{Gl}{2\pi r} \quad (4-7-2)$$

若要再作进一步滑移  $dl$ , 则在滑移面元  $Ldr$  (图 4-7-1 中的阴影部分) 内切应力必须进一步做功

$$dW = \tau L dr \cdot dl \quad (4-7-3)$$

[这里切应力  $\tau$  与滑移面元的面积  $Ldr$  的乘积表示作用在面元上的力], 因为当形成一个螺位错时, 滑移面上的滑移距离应是一个鲍格斯矢量的长度  $b$ , 所以要形成一个螺位错, 外力所必须做的功应为



$$\begin{aligned} W &= \int_{r_0}^R dr \int_0^b dl \tau L \\ &= \int_{r_0}^R dr \int_0^b dl \frac{Gl}{2\pi r} L \\ &= \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} L \quad (4-7-4) \end{aligned}$$

这里  $r_0$  及  $R$  可取适当的上限和下限,  $r_0$  的值可取与  $b$  的大小同一量级的值,  $R$  的值不能超过晶体的尺寸。上式表出的是螺形位错形成时, 外力必须做的功, 根据弹性理论, 此功即变成为螺位错的形变能。所以

长度为  $L$  的螺位错形变能即由上式表出。而单位长度的螺位错形变能应为

$$W_s = \frac{W}{L} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (4-7-5)$$

对于刃位错, 单位长度位错的形变能可表示为

$$W_e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\gamma)} \ln \frac{R}{r_0} \quad (4-7-6)$$

这里  $\gamma$  是晶体的泊松比, 因为推导比较复杂, 读者可参阅谢希

德、方俊鑫:《固体物理学》,上册, p.159。

根据弹性理论, 由于位错引起的应变在位错周围也产生应力场。对于螺位错, 只存在有切应力

$$\tau_{z\theta} (= \tau_{\theta z}) = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (4-7-7)$$

这里已取螺位错为  $z$  轴, 引进一圆柱坐标系, 因此  $\tau_{z\theta}$  (或  $\tau_{\theta z}$ ) 表示作用在与圆周切线方向相垂直的平面 (如图 4-7-1 中的印影线部分的面积元) 上方向沿着  $z$  轴的应力分量 (或作用在与  $z$  轴相垂直的平面上, 沿着圆周切线方向上的应力分量)。对于刃位错, 除了有切应力  $\tau_{r\theta}$  外还有应力  $\tau_{rr}$  及  $\tau_{\theta\theta}$ , 它们的值分别是

$$\tau_{rr} = \tau_{\theta\theta} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\gamma)} \frac{\sin \theta}{r} \quad (4-7-8)$$

$$\tau_{r\theta} = \frac{Gb}{2\pi(1-\gamma)} \frac{\cos \theta}{r} \quad (4-7-9)$$

(2) 为了求得两个位错之间的相互作用力, 先求两个位错之间的相互作用能。假设晶体中原来已存在有一个螺位错, 以此螺位错为  $z$  轴引进一个圆柱坐标系, 如图 4-7-2 所示, 图中的闭合曲线表示晶体的表面。现在如果在  $(r, \theta)$  处引进第二个螺位错, (它与第一个螺位错相平行), 如图所示, 沿虚线把晶体切开, 并使左右两边的晶体相对位移一个鲍格斯矢量长度  $b$ 。由于第一个螺位错存在, 在它们的周围存在着应力场, 即存在有由 (4-7-7) 式表出的切应力  $\tau_{\theta\theta}$ , 它表示作用在垂直于圆周切向截面 (即沿  $r$  方向的截面) 上

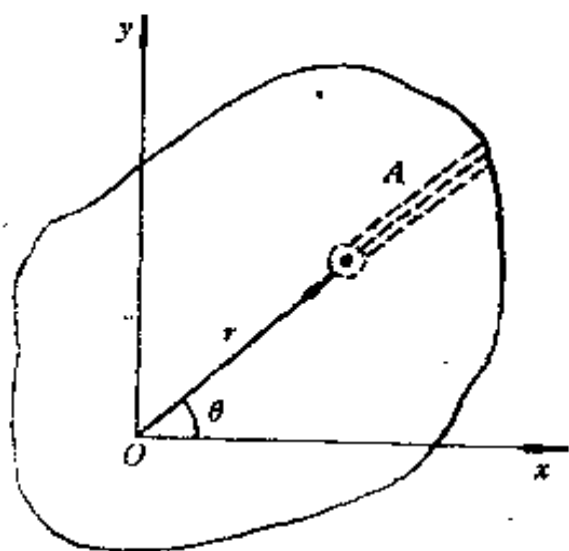


图 4-7-2 两个相互平行的螺位错间相互作用力的计算



的沿着  $z$  轴方向的应力分量。在两个螺位错相互平行的情况下,  $\tau_{z\theta}$  的方向正好与  $b$  相平行。因此在产生第二个螺位错时, 外力必须克服这部分应力场做功

$$U_I = \int_A \tau_{z\theta} b \, dA \quad (4-7-10)$$

外力所做的这部分功就形成了两个螺位错间的互作用能。假设位错线间距为  $r$ , 则两位错线间的互作用力

$$f = -\frac{dU_I}{dr}$$

设单位长度位错线之间的互作用力为  $F$ , 则

$$F = \frac{f}{L} = -\frac{dU_I}{L \cdot dr}$$

从图 4-7-2 可以看到,  $Ldr = -dA$ , [如果第二个螺位错的位置从  $(r, \theta)$  改变到  $(r+dr, \theta)$ , 其滑移面的面积就要减少  $dA$ ], 所以

$$F = -\frac{dU_I}{Ldr} = \frac{dU_I}{dA} = \frac{d}{dA} \int_A \tau_{z\theta} b \, dA = \tau_{z\theta} b = \frac{Gb^2}{2\pi r}$$

**4-8** (1) 设有某个简单立方晶体, 熔点为  $800^\circ\text{C}$ , 由熔点结晶后, 晶粒大小为  $L=1\mu\text{m}$  的立方体, 晶格常数  $a=4\text{\AA}$ , 求结晶后, 每个晶粒中的空位数。已知空位的形成能为  $1\text{eV}$ 。

(2) 若晶体在高温形成的空位, 降温到室温时, 聚集在一个晶面上, 形成一个空位圆片, 以致引起晶体内部的崩塌, 结果将转变为何种形式的晶格缺陷。

(3) 求此时每个晶粒中的位错密度。

**解** (1) 因为晶体具有简单立方结构, 所以原胞为立方体。每个原胞只含一个原子, 原胞的体积为  $a^3$ , 而晶粒的体积为  $L^3$ 。因此每个晶粒所含的原胞数也即原子数为

$$N = \frac{L^3}{a^3} = \left(\frac{10^4}{4}\right)^3 \approx 1.56 \times 10^{10}$$

又知空位的形成能  $u=1\text{ eV}$ , 所以根据(5-1)式即可求得晶粒中的空位数

$$n = N e^{-u/K_B T} = 1.56 \times 10^{10} \exp \left[ -\frac{1}{8.615 \times 10^{-5} \times 1073} \right] \\ \approx 3.2 \times 10^5$$

(2) 当晶体冷却时, 空位数将随之减少, 若达到热平衡, 则室温时的空位数也由(4-1)式给出。如果晶体冷却得较快, 则空位数来不及达到热平衡, 仍保留为熔点时的空位数。如果这些空位聚集在一个晶面上, 则将会形成刃位错, 如图(4-5)所示。

(3) 晶体中位错多少常用位错密度来表示, 它定义为与晶体中一个单位面积相截交的位错线数目。在本题的情况下, 如果晶粒中的位错就是由聚集在晶面处的空位圆片而产生, 则在一个横截面内将有两条位错线, 而横截面的面积为  $1\mu\text{m}^2$ , 所以晶粒的位错密度为  $2\text{ 位错}/\mu\text{m}^2 = 2 \times 10^8\text{ 位错}/\text{cm}^2$ 。

**4-9** 设有一简立方结构晶体, 晶格常数为  $a$ , 滑移面为  $(0, 0, 1)$ , 滑移方向为  $[1, 0, 0]$ , 当滑移量为  $x$  时, 势能函数为

$$U(x) = A_0 - A \cos \frac{2\pi x}{a}$$

试用弹性理论证明临界切应力

$$\tau_c = \frac{G}{2\pi}$$

这里  $G$  是切变模量。

**解** 图 4-9-1(a) 已示出了简立方晶体  $(0, 1, 0)$  晶面的两行原子分布图, 每行原子各自代表一个  $(0, 0, 1)$  晶面, 当两个晶面沿  $[1, 0, 0]$  方向作相对滑移时, 其势能  $U(x)$  的变化已如图 4-9-1(b) 示出。根据势能  $U(x)$  即可求出当两个晶面作相对滑移时的恢复力

$$f = -\frac{dU(x)}{dx} = -\frac{2\pi}{a} A \sin \frac{2\pi x}{a} \quad (4-9-1)$$

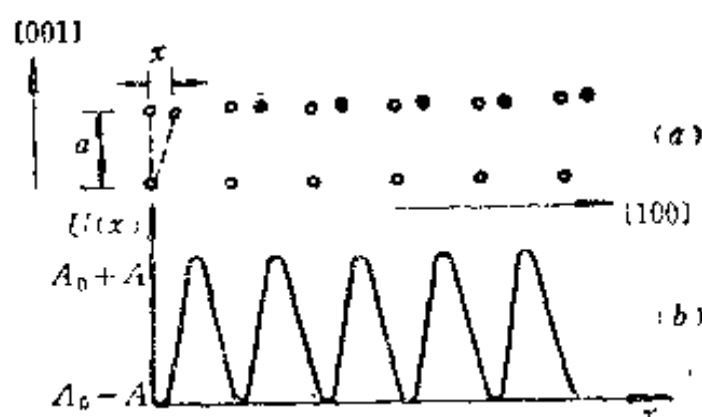


图 4-9-1 (a) 简单立方晶体(0, 1, 0)晶面的两行原子分布图  
(b) 当两个晶面沿[1, 0, 0]方向作出对滑移时, 其势能的变化曲线

外加的切应力  $\tau$  应与恢复力方向相反, 设滑移面的面积为  $S$ , 则

$$\tau = -\frac{f}{S} = -\frac{2\pi}{aS} A \sin \frac{2\pi x}{a} = \tau_m \sin \frac{2\pi x}{a} \quad (4-9-2)$$

这里已令  $\tau_m = \frac{2\pi}{aS} A$  表示切应力的最大值。当  $x$  较小时, 晶体作弹性形变, 由(4-9-2)式可得

$$\tau = \tau_m \sin \frac{2\pi x}{a} \approx \tau_m \frac{2\pi}{a} x \quad (4-9-3)$$

即应力与应变成正比(胡克定律), 根据弹性理论, 切应力与切应变可以写成下面关系

$$\tau = Ge \quad (4-9-4)$$

这里  $G$  是切变模量,  $e$  是切应变, 现在的情况下,

$$e = \frac{x}{a}$$

所以,

$$\tau = \frac{G}{a} x \quad (4-9-5)$$

比较(4-9-3)及(4-9-5)式, 可得

$$\tau_m = \frac{G}{2\pi} \quad (4-9-6)$$

而最大的切应力也即是临界切应力。当外加切应力超过此值时,晶体就产生永久性的滑移,即发生范性形变。通常  $G \sim 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ , 但实验测得的临界切应力仅为  $\sim 10^7 \sim 10^9$  左右, 要比由弹性理论得到的理论值低得多。这是因为在实际情况下, 当发生范性形变时, 晶体中常伴随着位错的运动, 如图 4-3 及图 4-4 所示。通过一系列原子的逐渐滑移代替全体晶面原子的整体滑移, 所以使临界切应力变小。由此可见晶体的范性形变与位错运动密切相关。为了提高晶体的硬度, 通常的办法是: ① 在晶体加入适量的杂质使位错钉扎住, 不让它们运动, 如铁金属中掺碳(变成生铁), 提高它的硬度。② 进行多次热加工, 使体内产生足够多的位错, 由于位错间相互扭结, 也使它们运动发生困难, 从而提高金属的硬度。③ 提高晶体生长技术, 使晶体中的位错非常少, 这样可以使晶体的临界切应力趋近由弹性理论计算得到的理论值。

**4-10** 设有小角晶界, 其上相邻两个位错的距离为 100 个原子间距, 求此小角晶界分出的两个镶嵌块的方向角。

**解** 如图 4-7 所示, 小角晶界可以看成是由一系列刃位错所组成, 由图可以看到, 从上一个刃位错到下一个刃位错, 其间减少了一个半晶面, 因此在水平方向上减少一个原子间距, 如果设两个位错间的距离为  $N$  个原子间距, 则晶界间的小角。

$$\theta = \frac{1}{N} = \frac{1}{100} = 0.01 (\text{弧度}) \approx 0.57^\circ$$

## 第五章 固体电子论基础

### 内 容 提 要

本章的全部内容可以分成两大部分,即索末菲的金属自由电子理论以及布洛赫的能带理论。

#### 一、金属自由电子理论

##### 1. 理论模型

把金属中的导电电子看成是相互没有互作用的理想电子气体,它们除了与离子实间发生弹性碰撞外,也不受带正电荷的离子实的库仑作用力。特鲁特应用经典的牛顿力学方法,在上述模型下,计算了金属的电导及热导,并解释了金属中有关的实验现象;索末菲把量子统计的方法应用于理想电子气体,计算了金属中电子能量及比热。通常把建立在上述模型基础上的理论统称为特鲁特-索末菲金属自由电子理论。(本章主要讨论该理论中的后半部分内容,即索末菲的理论)。

##### 2. 自由电子气体的能量状态

(i) 理想电子气体中的电子不受任何势场的作用,因此它的薛氏方程可写成

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (5-1)$$

在无限晶体的情况下,它的一般解可写成

$$\psi(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + B e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5-2)$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (5-3)$$

因此,自由电子的状态用量子数  $k$  来进行描述。在无限晶体的情况下,  $k$  可以取任意的正数值。所以对无限晶体来说,能量  $E$  可取连续值。

(ii) 对有限晶体,波函数必须满足一定的边界条件。

(a) 驻波边界条件。

认为电子只能在晶体中运动,在晶体的界面处,电子波函数应 为零。假设晶体是边长分别为  $L_x, L_y, L_z$  的长方体,因此其边界条件可写成:

$$\psi(0, y, z) = \psi(L_x, y, z) = 0 \quad (5-4a)$$

$$\psi(x, 0, z) = \psi(x, L_y, z) = 0 \quad (5-4b)$$

$$\psi(x, y, 0) = \psi(x, y, L_z) = 0 \quad (5-4c)$$

先考虑(5-4a)式中的第一个等式

$$\psi(0, y, z) = 0$$

把(5-2)式代入上式后,可得

$$Ae^{i(k_y y + k_z z)} = -Be^{-i(k_y y + k_z z)} \quad (5-5)$$

(5-2)式也可写成

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= Ae^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + Be^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= Ae^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} + Be^{-i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\ &= Ae^{i(k_y y + k_z z)} e^{ik_x x} + Be^{-i(k_y y + k_z z)} e^{-ik_x x} \end{aligned}$$

把(5-5)式代入上式,则得

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= Ae^{i(k_y y + k_z z)} [e^{ik_x x} - e^{-ik_x x}] \\ &= 2iA \sin k_x x e^{i(k_y y + k_z z)} \end{aligned} \quad (5-6)$$

同样为了满足边界条件

$$\psi(x, 0, z) = 0$$

及

$$\psi(x, y, 0) = 0$$

$\psi(\mathbf{r})$  中的  $y$  及  $z$  部分的指数函数也都须写成正弦函数的形式,因此总的波函数应写成

$$\psi(\mathbf{r}) = A_1 \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z \quad (5-7)$$

所以在此边界条件下, 电子波函数为一个驻波。为了满足(5-4)式中第二个等式所要求的边界条件

$$\begin{aligned}\psi(L_x, y, z) &= 0 \\ \psi(x, L_y, z) &= 0 \\ \psi(x, y, L_z) &= 0\end{aligned}$$

则要求

$$k_i = \frac{\pi}{L_i} n_i \quad (i = x, y, z) \quad (5-8)$$

这里  $n_i$  (即  $n_x, n_y, n_z$ ) 是一组任意的正整数, 由此可见, 对于有限的晶体  $k$  只能取分立值, 因此由(5-3)式所决定的能量  $E$  也只能取分立值。(5-7)式中常数  $A_1$  可根据波函数归一化条件决定

$$\int_V |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$$

由此得到

$$A_1 = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} = \sqrt{\frac{8}{V}} \quad (5-9)$$

(b) 周期性边界条件。

由(5-2)式所表示的波函数, 能满足(5-1)式, 它是自由电子哈密顿量  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  的本征函数, 但是它并不是自由电子动量算符  $P = \frac{\hbar}{i} \nabla$  的本征函数。(对于自由电子,  $\hat{H}$  与  $\hat{P}$  是能相互对易的)。为了使自由电子的波函数同时是  $\hat{H}$  与  $\hat{P}$  的本征函数, 可把  $\psi(\mathbf{r})$  写成

$$\psi(\mathbf{r}) = A e^{ik \cdot \mathbf{r}} \quad (5-10)$$

这时,  $k$  可取任意的正负值。

现在考虑有限的晶体, 并应用周期性边界条件, 即把许多个

完全相同的晶体首尾相接,由此形成一个无限的晶体。很显然,除了边界面附近的区域之外,对于大部分的体内区域,有限晶体中的电子状态应与如此相接而成的无限晶体中的电子状态相同,因此对于有限晶体中的电子状态也可用(5-10)式描写,同时它还必须满足

$$\begin{aligned}\psi(x+I_x, y, z) &= \psi(x, y+I_y, z) \\ &= \psi(x, y, z+I_z) = \psi(x, y, z)\end{aligned}\quad (5-11)$$

把(5-10)式代入上式,可得  $\mathbf{k}$  所必须满足的条件

$$k_i = \frac{2\pi}{I_i} n_i \quad (i=x, y, z) \quad (5-12)$$

这里  $n_i$  (即  $n_x, n_y, n_z$ ) 可以是任意正负整数。所以由(5-3)式表出的能量也只能取分立值。(5-10)式中的常数  $A$  可由归一化条件得到

$$A = \frac{1}{\sqrt{I_x I_y I_z}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \quad (5-13)$$

### 3. 状态密度。

定义: 每单位能量间隔内的状态数。

如果采用周期性边界条件,则与第三章中讨论的频率分布函数  $\rho(\omega)$  相似, (频率分布函数定义为每单位频率间隔内的声子状态数), 可表示为

$$\rho(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \oint_{E(\mathbf{k})=E} \frac{dS}{|\nabla E(\mathbf{k})|} \quad (5-14)$$

[参见第三章中的(3-37)式],  $\oint_{E(\mathbf{k})=E} dS$  表示在  $\mathbf{k}$  空间中的  $E(\mathbf{k})=E$  等能面上进行面积分。把自由电子的能量色散关系(5-3)式代入(5-14)式, 可得自由电子气的状态密度

$$\rho(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \oint_{\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}=E} \frac{dS}{\frac{\hbar^2 \mathbf{k}}{m}}$$



选用球面极坐标, 则上面的面积分可表示为

$$\begin{aligned}\rho(E) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi k^2 \sin\theta d\theta \left. \frac{1}{\frac{\hbar^2 k}{m}} \right|_{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}=E} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \cdot \frac{m}{\hbar^2} k \Big|_{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}=E} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \\ &= \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}\end{aligned}\quad (5-15)$$

因为积分在  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E$  的等能面(球面)上进行, 所以  $k$  具有定值, 等于  $\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ 。

如果考虑到自由电子的自旋状态(每个轨道状态可以容纳两个自旋相反的电子), 则对前面表出的  $\rho(E)$  还应乘上 2, (5-14) 及 (5-15) 式都应分别表示成

$$\rho(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \oint_{E(\mathbf{k})=E} \frac{dS}{|\nabla E(\mathbf{k})|} \quad (5-16)$$

$$\rho(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (5-17)$$

[(5-16) 式可适用于一般的电子系统, 而 (5-17) 式只能适用自由电子气, 它的能量色散关系由 (5-3) 式给出]。

如果采用驻波边界条件, 由 (5-8) 式可见, 每个状态点在  $\mathbf{k}$  空间中占据体积为  $\frac{\pi}{L_x} \cdot \frac{\pi}{L_y} \cdot \frac{\pi}{L_z} = \frac{\pi^3}{V}$ , 因此在  $\mathbf{k}$  空间的体积元  $d\tau_{\mathbf{k}}$  内应包含有  $\frac{V}{\pi^3}$  个状态数。如果考虑自旋状态, 则应为  $\frac{2V}{\pi^3}$ 。又因为在驻波条件下, 在 (5-8) 式中的  $n_x, n_y, n_z$  只能取正整数, 因此  $k_x, k_y, k_z$  也只能取正值, 所以状态点只能分布在  $\mathbf{k}$  空间的第一象限内。因此在  $E-E+dE$  范围内的状态数应是在第一象限内, 半径为  $k$  和  $k+dk$  两个球面之间的球壳层内的

状态数, 这部分球壳层的体积为  $\frac{1}{8} 4\pi k^2 dk$ , 所以在此体积内的状态数为

$$dZ = \frac{2V}{\pi^3} \cdot \frac{1}{8} 4\pi k^2 dk \quad (5-18)$$

利用(5-3)式, 很容易把上式写成

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

这样, 
$$\rho(E) = \frac{dZ}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

与由周期性边界条件得到的结果完全相同。

#### 4. 自由电子气的费米能、平均能量及热容量。

##### (i) 费米分布函数。

自由电子满足泡利原理, 它在单粒子能级上的分布几率满足费米统计分布

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/K_B T}} \quad (5-19)$$

式中  $E_F$  是电子费米能级, 在绝对零度下

$$f(E)|_{T=0} = \begin{cases} 1 & E \leq E_F \\ 0 & E > E_F \end{cases} \quad (5-20)$$

所以在绝对零度下, 电子将占据  $E \leq E_F$  的全部能级, 而  $E > E_F$  的所有能级全都空着, 因为自由电子的能量由(5-3)式给出, 它在  $k$  空间中的等能面为一球面,  $E = E_F$  等能面常称之为费米面。在自由电子情况下, 费米面也为一球面, 常称费米球。

在  $T = OK$  附近  $-\frac{\partial f(E)}{\partial E}$  具有  $\delta(E - E_F)$  的性质, 在  $K_B T \ll E_F$  的情况下, 关于任意函数  $g(E)$  的积分可近似展开成

$$I = - \int_0^\infty g(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE$$

$$\approx g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 g''(E_F) + \dots \quad (5-21)$$

对于一般金属,在通常温度下,  $K_B T \ll E_F$  条件均能满足,因此(5-21)式在大多数情况下都能适用,

(ii) 费米能级  $E_F$  与自由电子密度  $n$ 。

自由电子总数  $N$  应由下式给出

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty \rho(E) f(E) dE = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{E} f(E) dE \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \int_0^\infty f(E) dE^{3/2} \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left\{ f(E) E^{3/2} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty E^{3/2} \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \right\} \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left\{ - \int_0^\infty E^{3/2} \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \right\} \end{aligned}$$

利用(5-21)式,并令  $g(E) = E^{3/2}$ , 则可得

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (5-22)$$

自由电子密度

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (5-23)$$

在绝对零度时, ( $T=0$ ), 则

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{0\ 3/2} \quad (5-24)$$

这里  $E_F^0$  表示绝对零度时自由电子的费米能量。从上式可得  $E_F^0$  与电子密度  $n$  间的关系

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (5-25)$$

因为自由电子密度  $n$  不会随温度发生变化, 所以由(5-23)及(5-24)式, 可得

$$E_F^0 = E_F \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right]^{2/3}$$

在  $KT \ll E_F$  的情况下, 由上式可近似得到  $E_F$  随温度的变化关系

$$E_F \approx E_F^0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{K_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (5-26)$$

(iii) 自由电子的平均能量。

自由电子气的总能量应为

$$E_T = \int E \rho(E) f(E) dE$$

把(5-17)式代入上式, 则

$$\begin{aligned} E_T &= \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty E^{3/2} f(E) dE \\ &\quad \text{(利用分部积分)} \quad \frac{V}{5\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left( - \int_0^\infty E^{5/2} \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \right) \\ &\quad \text{[利用(5-21)式]} \quad \frac{V}{5\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[ E_F^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8} (K_B T)^2 \sqrt{E_F} \right] \end{aligned} \quad (5-27)$$

每个自由电子的平均能量

$$\bar{E} = \frac{E_T}{N} = \frac{1}{N} \frac{V}{5\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (5-28)$$

把(5-22)式代入上式, 并考虑在  $KT \ll E_F$  的情况下, 上式可近似地表示成

$$\bar{E} \approx \frac{3}{5} E_F \left[ 1 + \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right]$$

最后利用(5-26)式, 可得:

$$\bar{E} \approx \frac{3}{5} E_F^0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{K_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (5-29)$$

在绝对零度时(即  $T=0$  时), 自由电子的平均能为

$$\bar{E}_0 = \frac{3}{5} E_F^0 \quad (5-30)$$

(iv) 自由电子气的摩尔(mol)热容量。

假设每个金属原子含有  $Z$  个电子, 则一个克分子(mol)金属将具有  $ZN_0$  个电子(这里  $N_0$  为阿佛加德罗常数), 因此一个克分子金属的自由电子总能量为

$$E_M = Z N_0 \bar{E} = \frac{3ZN_0}{5} E_F^0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{K_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (5-31)$$

这里已利用了(5-29)式。由上式即可求得自由电子气的摩尔热容量

$$C_V = \left( \frac{\partial E_M}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} Z N_0 K_B^2 \frac{T}{E_F^0} = \frac{\pi^2}{2} Z R \left( \frac{T}{T_F^0} \right) \quad (5-32)$$

这里  $R = N_0 K_B$  是气体普适常数, 并已令

$$E_F^0 = K_B T_F^0 \quad (5-33)$$

常称  $T_F^0$  为自由电子气的费米温度。

5. 金属的功函数(脱出功)及接触电势差。

(i) 定义——把金属中的一个电子从费米面激发到体外所需的最小能量  $\phi$ , 称之为该金属的脱出功或功函数。

当两块不同金属相互接触在一起, 使它们可以相互交换电子, 当达到热平衡时, 两块金属的费米能级相等, 这时两块金属间将存在电位差

$$V_{21} = \frac{1}{e} (\phi_1 - \phi_2) \quad (5-34)$$

式中  $\phi_1, \phi_2$  分别是金属 1 及金属 2 的功函数(脱出功)。电位差  $V_{21}$  即称之为接触电势差。

(ii) 热电子发射电流。

在一定温度下, 将有一部分电子逸出金属, 形成热电子发射

电流,其电流密度满足里查孙-杜师曼公式

$$j = 4\pi e \frac{m (K_B T)^2}{h^3} e^{-\phi/K_B T} \quad (5-35)$$

## 二、能带理论

这里只讨论一维的情形。

1. 在周期性势场中运动的电子满足下面薛氏方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_{nk}(x) = E_n(k) \psi_{nk}(x) \quad (5-36)$$

这里  $V(x)$  是周期性势场

$$V(x+n\alpha) = V(x) \quad (5-37)$$

式中  $\alpha$  是一维晶体的晶格常数,  $n$  是任意整数, 所以  $n\alpha$  也就是一维晶体的格矢。

2. 在周期性势场中运动的电子状态的一般特征。

(i) 布洛赫定理——在周期性势场中运动的电子波函数  $\psi_{nk}(x)$  一定可以写成下面调幅平面波的形式

$$\psi_{nk}(x) = e^{ikx} U_{nk}(x) \quad (5-38)$$

这里,  $U_{nk}(x)$  是晶格的周期函数, 即

$$U_{nk}(x+n\alpha) = U_{nk}(x) \quad (5-39)$$

根据(5-38)及(5-39)式, 布洛赫定理也可表示成下面形式, 即在周期性势场中运动的电子波函数  $\psi_{nk}(x)$  必满足下面关系式

$$\psi_{nk}(x+n\alpha) = e^{ikn\alpha} \psi_{nk}(x) \quad (5-40)$$

常称  $\psi_{nk}(x)$  为布洛赫波函数, 也常称在周期性势场中运动的电子为布洛赫电子或晶体电子。

布洛赫波函数具有明显的物理意义, 其平面波部分反映电子在整个晶体内作共有化运动, 而其调幅部分则反映在各个原胞内的运动情况, 它的大小取决于原胞中的电子势场。

(ii) 布洛赫波函数  $\psi_{nk}(x)$  是  $k$  的周期函数, 即

$$\psi_{n, k+K_n}(x) = \psi_{nk}(x) \quad (5-41)$$

这里  $K_n = \frac{2\pi}{a} h$  ( $h$  为任意整数) 是一维晶格的倒格矢。与第三章讨论声子状态时相类似, [参见第三章的 (3-17) 及 (3-18) 式],  $k$  的取值常限制在简约布里渊区内, 在一维情况下, 即

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a} \quad (5-42)$$

根据周期性边界条件,  $k$  只能取下面分立值:

$$k = \frac{2\pi}{Na} l, \quad (l=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (5-43)$$

这里  $N$  是一维晶格的原胞数, 所以  $Na = L$  即是一维晶格的长度。比较 (5-42) 与 (5-43) 式, 可得

$$-\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2} \quad (5-44)$$

所以  $l$  共可取  $N$  个值, 也即  $k$  的允许取值数等于晶体中的原胞数。

(iii) 晶体电子的本征能量  $E_n(k)$  也是  $k$  的周期函数, 即

$$E_n(k + K_n) = E_n(k) \quad \left( K_n = \frac{2\pi}{a} h, \quad h=0, \pm 1, \dots \right) \quad (5-45)$$

因此有无数个  $k$  值 (即  $k, k \pm \frac{2\pi}{a}, k \pm \frac{4\pi}{a}, \dots$ ), 同时对应于同一个  $E$  值。通常把  $k$  限制在简约布里渊区内。

(iv) 对应于每一个  $k$  值, 可以具有多个能量  $E_n(k)$ 。这里就用量子数  $n$  表示之,  $n$  就表示  $E_n(k)$  是哈密顿量  $H$  的第  $n$  个本征值。

根据上面讨论的 (iii) 及 (iv), 可以画出晶体电子能量的色散关系, 如图 5-1 所示。因为  $k$  只能取分立值, 因此晶体电子的

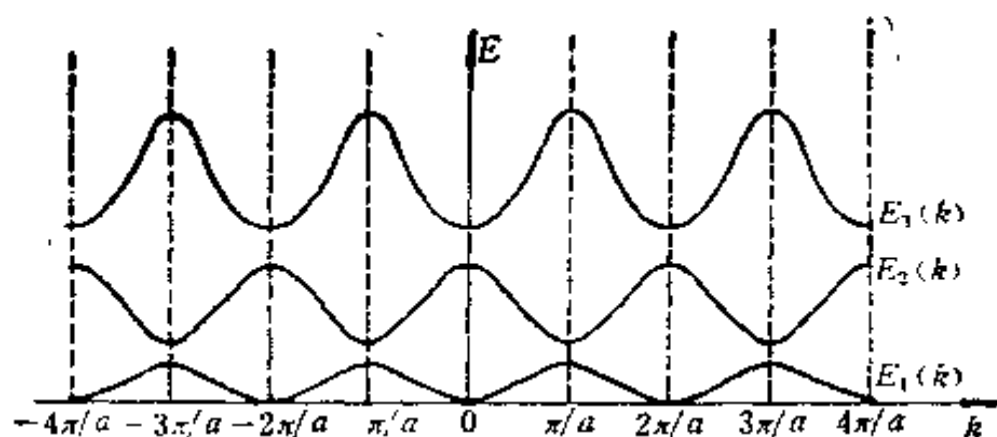


图 5-1 晶体电子的能量色散关系

能量,也只能取分立的能级,也即  $E_1(k)$ ,  $E_2(k)$ ,  $E_3(k)$ ...都包  
含有  $N$  个分立的能级,这  
些分立能级形成带状,故  
常称其为能带,  $E_n(k)$  即  
相应于晶体电子的第  $n$  支  
能带。而两个能带之间能  
量区域,常称禁带。

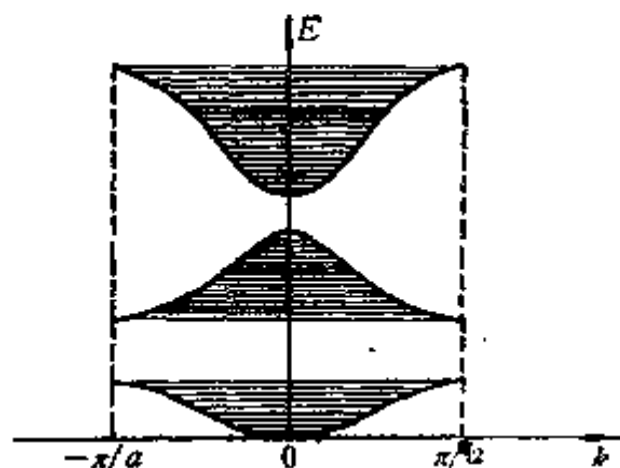


图 5-2  $k$  的取值限制在简约布里渊  
区内,因为  $k$  只能取分立值,因此晶  
体电子的能量也只能取分立的能级,  
这些能级形成能带

如前所述,由于晶体  
电子状态的周期性[即波  
函数  $\psi_{nk}(x)$  及能量  $E_n(k)$   
都是  $k$  的周期函数],  $k$  的  
取值只需限制在简约布渊

区内,所以图 5-1 的能带图也可画成图 5-2 的形式。这里已把各  
个能级用直线表示出来。因为每个能带包含有  $N$  个能级,如果  
考虑泡利不相容原理,每个能级可以容纳自旋相反的两个电子,  
所以每个能带可以容纳  $2N$  个电子。

### 3. 两个实际例子。

(1) 克龙尼克-潘纳模型, 假设周期性势场  $V(x)$  具有如图



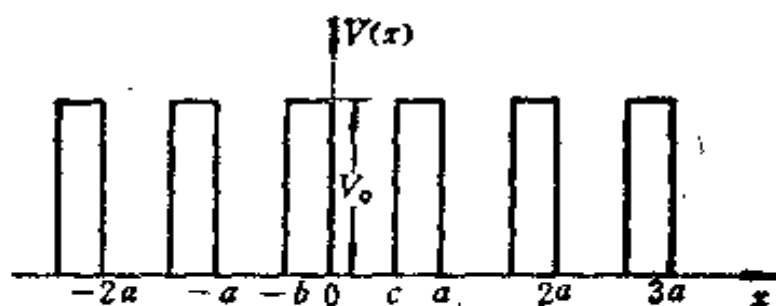


图 5-3 克龙尼克-潘纳模型中的周期性势场

5-3 所示的形式, 即

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < c \\ V_0 & -b < x < 0 \end{cases}$$

$$b + c = a$$

$$V(x + a) = V(x)$$

根据这一周期性势场, 由薛氏方程(5-36)式, 可解得

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin \hbar\beta b \sin \alpha c + \cos \hbar\beta b \cos \alpha c = \cos ka \quad (5-46)$$

这里,

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (5-47)$$

$$\beta^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} - \alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \quad (5-48)$$

所以把(5-47)及(5-48)式代入(5-46)式, 即可得到  $E \sim k$  的色散关系。

对上述模型作下面简化: 设  $V_0 \rightarrow \infty$ ,  $b \rightarrow 0$ , ( $c \rightarrow a$ ), 并使  $V_0 b$  保持有限, 并令  $\lim \frac{\beta^2 a b}{2} = P$ , 则(5-46)式可简化成

$$\frac{P}{2\alpha a} \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos ka \quad (5-49)$$

上式可用作图法求解, 其最后结果与图 5-1 相似。即其本征能量形成能带, 同时还显示了下面两个重要的特征: ①  $E_n(k)$  是  $k$  的偶函数, 即

$$E_n(-k) = E_n(k) \quad (5-50)$$

[参见题 5-11]。

② 能量越小, 能带宽度越窄; 能量越大, 则能带越宽。

(ii) 近自由电子模型。

如果薛氏方程(5-36)式中周期性势场  $V(x)$  是一个小量, 因此可把它当作微扰处理。把晶体电子的哈密顿量写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (5-51)$$

令

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (5-52)$$

为零级近似哈密顿量 ( $\hat{H}_0$  即是自由电子的哈密顿量)。

$$\text{令} \quad \hat{H}' = V(x) = \sum_{n \neq 0} V_n e^{iK_n x} \quad (5-53)$$

为微扰哈密顿量, 这里已利用  $V(x)$  的周期函数性质, 把它展开成傅氏级数 (倒格矢  $K_n = \frac{2\pi}{a}n$ )。并把势能的零点取在它的常数项  $V_0$  上, 也即令其常数项  $V_0 = 0$ 。

零级近似哈密顿量  $\hat{H}_0$  的本征矢与本征值已由 (5-10) 及 (5-3) 式给出, 在一维晶体的情况下可写成

$$\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (5-54)$$

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (5-55)$$

根据微扰理论, 一级微扰能量修正

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle = 1/L \langle e^{ikx} | \sum_{n \neq 0} V_n e^{iK_n x} | e^{ikx} \rangle = 0 \quad (5-56)$$

二级微扰能量修正

$$\begin{aligned}
E_k^{(2)} &= \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle \psi_k^0 | H' | \psi_{k'}^0 \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} \\
&= \sum_{k' \neq k} \frac{\frac{1}{L^2} |\langle e^{ikx} \sum_{n \neq 0} V_n e^{ik_n x} | e^{ik'x} \rangle|^2}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}} \\
&= \sum_{k' \neq k} \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2 \delta_{k' - k + K_n}}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}} \\
&= \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k - K_n)^2} \quad (5-57)
\end{aligned}$$

所以精确到二级小量的晶体电子总能量为

$$\begin{aligned}
E_k &= E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} \\
&= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k - K_n)^2} \quad (5-58)
\end{aligned}$$

同样可以计算微扰对波函数的修正, 在一级近似下, 晶体电子的波函数可写成

$$\begin{aligned}
\psi_k &= \psi_k^0 + \psi_k^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \sum_{k' \neq k} \frac{\langle \psi_{k'}^0 | H' | \psi_k^0 \rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0} \varphi_{k'}^0 \\
&= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left[ 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{V_n^* e^{-ik_n x}}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k - K_n)^2} \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} U_k(x) \quad (5-59)
\end{aligned}$$

这里已令

$$U_k(x) = 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{V_n^* e^{-iK_n x}}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k - K_n)^2} \quad (5-60)$$

很显然, 因为

$$K_n a = \frac{2\pi}{a} n \cdot a = 2\pi n$$

所以  $U_k(x+a) = U_k(x)$ 。

由此可见，波函数  $\psi_k(x)$  也满足布洛赫定理。由(5-59)式可见，晶体电子波函数由两部分组成，第一部分是平面波波函数，它是电子的零级近似波函数。而第二部分

$$\sum_{n \neq 0} \frac{V_n^* e^{-iK_n x}}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k - K_n)^2} \quad (5-61)$$

表示平面波在周期性势场作用下，所产生的散射波。这与X光在晶体中受到周期性排列的原子散射相似。由第一章中的(1-18)式知，当入射光与散射光的波矢满足劳厄方程时，被各原子散射的散射波位相一致，因而使散射光强度达到极大。在现在一维晶格的情况下，劳厄方程可写成

$$k - k' = K_n \quad (5-62)$$

这里  $k$  与  $k'$  分别表示入射波及散射波的波矢，在一维晶体中弹性散射的情况下， $k' = -k$ ，所以(5-61)式可写成

$$k = \frac{K_n}{2} \quad (5-63)$$

即当电子波矢满足上式时，受周期性势场散射的散射波相位一致，将有较大的散射波振幅。这从(5-61)式可以看到，当电子波矢满足(5-63)式时，其分母将变为零，因此散射波的振幅将变为无穷大。因此上述非简并微扰理论失效。

从另一方面看，当  $k = \frac{K_n}{2}$  时， $k$  与  $k' = k - K_n = -\frac{K_n}{2}$  两个状态都具有相同的能量。因此，对于波矢为  $k = \frac{K_n}{2}$  的电子，不能采用上面讨论的非简并微扰，而必须采用简并微扰理论。这里必须注意，由于  $E(k) = E(-k)$ ，似乎对于所有  $k$  状态，能量都是简并的，因此似乎都应采用简并微扰，但是我们只要观察一下(5-57)式中第一个等式右边的分子与分母。尽管当  $k' =$

$-k$  时, 分母中  $E_k^0 = E_{-k}^0$ , 分母部分变为零, 但是这时分子部分

$$\langle \psi_k^0 | H' | \psi_{-k}^0 \rangle = \frac{1}{L} \langle e^{ikx} | \sum_{n \neq 0} V_n e^{iK_n x} | e^{-ikx} \rangle = \delta_{2k, K_n}$$

即只有当  $k = \frac{K_n}{2}$  时, 分子部分才不为零, 这时整个分式趋向无穷大, 非简并微扰失效, 须采用简并微扰, 但是对于  $k \neq \frac{K_n}{2}$  的一般点, 分子部分也同时为零, 因此分式仍保持有限。实际上因为散射矩阵元  $\langle \psi_k^0 | H' | \psi_{-k}^0 \rangle = 0 \left( k \neq \frac{K_n}{2} \right)$ , 这表明, 波矢为  $k$  的电子不可能被周期性势场散射成波矢为  $k' = -k \left( \neq -\frac{K_n}{2} \right)$  的状态, 所以这项贡献实际为零, 并请参见题 5-13。

对于  $k = \frac{K_n}{2}$ , 采用简并微扰理论, 零级近似波函数

$$\psi_{\frac{K_n}{2}}^0 = A \psi_{\frac{K_n}{2}}^0 + B \psi_{-\frac{K_n}{2}}^0 \quad (5-64)$$

式中系数  $A$  及  $B$  以及本征能量  $E \left( \frac{K_n}{2} \right)$  由下面久期方程决定

$$\begin{pmatrix} E^0 \left( \frac{K_n}{2} \right) - E & V_n \\ V_{-n} & E^0 \left( \frac{K_n}{2} \right) - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0 \quad (5-65)$$

由上式可计算得本征能量

$$E_{\pm} \left( \frac{K_n}{2} \right) = E^0 \left( \frac{K_n}{2} \right) \pm |V_n| = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi n}{a} \right)^2 \pm |V_n| \quad (5-66)$$

这里已利用了  $V_{-n} = V_n^*$ , 所以在周期性势场作用下, 简并能级发生分裂,  $E_+ \left( \frac{K_n}{2} \right)$  相应于  $E^0 \left( \frac{K_n}{2} \right) + |V_n|$ ,  $E_- \left( \frac{K_n}{2} \right)$  相应于

$E^0\left(\frac{K_n}{2}\right) = |V_n|$ 。相应的  $A/B$  值为

$$\left(\frac{A}{B}\right)_{\pm} = \pm \frac{V_n}{|V_n|} \quad (5-67)$$

若令  $V_n = |V_n|e^{i\theta}$ ，则由 (5-64)、(5-67) 可得

$$\left(\psi^0_{\frac{K_n}{2}}\right)_{+} = \frac{2A}{\sqrt{L}} e^{-i\theta} \cos\left(\frac{K_n}{2}x + \theta\right) \quad (5-68)$$

$$\left(\psi^0_{\frac{K_n}{2}}\right)_{-} = \frac{2A}{\sqrt{L}} e^{-i\theta} \sin\left(\frac{K_n}{2}x + \theta\right) \quad (5-69)$$

式中  $A$  可由规一化条件决定。

根据 (5-66) 式原来自由电子的抛物线能量色散曲线在  $k = \frac{K_n}{2} = \frac{\pi}{a}n$  ( $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ) 处都要发生分裂，如图 5-4 所示，如果根据前面讨论的晶体电子能量的一般特性， $E(k)$  应是  $k$  的周期函数，则可把  $E(k) \sim k$  关系画成如图 5-4 中虚线所示的曲线。由 (5-66) 式可知，

$$\text{第 } n \text{ 个禁带的宽度} = 2|V_n|。 \quad (5-70)$$

由 (5-68) 及 (5-69) 式可见，在  $k = \frac{K_n}{2}$  处，电子波函数都

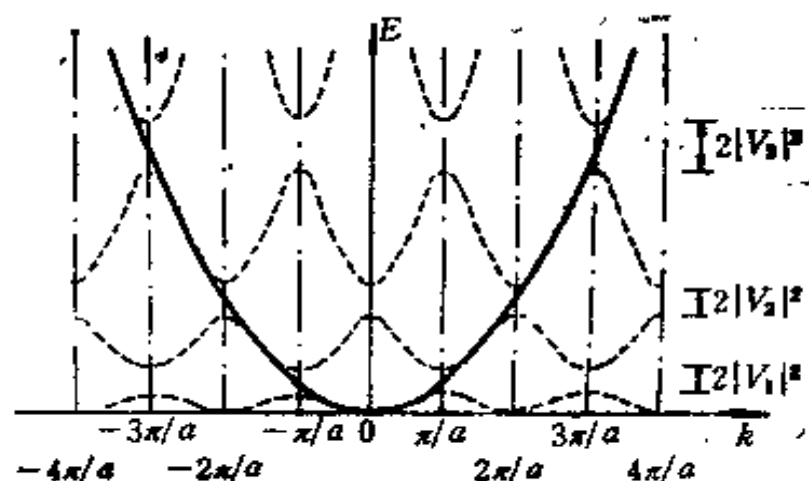


图 5-4 在近自由电子模型中，原来自由电子的抛物线能量色散曲线在  $k = \frac{K_n}{2} = \frac{\pi}{a}n$  处都要发生分裂

变成驻波,这是因为在  $k = \frac{K_n}{2}$  处,散射波有较大的振幅,它与原来的平面波一起形成驻波。 $(\psi^0_{\frac{K_n}{2}})_-$  在各个原子核的位置处具有最大的驻波振幅,也即在原子核附近电子出现的几率最大,因此与带正电荷的原子核有较大的相互作用能,从而使这部分电子的能量下降  $|V_n|^2$ 。相反  $(\psi^0_{\frac{K_n}{2}})_+$  在各个原子核的位置处具有最小的驻波振幅,因此这部分电子与原子核之间具有最小的相互作用能量,因而与自由电子相比,它的能量上升  $|V_n|^2$ 。

4. 晶体电子的运动速度、加速度及有效质量。

第  $n$  支能带中晶体电子的运动速度

$$v_n(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_n(k)}{dk} \quad (5-71)$$

在外力作用下,晶体电子的状态将发生变化,外力  $F$  即等于晶体电子的准动量  $\hbar k$  的变化速率

$$\frac{d\hbar k}{dt} = \frac{1}{\hbar} F \quad (5-72)$$

[注意  $\hbar k$  并非是晶体电子的动量算符的本征值,也并非是其动量的平均值;但当晶体电子与其它粒子发生作用时,  $\hbar k$  常起着动量的作用,故称它为“准动量”]。

在外力作用下,晶体电子的加速度

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= \frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{\hbar} \frac{dE_n(k)}{dk} \right] = \frac{d}{dk} \left[ \frac{1}{\hbar} \frac{dE_n(k)}{dk} \right] \frac{dk}{dt} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_n(k)}{dk^2} F = F/m^* \end{aligned} \quad (5-73)$$

式中

$$m^* = \left[ \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_n(k)}{dk^2} \right]^{-1} \quad (5-74)$$

$m^*$  称之为晶体电子的有效质量,这样由(5-73)式表出的关系类似于经典力学中的牛顿第二定律。

## 5. 能带理论对晶体中电子电导的解释。

(i) 满带(全被电子占据满的能带)对晶体的导电没有贡献。晶体的电子电导主要决定于晶体中的非满带(未被电子占据满的能带)。

(ii) 金属中必具有非满的能带,因而具有导电特性。绝缘体中不具有非满能带,在绝缘体中部分能带全部占满,而其它能带全部空着。而且在最高占满带与最低的空能带之间具有较大的禁带宽度。

半导体的能带结构与绝缘体相似,但是在最高占满带(价带)与最低空带(导带)之间只具有较小的禁带宽度。因此随着温度的升高,价带中的部分电子可以激发至导带,使价带及导带都变成非满带,因而都能导电。

## 6. 空穴。

当满带中缺少一个电子也即存在有一个电子空位时,它即对电子电导有贡献。在外电场作用下,缺少一个电子的满带所产生的总电流可以与一个假想的粒子在同一外场作用下的电流相等。当满带中缺少  $n$  个电子时,它在外场作用下所产生的总电流与  $n$  个假想的粒子在外场作用下所产生的电流相等,这样的假想粒子称之为空穴。

空穴具有下面性质:它带有正的电荷,正的有效质量,(电子空位一般都处在价带顶附近,即能带的极大值附近,因此在那里的电子有效质量为负,但与此电子空位所对应的空穴有效质量为正),空穴的波矢与其相应的电子空位处的波矢量值相等,方向相反。在外电场  $\mathcal{E}$  的作用下,空穴得到的加速度可写成

$$a = \frac{e\mathcal{E}}{m_h^*} \quad (5-75)$$

这里  $m_h^*$  为空穴有效质量,具有正值。



## 习 题

**5-1** 设有一个长度为  $L$  的一维金属线, 它共有  $N$  个导电电子, 若把这些导电电子看成是自由电子气, 试求:

(1) 电子的状态密度。

(2) 绝对零度下的电子费米能级, 以及费米能级随温度的变化关系。

(3) 电子的平均能量。

(4) 电子的比热。

**解** (1) 根据周期性边界条件, 波矢  $k$  只能取下列分立值

$$k = \frac{2\pi}{L} n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots) \quad (5-1-1)$$

所以两个分值之间的距离为  $\frac{2\pi}{L}$ , 因此在  $dk$  范围内可容纳的状态数即为

$$dZ = \frac{L}{2\pi} dk \quad (5-1-2)$$

又因为自由电子的能量  $E$  与波矢  $k$  之间具有下面关系:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (5-1-3)$$

所以 
$$dE = \frac{\hbar^2}{m} k dk = \frac{\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} dk = \sqrt{\frac{2\hbar^2 E}{m}} dk。$$

即 
$$dk = \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 E}} dE \quad (5-1-4)$$

把上式代入(5-1-2)式, 则

$$dZ = \frac{L}{2\pi} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 E}} dE \quad (5-1-5)$$

如图 5-1-1 所示, 对应于同一个  $dE$ , 在  $\pm k$  方向各有一个  $dk$ , 因此在  $dE$  范围内的状态数应是

$$2 \frac{L}{2\pi} dk = \frac{L}{\pi} dk,$$

所以(5-1-5)式应改为

$$dZ = \frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 E}} dE \quad (5-1-6)$$

如果再考虑到每个轨道状态可容纳两个自旋相反的电子, 由上式即可求得电子的状态密度[单位能量间隔内的状态数]为

$$\rho(E) = \frac{2dZ}{dE} = \frac{2L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 E}} = \frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} E^{-1/2} \quad (5-1-7)$$

(2) 自由电子数  $N$  可由下式表出

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty \rho(E) f(E) dE = \int_0^\infty \frac{2L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 E}} E^{-1/2} f(E) dE \\ &= \frac{2L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}} \int_0^\infty 2f(E) dE^{1/2} \\ &= \frac{4L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}} \left\{ f(E) E^{1/2} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty E^{1/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE \right\} \\ &= -\frac{2L}{\pi} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \int_0^\infty E^{1/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE. \end{aligned}$$

利用(5-21), 并令  $g(E) = E^{1/2}$ , 上式可写成

$$\begin{aligned} N &\approx \frac{2L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \left[ E_F^{1/2} + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 \cdot \frac{1}{2} \left( -\frac{1}{2} \right) E_F^{-3/2} \right] \\ &= \frac{2L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} E_F^{1/2} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (5-1-8) \end{aligned}$$

在绝对零度下, 上式可写成

$$N = \frac{2L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} E_F^{1/2} \quad (5-1-9)$$

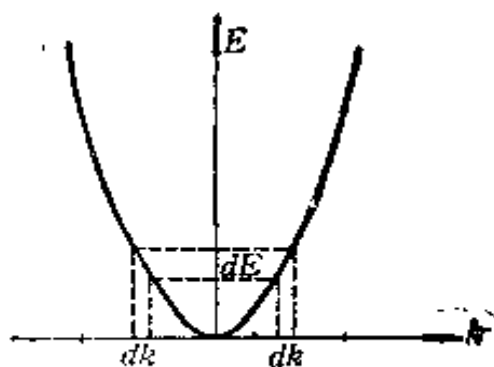


图 5-1-1 一维自由电子的色散关系

上式中  $E_F^0$  即是绝对零度下的费米能级, 由上式可得

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi N}{2L} \right)^2 \quad (5-1-10)$$

因为  $N$  不会随温度变化, 所以由 (5-1-8) 及 (5-1-9) 式可得

$$\frac{2L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} E_F^{0.12} = \frac{2L\sqrt{2m}}{\pi\hbar} E_F^{1.2} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right]$$

即

$$\begin{aligned} E_F &= E_F^0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right]^{-1} \\ &\approx E_F^0 \left[ 1 + \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{K_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (5-1-11)$$

(3) 电子气的总能量

$$\begin{aligned} E_T &= \int_0^\infty E \rho(E) f(E) dE \\ &= \int_0^\infty \frac{2L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}} \sqrt{E} f(E) dE \\ &= \frac{2L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}} \cdot \frac{2}{3} \int_0^\infty f(E) dE^{3/2} \\ &= \frac{4L}{3\pi} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}} \left\{ E^{3/2} f(E) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty E^{3/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE \right\} \\ &= \frac{2L}{3\pi} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \left\{ - \int_0^\infty E^{3/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE \right\} \end{aligned}$$

利用 (5-21) 式, 并令  $g(E) = E^{3/2}$ , 上式可写成

$$\begin{aligned} E_T &= \frac{2L\sqrt{2m}}{3\pi\hbar} \left[ E_F^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} E_F^{-1/2} \right] \\ &= \frac{2L\sqrt{2m}}{3\pi\hbar} E_F^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (5-1-12)$$

利用 (5-1-8) 式可得每个电子的平均能量

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{E_T}{N} = \frac{E_F}{3} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right] \left[ 1 - \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right]^{-1} \\ &\approx \frac{E_F}{3} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right] \left[ 1 + \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

$$\approx \frac{E_F}{3} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (5-1-13)$$

最后利用(5-1-11)式, 可得

$$\begin{aligned} \bar{E} &\approx \frac{E_F^0}{3} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{K_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{K_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \\ &\approx \frac{E_F^0}{3} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{24} \left( \frac{K_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (5-1-14)$$

由上式可见电子平均能量随着温度的增加略有增加, 在绝对零度时, 即  $T=0\text{K}$  时,

$$E_0 = \frac{E_F^0}{3} \quad (5-1-15)$$

(4) 该一维金属的电子热容量为

$$C_V = \left( \frac{\partial E_T}{\partial T} \right)_V \quad (5-1-16)$$

而 
$$E_T = N \bar{E} = \frac{N}{3} E_F^0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{24} \left( \frac{K_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

把上式代入(5-1-16)式, 可得

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{N E_F^0}{3} \cdot \frac{5\pi^2}{24} \times 2 \left( \frac{K_B}{E_F^0} \right)^2 T \\ &= \frac{5\pi^2}{36} N K_B \frac{K_B T}{E_F^0} = \frac{5\pi^2}{36} N K_B \left( \frac{T}{T_F^0} \right) \end{aligned} \quad (5-1-17)$$

这里已令金属的费米温度

$$T_F^0 = \frac{E_F^0}{K_B}$$

一维金属的电子比热(单位长度的热容量)

$$C_V^0 = \frac{C_V}{L} = \frac{5\pi^2}{36} \frac{N}{L} K_B \left( \frac{T}{T_F^0} \right) \quad (5-1-18)$$

所以一维金属与三维金属一样, 它的电子比热或热容量与温度  $T$  间具有线性关系。

**5-2** 设有一个面积为  $A$  的二维金属晶体, 其中有  $N$  个自

由电子, 试求:

- (1) 电子的状态密度。
- (2) 绝对零度下的费米能级及其随温度的变化关系。
- (3) 电子平均能量。
- (4) 电子比热。

解 (1) 由(5-12)式可知, 对于二维晶体在周期性边界条件下, 电子波矢  $k$  可取的分立值为

$$k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i \quad (i=x, y) \quad (5-2-1)$$

$$n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

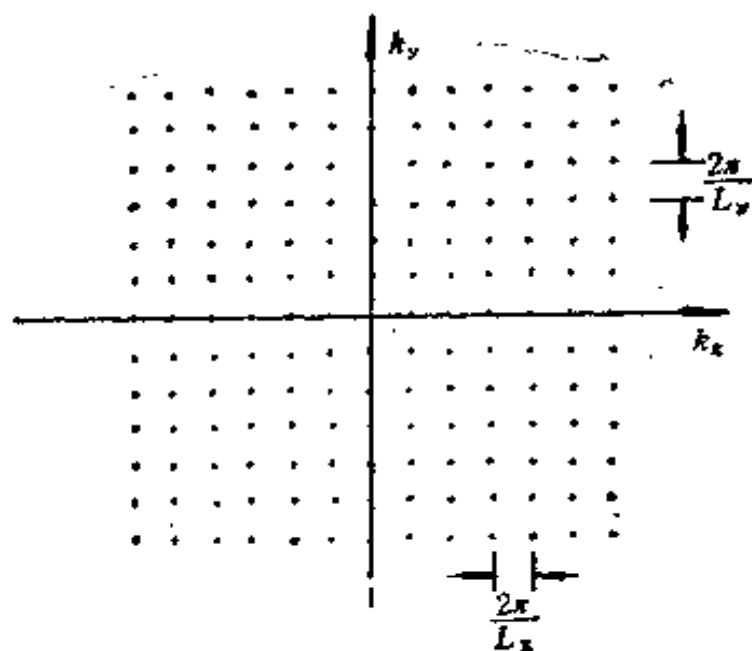


图 5-2-1 二维晶体在  $k$  空间中的状态点分布情况

在  $k$  空间中状态点的分布如图 5-2-1 所示, 每个状态点在  $k$  空间的占据面积为

$$\frac{2\pi}{L_x} \cdot \frac{2\pi}{L_y} = \frac{(2\pi)^2}{A}$$

所以每单位  $k$  空间面积中应含  $\frac{A}{(2\pi)^2}$  个状态数, 因此在

$d\mathbf{k}$  面积元中应含有的状态数为

$$dZ = \frac{A}{(2\pi)^2} d\mathbf{k} \quad (5-2-2)$$

而自由电子的能量色散关系如(5-3)式所示, 它可写成

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (5-2-3)$$

由上式可见在  $\mathbf{k}$  空间中等能曲线与一圆, 如图 5-2-2 所示, 在  $E$  与  $E+dE$  两个等能圆之间的圆环面积为

$$d\mathbf{k} = 2\pi k dk = 2\pi \frac{m}{\hbar^2} dE \quad (5-2-4)$$

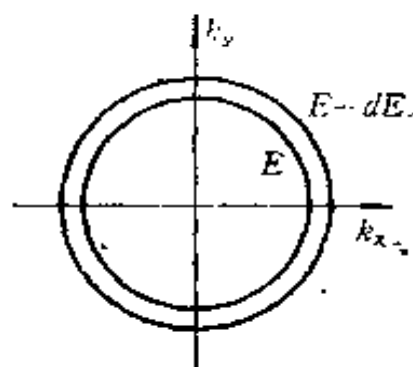


图 5-2-2 二维自由电子气在  $\mathbf{k}$  空间中的等能曲线

这里已利用了关系 (5-2-3) 式, 把 (5-2-4) 式代入 (5-2-2) 式, 就得到在  $E$  与  $E+dE$  能量间隔里的状态数

$$dZ = \frac{A}{(2\pi)^2} \cdot 2\pi \frac{m}{\hbar^2} dE = \frac{A}{2\pi} \frac{m}{\hbar^2} dE \quad (5-2-5)$$

如果考虑到每个轨道状态可容纳自旋相反的两个电子, 则可得电子的状态密度

$$\rho(E) = 2 \frac{dZ}{dE} = \frac{A}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \quad (5-2-6)$$

由此可见在二维晶体的情况下, 状态密度是与能量无关的常数。

(2) 自由电子数  $N$  可由下式表出

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty \rho(E) f(E) dE \\ &= \frac{A}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty f(E) dE = \frac{A}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty e^{-\frac{E - \mu}{k_B T}} dE \\ &= \frac{A}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} k_B T \int_{-\mu/k_B T}^\infty \frac{dx}{e^x + 1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{A}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} K_B T \int_{-E_F/K_B T}^{\infty} \frac{e^{-x} dx}{1+e^{-x}} \\
&= \frac{A m K_B T}{\pi \hbar^2} [-\ln(1+e^{-x})] \Big|_{-E_F/K_B T}^{\infty} \\
&= \frac{A m K_B T}{\pi \hbar^2} \ln(1+e^{E_F/K_B T})
\end{aligned}$$

由此可得

$$E_F = K_B T \ln \left[ \exp \left( \frac{\pi \hbar^2}{m K_B T} \frac{N}{A} \right) - 1 \right] \quad (5-2-7)$$

当  $T \rightarrow 0$  时,  $\exp \left( \frac{\pi \hbar^2}{m K_B T} \frac{N}{A} \right) \gg 1$ , 所以

$$E_F^0 \approx K_B T \cdot \frac{\pi \hbar^2}{m K_B T} \frac{N}{A} = \frac{\hbar^2}{m} \left( \pi \frac{N}{A} \right) \quad (5-2-8)$$

(3) 自由电子气的总能量

$$\begin{aligned}
E_T &= \int_0^{\infty} E \rho(E) f(E) dE \\
&= \frac{A}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \int_0^{\infty} E f(E) dE = \frac{A}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{2} \int_0^{\infty} f(E) dE^2 \\
&= \frac{A}{2\pi} \frac{m}{\hbar^2} \left\{ E^2 f(E) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} E^2 \frac{\partial f}{\partial E} dE \right\} \\
&= \frac{A}{2\pi} \frac{m}{\hbar^2} \left\{ - \int_0^{\infty} E^2 \frac{\partial f}{\partial E} dE \right\}
\end{aligned}$$

利用(5-21)式, 并令  $g(E) = E^2$ , 则

$$\begin{aligned}
E_T &= \frac{A}{2\pi} \frac{m}{\hbar^2} \left[ E_F^2 + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 \right] \\
&= \frac{A}{2\pi} \frac{m}{\hbar^2} E_F^2 \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{K_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (5-2-9)
\end{aligned}$$

每个自由电子的平均能量为

$$\bar{E} = \frac{E_T}{N} \quad (5-2-10)$$

在绝对零度下, 利用(5-2-8)式, 由(5-2-9)式可得

$$\bar{E}_0 = E_F^0/2 \quad (5-2-11)$$

(4) 由(5-2-9)式可求得二维金属的电子热容量

$$C_V = \left( \frac{\partial E_T}{\partial T} \right)_v = \frac{\pi A}{3} \frac{m}{\hbar^2} K_B^2 T \quad (5-2-12)$$

二维金属的单位面积比热

$$C_V^0 = \frac{C_V}{A} = \frac{\pi}{3} \frac{m}{\hbar^2} K_B^2 T \quad (5-2-13)$$

根据(5-2-8)式, 上式也可写成

$$C_V^0 = \frac{\pi^2}{3} \frac{N}{A} K_B \left( \frac{T}{T_F^0} \right) \quad (5-2-14)$$

这里已令二维金属费米温度

$$T_F^0 = \frac{E_F^0}{K_B} \quad (5-2-15)$$

**5-3** 试分析比较一维、二维及三维金属晶体的自由电子气的状态密度、费米能级、平均能量及比热。

**解** 根据本章中的题 5-1、题 5-2 及内容提要中的(5-17)、(5-25)、(5-26)、(5-29)、(5-30)、(5-32)式, 可把一维、二维及三维金属中自由电子气的有关性质列表如下: (见第252页)。

上面表中,  $L$ 、 $A$ 、 $V$  分别是一维金属的长度、二维金属的面积以及三维金属的体积。 $T_F^0$  是金属的费米温度, 定义为

$$T_F^0 = E_F^0 / K_B。$$

**5-4** (1) 证明在  $T=0K$  时, 三维金属的自由电子气的状态方程具有下面形式

$$pV^{5/3} = \text{常数}$$

(2) 证明三维自由电子气的体积弹性模量  $B = -V \frac{\partial p}{\partial V}$  在  $T=0K$  时可表示为

$$B = \frac{5p}{3} = \frac{10 E_T}{9V}$$



	一 维 金 属	二 维 金 属	三 维 金 属
状态密度	$\frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar}E^{-1/2}$	$\frac{A}{\pi}\frac{m}{\hbar^2}$	$\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}$
费米能级	$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi N}{L}\right)^2$ $E_F = E_F^0\left[1 + \frac{\pi^2}{24}\left(\frac{K_B T}{E_F^0}\right)^2\right]$	$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{A}\right)$ $E_F = K_B T \ln\left[\exp\left(\frac{E_F^0}{K_B T}\right) - 1\right] \approx E_F^0$	$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}$ $E_F = E_F^0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{K_B T}{E_F^0}\right)^2\right]$
平均能量	$E_0 = \frac{E_F^0}{3}$ $= \frac{E_F^0}{3}\left[1 + \frac{5\pi^2}{24}\left(\frac{K_B T}{E_F^0}\right)^2\right]$	$E_0 = \frac{E_F^0}{2}$ $E = \frac{E_F^0}{2}\left[1 + \frac{\pi}{3}\left(\frac{K_B T}{E_F^0}\right)\right]$	$E_0 = \frac{3}{5}E_F^0$ $E = \frac{3}{5}E_F^0\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{K_B T}{E_F^0}\right)^2\right]$
比 热	$\frac{5\pi^2}{96}\frac{N}{L}K_B\left(\frac{T}{T_F^0}\right)$	$\frac{\pi^2}{3}\frac{N}{A}K_B\left(\frac{T}{T_F^0}\right)$	$\frac{\pi^2}{3}\frac{N}{V}K_B\left(\frac{T}{T_F^0}\right)$

这里  $E_T$  是  $T=0K$  时自由电子气的总能量。

(3) 已知钾金属的密度为  $D=0.86g/cm^3$ , 原子量为 39.10。试计算它的自由电子气压强及体弹性模量。

解 (1) 根据热力学关系式

$$dE_T = TdS - pdV \quad (5-4-1)$$

这里  $E_T$  是自由电子气的内能, 即它的总能量(动能), 根据上式可求得自由电子气的压强

$$p = -\left(\frac{\partial E_T}{\partial V}\right)_S \quad (5-4-2)$$

在绝对零度下,  $E_T$  可表示为

$$E_T = N \bar{E}_0$$

这里  $\bar{E}_0$  是每个自由电子在绝对零度下的平均能量, 由(5-30)式表示, 所以,

$$E_T = \frac{3}{5} N E_F^0 \quad (5-4-3)$$

式中  $E_F^0$  是绝对零度时, 自由电子气的费米能级, 由(5-25)式表示, 考虑电子密度  $n = \frac{N}{V}$ , 所以(5-4-3)式可写成

$$E_T = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N^{5/3}}{V}\right)^{2/3} \quad (5-4-4)$$

把上式代入(5-4-2)式, 即得

$$p = \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \quad (5-4-5)$$

由此可得

$$pV^{5/3} = \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} N^{5/3} = \text{常数} \quad (5-4-6)$$

根据(5-4-4)式也可得到,

$$pV = \frac{2}{3} E_T \quad (5-4-7)$$

(2) 根据(5-4-5)式, 直接可得

$$B = -V \frac{\partial p}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} = \frac{5}{3} p \quad (5-4-8)$$

再把(5-4-7)式代入上式, 则

$$B = \frac{10 E_F}{9V} \quad (5-4-9)$$

(3) 因为每摩尔物质中含有  $N_0$  个原子 ( $N_0$  为阿佛加德罗常数,  $N_0 \approx 6.022 \times 10^{23}$ ), 即 39.10 g 钾中含有  $N_0$  个钾原子。因此在单位体积中含有钾原子数为(设  $N_A$  为钾原子总数)

$$\begin{aligned} \frac{N_A}{V} &= \frac{D}{39.10} \times N_0 = \frac{0.86}{39.10} \times 6.022 \times 10^{23} \\ &\approx 1.325 \times 10^{22} / \text{cm}^3 \end{aligned}$$

因为钾原子含有一个价电子, 所以钾金属中每单位体积的电子数

$$\frac{N}{V} = \frac{N_A}{V} = 1.325 \times 10^{22} / \text{cm}^3 = 1.325 \times 10^{28} / \text{m}^3$$

由(5-4-5)式, 即可求得钾金属中自由电子气的压强

$$p = \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \approx 1.73 \times 10^9 (\text{N/m}^2)。$$

根据(5-4-8)式, 即可求得体弹性模量

$$B = \frac{5}{3} p = \frac{5}{3} \times 1.73 \times 10^9 \approx 2.88 \times 10^9 (\text{N/m}^2)。$$

如(5-12)式所示, 自由电子的波矢可取的值为

$$k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i \quad (i = x, y, z)$$

$$n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

所以每个状态点在  $k$  空间中占据的体积是

$$\Delta\tau_k = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (5-4-10)$$

由此可见,当金属的体积  $V$  被压缩时,每个状态点在  $k$  空间中所占的体积  $\Delta\tau_k$  随之变大。另外由于自由电子满足泡利不相容原理,每个状态只能占据自旋相反的两个电子,所以对于  $N$  个电子,就必须有  $N/2$  个状态被它占据,这些状态将占据  $k$  空间体积

$$\frac{N}{2}\Delta\tau_k = \frac{(2\pi)^3}{2V} N$$

另一方面,自由电子在  $k$  空间中的等能面为球面,在绝对零度下,被电子占据的  $k$  空间体积即是费米球的体积,所以

$$\frac{(2\pi)^3}{2V} N = \frac{4\pi}{3} k_F^3 \quad (5-4-11)$$

这里  $k_F^0$  是绝对零度下费米球的半径,根据上式即可求得

$$k_F^0 = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \quad (5-4-12)$$

由此可得绝对零度下的费米能级

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

所以当金属体积被压缩时,费米球的半径必须随之增大,而根据(5-30)式,

$$\bar{E}_0 = \frac{3}{5} E_F^0 = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

自由电子的平均能  $\bar{E}_0$  也随之很快增大,从而使得总的自由电子能量  $E_T = N\bar{E}_0$  也随着金属体积的压缩而很快增大,这样就表现出自由电子气具有比较大的压强。当然在实际金属中,除了自由电子气对压强给出贡献外,金属原子间的其它结合能也会对压强给出贡献。对于一些碱金属晶体,由自由电子气理论给出的体弹性模量能与实验值近似相符。

**5-5** 已知钠具有体心立方结构,点阵常数  $a_{Na} = 4.282\text{\AA}$ ,而铝具有面心立方结构,点阵常数  $a_{Al} = 4.041\text{\AA}$ ,试求该两种金

属在绝对零度下的费米能、费米速度、费米温度、单位体积的电子气平均能,以及此两金属的摩尔热容量。

解 因钠具有体心立方结构,所以每个晶胞内含有两个原子,而每个钠原子只含有一个价电子(自由电子),所以对于金属钠,自由电子的密度为

$$n_{\text{Na}} = \left( \frac{N}{V} \right)_{\text{Na}} = \frac{2}{a_{\text{Na}}^3} = \frac{2}{(4.282 \times 10^{-10})^3} \approx 2.547 \times 10^{28} / \text{m}^3$$

对于铝金属,它具有面心立方结构,所以每个晶胞内含有4个原子,而每个铝原子又含有3个价电子(自由电子),所以铝金属中,自由电子的密度为

$$n_{\text{Al}} = \left( \frac{N}{V} \right)_{\text{Al}} = \frac{3 \times 4}{(4.04 \times 10^{-10})^3} \approx 1.819 \times 10^{29} / \text{m}^3$$

根据(5-25)式,可计算得

$$\begin{aligned} (E_F^0)_{\text{Na}} &= \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_{\text{Na}})^{2/3} \\ &\approx \frac{(1.0546 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31}} \times 3^{2/3} \times 3.14159^{1/3} n_{\text{Na}}^{2/3} \\ &\approx 5.06 \times 10^{-19} \text{J} = 3.16 \text{eV}。 \end{aligned}$$

$$(E_F^0)_{\text{Al}} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_{\text{Al}})^{2/3} \approx 1.87 \times 10^{-18} \text{J} \approx 11.7 \text{eV}。$$

费米速度定义为

$$\frac{1}{2} m v_F^0 = E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

即

$$v_F^0 = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (5-5-1)$$

所以,  $(v_F^0)_{\text{Na}} = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n_{\text{Na}})^{1/3} \approx 1.21 \times 10^6 \text{m/s},$

$$(v_F^0)_{\text{Al}} = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n_{\text{Al}})^{1/3} \approx 2.32 \times 10^6 \text{m/s}。$$

费米温度定义为

$$T_F^0 = \frac{E_F^0}{K_B} \quad (5-5-2)$$

所以,  $(T_F^0)_{\text{Na}} = \frac{(E_F^0)_{\text{Na}}}{K_B} = \frac{5.06 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23}} \approx 36642 \text{ K}$

$$(T_F^0)_{\text{Al}} = \frac{(E_F^0)_{\text{Al}}}{K_B} = \frac{1.87 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23}} \approx 135746 \text{ K}$$

所以在通常温度下(室温时  $T \approx 300 \text{ K}$ )  $T \ll T_F^0$ 。

由(5-30)式, 可得每个电子的平均能

$$\bar{E}_0 = \frac{3}{5} E_F^0 \quad (5-5-3)$$

由此可得单位体积的电子气平均能

$$\bar{E} = n \bar{E}_0 = \frac{3}{5} n E_F^0 \quad (5-5-4)$$

所以,

$$\begin{aligned} (\bar{E})_{\text{Na}} &= \frac{3}{5} n_{\text{Na}} (E_F^0)_{\text{Na}} = \frac{3}{5} \times 2.547 \times 10^{28} \times 5.06 \times 10^{-19} \\ &\approx 7.73 \times 10^3 \text{ J/m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\bar{E})_{\text{Al}} &= \frac{3}{5} n_{\text{Al}} (E_F^0)_{\text{Al}} = \frac{3}{5} \times 1.819 \times 10^{29} \times 1.87 \times 10^{-18} \\ &\approx 2.04 \times 10^{11} \text{ J/m}^3 \end{aligned}$$

(5-32)式已给出自由电子气的克分子热容量

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} Z R \left( \frac{T}{T_F^0} \right) \quad (5-5-5)$$

因此,

$$\begin{aligned} (C_V)_{\text{Na}} &= \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{(T_F^0)_{\text{Na}}} \approx \frac{(3.14159)^2}{2} \times 8.31441 \\ &\quad \times \frac{T}{36642} \approx 1.12 \times 10^{-2} \text{ J/(K)} \end{aligned}$$

$$(C_V)_{\text{Al}} = \frac{\pi^2}{2} 3R \frac{T}{(T_F^0)_{\text{Al}}} = \frac{(3.14159)^2}{2} \times 8.31441 \times 3$$

$$\times \frac{T}{135746} \approx 9.07 \times 10^{-4} T \text{ (J/K)}$$

**5-6** 由 X 线衍射实验已测知钾金属具有体心立方结构, 晶格常数  $a = 5.333 \text{ \AA}$ , 并在低温下, 测得金属钾的摩尔热容量与温度间的关系为

$$C_V = 2.08T + 2.57 T^3 \text{ (mJ/K)}$$

请求出钾金属在绝对零度时的费米能级及德拜温度, 并由此计算钾金属的导带电子平均有效质量。

**解** 由于泡利不相容原理, 自由电子气中只有在费米面附近  $kT$  范围内的电子, 才能被热激发至费米面上面的空态, 所以自由电子气的热容量比较小。在通常的温度下, 热容量的贡献主要来自晶格振动。由第三章(3-48)式可知, 在低温下, 晶格振动的热容量

$$C_V^L \approx \frac{12\pi^4}{5} r N K_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (5-6-1)$$

式中  $N$  及  $r$  分别是晶体中的原胞数及每个原胞所含的原子数, 所以晶格振动的摩尔热容量为

$$C_V^L = \frac{12\pi^4}{5} N_0 K_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = \frac{12\pi^4}{5} R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = bT^3 \quad (5-6-2)$$

(因为一个摩尔物质中含  $N_0$  个原子,  $N_0$  是阿佛加德罗常数,  $R$  是气体常数)。式中已令

$$b = \frac{12\pi^4}{5} \frac{R}{\Theta_D^3} \quad (5-6-3)$$

自由电子的摩尔热容量已由(5-32)式给出

$$C_V^e = \frac{\pi^2}{2} Z R \left( \frac{T}{T_F^0} \right) = aT \quad (5-6-4)$$

这里已令

$$a = \frac{\pi^2}{2} \frac{ZR}{T_F^0} \quad (5-6-5)$$

式中  $Z$  为每个原子的价电子数, 所以金属在低温下的摩尔热容量可写成

$$C_v = C_v^e + C_v^l = aT + bT^3 \quad (5-6-6)$$

因为晶格振动热容量在低温下以  $T^3$  趋近于零, 而电子热容量以  $T$  趋近于零, 所以只有在较低的温度下, 才显示出电子对热容量的贡献, 根据上式也可近似估计电子对热容量作出明显贡献时的大致温度:  $aT \approx bT^3$ , 这时  $C_v^e \approx C_v^l$ , 由此可得

$$T = \sqrt{\frac{a}{b}} \approx \sqrt{\frac{2.08}{2.57}} \approx 0.9 \text{ K}.$$

现在已由实验测得

$$a = 2.08 \times 10^{-3} \text{ J/K}, \quad b = 2.57 \times 10^{-3} \text{ J/K}.$$

因此, 根据(5-6-5)式可求得

$$T_F^0 = \frac{\pi^2 Z R}{2a} = \frac{(3.14159)^2 \times 1 \times 8.31441}{2 \times 2.08 \times 10^{-3}} \approx 19726 \text{ K}$$

所以绝对零度下的费米能级

$$\begin{aligned} E_F^0 &= K_B T_F^0 = 1.38 \times 10^{-23} \times 19726 \\ &\approx 2.72 \times 10^{-19} (\text{J}) \approx 1.7 \text{ eV}. \end{aligned}$$

根据(5-6-3)式可得德拜温度

$$\begin{aligned} \Theta_D &= \sqrt[3]{\frac{12\pi^4}{5b}} R = 3.14159 \times \sqrt[3]{\frac{12 \times 3.14159 \times 8.31441}{5 \times 2.57 \times 10^{-3}}} \\ &\approx 91.1 \text{ K} \end{aligned}$$

假设钾金属中的导带电子是具有有效质量  $m^*$  的自由电子, 因此它的能量可表示成

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \quad (5-6-7)$$

其等能面为球面, 在绝对零度下, 导带电子占满整个费米球。设费米球半径为  $k_F$ , 则导带电子的总数  $N$  为



$$N = \frac{2V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 \quad (5-6-8)$$

这里  $\frac{4\pi}{3} k_F^3$  是费米球体积,  $\frac{V}{(2\pi)^3}$  是  $k$  空间中每单位体积中可容纳的状态数。系数 2 是因为考虑到每个轨道状态可容纳自旋相反的两个电子。根据上式即可求得

$$k_F = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (5-6-9)$$

而根据(5-6-7)式, 绝对零度下的费米能级  $E_F^0$  应为

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (5-6-10)$$

由此可得

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2E_F^0} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (5-6-11)$$

而由X射线衍射实验已测知钾金属具有体心立方结构, 晶格常数  $a = 5.333 \text{ \AA} = 5.333 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。因为体心结构每个晶胞具有两个钾原子, 而钾原子是一价元素, 每个钾原子只贡献一个导带电子, 所以每个晶胞含有 2 个电子, 因此钾金属中的导电电子密度为

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{a^3} \quad (5-6-12)$$

把上式代入(5-6-11)式, 即可求得

$$\begin{aligned} m^* &= \frac{\hbar^2}{2E_F^0} \left( 3\pi^2 \frac{2}{a^3} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2E_F^0 a^2} (6\pi^2)^{2/3} \\ &\approx \frac{(1.0546 \times 10^{-34})^2 \times (6 \times 3.1416^2)^{2/3}}{2 \times 2.72 \times 10^{-19} \times (5.333 \times 10^{-10})^2} \\ &\approx 1.1 \times 10^{-30} \text{ kg} = 1.2 m_0 \end{aligned}$$

这里  $m_0$  为电子的静止质量 ( $m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ )。

**5-7** 在热电子发射电流的具体应用中, 常在热电子发射方向对金属施加一个电场  $\mathcal{E}$  (例如在真空电子管中)。假设在此电

场作用下,电子在金属外面受到下面的势场作用

$$V(x) = -\frac{e^2}{ax} - e\mathcal{E}x_0 \quad (5-7-1)$$

这里坐标原点取在金属的表面上,方向由表面向外,如图5-7-1所示, $a$ 为一常数与金属表面几何形状有关。试求这时的热电子发射电流公式。

解 由于电子带有负电荷,所以当它离开金属表面时,由电子所带的负电荷将在金属表面处感应起正电荷,在此感应正电荷作用下,电子将受到附加的感应势场(镜象力势场),该势场就是由(5-7-1)式

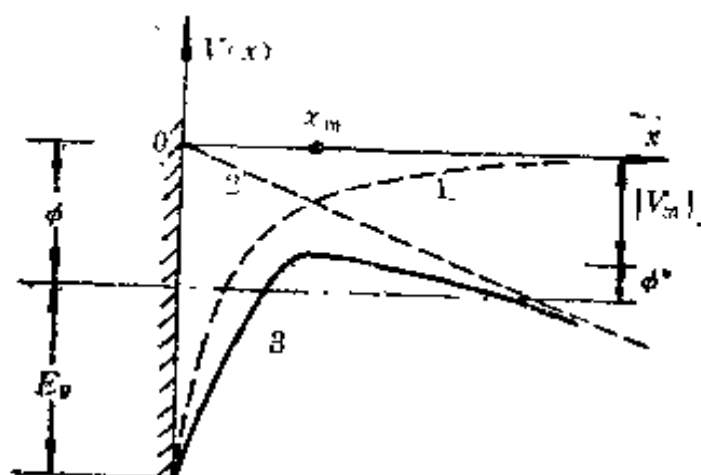


图 5-7-1 电子在金属表面附近受到的势场

中的第一项所表示,式中第二项则是由外场 $\mathcal{E}$ 所产生的势场,该两项势场分别如图5-7-1中的曲线(1)及曲线(2)表示,图中的曲线(3)即表示 $V(x)$ 。从图中可以看到, $V(x)$ 在 $x=x_m$ 处存在有一个极大值,而电子要脱离金属也必须克服势垒 $\phi^*$ 。因此为了求出这时的热电子发射电流公式,首先必须求出势量 $\phi^*$ 。为此,求 $V(x)$ 的极值

$$\frac{dV(x)}{dx} = \frac{e^2}{ax^2} - e\mathcal{E} = 0$$

由此求得

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{a\mathcal{E}}} \quad (5-7-2)$$

把此式代入(5-7-1)式,即得 $V(x)$ 的最大值,(很容易证明

$\left. \frac{d^2V(x)}{dx^2} \right|_{x=x_m} < 0$ , 故为极大值。)

$$\begin{aligned} V_m = V(x_m) &= -\frac{e^2}{a} \sqrt{\frac{a\mathcal{E}}{e}} - e\mathcal{E} \sqrt{\frac{e}{a\mathcal{E}}} \\ &= -2\sqrt{\frac{e^3\mathcal{E}}{a}} \end{aligned} \quad (5-7-3)$$

由图 5-7-1 可见, 势垒高度  $\phi^*$  为

$$\phi^* = \phi - |V_m| = \phi - 2\sqrt{\frac{e^3\mathcal{E}}{a}} \quad (5-7-4)$$

在里查逊-杜师曼公式的推导过程中 (见《固体物理学》上册, p197) 认为, 电子脱离金属向外发射时, 必须渡越势垒  $\phi$  (功函数), 而在现在的情况下, 只需渡越势垒  $\phi^*$ , 所以里查逊-杜师曼公式 (5-35) 式应改写为

$$j = AT^2 e^{-\phi^*/K_B T} = AT^2 e^{-\phi/K_B T} e^{2\sqrt{\frac{e^3\mathcal{E}}{a}}/K_B T} \quad (5-7-5)$$

由上式可见, 随着外加电场  $\mathcal{E}$  加大, 热电子发射电流也将很快增大。

**5-8** 室温下利用光电效应已测得银及铯的光电效应阈值分别为 4.8 eV 及 1.8 eV, 并由低温比热实验测得它们的电子摩尔热容量分别是  $C_v^{Ag} = 0.65 \text{ T (mJ/mol} \cdot \text{K)}$  及  $C_v^{Cs} = 2.38 \text{ T (mJ/mol} \cdot \text{K)}$ 。

(1) 采用里查逊-杜师曼公式分别估算银及铯在室温下 ( $T = 300 \text{ K}$ ) 的热电子发射电流密度。

(2) 当温度上升至 800 K 时, 其热电子发射电流密度将为多少?

(3) 若把银与铯两种金属接触在一起, 求出室温下它们的接触电势差。

(4) 求出接触电势差与温度间的变化关系。

(5) 求出银-铯接触电势差随温度的变化速率。

(6) 如果用银-铯组成一个热电偶, 求  $1000^{\circ}\text{C}$  时的温差电动势。

解 (1) 光电效应是指对晶体表面入射一定频率  $\nu$  的光子, 当电子吸收光子后, 它的能量就增加了  $h\nu$ , 如果光子频率  $\nu$  足够高, 当  $h\nu \geq \phi$  ( $\phi$  为金属的脱出功) 时, 处于费米面上的电子就能脱离金属, 逸出体外。要使费米面下面的电子脱离金属, 必须有更高频率的入射光。所以光电效应阈值就是金属的脱出功 (功函数), 由此实验可以测量金属的脱出功。现在由光电效应阈值已知银与铯的脱出功分别是

$$\phi_{\text{Ag}} = 4.8 \text{ eV} \quad \text{及} \quad \phi_{\text{Cs}} = 1.8 \text{ eV}。$$

根据 (5-35) 式即可计算在室温下 ( $T = 300 \text{ K}$ ) 银及铯的热电子发射电流密度

$$\begin{aligned} j_{\text{Ag}} &= 4\pi e \frac{m (K_B T)^2}{h^3} e^{-\phi_{\text{Ag}}/k_B T} \\ &\approx \frac{4\pi \times 1.6 \times 10^{-19} \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.38 \times 10^{-23} \times 300)^2}{(6.63 \times 10^{-34})^3} \\ &\quad \times e^{-4.8/0.026} \\ &\approx 1.08 \times 10^{11} \times e^{-184.6} \approx 1.08 \times 10^{11} \times 6.73 \times 10^{-81} \\ &\approx 7.3 \times 10^{-70} (\text{A}/\text{m}^2 \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} j_{\text{Cs}} &= 4\pi e \frac{m (K_B T)^2}{h^3} e^{-\phi_{\text{Cs}}/k_B T} \\ &\approx \frac{4\pi \times 1.6 \times 10^{-19} \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.38 \times 10^{-23} \times 300)^2}{(6.63 \times 10^{-34})^3} \\ &\quad \times e^{-1.8/0.026} \\ &\approx 1.08 \times 10^{11} \times e^{-69.2} \approx 1.08 \times 10^{11} \times 8.84 \times 10^{-31} \\ &\approx 9.5 \times 10^{-20} (\text{A}/\text{m}^2 \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

(2) 当温度升高至  $800 \text{ K}$  时,

$$\begin{aligned}
j_{As} &= \frac{4\pi em (K_B T)^2}{h^3} e^{-\phi_{As}/k_B T} \\
&\approx \frac{4\pi \times 1.6 \times 10^{-19} \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.38 \times 10^{-23} \times 800)^2}{(6.63 \times 10^{-34})^3} \\
&\quad \times e^{-4.8/0.069} \\
&\approx 7.66 \times 10^{11} \times e^{-69.6} \approx 7.66 \times 10^{11} \times 5.93 \times 10^{-31} \\
&\approx 4.5 \times 10^{-19} (\text{A/m}^2 \cdot \text{s}) \\
j_{Cs} &= \frac{4\pi em (K_B T)^2}{h^3} e^{-\phi_{Cs}/k_B T} \\
&\approx \frac{4\pi \times 1.6 \times 10^{-19} \times 9.11 \times 10^{-31} \times (1.38 \times 10^{-23} \times 800)^2}{(6.63 \times 10^{-34})^3} \\
&\quad \times e^{-1.8/0.069} \\
&\approx 7.66 \times 10^{11} \times e^{-26.1} \approx 7.66 \times 10^{11} \times 4.62 \times 10^{-12} \\
&\approx 3.5 (\text{A/m}^2 \cdot \text{s})
\end{aligned}$$

从上面的计算可以看到热电子发射电流大小与金属的功函数及温度密切相关，在实际应用时常希望能找到功函数小而熔点又高的金属，这样能得到比较大的热电子电流。

(3) 根据(5-34)式很容易得到银与铯之间的接触电势差

$$V_{Cs-As} = \frac{1}{e} (\phi_{As} - \phi_{Cs}) = \frac{1}{e} (4.8 - 1.8) = 3 \text{ V}$$

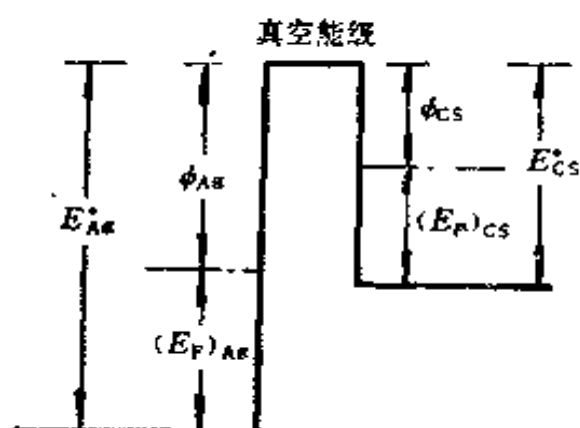


图 5-8-1 接触电势差与脱出功及费米能级间的关系

铯金属为正，银金属为负。

(4) 根据脱出功(功函数)的定义，脱出功是真空能级与费米能级之间的差距，如图 5-8-1 所示，脱出功可表示成

$$\phi = E^0 - E_F \quad (5-8-1)$$

这里  $E^0$  可看成是正离子对电子气的吸引能。因此(5-34)式

也可以写成

$$V_{21} = \frac{1}{e} (\phi_1 - \phi_2) = \frac{1}{e} (E_{F2} - E_{F1} + E_1^0 - E_2^0) \quad (5-8-2)$$

因为  $E^0$  可近似看成不随温度变化, 所以, 接触电势差  $V_{21}$  与温度间的关系也就是两块金属的费米能级与温度间的变化关系, 而由 (5-26) 式可知

$$E_F \approx E_F^0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{K_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (5-8-3)$$

所以

$$\begin{aligned} V_{21} &= \frac{1}{e} \left\{ [E_{F2}^0 - E_{F1}^0] + \frac{\pi^2}{12} (K_B T)^2 \right. \\ &\quad \left. \left[ \frac{1}{E_{F1}^0} - \frac{1}{E_{F2}^0} \right] \cdot [E_{F1}^0 - E_{F2}^0] \right\} \\ &= \left\{ V_{21}^0 + \frac{\pi^2}{12} (K_B T)^2 \frac{E_{F2}^0 - E_{F1}^0}{e E_{F1}^0 E_{F2}^0} \right\} \end{aligned} \quad (5-8-4)$$

这里,

$$V_{21}^0 = \frac{1}{e} (E_{F2}^0 - E_{F1}^0 + E_1^0 - E_2^0) \quad (5-8-5)$$

是绝对零度下的接触电势差。

(5) 从 (5-8-4) 式可以求得接触电势差随温度的变化速率

$$\frac{dV_{21}}{dT} = \frac{\pi^2}{6e} \frac{E_{F2}^0 - E_{F1}^0}{E_{F1}^0 E_{F2}^0} K_B^2 T \quad (5-8-6)$$

已由实验测得银与铯的电子摩尔热容量

$$O_e^{\text{Ag}} = 0.65 \text{ T mJ/mol} \cdot \text{K}$$

$$O_e^{\text{Cs}} = 2.38 \text{ T mJ/mol} \cdot \text{K}$$

由 (5-32) 式可知金属的电子克分子热容量为

$$O_F = \frac{\pi^2}{2} ZR \frac{T}{T_F^0} = \frac{\pi^2}{2} \frac{ZR K_B}{E_F^0} T \quad (5-8-7)$$

由此可得  $\frac{\pi^2}{2} \frac{R K_B}{(E_F^0)_{\text{Ag}}} = 0.65 \times 10^{-3} (\text{J/mol} \cdot \text{K}^2)$

$$\frac{\pi^2}{2} - \frac{RK_B}{(E_F^0)_{Cs}} = 2.38 \times 10^{-3} (\text{J/mol} \cdot \text{K}^2)$$

这里已认为银和铯的  $Z$  均等于 1, 也即每个原子只含有一个电子, 由上面两式即可求得银与铯的绝对零度费米能为

$$\begin{aligned} (E_F^0)_{Ag} &= \frac{\pi^2}{2} - \frac{RK_B}{0.65 \times 10^{-3}} \\ &\approx \frac{(3.14)^2 \times 8.31 \times 1.38 \times 10^{-23}}{2 \times 0.65 \times 10^{-3}} \\ &\approx 8.71 \times 10^{-19} (\text{J}) \approx 5.4 (\text{eV}) \end{aligned}$$

$$(E_F^0)_{Cs} = \frac{\pi^2}{2} - \frac{RK_B}{2.38 \times 10^{-3}} \approx 2.38 \times 10^{-19} (\text{J}) \approx 1.5 (\text{eV})$$

把上述数据代入(5-8-6)式, 即可求得铯-银接触电势差随温度的变化速率

$$\begin{aligned} \frac{dV_{Cs-Ag}}{dT} &= \frac{\pi^2}{6e} \frac{(E_F^0)_{Cs} - (E_F^0)_{Ag}}{(E_F^0)_{Cs}(E_F^0)_{Ag}} K_B^2 T \\ &\approx \frac{-(3.14)^2 \times 3.9 \times (1.38 \times 10^{-23})^2 T}{6 \times 5.4 \times 1.5 \times (1.6 \times 10^{-19})^2} \\ &\approx -5.8 \times 10^{-9} \text{ T} (\text{V/K}^2) \end{aligned}$$

(6) 用银-铯组成的热电偶, 其冷端放在  $0^\circ\text{C}$  (273 K) 而热端放在  $1000^\circ\text{C}$  (1273 K), 所以根据(5-8-4)式, 可分别求出冷端及热端的接触电势差。

$$\begin{aligned} V_{Cs-Ag}(T=273\text{K}) &= V_{Cs-Ag}^0 \\ &+ \frac{\pi^2}{12e} \frac{(K_B \cdot 273)^2}{(E_F^0)_{Ag}(E_F^0)_{Cs}} [(E_F^0)_{Cs} - (E_F^0)_{Ag}] \\ V_{Cs-Ag}(T=1273\text{K}) &= V_{Cs-Ag}^0 \\ &+ \frac{\pi^2}{12e} \frac{(K_B \cdot 1273)^2}{(E_F^0)_{Ag}(E_F^0)_{Cs}} [(E_F^0)_{Cs} - (E_F^0)_{Ag}] \end{aligned}$$

所以温差电动势为

$$\begin{aligned}
\mathcal{E} &= e[V_{\text{Ag}}(T=1273\text{ K}) - V_{\text{Cs-Ag}}(T=273\text{ K})] \\
&= \frac{\pi^2}{12} \frac{k_B^2}{(E_F^0)_{\text{Ag}}(E_F^0)_{\text{Cs}}} [1273^2 - 273^2] [(E_F^0)_{\text{Cs}} - (E_F^0)_{\text{Ag}}] \\
&= \frac{(3.14)^2 \times (1.38 \times 10^{-23})^2 \times (1273^2 - 273^2)}{5.4 \times 1.5 \times (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 12} \\
&\quad \times (1.5 - 5.4) \approx -4.6 \times 10^{-3} (\text{eV})
\end{aligned}$$

这里的负号说明低温端为正, 高温端为负。

### 5-9 请简要地评论特鲁特-索末菲金属自由电子理论。

**解** 人们早就知道金属具有良好的导电及导热的特性, 继上世纪末发现电子后, 特鲁特认为金属所以具有良好的导电、导热特性是因为金属中存在大量的能自由运动的电子, 因而在本世纪初提出了经典的自由电子理论。他把金属中的电子看成是电子气体, 电子间没有相互作用, 电子与离子实之间除了存在弹性碰撞外, 电子也不受正离子的作用, 然后应用牛顿力学讨论了电子在外电场作用下的运动。假设电子的质量为  $m$ , 电荷为  $-e$ , 则在外电场  $\mathcal{E}$  的作用后, 将受到作用力  $-e\mathcal{E}$ , 并获得加速度

$$a = -\frac{e\mathcal{E}}{m} \quad (5-9-1)$$

另一方面电子在运动过程中会与离子实不断地发生碰撞, 假设平均每隔  $\tau$  时间碰撞一次(平均自由时间), 则当达到稳态时, 电子在外场  $\mathcal{E}$  作用下, 将有平均速度

$$v = a\tau = -\frac{e\tau}{m} \mathcal{E} \quad (5-9-2)$$

假设金属中每单位体积中含有  $n$  个电子(即电子密度), 则可得金属中的电流密度

$$j = -nev = \frac{ne^2\tau}{m} \mathcal{E} = \sigma \mathcal{E} \quad (5-9-3)$$



这里,

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (5-9-4)$$

即为金属的电导率。这样,就解释了实验上早就发现的欧姆定律。

同样,根据经典的自由电子理论也可以计算金属的电子热导率,在第三章计算声子热导率时,我们已利用了气体动力论中的公式[参见第二章(3-52)式],

$$K = \frac{1}{3} C_V^0 \bar{v} l \quad (5-9-5)$$

在电子导热的情况下,比热  $C_V^0$  可由(5-32)式给出,

$$C_V^0 = \frac{\pi^2}{2} \frac{n K_R^2 T}{E_F} \quad (5-9-6)$$

这里  $n$  是单位体积内的电子数,也即电子密度[在比热(单位体积中的热容量)的情况下,  $N_0$  应是单位体积中的原子数,因此  $ZN_0 = n$ ]。另方面上式中的平均速度  $\bar{v}$  应取费米面上电子的速度  $v_F$ , 它应满足下面关系式

$$E_F = \frac{mv_F^2}{2} \quad (5-9-7)$$

而平均自由程  $l$  也可表示成

$$l = v_F \tau \quad (5-9-8)$$

把(5-9-6)、(5-9-7)及(5-9-8)式代入(5-9-5)式,则可得

$$K = \frac{\pi^2 n K_R^2 T \tau}{3m} \quad (5-9-9)$$

在得到上式过程中,已近似地认为费米能级不随温度变化即令  $E_F \approx E_F^0$ 。

从理论上来说金属的总热导率应是电子热导率与声子热导率之和。但是在室温下,纯净金属的电子热导率比声子热导率几乎大一至二个数量级,所以对纯净金属,声子热导率可以被忽

略, 而认为金属的总热导率就是由(5-9-9)式所表出的电子热导率。在实验上, 人们早就发现在不太低的温度下, 金属的热导率与电导率之比正比于温度, 其中比例系数的值不依赖于具体的金属。这一实验事实常称之为魏德曼- 夫兰兹定律。经典的自由电子论也能解释这个定律。把(5-9-9)式与(5-9-4)式相比, 即可得

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2 n K_B T \tau / 3m}{ne^2 \tau / m} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{K_B}{e} \right)^2 T = LT \quad (5-9-10)$$

这里已令

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{K_B}{e} \right)^2 \approx 2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2 \quad (5-9-11)$$

常称之为罗伦兹常数。

由上面的讨论可以看到, 特鲁特的经典的自由电子理论可以解释许多金属的电学性质。但是当它被用来讨论金属的比热时, 却发生了困难。按经典的统计理论, 每个电子的平均能量应为

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-\frac{m}{2K_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z}{\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2K_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z} \\ &= \frac{3}{2} K_B T \end{aligned} \quad (5-9-12)$$

因此自由电子气的单位体积总能量应为

$$E_T = n \bar{E} = \frac{3n}{2} K_B T \quad (5-9-13)$$

这样, 按经典的统计理论, 金属的比热应是

$$C_V = \frac{3}{2} n K_B \quad (5-9-14)$$

但由(5-9-14)式给出的值比实验测得的值大得多。经典的自由电子理论在比热问题上所以失效, 主要原因是因为经典理论

没有考虑电子所必须满足的泡利原理。根据泡利原理自由电子应分布在费米球内，而对比热有贡献的仅是费米面附近 $\sim K_B T$ 范围内的电子。[因为每个状态只能容纳自旋相反的两个电子，因此电子不能被激发至已被电子占据的状态，也即电子不能被激发至费米球内的能级，而只能被激发至费米球外的能级。因此在温度 $T$ 下，只有费米面下 $\sim K_B T$ 范围内的电子才能被热激发至费米球外，这一部分电子才对比热有贡献。]索末菲利用量子论的费米分布解决了这个问题，并建立了索末菲的自由电子理论(如本章前一部分所讨论的内容)。

尽管自由电子理论能够解释欧姆定律及魏德曼-夫兰兹定律。但是从定量上来说仍然存在很多问题，最明显的是根据实验测到的金属电导率 $\sigma$ 的值，由(5-9-4)及(5-9-8)式计算得到的 $l$ 值具有非常大的值，比晶格常数几乎大两个数量级，这样在自由电子理论的框架下，就很难理解为什么电子与离子实之间碰撞次数这么少。自由电子理论所遇到的这一困难，从后来发展起来的能带论来看就迎刃而解了。因为在实际金属中，电子是在周期性势场中进行运动。而在严格的周期性势场中运动的电子，在晶体中作共有化运动时，是不会受到任何碰撞的，而只有当晶体中的势场与严格的周期性势场相偏离时，电子的状态才会发生改变，或者说电子的状态受到散射。通常使晶体势场与周期性势场发生偏离的主要原因有两个：① 晶格的热振动，由此原因使电子状态发生散射的常称声子散射，或形象地看成是电子与声子相碰撞。② 晶格缺陷或杂质，由此引起电子状态散射称之为杂质(缺陷)散射，可形象地看成为电子与杂质或缺陷间的相互碰撞。所以从能带论的观点来看，很容易理解为什么电子的平均自由程比晶格常数大得多。

我们知道电子是一种微观粒子，那么为什么建立在经典力

学基础上的德鲁德理论能够解释金属中的这些实验现象呢？下面我们简单地来说明一下这个问题。对于自由电子来说其动量大小可认为

$$P \sim \hbar k_F \quad (5-9-15)$$

这里  $k_F$  是费米球半径, 由(5-24)式可得

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left( \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \right)^{3/2} \\ &= \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^{3/2} k_F^3 = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3 \end{aligned}$$

所以

$$k_F \sim n^{1/3} \sim \frac{1}{r_s} \quad (5-9-16)$$

这里  $r_s$  是电子间的距离, 因此

$$P \sim \frac{\hbar}{r_s} \quad (5-9-17)$$

即电子的动量约有  $\hbar/r_s$  这么大小, 另一方面金属中的导电电子能在整个晶体中自由运动, 所以它的坐标

$$x \gg r_s \quad (5-9-18)$$

根据(5-9-17)及(5-9-18)式, 可得

$$x \cdot P \gg \hbar. \quad (5-9-19)$$

由此可见, 对于金属中的导电电子来说, 经典力学能够被应用, 这就说明了为什么特鲁特理论能够采用经典力学的方法来讨论电子在金属中的运动情况。

另外我们也会提出这样的问题, 那就是为什么建立在这样简单的假定基础上的自由电子理论能够解释金属的这么多性质, 也就是说为什么金属中的正离子的周期性势场可以近似地被忽略。要彻底了解这个问题, 必须从能带理论的势方法计算来说明这个问题。我们可以这样来分析问题, 把金属的坐标空间分成两个区域, 即被正离子实占据的区域以及正离子实之

间的区域。在离子实之间的区域内,电子所受到的正离子势场是比较微弱的,(因为还要考虑大量价电子的屏蔽。)因此在这部分区域里,电子可近似地看成自由电子,即认为电子在此区域中受到的是一个常数势场。而在正离子实附近的区域中,电子所受到的势场将非常复杂,而且还要求在此区域中解得的价电子波函数能与离子中的各芯态电子波函数相正交。因为不同能量的本征波函数之间要求正交。我们可以用下面的方法来求解价电子波函数,即分别求解上述两个区域中的价电子薛氏方程解,然后使两个区域中的波函数解在两区域之间边界处保持连续,由此来决定价电子的本征能量。但是我们也可以用下面的方法来求解价电子的本征能量,也即在离子实附近的区域中引入一个假想的势场(赝势),使在此区域中解得的波函数尽量与离子实间区域中的价电子波函数——平面波波函数相匹配,(因为离子实间区域中电子受到的势场近似地为常数势场,故在此区域中的价电子波函数为平面波)。计算结果表明这样引进的赝势值非常小,所以在金属中的价电子基本可以看成是自由电子,即可把自由电子的能量近似当作为金属价电子的零级近似本征能量,而把数值很小的赝势当作为微扰。这样,我们就从能带论的角度解释了为什么自由电子理论能够解释金属中的一些实验现象。

**5-10** 在一维周期性势场中运动的电子波函数分别具有下面形式:

$$(1) \quad \psi_k(x) = \sin \frac{\pi}{a} x$$

$$(2) \quad \psi_k(x) = i \cos \frac{3\pi}{a} x$$

$$(3) \quad \psi_k(x) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x-l a)$$

$$(4) \quad \psi(x) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} (-1)^l f(x-la)$$

这里  $a$  是一维晶格的晶格常数,  $f(x)$  是某个确定的函数, 试用布洛赫定理指出上述各种情形下的波矢  $k$  值。

解 根据布洛赫定理在一维周期性势场中运动的电子应满足下式

$$\psi_k(x+a) = e^{ika} \psi_k(x) \quad (5-10-1)$$

因此,

$$\begin{aligned} (1) \quad \psi_k(x+a) &= \sin \left[ \frac{\pi}{a} (x+a) \right] = \sin \left( \frac{\pi}{a} x + \pi \right) \\ &= -\sin \left( \frac{\pi}{a} x \right) = -\psi_k(x) = e^{ika} \psi_k(x) \end{aligned}$$

所以  $e^{ika} = -1$

即 
$$k = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{3\pi}{a}, \pm \frac{5\pi}{a}, \dots$$

若只取简约布里渊区内的值,  $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ , 则

$$k = \pi/a$$

$$\begin{aligned} (2) \quad \psi_k(x+a) &= \hat{q} \cos \left[ \frac{3\pi}{a} (x+a) \right] = \hat{q} \cos \left[ \frac{3\pi}{a} x + 3\pi \right] \\ &= -\hat{q} \cos \frac{3\pi}{a} x = -\psi_k(x) = e^{ika} \psi_k(x) \end{aligned}$$

所以  $e^{ika} = -1$

即 
$$k = \pm \pi/a, \pm 3\pi/a, \pm 5\pi/a, \dots$$

简约布里渊区内的值为  $k = \pi/a$ ,

$$(3) \quad \psi_k(x+a) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x+a+la) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f[x-(l-1)a]$$

令 
$$l' = l-1, \quad (l = l'+1)$$

$$\psi_k(x+a) = \sum_{l'=-\infty}^{\infty} f(x-l'a) = \psi_k(x) = e^{ika} \psi_k(x)$$

所以  $e^{ika} = 1$

即  $k = 0, \pm 2\pi/a, \pm 4\pi/a, \pm 6\pi/a, \dots$

简约布里渊区内的值为  $k = 0$ 。

$$\begin{aligned}(4) \quad \psi(x+a) &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} (-1)^l f(x+a-la) \\ &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} (-1)^l f[x+(l-1)a]\end{aligned}$$

令  $l' = l-1, (l=l'+1)$

$$\begin{aligned}\psi_k(x+a) &= \sum_{l'=-\infty}^{\infty} (-1)^{l'+1} f(x-l'a) = -\psi_k(x) \\ &= e^{ika} \psi_k(x)\end{aligned}$$

所以  $e^{ika} = -1$

即  $k = \pm\pi/a, \pm 3\pi/a, \pm 5\pi/a, \dots$

简约布里渊区内的值为

$$k = \pi/a$$

**5-11** 试证明在晶体中,

(1) 电子的本征能量  $E_n(k)$  是  $k$  的偶函数, 即

$$E_n(-k) = E_n(k)$$

(2) 电子的平均速度  $v_n(k)$  是  $k$  的奇函数, 即

$$v_n(-k) = -v_n(k)$$

(3) 在布里渊区的边界处, 即在  $k_0 = \frac{\pi}{a} h$  ( $h = \pm 1, \pm 2, \dots$ ) 处

$$v_n(k_0) = 0$$

解 (1) 在一维周期性势场中, 电子波函数满足下面的薛氏方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_{nk}(x) = E_n(k) \psi_{nk}(x) \quad (5-11-1)$$

这里  $V(x)$  是周期性势场, 如果对上面方程的等式两边都取复共轭, 因为势场  $V(x)$  是个实数, 所以

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_{nk}^*(x) = E_n(k) \psi_{nk}^*(x) \quad (5-11-2)$$

这说明  $\psi_{nk}^*(x)$  与  $\psi_{nk}(x)$  是相应于同一能量本征值  $E_n(k)$  的两个本征波函数。因为在周期势场中运动的电子波函数满足布洛赫定理, 故可写成

$$\psi_{nk}(x) = e^{ikx} U_{nk}(x) \quad (5-11-3)$$

因此, 相应地

$$\psi_{nk}^*(x) = e^{-ikx} U_{nk}^*(x) \quad (5-11-4)$$

这里  $U_{nk}(x)$  及  $U_{nk}^*(x)$  均是  $x$  的周期函数, 即

$$U_{nk}(x+a) = U_{nk}(x) \quad (5-11-5)$$

$$U_{nk}^*(x+a) = U_{nk}^*(x) \quad (5-11-6)$$

根据布洛赫定理

$$\psi_{nk}(x+a) = e^{ika} \psi_{nk}(x) \quad (5-11-7)$$

而由(5-11-4)式, 可得

$$\psi_{nk}^*(x+a) = e^{-ika} e^{-ikx} U_{nk}^*(x) = e^{-ika} \psi_{nk}^*(x) \quad (5-11-8)$$

比较(5-11-7)及(5-11-8)式, 可知

$$\psi_{nk}^*(x) = \psi_{n,-k}(x) = e^{-ika} U_{n,-k}(x) \quad (5-11-9)$$

而对于  $\psi_{n,-k}(x)$ , 它应满足薛氏方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_{n,-k}(x) = E_n(-k) \psi_{n,-k}(x) \quad (5-11-10)$$

根据(5-11-9)式, 上式也可写成

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_{nk}^*(x) = E_n(-k) \psi_{nk}^*(x) \quad (5-11-11)$$

比较(5-11-2)及(5-11-11)式, 可知



$$E_n(-k) = E_n(k)$$

这一结论对三维晶体, 也同样成立, 即

$$E_n(-k) = E_n(k) \quad (5-11-12)$$

即波矢为  $k$  的电子总是与波矢为  $-k$  的电子, 它们的能量是简并的, 这种简并也常称时间反演简并, 是由于哈密顿量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

是个实数算符所引起的。考虑下面的含时间薛氏方程

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, x) = \hat{H} \Psi(t, x) \quad (5-11-13)$$

若对上式取复共轭, 则

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(t, x) = \hat{H} \Psi^*(t, x) \quad (5-11-14)$$

这里假设  $\hat{H}$  为一实数算符, 如果对 (5-11-14) 式作时间反演操作, 即

$$t \rightarrow -t$$

则 (5-11-14) 式变成

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(-t, x) = \hat{H} \Psi^*(-t, x) \quad (5-11-15)$$

在  $\hat{H}$  不显时间的情况下,

$$\Psi(t, x) = e^{\frac{i}{\hbar} E_n(k)t} \psi_{nk}(x) \quad (5-11-16)$$

$$\Psi^*(-t, x) = e^{\frac{i}{\hbar} E_n(k)t} \psi_{nk}^*(x) = e^{\frac{i}{\hbar} E_n(-k)t} \psi_{n,-k}(x)$$

在得到上式时, 已利用了 (5-11-9) 及 (5-11-12) 式, 由此可见, 时间反演的结果相应于使电子波矢  $k$  也发生反演, 即  $k \rightarrow -k$ 。而由于  $H$  是实数算符, 使  $E_n(-k) = E_n(k)$ , 故这种简并常称之时间反演简并。

(2) 由 (5-71) 式知, 晶体电子的速度

$$v_n(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_n(k)}{dk} \quad (5-11-17)$$

所以,

$$v_n(-k) = -\frac{1}{\hbar} \frac{dE_n(-k)}{dk} \quad (5-11-18)$$

但由(5-11-12)式, 可得

$$v_n(-k) = -\frac{1}{\hbar} \frac{dE_n(k)}{dk} = -v_n(k) \quad (5-11-19)$$

所以晶体电子的速度是  $k$  的奇函数, 这一结果不仅适用一维晶体情况, 也适用于三维晶体, 即

$$v_n(-k) = -v_n(k) \quad (5-11-20)$$

根据(5-11-12)及(5-11-20)式, 可以推得, 在无外电场情况下, 不应有任何电流通过金属。因为根据(5-11-12)式, 可知在热平衡情况下,  $k$  状态与  $-k$  状态被电子占据的几率相同 (因为费米分布仅是能量  $E$  的函数)。现在再根据(5-11-20)式,  $v_n(k)$  与  $v_n(-k)$  的方向相反, 即与  $k$  状态电子所引起的电流与  $-k$  状态电子所引起的电流方向相反, 量值相等, 两者相互抵销, 因而在金属中总电流为零。

(3) 由于  $E_n(k)$  是  $k$  的周期函数 [即(5-45)式]

$$E_n(k + K_n) = E_n(k) \quad (5-11-21)$$

$$K_n = \frac{2\pi}{a} \hbar \quad (\hbar = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (5-11-22)$$

因此晶体电子的速度也是  $k$  的周期函数。

$$\begin{aligned} v_n(k + K_n) &= \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} E_n(k + K_n) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} E_n(k) \\ &= v_n(k) \end{aligned} \quad (5-11-23)$$

上式也可写成

$$v_n(-k + K_n) = v_n(-k) \quad (5-11-24)$$

根据(5-11-20)式, 上式又可写成

$$v_n(-k + K_n) = -v_n(k) \quad (5-11-25)$$

令  $k = k_0 = \frac{\pi}{a} h$ , 并考虑到(5-11-22)式, 则

$$v_n\left(-\frac{\pi}{a} h + \frac{2\pi}{a} h\right) = -v_n\left(\frac{\pi}{a} h\right)$$

即

$$v_n\left(\frac{\pi}{a} h\right) = -v_n\left(\frac{\pi}{a} h\right)$$

所以

$$v_n(k_0) = v_n\left(\frac{\pi}{a} k\right) = 0 \quad (5-11-26)$$

在三维情况下, 晶体电子的平均速度应是

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla E_n(\mathbf{k}) \quad (5-11-27)$$

这时, 可以证明, 只有在布里渊区边界面上的一些个别点:

$\mathbf{k}_0 = \frac{\mathbf{K}_n}{2}$  处,  $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}_0)$  才等于零, 而在布里渊区边界面上的一般点,  $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}_0)$  并不为零, 它们与布里渊区边界面的法线方向相垂直, 也即平均速度  $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}_0)$  与布里渊区边界面相切 [参见第六章习题6-4]。

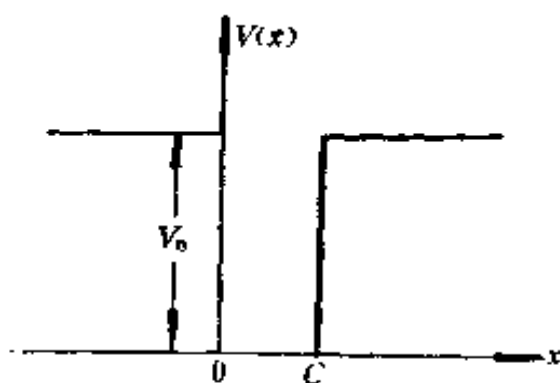


图 5-12-1 在克龙尼克-潘纳模型中, 当  $b \rightarrow \infty$  时的势场

**5-12** 在克龙尼克-潘纳模型中, 当势阱之间的间距  $b \rightarrow \infty$  时, 求决定能量的关系式, 并说明所得的结果。

**解** 在克龙尼克-潘纳模型中, 其周期性势场如图 5-3 所示, 当  $b \rightarrow \infty$  时, 它变成如图 5-12-1 所示的单势阱。

克龙尼克-潘纳问题的解已由(5-46)式给出

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin h\beta b \sin \alpha c + \cos h\beta b \cos \alpha c = \cos ka \quad (5-12-1)$$

式中  $\alpha^2$  及  $\beta^2$  分别由(5-47)及(5-48)式给出,

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (5-12-2)$$

$$\beta^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \quad (5-12-3)$$

也可改写(5-12-1)式成

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{tg} h\beta b \operatorname{tg} \alpha c + 1 = \cos ka / \cos h\beta b \cos \alpha c \quad (5-12-4)$$

当  $b \rightarrow \infty$  时,  $\operatorname{tg} h\beta b \rightarrow 1$ ,  $\cos h\beta b \rightarrow 0$ , 因此(5-12-4)式改变成

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{tg} \alpha c + 1 = 0$$

即

$$\operatorname{tg} \alpha c = \frac{2\alpha\beta}{\alpha^2 - \beta^2} \quad (5-12-5)$$

上式也可写成

$$(\operatorname{tg} \alpha c) \beta^2 - (\operatorname{tg} \alpha c) \alpha^2 + 2\alpha\beta = 0 \quad (5-12-6)$$

它是关于  $\beta$  的二次方程, 因此可以解得

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{-2\alpha \pm \sqrt{4\alpha^2 + 4\alpha^2 \operatorname{tg}^2 \alpha c}}{2 \operatorname{tg} \alpha c} = \frac{-2\alpha \pm 2\alpha \sec \alpha c}{2 \operatorname{tg} \alpha c} \\ &= -\alpha \frac{1 \pm \sec \alpha c}{\operatorname{tg} \alpha c} \end{aligned}$$

由此求得两组解

$$\textcircled{1} \quad \beta = -\alpha \operatorname{ctg} \frac{\alpha c}{2} \quad (5-12-7)$$

$$\textcircled{2} \quad \beta = \alpha \operatorname{tg} \frac{\alpha c}{2} \quad (5-12-8)$$

②

$$\frac{\beta c}{2} = \eta \quad (5-12-9)$$

$$\frac{\alpha c}{2} = \xi \quad (5-12-10)$$

则(5-12-7)及(5-12-8)可分别写成

$$\textcircled{1} \quad \eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi \quad (5-12-11)$$

$$\textcircled{2} \quad \eta = \xi \operatorname{tg} \xi \quad (5-12-12)$$

先来看第一组解, 即(5-12-11)式。根据(5-12-9)、(5-12-10)、(5-12-2)及(5-12-3)式, 有

$$\eta^2 + \xi^2 = \frac{c^2}{4} (\alpha^2 + \beta^2) = \frac{c^2}{4} \cdot \frac{2m}{\hbar^2} [E + V_0 - E] = \frac{c^2 m V_0}{2\hbar^2}$$

即

$$\eta^2 + \xi^2 = \frac{mc^2 V_0}{2\hbar^2} \quad (5-12-13)$$

根据(5-12-11)及(5-12-13)式, 可以利用作图法求解。我

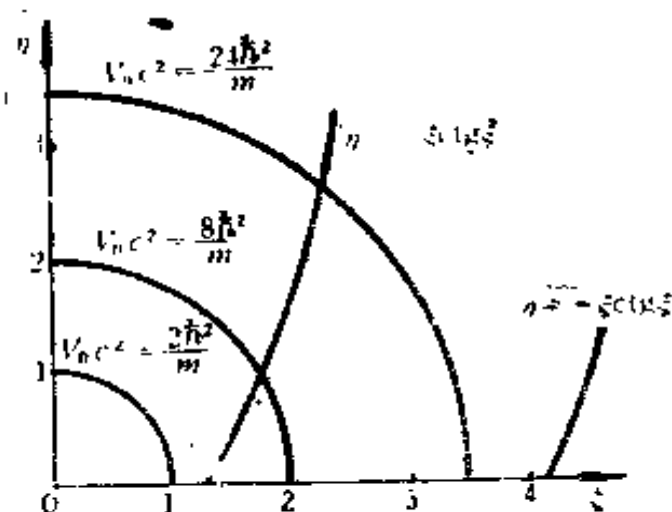


图 5-12-2 第一组图解

们只考虑束缚解的情况, 即  $E < V_0$ , 所以  $\alpha, \beta$  都是大于零的实数, 因此  $\xi$  与  $\eta$  也都是正实数, 如图 5-12-2 所示, 以  $\xi$  为横轴, 以  $\eta$  为纵轴。 (5-12-13)

式表示以  $\sqrt{\frac{mc^2 V_0}{2\hbar^2}}$  为半

径的圆。图中示出了当

$$V_0 c^2 = \frac{2\hbar^2}{m}, \frac{8\hbar^2}{m}, \frac{24\hbar^2}{m}$$

时的三个圆, 图中也可画出由(5-12-11)式所表示的超越曲线。

根据超越曲线与圆的交点的横坐标  $\xi$  的值, 由 (5-12-2) 及 (5-12-10) 式即可求得本征能量值

$$E = \frac{2\hbar^2 \xi^2}{mc^2} \quad (5-12-14)$$

从图中可以看到, 对于  $V_0 c^2 = \frac{2\hbar^2}{m}$  的情况, 没有交点, 而当  $V_0 c^2 = \frac{8\hbar^2}{m}$  及  $\frac{24\hbar^2}{m}$  时, 可以各有一个交点, 也即各有一个能级。

同样对于第二组解 (5-12-12) 式, 也可与 (5-12-13) 式一起用作图法进行求解, 如图 5-12-3 所示。从图中可以看到对于  $V_0 c^2 = \frac{2\hbar^2}{m}$  及  $\frac{8\hbar^2}{m}$  可以有一个能级; 对于

$$V_0 c^2 = \frac{24\hbar^2}{m}$$

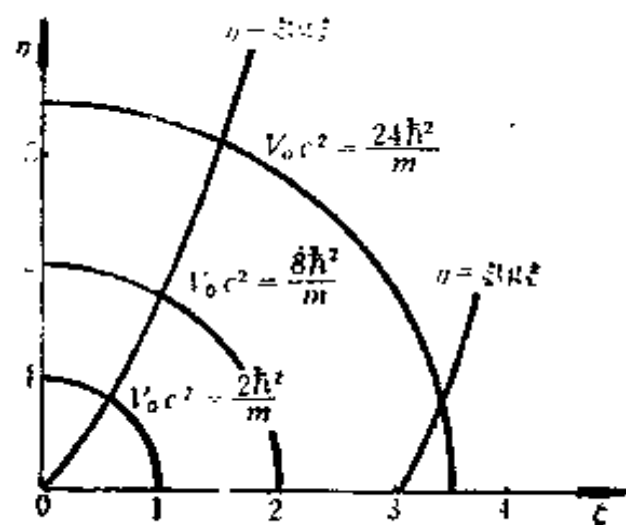


图 5-12-3 第二组图解

可以有二个能级, 所以总的来说, 对于  $V_0 c^2 = \frac{2\hbar^2}{m}$  只能有一个能级 (第二组解), 对于  $V_0 c^2 = \frac{8\hbar^2}{m}$ , 可以有二个能级 (第一组及第二组各有一个解), 对于  $V_0 c^2 = \frac{24\hbar^2}{m}$  可以有三个能级, (一个为第一组解, 二个为第二组解)。

当  $V_0 \rightarrow \infty$ , 则变成无限势阱的情况, 这时由 (5-12-3) 式可知  $\beta \rightarrow \infty$ , 因此由 (5-12-7) 及 (5-12-8) 式所表示的两组解都可写成下面形式

$$\frac{\alpha c}{2} = \frac{n}{2} \pi$$

即

$$\alpha C = n\pi \quad (5-12-15)$$

对于第一组解,  $n$  取偶数, 对于第二组解,  $n$  取奇数。把上式代入 (5-12-2) 式, 即得到无限势阱时的本征能级

$$E = \frac{\hbar^2 \alpha^2 \pi^2}{2mC^2} \quad n = \text{整数} \quad (5-12-16)$$

**5-13** 试讨论当周期性势场  $V(x) \rightarrow 0$  时晶体电子的运动状态。

解 在周期性势场  $V(x)$  中运动的电子满足由 (5-36) 式所表示的薛氏方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_{nk}(x) = E_n(k) \psi_{nk}(x) \quad (5-13-1)$$

满足上面薛氏方程的晶体电子的运动状态具有下面特征:

(1) 它的波函数满足布洛赫定理, 可写成下面形式

$$\psi_{nk}(x) = e^{ikx} U_{nk}(x) \quad (5-13-2)$$

这里  $U_{nk}(x)$  是晶体的周期函数, 即

$$U_{nk}(x + a) = U_{nk}(x) \quad (5-13-3)$$

式中  $a$  是晶体的原胞基矢。

(2) 它的波函数  $\psi_{nk}(x)$  在  $k$  空间中也是一个周期函数

$$\psi_{n, k+K_h}(x) = \psi_{nk}(x) \quad (5-13-4)$$

这里

$$K_h = \frac{2\pi}{a} h \quad (h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (5-13-5)$$

是晶体的倒格矢。

(3) 它的本征能量  $E_n(k)$  在  $k$  空间中也是个周期函数

$$E_n(k + K_h) = E_n(k) \quad (5-13-6)$$

(4) 对应于一个  $k$  值, 可以有无数个本征能量  $E_n(k)$ , 即  $n$

可以等于 1, 2, ……。各对应于不同支能带,  $E_n(k) \sim k$  的关系曲线如图 5-1 所示。

当  $V(x) \rightarrow 0$  时, (5-13-1) 式就变成自由电子的薛氏方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_{nk}(x) = E_n(k) \psi_{nk}(x) \quad (5-13-7)$$

但是我们仍可认为它保持有晶格的周期性, 即当晶体在空间中平移一个或几个原胞基矢  $a$  时, 电子的运动状态保持不变, 所以它们的状态仍应保持上述四个特征。[实际上 (5-13-7) 式所表示的方程确实也仍然具有晶格周期性, 哈密顿量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

能与平移算符  $T$  相对易]。根据 (5-13-7) 式电子的状态波函数  $\psi_{nk}(x)$  可写成

$$\psi_{nk}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (5-13-8)$$

电子的本征能量可写成

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (5-13-9)$$

这里  $L$  是晶体的长度(规一化系数)。很显然,  $\psi_{nk}(x)$  仍满足布洛赫定理, 但这时周期函数  $U_{nk}(x) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{L}}$  即变为一个常数。此外, 根据上面提到的第二及第三个特征, 要求  $\psi_{nk}(x)$  及  $E_n(k)$  在  $k$  空间中也是周期函数。为此只要把  $k$  空间中的坐标原点分别移至  $K_n = \frac{2\pi}{a} n$  处, 如图 5-13-1 所示。这样就构成了  $k$  空间中的周期函数, 图中示出了  $n=1, 2, 3, 4$  共四支能带。如前面所述, 对于周期函数, 我们可以把  $k$  的值限制在主值区间内, 也即限制在简约布里渊区(或第一布里渊区)内



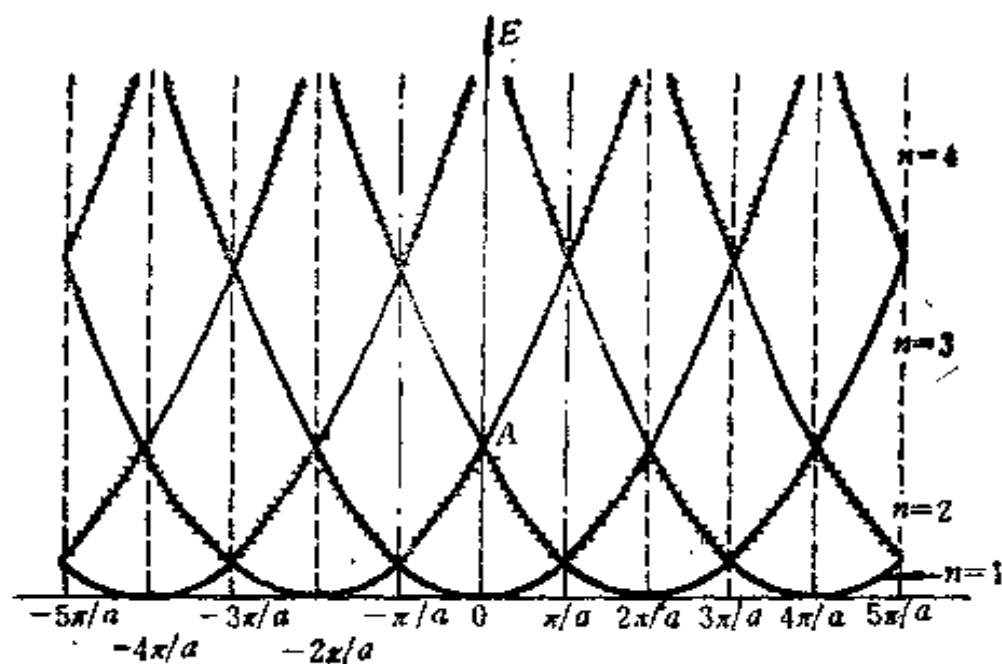


图 5-13-1 周期性势场  $V(x) \rightarrow 0$  时, 晶体电子的能量色散关系

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a} \quad (5-13-10)$$

在第一布喇格区内, 电子波函数及本征能量可分别表示成

$$\psi_{nk}(x) = e^{i[k \pm \frac{2\pi}{a}(n-1)]x} \quad (5-13-11)$$

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ k + \frac{2\pi}{a}(n-1) \right]^2 \quad (5-13-12)$$

[注意: 在  $k = \frac{\pi}{a}h$  ( $h=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) 处, 能量发生简并, 相应于同一个能量可以有两个波函数。在简约布里喇格区, 对应于  $k=0$  处, 可以有两个电子波函数:  $\frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{2\pi}{a}(n-1)x}$  及  $\frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i\frac{2\pi}{a}(n-1)x}$  与同一个能量值  $E_n(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{2\pi}{a}(n-1) \right]^2$  相对应。]

通常, 我们把  $V(x) \rightarrow 0$  的模型称之为空格点模型, 即想象在空间中存在着晶格的格点 (因此要求讨论的问题具有晶格周期性, 即具有空间的平移对称性), 但是在这些格点上并不存在有原子, 而是空的, 因而周期性势场  $V(x) = 0$ , 在空格点情况下, 得到的能带如图 5-13-1 所示, 各个能带相互交叠, 不存在有任何能隙, 所以由此模型下的晶体电子必能导电。

我们也可以把这里得到的电子波函数及本征能量当作为近自由电子模型中的零级近似波函数及零级近似本征能量, 而把  $V(x)$  当作微扰。如前所述, 从图 5-13-1 中可以很清楚地看到在  $k = \frac{K_h}{2} = \frac{\pi}{a} h (h=0, \pm 1, \dots)$ , 也即在布里渊区边界点 (及  $k=0$ ) 处, 空格点模型下的电子状态都是简并的。也正因为这样, 所以在这些点处, 必须采用简并微扰, 而在其它各点都采用非简并微扰方法。在微扰势  $V(x)$  的作用下, 这些简并都将分裂, 形成能隙。

**5-14** 已知电子在周期场中的势能为

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

其中  $a=4b$ ,  $\omega$  为常数。

- (1) 画出势能曲线, 并求出其平均值。
- (2) 用近自由电子模型求出此晶体的第一及第二个禁带宽度。
- (3) 如果每个原胞中含有 4 个电子, 该晶体应是金属还是非金属?
- (4) 求出该晶体的价带顶及导带底处的电子有效质量。
- (5) 求出价带顶及导带底处的电子平均速度。

解 (1) 先看第一个周期, 令  $n=0$ , 则

$$V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} m\omega^2 [b^2 - x^2] & -b \leq x \leq b \\ 0 & -a-b \leq x \leq -b \end{cases} \quad (5-14-1)$$

对  $V(x)$  求极值,  $\frac{dV(x)}{dx} = 0 = -m\omega^2 x$ , 所以在  $x=0$  处, 有一个极值, 并且是极大值, 因为  $\left. \frac{d^2V}{dx^2} \right|_{x=0} < 0$ , 而  $V_{\max} = V(0) = \frac{1}{2} m\omega^2 b^2$ , 这样我们可以画出第一个周期的图形。然后, 把图形按周期  $a$  作平移, 就可得到整个周期性势能的图形(图5-14-1)。

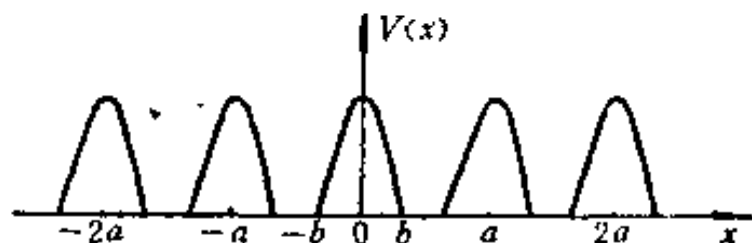


图 5-14-1 势能曲线

为了计算势能的平均值, 可以利用势能的周期性, 只要在一个周期(即原胞)内对势能求平均, 作为一个周期可取  $-2b \leq x \leq 2b$ , 因此

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} V(x) dx = \frac{1}{4b} \int_{-2b}^{2b} V(x) dx \\ &= \frac{1}{4b} \int_{-b}^b \frac{1}{2} m\omega^2 [b^2 - x^2] dx \\ &= \frac{m\omega^2}{8b} \left[ b^2 x - \frac{1}{3} x^3 \right] \Big|_{-b}^b \\ &= \frac{m\omega^2}{8b} \left\{ 2b^3 - \frac{2}{3} b^3 \right\} = \frac{m\omega^2}{6} b^2 \end{aligned} \quad (5-14-2)$$

(2) 由(5-70)式可知, 第一个及第二个禁带宽度应分别为

$$E_{g1} = 2|V_1| \quad (5-14-3)$$

$$E_{g2} = 2|V_2| \quad (5-14-4)$$

这里  $|V_1|$  及  $|V_2|$  分别是  $V(x)$  的两个傅氏分量

$$V_1 = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} V(x) e^{-ik_1 x} dx = \frac{1}{4b} \int_{-2b}^{2b} V(x) e^{-i \frac{\pi}{4b} x} dx \quad (5-14-5)$$

$$V_2 = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} V(x) e^{-ik_2 x} dx = \frac{1}{4b} \int_{-2b}^{2b} V(x) e^{-i \frac{\pi}{2b} x} dx \quad (5-14-6)$$

式中  $L$  是一维晶体的长度, 由于势能  $V(x)$  的周期性, 所以对整个晶体长度的积分可以简化成对其中一个原胞 ( $-2b \leq x \leq 2b$ ) 进行积分。倒格矢  $K_n = \frac{2\pi}{a} h = \frac{2\pi}{4b} h$ , (因为  $a=4b$ ), 把 (5-14-1) 式代入 (5-14-5) 式, 可得

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{1}{4b} \int_{-b}^b \frac{m\omega^2}{2} (b^2 - x^2) e^{-i \frac{\pi}{2b} x} dx \\ &= \frac{4m\omega^2}{\pi^3} b^2 \end{aligned}$$

把上式代入 (5-14-3) 式, 即得第一个禁带宽度

$$E_{g1} = 2|V_1| = \frac{8m\omega^2 b^2}{\pi^3}$$

同样, 把 (5-14-1) 式代入 (5-14-6) 式, 可得

$$V_2 = \frac{1}{4b} \int_{-b}^b \frac{m\omega^2}{2} (b^2 - x^2) e^{-i \frac{\pi}{b} x} dx = \frac{m\omega^2 b^2}{2\pi^3}$$

把上式代入 (5-14-4) 式, 即得第二个禁带宽数

$$E_{g2} = 2|V_2| = \frac{m\omega^2 b^2}{\pi^3}$$

(3) 因为每支能带能容纳  $2N$  个电子 ( $N$  为晶体中原胞数), 现在已知每个原胞含有 4 个电子, 所以晶体中共有  $4N$  个电子, 正好占满二支能带, 而第二支能带与第三支能带之间存在有禁

带(即第二个禁带, 它的宽度为  $\frac{m\omega^2 b^2}{\pi^2}$ , 并不等于零)。所以在绝对零度下, 整个晶体中只存在满带或空带, 故不能导电。此晶体为非金属。

(4) 由前面讨论可知, 电子填满两支能带, 第三支以上的能带为空带, 所以该晶体的价带为第二支能带, 导带为第三支能带, 由图 5-14-2 可见, 在简约布里渊区内  $(-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a})$  价带顶及导带底均处在  $k=0$  处。由于晶体中电子状态的周期性,  $k=0$  的情况与  $k=\frac{2\pi}{a}(-\frac{2\pi}{a})$  处的情况完全相同, 所以价带顶与导带底之间的禁带宽度的形成可以看成是  $k=\frac{2\pi}{a}$  及  $k=-\frac{2\pi}{a}$  的自由电子简并状态因周期势  $V(x)$  的微扰作用而发生的能级分裂。因此两个简并波函数可分别写成

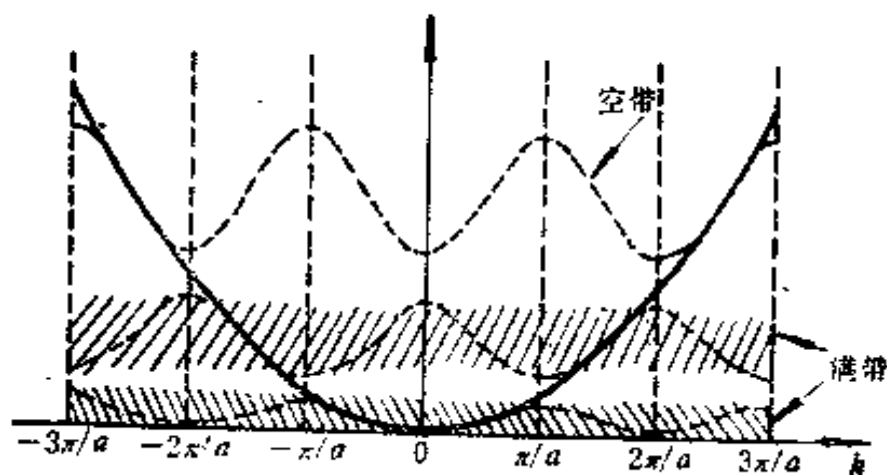


图 5-14-2 能带图

$$\psi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k - \frac{2\pi}{a})x} \quad (5-14-7)$$

$$\psi_2^0 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k + \frac{2\pi}{a})x} \quad (5-14-8)$$

这里并假定  $k \rightarrow 0$ 。[从习题 5-13 的空格点模型来看,  $k=0$  处的

价带顶与导带底间的能级分裂是由图 5-13-1 中的简并点  $A$  因  $V(x)$  的微扰作用而引起的能级分裂, 而简并点  $A$  处的两个简并波函数也就是(5-14-7)及(5-14-8)式所示的波函数]。根据简并微扰理论, 零级近似的波函数应是

$$\psi^0 = A\psi_1^0 + B\psi_2^0 \quad (5-14-9)$$

把上式代入薛氏方程(5-36)式, 则可得

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] (A\psi_1^0 + B\psi_2^0) \\ & = E(k) (A\psi_1^0 + B\psi_2^0) \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{\hbar^2 \left( k - \frac{2\pi}{a} \right)^2}{2m} - E \right] A\psi_1^0 + \left[ \frac{\hbar^2 \left( k + \frac{2\pi}{a} \right)^2}{2m} - E \right] B\psi_2^0 \\ & + V(x) (A\psi_1^0 + B\psi_2^0) = 0 \end{aligned} \quad (5-14-10)$$

这里已利用了下面的关系式

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_1^0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left( \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \left( k - \frac{2\pi}{a} \right) x} \right) \\ &= \frac{\hbar^2 \left( k - \frac{2\pi}{a} \right)^2}{2m} \psi_1^0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_2^0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left( \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i \left( k + \frac{2\pi}{a} \right) x} \right) \\ &= \frac{\hbar^2 \left( k + \frac{2\pi}{a} \right)^2}{2m} \psi_2^0 \end{aligned}$$

对(5-14-10)式分别乘以  $\psi_1^{0*}$  及  $\psi_2^{0*}$ , 然后对  $x$  进行积分, 利用平面波  $\psi_1^0$  及  $\psi_2^0$  的正交归一关系, 可得

$$\left. \begin{aligned} \left[ \frac{\hbar^2 \left( k - \frac{2\pi}{a} \right)^2}{2m} + V_0 - E \right] A + \langle \psi_1^0 | V(x) | \psi_2^0 \rangle B &= 0 \\ \langle \psi_2^0 | V(x) | \psi_1^0 \rangle A + \left[ \frac{\hbar^2 \left( k + \frac{2\pi}{a} \right)^2}{2m} + V_0 - E \right] B &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5-14-11)$$

这里  $V_0$  是由 (5-14-2) 式给出的周期势能  $V(x)$  的平均值, 由 (5-14-11) 式表出的是线性齐次方程, 要使它有解, 其系数行列式必须等于零, 即

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 \left( k - \frac{2\pi}{a} \right)^2}{2m} + V_0 - E & \langle \psi_1^0 | V(x) | \psi_2^0 \rangle \\ \langle \psi_2^0 | V(x) | \psi_1^0 \rangle & \frac{\hbar^2 \left( k + \frac{2\pi}{a} \right)^2}{2m} + V_0 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5-14-12)$$

根据 (5-14-7), (5-14-8) 式及 (5-14-1) 式, 可得

$$\begin{aligned} \langle \psi_1^0 | V(x) | \psi_2^0 \rangle^* &= \langle \psi_2^0 | V(x) | \psi_1^0 \rangle \\ &= \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} V(x) e^{-i \frac{4\pi}{a} x} dx \\ &= \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} V(x) e^{-i \frac{\pi}{a} x} dx = V_2 \end{aligned}$$

$V_2$  的数值已由 (5-14-6) 式给出, 所以 (5-14-12) 式也可写成

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 \left( k - \frac{2\pi}{a} \right)^2}{2m} + V_0 - E & V_2^* \\ V_2 & \frac{\hbar^2 \left( k + \frac{2\pi}{a} \right)^2}{2m} + V_0 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5-14-13)$$

由上面方程求得

$$\begin{aligned}
 E &= V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left( k^2 + \frac{4\pi^2}{a^2} \right) \pm \frac{1}{2} \left\{ \left[ \frac{\hbar^2}{m} \left( k^2 + \frac{4\pi^2}{a^2} \right) \right]^2 \right. \\
 &\quad \left. - 4 \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( k^2 - \frac{4\pi^2}{a^2} \right) \right]^2 + 4 |V_2|^2 \right\}^{1/2} \\
 &= V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{4\pi^2}{a^2} \right) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\
 &\quad \pm \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{\hbar^2}{m} \frac{4\pi}{a} k \right)^2 + 4 |V_2|^2 \right\}^{1/2} \\
 &= V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{4\pi^2}{a^2} \right) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\
 &\quad \pm |V_2| \left\{ 1 + \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{a} k \right)^2 / |V_2|^2 \right\}^{1/2} \\
 &\approx V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{4\pi^2}{a^2} \right) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\
 &\quad \pm |V_2| \left\{ 1 + \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{a} \right)^2 k^2 / 2 |V_2|^2 \right\} \\
 &= V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\
 &\quad \pm |V_2| \pm \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{a} \right)^2 k^2 / 2 |V_2| \quad (5-14-14)
 \end{aligned}$$

这里已利用了  $k \rightarrow 0$ , 因此

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{a} \right)^2 k^2 / |V_2|^2 \ll 1.$$

即 
$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \ll |V_2|^2 / \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{4\pi}{a} \right)^2$$

根据 (5-14-14) 式可以得到价带顶附近的能量  $E_v(k)$  及导带底附近的能量  $E_c(k)$ 。

$$E_c(k) = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - |V_2|$$



$$\begin{aligned}
& -\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{a}\right)^2 k^2 / 2|V_2| \\
& = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 - |V_2| - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left( \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{4\pi}{a}\right)^2}{2|V_2|} - 1 \right) \\
& \quad \text{⑥} \tag{5-14-15}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_c(k) &= V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + |V_2| \\
& \quad + \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{a}\right)^2 k^2 / 2|V_2| \\
&= V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + |V_2| \\
& \quad + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[ \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{4\pi}{a}\right)^2}{2|V_2|} + 1 \right] \tag{5-14-16}
\end{aligned}$$

根据有效质量定义(5-74)式, 可得价带顶及导带底的电子有效质量为

$$\begin{aligned}
m_v^* &= \left[ \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_v(k)}{dk^2} \right]^{-1} = - \left\{ \frac{1}{m} \left[ \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{4\pi}{a}\right)^2}{2|V_2|} - 1 \right] \right\}^{-1} \\
&= -m \left[ \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{4\pi}{a}\right)^2}{2|V_2|} - 1 \right]^{-1} = -m \left[ \frac{2m^2 \omega^2 b^4}{\pi^4 \hbar^2 - 2m^2 \omega^2 b^4} \right] \\
& \quad \tag{5-14-17}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
m_c^* &= \left[ \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_c(k)}{dk^2} \right]^{-1} = \left\{ \frac{1}{m} \left[ \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{4\pi}{a}\right)^2}{2|V_2|} + 1 \right] \right\}^{-1} \\
&= m \left[ \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{4\pi}{a}\right)^2}{2|V_2|} + 1 \right]^{-1} = m \left[ \frac{2m^2 \omega^2 b^4}{\pi^4 \hbar^2 + 2m^2 \omega^2 b^4} \right] \\
& \quad \tag{5-14-18}
\end{aligned}$$

(5) 电子的平均速度由(5-71)式给出, 所以价带顶的电子

平均速度为

$$v_v(k=0) = \frac{1}{\hbar} \left. \frac{dE_v(k)}{dk} \right|_{k=0} = 0$$

导带底的电子平均速度为

$$v_c(k=0) = \frac{1}{\hbar} \left. \frac{dE_c(k)}{dk} \right|_{k=0} = 0$$

在价带顶及导带底处的电子平均速度均为零，如(5-68)及(5-69)式所指出，在这些点处，电子波函数具有驻波形式，因而它们的平均速度为零。

**5-15** 设晶格常数为  $a$  的一维晶格，导带极小值附近能量  $E_c(k)$  为

$$E_c(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{8m} + \frac{\hbar^2 (k - k_1)^2}{m}$$

价带极大值附近的能量  $E_v(k)$  为

$$E_v(k) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{6m} - \frac{3\hbar^2 k^2}{m}$$

式中  $k_1 = \frac{\pi}{a}$ ，试求：

(1) 禁带宽度。

(2) 导带底电子有效质量。

(3) 价带顶空穴有效质量。

(4) 价带顶电子跃迁至导带底时准动量的变化。

(5) 对晶体施加一外电场  $\mathcal{E}$ ，求出导带底的电子以及价带顶处的空穴的加速度。

(6) 设  $a = 2.5 \text{ \AA}$ ， $\mathcal{E} = 100 \text{ V/m}$ ，请求出空穴自价带顶漂移至  $k_1$  处所需要的时间。

解 (1) 先决定导带底及价带顶的极值位置，为此分别对  $E_c(k)$  及  $E_v(k)$  求导数，并令其等于零

$$\frac{dE_c(k)}{dk} = -\frac{2\hbar^2 k}{3m} - \frac{2\hbar^2(k-k_1)}{m} = 0 \quad (5-15-1)$$

$$\frac{dE_v(k)}{dk} = -\frac{6\hbar^2 k}{m} = 0 \quad (5-15-2)$$

由(5-15-1)式可决定导带底的极值位置为

$$k_0 = \frac{3}{4} k_1 = \frac{3}{4} \frac{\pi}{a} \quad (5-15-3)$$

由(5-15-2)式可决定价带顶的极值位置为

$$k_v = 0 \quad (5-15-4)$$

由此可求出导带极小值的能量

$$E_c(k_0) = \frac{\hbar^2 k_0^2}{3m} + \frac{\hbar^2}{m} (k_0 - k_1)^2 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{4m} = \frac{\hbar^2}{4m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \quad (5-15-5)$$

价带极大值的能量

$$E_v(k_v) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{6m} = \frac{\hbar^2}{6m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \quad (5-15-6)$$

所以禁带宽度  $E_g$  为

$$\begin{aligned} E_g &= E_c(k_0) - E_v(k_v) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{4m} - \frac{\hbar^2 k_1^2}{6m} \\ &= \frac{\hbar^2 k_1^2}{12m} = \frac{\hbar^2}{12m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \end{aligned} \quad (5-15-7)$$

(2) 根据(5-74)式, 可求得导带底电子的有效质量

$$m_c^* = \left[ \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_c(k)}{dk^2} \right]^{-1} = \left[ \frac{2}{3m} + \frac{2}{m} \right]^{-1} = \frac{3}{8} m \quad (5-15-8)$$

(3) 根据(5-74)式, 可求得价带顶电子的有效质量

$$m_v^* = \left[ \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_v(k)}{dk^2} \right]^{-1} = - \left[ \frac{6}{m} \right]^{-1} = -\frac{m}{6} \quad (5-15-9)$$

而价带顶处空穴的有效质量

$$m_h^* = |m_c^*| = \frac{m}{6} \quad (5-15-10)$$

(4) 当价带顶处的电子跃迁至导带底时, 准动量的变化即是导带极小值处的  $k_c$  与价带极大值处的  $k_v$  之差

$$\Delta k = k_c - k_v = \frac{3}{4} k_1 = \frac{3}{4} \left( \frac{\pi}{a} \right)$$

(5) 根据(5-73)式, 可得导带底电子在外电场  $\mathcal{E}$  作用下产生的加速度

$$a_e = \frac{dv_c}{dt} = \frac{F}{m_e^*} = \frac{-e\mathcal{E}}{m_e^*} = -\frac{8}{3} \frac{e\mathcal{E}}{m}$$

根据(5-75)式, 可得价带顶空穴在外电场  $\mathcal{E}$  作用下获得的加速度

$$a_h = \frac{e\mathcal{E}}{m_h^*} = 6 \frac{e\mathcal{E}}{m}$$

(6) 为了求出空穴自价带顶  $k_h = 0$  漂移至  $k_h = k_1 = \frac{\pi}{a}$  所需要的时间, 可以先由(5-72)式求出在外电场  $\mathcal{E}$  作用下, 电子波矢的变化速率

$$\frac{dk_e}{dt} = \frac{1}{\hbar} F = \frac{1}{\hbar} (-e\mathcal{E}) = -\frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \quad (5-15-11)$$

因为空穴的波矢与相应的电子波矢量值相等, 方向相反, 所以空穴波矢的变化速率

$$\frac{dk_h}{dt} = -\frac{dk_e}{dt} = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \quad (5-15-12)$$

(由上式可以看到空穴象是个带有正电的粒子, 因此它受到的力是  $e\mathcal{E}$ ), 根据(5-15-12)式, 即可求出空穴自价带顶  $k_h = 0$  漂移至  $k_h = k_1 = \frac{\pi}{a}$  处所需要的时间为

$$\begin{aligned}\Delta t &= \frac{k_1 - 0}{\frac{dk_1}{dt}} = \frac{k_1}{\frac{e\mathcal{E}}{\hbar}} = \frac{\hbar k_1}{e\mathcal{E}} = \frac{\hbar\pi}{e\mathcal{E}a} \\ &= \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3.14}{1.60 \times 10^{-19} \times 10^3 \times 2.5 \times 10^{-10}} \\ &= 5.21 \times 10^{-7} (\text{s})\end{aligned}$$

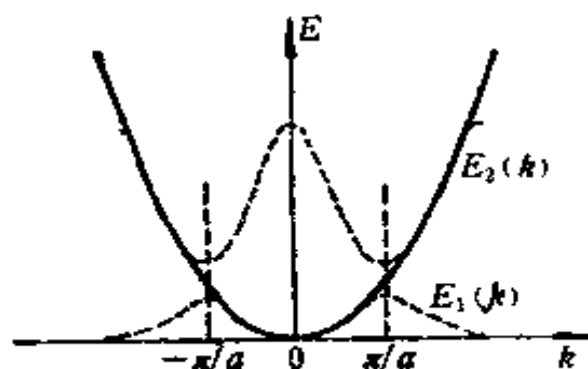


图 15-16-1 由近自由电子模型得到的能带图

**5-16** 试用近自由电子模型讨论能带顶的电子有效质量为负值的物理意义。

解 图 5-16-1 示出了由近自由电子模型得到的能带图, 我们讨论其中第一支能带  $E_1(k)$  的情况, 从图中可以看到  $E_1(k)$  在  $k=0$  处

取极小值, 而在  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  处取极大值, 所以

$$\left. \frac{d^2 E_1(k)}{dk^2} \right|_{k=0} > 0 \quad (5-16-1)$$

$$\left. \frac{d^2 E_1(k)}{dk^2} \right|_{k=\pm \frac{\pi}{a}} < 0 \quad (5-16-2)$$

由(5-74)式, 可知能带底的电子有效质量

$$m_b^* = \left[ \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_1(k)}{dk^2} \right]_{k=0}^{-1} > 0 \quad (5-16-3)$$

而能带顶处的电子有效质量

$$m_v^* = \left[ \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_1(k)}{dk^2} \right]_{k=\pm \frac{\pi}{a}}^{-1} < 0 \quad (5-16-4)$$

下面我们利用近自由电子模型讨论一下在能带顶处电子有效质量为负的物理意义。

(5-59)式给出了在近自由电子模型下的晶体电子波函数

$$\psi_k = \frac{1}{L} e^{ikx} + \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{n \neq 0} \frac{V_n^*}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k - K_n)^2} e^{i(k - K_n)x} \quad (5-16-5)$$

它是自由电子入射平面波波函数及由于晶格的散射而产生的散射波波函数之和。作为入射波的自由电子带有动量  $\hbar k$ ，而这些散射波相应地带有动量  $\hbar(k - K_n)$ 。在  $k=0$  附近，这些散射波的振幅都很小，因此这时的情况近似于自由电子，其有效质量也近似为自由电子的质量。随着  $k$  逐渐增大，当  $k$  接近布里渊区边界  $\frac{K_1}{2} = \frac{\pi}{a}$  时，散射波振幅逐渐加大〔因为当  $k \rightarrow \frac{K_1}{2}$  时， $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} (k - K_1)^2$ ，因此表示散射波振幅的  $V^* / \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k - K_1)^2 \right]$  将很快增大〕，所以散射波的动量  $\hbar(k - K_1)$  的贡献也随之越来越大。电子的总动量可表示成

$$P = \hbar k + A \hbar (k - K_1) \quad (5-16-6)$$

这里  $A$  是与散射波振幅有关的比例系数。当  $k \approx 0$  时， $A \approx 0$ ，因此  $P = \hbar k$ ，而当  $k \rightarrow \frac{K_1}{2} = \frac{\pi}{a}$  时， $A \rightarrow 1$ ，并令  $k = \frac{K_1}{2} - \delta$  ( $\delta \rightarrow 0$ )，则

$$P \rightarrow \hbar k + \hbar (k - K_1) = 2\hbar k - \hbar K_1 = -2\hbar \delta \quad (5-16-7)$$

所以当  $k$  接近  $\frac{K_1}{2} = \frac{\pi}{a}$  时，电子总动量  $P$  为负，并且越是接近布里渊区边界  $\frac{K_1}{2} = \frac{\pi}{a}$  处， $P$  的数值越小，当  $k$  到达布里渊区边界  $\frac{K_1}{2} = \frac{\pi}{a}$  处时， $\delta = 0$ ，因此  $P = 0$ ，这时电子的总动量及速度均为零，在那里电子波函数形成驻波，如(5-68)及(5-69)式所

示。

如果对晶体施加一外电场,在此外场作用下,电子波矢  $k$  将逐渐移向布里渊区边界  $\frac{K_1}{2} = \frac{\pi}{a}$  处,因此散射波振幅将逐渐加大, (5-16-6) 式中的比例系数  $A$  也随之增大,结果使动量  $\hbar(k - K_1) = -\hbar\left(\frac{K_1}{2} + \delta\right)$  对总动量的贡献也越来越大。这表示在外场作用下,尽管  $\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar} = \frac{-e\mathcal{E}}{\hbar}$  使  $k$  的数值不断增加,即电子不断地从外场处获得动量。但是另一方面,由于晶格的散射结果,使数值为负的动量  $\hbar(k - K_1)$  也不断增加,从而使电子的总动量不断地下降。如果后者超过前者,则总效应是电子在外场作用下,总动量不断减少,表现出负有效质量的效应。而数值为负的  $\hbar(k - K_1)$  的增加,意味着电子不断地把动量传递给晶格,所以负有效质量的出现表示电子从外场处获得的动量少于交给晶格的动量。

当波矢  $k$  一旦超过  $\frac{K_1}{2}$ , 即进入第二支能带  $E_2(k)$ , 这时随着  $k$  的增大, 散射波成分迅速变小, 电子从外场处获得的动量的增加与由于散射波成分的减少而引起的动量的增加, 其方向是一致的, 因此电子总动量将随着  $k$  的增加而不断变大, 所以表现出电子具有正的有效质量, 也即  $E_2(k)$  在  $k = \frac{K_1}{2} = \frac{\pi}{a}$  处具有正的有效质量,  $\left[E_2(k) \text{ 在 } k = \frac{K_1}{2} = \frac{\pi}{a} \text{ 处具有极小值}\right]$ 。

在  $-k$  方向上, 情况也完全一样。这时, 波矢  $k$  越接近  $-\frac{K_1}{2} = -\frac{\pi}{a}$  处, 散射波振幅也越大, 但散射波所具有的动量为正, 因此越接近  $-\frac{K_1}{2} = -\frac{\pi}{a}$  处, 因晶格散射引起的动量是

增加的, 反之当波矢  $k$  离开  $-\frac{K_1}{2} = -\frac{\pi}{a}$  时, 动量却减少。因此如果处于  $-\frac{K_1}{2} = -\frac{\pi}{a}$  处的电子在外电场作用下, 使波矢增加, 也即使波矢  $k$  离开  $-\frac{K_1}{2} = -\frac{\pi}{a}$ , 这时尽管电子从外场获得动量, 使总动量增加, 但是由于晶格散射而引起的动量却使总动量减少。同样, 如果后者的动量减少超过前者的动量增加则在  $-\frac{K_1}{2} = -\frac{\pi}{a}$  处, 同样表现出负有效质量的效应。

**5-17** 试讨论在外电场作用下, 晶体电子状态的变化。

**解** 在未加外电场前晶体电子状态由布洛赫波函数  $\psi_{nk}(x)$  描述, 它满足布洛赫定理

$$\psi_{nk}(x+\alpha) = e^{ik\alpha} \psi_{nk}(x) \quad (5-17-1)$$

这里  $\alpha$  是晶体原胞基矢。对晶体施加外电场后, 晶体电子的状态将发生变化, 这时晶体电子的波函数应由下面的薛氏方程决定

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, x) = \hat{H} \psi(t, x) \quad (5-17-2)$$

这里的哈密顿量  $\hat{H}$  由下式给出

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) + e\mathcal{E}x \quad (5-17-3)$$

这里  $V(x)$  是周期性势场, 即

$$V(x+\alpha) = V(x) \quad (5-17-4)$$

假定外电场  $\mathcal{E}$  是在  $t=0$  时加上去的, 因此  $t=0$  时的初始波函数应该也就是布洛赫波函数

$$\psi(t=0, x) = \psi_{nk}(x) \quad (5-17-5)$$

由(5-17-3)式可见, 哈密顿量  $\hat{H}$  不显含时间, 所以薛氏方程(5-17-2)的解可写成



$$\psi(t, x) = e^{-i \frac{\hat{H}}{\hbar} t} \psi(t=0, x) = e^{-i \frac{\hat{H}}{\hbar} t} \psi_{nk}(x) \quad (5-17-6)$$

这就是在外电场作用下的晶体电子波函数，下面我们将要证明它们仍然满足布洛赫定律。

为此，引用平移算符  $\hat{T}$ ，它表示使坐标平移一个原胞基矢  $a$ ，即当它作用在任意函数  $f(x)$  上时，

$$\hat{T}f(x) = f(x+a) \quad (5-17-7)$$

现在把  $\hat{T}$  作用在晶体电子波函数  $\psi(t, x)$  上，

$$\hat{T}\psi(t, x) = \hat{T}e^{-i \frac{\hat{H}}{\hbar} t} \psi(t=0, x) = \hat{T}e^{-i \frac{\hat{H}}{\hbar} t} \psi_{nk}(x) \quad (5-17-8)$$

因为

$$\begin{aligned} \hat{T}\hat{H} &= \hat{T} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) + e\mathcal{E}x \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x+a) + e\mathcal{E}(x+a) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) + e\mathcal{E}x + e\mathcal{E}a \\ &= \hat{H} + e\mathcal{E}a \end{aligned} \quad (5-17-9)$$

所以(5-17-8)式可写成

$$\begin{aligned} \hat{T}\psi(t, x) &= e^{-i \frac{\hat{H}}{\hbar} t} e^{-i \frac{e\mathcal{E}a}{\hbar} t} \psi_{nk}(x+a) \\ &= e^{-i \frac{\hat{H}}{\hbar} t} e^{-i \frac{e\mathcal{E}a}{\hbar} t} e^{ik_0 a} \psi_{nk}(x) \\ &= e^{i \left( k - \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} t \right) a} e^{-i \frac{\hat{H}}{\hbar} t} \psi_{nk}(x) \\ &= e^{i \left( k - \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} t \right) a} \psi(t, x) \end{aligned} \quad (5-17-10)$$

另一方面

$$\hat{T}\psi(t, x) = \psi(t, x+a) \quad (5-17-11)$$

由(5-17-10)及(5-17-11)式，可得

$$\psi(t, x+a) = e^{i \left( k - \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} t \right) a} \psi(t, x) \quad (5-17-12)$$

由此可见, 在外电场作用下的晶体电子波函数  $\psi(t, x)$  仍然满足布洛赫定理, 但是在现在的情况下, 波矢  $k$  随着时间而变化, 其变化速率满足下面关系

$$\frac{d\hbar k}{dt} = -\frac{e\mathcal{E}}{\hbar} = \frac{F}{\hbar} \quad (5-17-13)$$

[电子在外电场  $\mathcal{E}$  作用下, 受到的力为  $F = -e\mathcal{E}$ ]

所以在外加电场作用下, 可以认为晶体电子的波函数仍然是布洛赫波函数, 但是它的波矢将要随着时间变化, 其变化速率由 (5-17-13) 式给出。

**5-18** 试问在晶体电子的布洛赫波函数状态中, 动量及速度是否都是守恒量? 请求出它们的平均值。当对晶体施加外电场时, 求出晶体电子的平均加速度。

**解** 晶体电子的布洛赫波函数  $\psi_{nk}(x)$  是下面哈密顿量  $\hat{H}$  的本征函数

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (5-18-1)$$

这里  $V(x)$  是周期性势能, 即

$$V(x+a) = V(x) \quad (5-18-2)$$

式中  $a$  是晶体的原胞基矢,  $\psi_{nk}(x)$  满足下面的本征方程

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_{nk}(x) &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_{nk}(x) \\ &= E_n(k) \psi_{nk}(x) \end{aligned} \quad (5-18-3)$$

这里的  $E_n(k)$  就是与  $\psi_{nk}(x)$  相对应的本征能量, 为了决定晶体电子的动量及速度是否是守恒量, 根据量子力学原理知道, 只要看一下动量算符  $\hat{P} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$  与速度算符  $\hat{v} = \frac{\hat{P}}{m} = \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx}$  是否与  $\hat{H}$  可以对易, 如果可以相互对易, 则  $\hat{H}$  的本征函数  $\psi_{nk}(x)$  也必是  $\hat{P}$ 、 $\hat{v}$  的本征函数, 因此在  $\psi_{nk}(x)$  状态中,  $\hat{P}$  及  $\hat{v}$  都有确定

的,不随时间变化的本征值。为此,先来看一下下面的对易关系

$$[\hat{P}, \hat{H}] = [\hat{P}, V(x)] = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} V(x) \neq 0 \quad (5-18-4)$$

因为  $v = \frac{dx}{dt}$ , 所以根据量子力学原理, 速度算符可写成

$$\hat{v} = \frac{1}{i\hbar} [x, \hat{H}] = \frac{\hat{P}}{m} = \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} \quad (5-18-5)$$

因此, 速度与哈密顿量的对易关系为

$$[\hat{v}, \hat{H}] = \left[ \frac{\hat{P}}{m}, V(x) \right] = \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} V(x) \neq 0 \quad (5-18-6)$$

所以, 在晶体电子的布洛赫状态中, 动量及速度均不是守恒量, 都没有一个确定的值。

下面就来求晶体电子动量和速度的平均值。假设  $\Delta k$  是一个小量,

$$E_n(k + \Delta k) = E_n(k) + \frac{dE_n}{dk} \Delta k + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_n}{dk^2} \Delta k^2 + \dots \quad (5-18-7)$$

而与  $E_n(k + \Delta k)$  相对应的本征波函数应是

$$\psi_{n, k+\Delta k}(x) = e^{i(k+\Delta k)x} U_{n, k+\Delta k}(x) \quad (5-18-8)$$

其相应的本征方程可写成

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_{n, k+\Delta k}(x) \\ & = E_n(k + \Delta k) \psi_{n, k+\Delta k}(x) \end{aligned} \quad (5-18-9)$$

把(5-18-8)式代入上式, 则得关于  $U_{n, k+\Delta k}(x)$  的方程

$$\begin{aligned} & \left\{ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - i \frac{\hbar^2}{m} k \frac{d}{dx} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(x) \right] \right. \\ & \quad \left. + \frac{\hbar^2}{m} \Delta k \left( \frac{1}{i} \frac{d}{dx} + k \right) + \frac{\hbar^2 \Delta k^2}{2m} \right\} \\ & \quad \times U_{n, k+\Delta k}(x) = E_n(k + \Delta k) U_{n, k+\Delta k}(x) \end{aligned} \quad (5-18-10)$$

如果把  $\psi_{nk}(x) = e^{ikx} U_{nk}(x)$  代入 (5-18-3) 式, 同样可得关于  $U_{nk}(x)$  的方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - i \frac{\hbar^2}{m} k \frac{d}{dx} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(x) \right] U_{nk}(x) = E_n(k) U_{nk}(x) \quad (5-18-11)$$

比较 (5-18-10) 及 (5-18-11) 式, 可令

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - i \frac{\hbar^2}{m} k \frac{d}{dx} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(x) \quad (5-18-12)$$

作为零级近似哈密顿量, 而把

$$\hat{H}' = \frac{\hbar^2}{m} \Delta k \left( \frac{1}{i} \frac{d}{dx} + k \right) + \frac{\hbar^2 \Delta k^2}{2m} \quad (5-18-13)$$

作为微扰, 把 (5-18-10) 式重新写成

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}') U_{n, k+\Delta k}(x) = E(k+\Delta k) U_{n, k+\Delta k}(x) \quad (5-18-14)$$

很清楚零级近似波函数及本征值即分别为  $U_{nk}(x)$  及  $E_n(k)$ 。根据量子力学的微扰理论, 精确到二级小量的能量本征值  $E_n(k+\Delta k)$  应为

$$\begin{aligned} E_n(k+\Delta k) &= E_n(k) + \langle U_{nk}(x) | H' | U_{nk}(x) \rangle \\ &+ \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle U_{nk}(x) | H' | U_{n'k}(x) \rangle|^2}{E_n(k) - E_{n'}(k)} \\ &= E_n(k) + \frac{\hbar^2}{m} \langle U_{nk}(x) | \left( \frac{1}{i} \frac{d}{dx} + k \right) | U_{nk}(x) \rangle \Delta k \\ &+ \frac{\hbar^2 \Delta k^2}{2m} + \sum_{n' \neq n} \frac{1 |\langle U_{nk} | \left( \frac{1}{i} \frac{d}{dx} + k \right) | U_{n'k}(x) \rangle|^2}{E_n(k) - E_{n'}(k)} \frac{\hbar^4}{m^2} \Delta k^2 \end{aligned} \quad (5-18-15)$$

把上式与 (5-18-7) 式相比较, 可得

$$\frac{dE_n(k)}{dk} = \frac{\hbar^2}{m} \langle U_{nk}(x) | \left( \frac{1}{i} \frac{d}{dx} + k \right) | U_{nk}(x) \rangle \quad (5-18-16)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d^2 E_n(k)}{dk^2} &= \frac{\hbar^2}{m} \\
&+ 2 \left( \frac{\hbar^2}{m} \right)^2 \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \langle U_{nk}(x) \left| \left( \frac{1}{i} \frac{d}{dx} + k \right) \right| U_{n'k}(x) \rangle \right|^2}{E_n(k) - E_{n'}(k)} \\
&= \frac{\hbar^2}{m} + 2 \left( \frac{\hbar^2}{m} \right)^2 \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \langle \psi_{nk}(x) \left| \frac{1}{i} \frac{d}{dx} \right| \psi_{n'k}(x) \rangle \right|^2}{E_n(k) - E_{n'}(k')}
\end{aligned} \tag{5-18-17}$$

另一方面, 晶体电子的动量平均值应是

$$\begin{aligned}
\bar{P} &= \langle \psi_{nk}(x) | \hat{P} | \psi_{nk}(x) \rangle \\
&= \langle e^{ikx} U_{nk}(x) \left| \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right| e^{ikx} U_{nk}(x) \rangle \\
&= \langle U_{nk}(x) \left| \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} + \hbar k \right) \right| U_{nk}(x) \rangle \\
&= \hbar \langle U_{nk}(x) \left| \left( \frac{1}{i} \frac{d}{dx} + k \right) \right| U_{nk}(x) \rangle
\end{aligned} \tag{5-18-18}$$

根据(5-18-16)式, 则动量平均值可写成

$$\bar{P} = \frac{m}{\hbar} \frac{dE_n(k)}{dk} \tag{5-18-19}$$

而晶体电子的速度平均值

$$\begin{aligned}
\bar{v} &= \langle \psi_{nk}(x) | \hat{v} | \psi_{nk}(x) \rangle = \langle \psi_{nk}(x) \left| \frac{\hat{P}}{m} \right| \psi_{nk}(x) \rangle \\
&= \frac{\hbar}{m} \langle U_{nk}(x) \left| \left( \frac{1}{i} \frac{d}{dx} + k \right) \right| U_{nk}(x) \rangle
\end{aligned} \tag{5-18-20}$$

与(5-18-16)式相比较, 即得

$$\bar{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_n(k)}{dk} \tag{5-18-21}$$

当对晶体施加外电场  $\mathcal{E}$  时, 由题(5-17)知晶体电子波函数仍是布洛赫波函数  $\psi_{nk}(x)$ , 但是  $k$  却随着时间变化,  $k$  随时间的变化速率由(5-17-13)给出。因为能量  $E_n(k)$  是  $k$  的函数, 所以在

外场作用下, 电子的能量  $E_n(k)$  也随着时间变化, 因而由 (5-18-21) 式可见也使电子的平均速度  $\bar{v}$  随着时间变化。晶体电子的平均加速度可由下式求得

$$\begin{aligned} a &= \frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{d\bar{v}}{dk} \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E_n(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_n(k)}{dk^2} \cdot F = \frac{F}{m^*} \end{aligned} \quad (5-18-22)$$

这里已利用了 (5-17-13) 式, 并令

$$m^* = \left[ \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_n(k)}{dk^2} \right]^{-1} \quad (5-18-23)$$

因为 (5-18-22) 式与牛顿第二定律相似, 故称  $m^*$  为晶体电子的有效质量, 把 (5-18-17) 式代入上式, 可得

$$\begin{aligned} \frac{1}{m^*} &= \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \langle \psi_{nk} | \left[ \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right] | \psi_{n'k} \rangle \right|^2}{E_n(k) - E_{n'}(k)} \\ &= \frac{1}{m} + \frac{1}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle \psi_{nk} | \hat{P} | \psi_{n'k} \rangle|^2}{E_n(k) - E_{n'}(k)} \end{aligned}$$

**5-19** 因为晶体周期性势场对电子的作用力  $F_L$  在实验上不容易直接测定, 但是可以通过它与外场力  $F_e$  间的关系

$$F_L = \left( \frac{m}{m^*} - 1 \right) F_e$$

而求得, 式中  $m$  及  $m^*$  分别是电子的质量及有效质量。试推导上述关系式。

**解** 如果晶体中存在有非周期性势场  $U(x)$ , (此势场可以由外加的电场所产生, 也可以是由晶体中的杂质、缺陷所产生), 这时晶体中的电子哈密顿量可以写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) + U(x) \quad (5-19-1)$$

这里  $V(x)$  是晶体的周期性势场, 即

$$V(x+a) = V(x) \quad (5-19-2)$$

式中  $a$  是晶体原胞基矢。根据量子力学原理电子的速度算符

$$\hat{v} = \frac{1}{i\hbar} [x, \hat{H}] = \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} = \frac{\hat{P}}{m} \quad (5-19-3)$$

这里

$$\hat{P} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (5-19-4)$$

是电子的动量算符，而电子动量算符随时间的变化速率由下式决定

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}, \hat{H}] \quad (5-19-5)$$

把(5-19-1)式代入上式，则得

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{P}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}, V(x)] + \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}, U(x)] \\ &= -\frac{dV(x)}{dx} - \frac{dU(x)}{dx} \end{aligned} \quad (5-19-6)$$

很清楚  $-\frac{dV(x)}{dx}$  及  $-\frac{dU(x)}{dx}$  即分别是电子受到的周期性势场作用力  $F_L$  及外场作用力  $F_e$ ，所以(5-19-6)式也可写成

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = F_L + F_e \quad (5-19-7)$$

根据(5-19-3)式，上式也可写成

$$m \frac{d\hat{v}}{dt} = F_L + F_e \quad (5-19-8)$$

这可以看成与经典力学中的牛顿第二定律相对应。

下面我们来看一下导带底或价带顶附近的电子运动情况，在那里电子能量  $E_n(k)$  取极值，因此

$$\left. \frac{dE_n(k)}{dk} \right|_{k=0} = 0 \quad (5-19-9)$$

为简单起见，假定极值处在  $k=0$  处，因此  $E_n(k)$  在极值附

近可作泰勒级数展开, 并精确到  $k^2$  项。

$$E_n(k) \approx E_n(0) + \frac{1}{2} \left[ \frac{d^2 E_n(k)}{dk^2} \right]_{k=0} k^2 \quad (5-19-10)$$

由(5-74)式, 上式也可写成

$$E_n(k) \approx E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (5-19-11)$$

所以对处在导带底或价带顶的电子, 可以近似地把它们看成是质量为有效质量  $m^*$  的自由电子 [因为自由电子的能量可表示成  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ]。因此对于这些导带底或价带顶处的电子, 它们将近似地满足下面的薛氏方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} \psi_k(x) = E(k) \psi_k(x) \quad (5-19-12)$$

如果晶体中还存在有外场所产生的势能  $U(x)$ , 则上式可写成

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad (5-19-13)$$

因此这些电子的哈密顿量可近似写成

$$\hat{H}_1 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \quad (5-19-14)$$

把上式与(5-19-1)式相比较, 可以看到, 对导带底及价带顶的电子, 可把周期性势场  $V(x)$  的作用归结在有效质量  $m^*$  中。从(5-19-14)式所表示的哈密顿量  $\hat{H}_1$  出发, 重复前面的步骤可以得到

$$\hat{v} = \frac{1}{i\hbar} [x, \hat{H}_1] = \frac{\hbar}{im^*} \frac{d}{dx} = \frac{\hat{P}}{m^*} \quad (5-19-15)$$

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}, \hat{H}_1] = -\frac{dU(x)}{dx} = F_0 \quad (5-19-16)$$

根据上面两式可得

$$m^* \frac{d\hat{v}}{dt} = F_0 \quad (5-19-17)$$



	自由电子	晶体电子
哈密顿量	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ $V(x+a) = V(x)$
波函数	$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$	$\psi_{nk}(x) = e^{ikx} U_{nk}(x)$ $U_{nk}(x+a) = U_{nk}(x)$
能量	$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	① $E_n\left(k + \frac{2\pi}{a} \hbar\right) = E_n(k)$ ② $E_n(k)$ 是 $k$ 的多值函数, 形成能带 ③ $E_n(-k) = E_n(k)$
动量	$[\hat{P}, \hat{H}] = 0$ $\hat{P}\psi_k = \hbar k \psi_k$ ( $\hbar k$ 是 $\hat{P}$ 的本征值)	$[\hat{P}, \hat{H}] \neq 0$ $\hat{P}$ 的平均值 $\bar{P} = \frac{m}{\hbar} \frac{dE_n(k)}{dk}$
速度	$\hat{v} = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [x, \hat{H}] = \frac{\hat{P}}{m}$ $\hat{v}\psi_k = \frac{\hbar k}{m} \psi_k$ 本征值 $v = \frac{\hbar k}{m} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$	$[\hat{v}, \hat{H}] \neq 0$ $\hat{v}$ 的平均值 $\bar{v} = \langle \psi_{nk}   \hat{v}   \psi_{nk} \rangle$ $= \langle U_{nk}   \left( \frac{1}{i} \frac{d}{dx} + k \right)   U_{nk} \rangle$ $= \frac{1}{\hbar} \frac{dE_n(k)}{dk}$
加速度	$\hat{a} = \frac{d\hat{v}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{v}, \hat{H}]$ 在外场 $\mathcal{E}$ 下 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + e\mathcal{E}x$ $\therefore \hat{a} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{v}, \hat{H}]$ $= \frac{1}{i\hbar} \left[ \frac{\hat{P}}{m}, \hat{H} \right]$ $= -\frac{e\mathcal{E}}{m} = -\frac{F}{m}$ $\bar{a} = -\frac{F}{m}$	$\bar{a} = \frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{\hbar} \frac{dE_n(k)}{dk} \right]$ $= \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E_n(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt}$ $= \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E_n(k)}{dk^2} \frac{\hbar F}{\hbar}$ $= \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_n(k)}{dk^2} F$ 令 $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_n(k)}{dk^2}$ $\bar{a} = -\frac{F}{m^*}$

比较(5-19-8)及(5-19-17)式,可得

$$\frac{1}{m^*} E_c = \frac{1}{m} (E_c + E_e)$$

即

$$E_c = \left( \frac{m}{m^*} - 1 \right) E_e \quad (5-19-18)$$

**例 20** 试比较自由电子及晶体电子的运动状态。

**解** 为清楚起见,下面列表进行比较。

在能带的极大值或极小值  $k_0$  附近,  $E_n(k)$  可作泰勒级数展开:

$$\begin{aligned} E_n(k) &\approx E_n(k_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E_n(k)}{dk^2} \right|_{k_0} (k - k_0)^2 \\ &= E_n(k_0) + \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{2m^*} \end{aligned}$$

因此极值附近的晶体电子具有与自由电子相似的色散关系。也可以有与自由电子相似的运动规律,只要认为晶体电子的质量为有效质量  $m^*$ 。

## 第六章 能带理论

### 内 容 提 要

#### 一、三维晶体电子状态的一般特征

1. 晶体电子的状态波函数具有下面性质:

(a) 满足布洛赫定理

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6-1)$$

这里  $\mathbf{R}_l$  是晶体中任一格矢。由于  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  必须满足(6-1)式, 所以它一定可以写成下面形式

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6-2)$$

其中  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  为周期函数

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6-3)$$

(b) 在倒格子空间中, 波函数  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  也是个周期函数

$$\psi_{n, \mathbf{k} + \mathbf{K}_h}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6-4)$$

这里  $\mathbf{K}_h$  是晶体的任一倒格矢。

2. 晶体电子的能量本征值具有下面性质:

(a)  $E_n(\mathbf{k})$  是  $\mathbf{k}$  的周期函数

$$E_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}_h) = E_n(\mathbf{k}) \quad (6-5)$$

(b)  $E_n(\mathbf{k})$  是  $\mathbf{k}$  的多值函数, 对应任一  $\mathbf{k}$  值, 可以有多个能量值, 并用量子数  $n$  表示。不同的  $n$ , 相应于不同支的能带。

(c)  $E_n(\mathbf{k})$  是  $\mathbf{k}$  的偶函数, 即

$$E_n(-\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) \quad (6-6)$$

以上诸特征在第五章讨论一维晶体电子性质时都已说明。除上述诸特征外, 对三维晶体电子, 尚有下面特征:

(d)  $E_n(\mathbf{k})$  在  $\mathbf{k}$  空间中具有和晶体相同的对称性

设  $\hat{\alpha}$  是晶体所具有的任一对称操作, 则

$$E_n(\hat{\alpha}\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) \quad (6-7)$$

(证明请参见习题 6-1)。

## 二、布里渊区

由于晶体电子的状态在倒格子空间中是  $\mathbf{k}$  的周期函数, 因此晶体电子的状态只要在一个倒格子原胞内就完全被决定。为了能体现倒格子空间的对称性, 我们常采用由下面方法定义的布里渊区, 来代替第一章中所讨论的倒格子原胞。

在倒格子空间中, 取任一倒格点作为原点, 作由原点出发的所有倒格矢的垂直平分面, (在二维情况下作所有倒格矢的垂直平分线), 这些垂直平分面 (在二维情况下为垂直平分线) 把倒格子空间划分成各个区域。从原点出发不需要经过任何垂直平分面的区域称之为简约布里渊区或第一布里渊区。从原点出发必须经过  $n$  个垂直平分面才能到达的区域称之为第  $n+1$  布里渊区。

很容易证明每个布里渊区的体积即为倒格子原胞的体积。

因为布里渊区的边界面就是倒格矢的垂直平分面, 所以布里渊区边界面可以用下面的平面方程表示

$$\mathbf{K}_h \cdot \left( \mathbf{k} - \frac{\mathbf{K}_h}{2} \right) = 0 \quad (6-8)$$

如图 6-1 所示, 虚线表示倒格矢  $\mathbf{K}_h$  的垂直平分面, 也即布里渊区的一个边界面, 如果  $\mathbf{k}$  是平面上的一点, 则  $\mathbf{k} - \frac{\mathbf{K}_h}{2}$  必与  $\mathbf{K}_h$  相垂直, 因而 (6-8) 式成立。

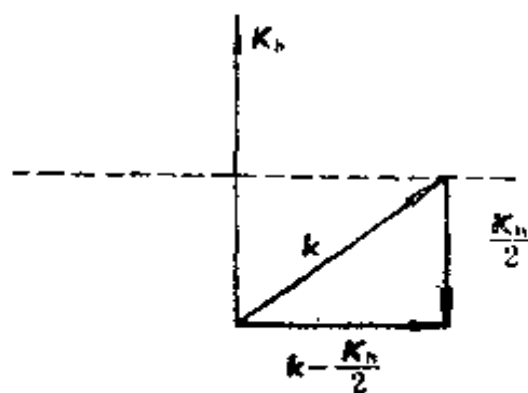


图 6-1 布里渊区的边界面

第一章讨论 X 射线衍射时知道: X 射线散射波之间相互干涉加强条件是入射波及散射波的波矢  $\mathbf{k}_0$  与  $\mathbf{k}$  必须满足劳厄方程(1-18)式

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n\mathbf{K}_h$$

因为如果  $\mathbf{K}_h$  是倒格矢的话, 则  $n\mathbf{K}_h$  也必是倒格矢。(n 为任意整数), 所以上式也可一般的写成

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{K}_h \quad (6-9)$$

这里  $\mathbf{K}_h$  可以是任意倒格矢, 由上式可得

$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k} - \mathbf{K}_h$$

$$|\mathbf{k}_0|^2 = |\mathbf{k} - \mathbf{K}_h|^2 = |\mathbf{k}|^2 + |\mathbf{K}_h|^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{K}_h$$

如果只考虑弹性散射, 即散射前后, X 射线光子能量守恒, 则  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}|$ , 因此由上式得

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{K}_h - |\mathbf{K}_h|^2 = 0$$

由上式即可得到(6-8)式。由此可见, 在布里渊区边界面上的所有  $\mathbf{k}$  都满足劳厄方程, 或者说满足布拉格反射条件。具有这样波矢的 X 射线相互间干涉加强。所以我们也常称布里渊区边界面为布拉格反射面。

在第五章讨论近自由电子近似时, 也曾谈到, 如果把晶体电子看成是受周期性排列的原子势散射的自由电子, 则与 X 射线衍射相类似, 当电子的波矢满足劳厄方程时, 被各原子散射的散射波也将相互加强, 因而与入射波一起形成驻波。由于驻波在坐标空间中具有固定的波峰和波谷, 当波峰处在原子核附近时, 则相应的电子, 在原子核附近具有较大的出现几率, 因而具有较低的能量。反之当波谷处在原子核附近时则有较高的能量。因而使这些  $\mathbf{k}$  值处的电子能量发生分裂, 而引起禁带。所以从近自由电子近似来看, 在布里渊区的边界面处, 能量都发生分裂而形成禁带。[当然如果周期性势场的傅氏分量  $V(\mathbf{K}_h) = 0$ , 则其能

级仍不分裂, 禁带宽度为零, 请参见下面能带计算中的平面波方法]。

### 三、金属费米面的近自由电子近似构造法

能带计算结果表明大部分金属的价电子能带色散关系与自由电子相类似(其等能面为球面), 因此作为零级近似, 常以自由电子的费米球面作为金属的费米面, 然后把周期性势场当作微扰, 对费米面加以适当修正, 所以为了画出金属费米面, 可以分两步走, 第一步先画出自由电子的费米面, 第二步再考虑周期性势场的修正。

#### 1. 自由电子的费米面构造法。

(a) 因为我们讨论的是晶体中的电子, 因此这里的自由电子严格地说应该是指周期性势场  $V(\mathbf{r}) \rightarrow 0$  时的晶体电子(布洛赫电子), 即如第五章习题 5-13 所讨论的空格点模型。由习题 5-13 可知在一维的情况下, 自由电子的能带结构如图 5-13-1 所给出, 图 6-2 重新画出了它的部分图形。从图中可以看到第

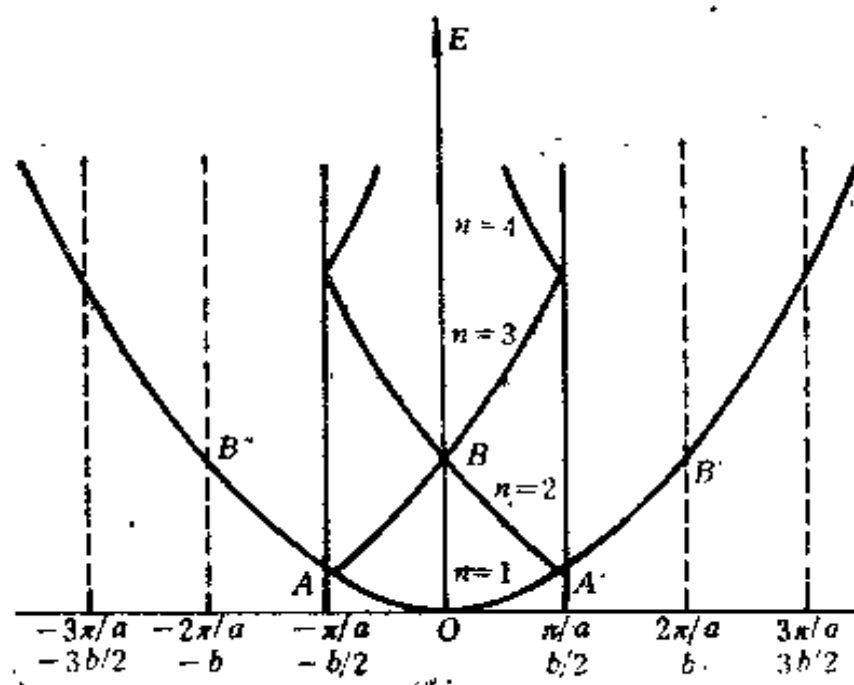


图 6-2 空格点模型下, 一维自由电子的能带

二支能带( $n=2$ )的  $AB$  是由处于第二布里渊区中  $A'B'$  平移一个倒格子基矢  $b = \frac{2\pi}{a}$  而得到。同样  $A'B$  是由处于第二布里渊区中的  $AB''$  平移一个倒格子基矢  $b$  得到。〔在一维情况下, 根据上面关于布里渊区的定义可知简约布里渊区或第一布里渊区是  $(-b/2, b/2)$ ; 第二布里渊区是  $(-b, -b/2)$  及  $(\frac{b}{2}, b)$ ; 第三布里渊区为  $(-3b/2, -b)$  及  $(b, 3b/2)$ ...; 第  $n$  布里渊区为  $(-nb/2, -(n-1)b/2)$  及  $[(n-1)b/2, nb/2]$ 。同样第 3 支能带 ( $n=3$ ) 可以看成是由处于第三布里渊区中的抛物线平移而得。所以, 从另一个角度来说, 波矢在第一布里渊区范围内的自由电子能量为第一能带〔能量范围为  $0 - \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{b}{2})^2$ 〕; 波矢在第二布里渊区范围内的自由电子能量为第二个能带〔能量范围为  $\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{b}{2})^2 - \frac{\hbar^2}{2m}(b)^2$ 〕; 波矢在第  $n$  布里渊区范围内的自由电子能量为第  $n$  能带〔能量范围为  $\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{(n-1)b}{2}]^2 - \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{nb}{2})^2$ 〕。

上面结论虽然是从一维情况推出, 但是对于二维及三维情况也都适用。那就是波矢处在第  $n$  布里渊区内的电子能量属于第  $n$  支能带。

(b) 在绝对零度下, 金属中的导电电子(价电子)填满费米球, 费米球半径  $k_F$  由金属中的价电子数  $N$  决定。它们间的关系已由第五章习题 5-6 的 (5-6-9) 式给出

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (6-10)$$

对于二维及一维情况, 分别由下式给出

$$k_F = \sqrt{2\pi \frac{N}{A}} = \sqrt{2\pi n} \quad (6-11)$$

$$k_F = \frac{\pi}{2} \frac{N}{L} = \frac{\pi}{2} n \quad (6-12)$$

式中  $A$  及  $L$  分别相应于二维晶体的面积和一维晶体的长度,  $n$  是电子的体密度(三维)、面密度(二维)及线密度(一维)。

下面我们以具有正方格子结构的二维金属为例, 画出它的自由电子费米面。

(i) 先根据前面关于布里渊区的定义画出它的各个布里渊区。图 6-3 已画出了它的 4 个布里渊区。

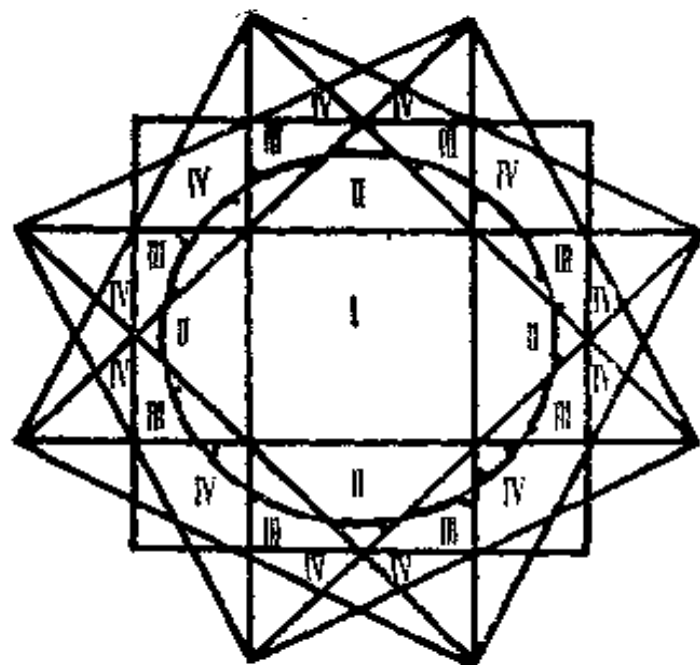


图 6-3 二维正方格子的 4 个布里渊区及费米圆的扩展区图式

(ii) 根据金属的价电子数(或价电子密度)决定费米圆的半径, 例如假设该二维金属是由四价的金属元素组成, 即每个金属原子可贡献 4 个导电电子, 因正方格子结构是简单格子, 每个原胞含有一个原子, 因此也即含有 4 个导电电子。设正方格子的点阵常数为  $a$ , 则该二维格子的导电电子面密度为

$$\frac{N}{A} = \frac{4}{a^2}$$



代入(6-11)式, 即得二维金属的费米圆半径。

$$k_F = \frac{2}{a} \sqrt{2\pi} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} b \approx 0.8b \quad (6-13)$$

这里的  $b$  为倒格子基矢长度,  $b = \frac{2\pi}{a}$ 。根据算得的费米圆半径, 即可在倒格子空间中画出费米圆, 在图 6-3 中如细实线所示。

(iii) 根据前面的讨论, 波矢处在第  $n$  布里渊区的电子能量属第  $n$  个能带, 所以在我们所讨论的这个例子中, 电子已占据第一、二、三、四能带。其中第一个能带已全部占满(费米圆已包含了整个第一布里渊区, 所以在第一布里渊区中的所有波矢都被占据), 而第二、三、四能带都只部分被占据。根据晶体电子状态的周期性, 处于其它布里渊区的状态平移一个倒格矢, 平移至第一布里渊区, 其状态保持不变, 也即第二、三、四能带中的电子波矢也可用简约布里渊区中的波矢来表示(这相应于图 6-2 中的  $A'B' \rightarrow AB$ ,  $AB' \rightarrow AB$  的平移), 经过这样的平移, 二维正方格子金属的费米面也可表示成图 6-4 的形式, 其中印影部分为被电子占据的区域, 这样形式的图形有时也称之为简约区图式。由于晶体电子状态的周期性, 也可把二维正方格子金属的费米面画成图 6-5 的形式, 并称之为周期区图式, 而把原来图 6-3 所表示的费米面形式称之为扩展区图式。

到此为止, 我们已用三种图式画出了由四价原子组成的二维正方格子金属的自由电子费米面, 下面我们再来考虑周期性



图 6-4 二维正方格子金属费米面的简约区图式

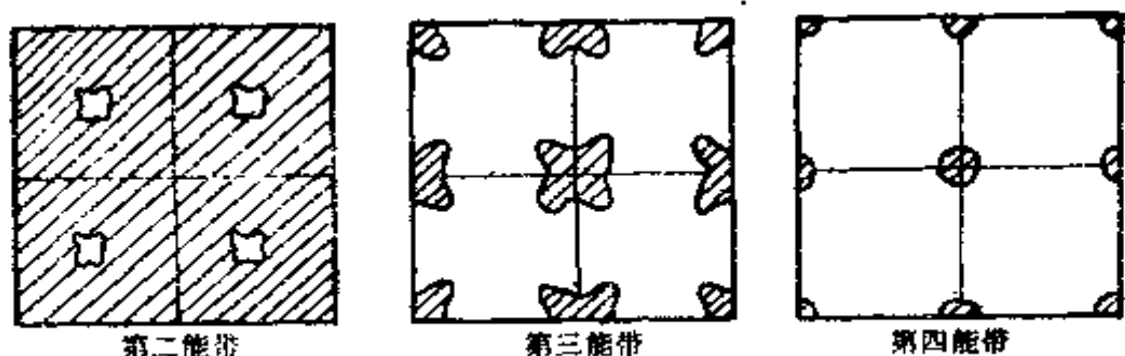


图 6-5 二维正方格金属费米面的周期区图式

势场对自由电子费米面的修正。

## 2. 周期性势场的修正。

周期性势场主要有下面两点修正：

(i) 由前面(二)讨论可知, 由于周期性势场的作用, 晶体电子的能量在布里渊区边界面处, 将发生分裂, 形成禁带。因此在费米面与布里渊区边界面相交的地方, 费米面也将发生不连续。

(ii) 等能面应与布里渊区的边界面相垂直, (证明参见习题 6-4), 这就使原来自由电子费米面与布里渊区边界面相交处的尖角纯化。考虑以上两点的修正, 图 6-3 中的扩展区图式, 应把原来由细实线表示的自由电子费米圆改画成由粗实线表示的形状。对于简约区图式及周期区图式也应作相应的修正。

## 四、能带计算的几种方法

### 1. 常用能带计算方法的一般框架。

(i) 选取一组能满足布洛赫定律的函数系  $\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  作为基函数, 并采用变分方法。设试解波函数为

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j a_j(\mathbf{k}) \chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (6-14)$$

(ii) 已知晶体电子的哈密顿量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (6-15)$$

[这里  $V(\mathbf{r})$  为周期性势场], 根据试解波函数求得能量平均值

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\int \psi_{nk}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi_{nk}(\mathbf{r}) d\tau}{\int \psi_{nk}^*(\mathbf{r}) \psi_{nk}(\mathbf{r}) d\tau} = \frac{\sum_{j'} a_j^*(\mathbf{k}) a_j(\mathbf{k}) \langle \chi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle}{\sum_{j'} a_j^*(\mathbf{k}) a_j(\mathbf{k}) \langle \chi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle} \quad (6-16)$$

把  $E(\mathbf{k})$  看成是  $a_j^*(\mathbf{k})$  的泛函数, 对  $a_j^*(\mathbf{k})$  求变分, 即可得下面的久期方程

$$\begin{aligned} \sum_j [\langle \chi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\ - E(\mathbf{k}) \langle \chi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle] a_j(\mathbf{k}) \\ = 0 \end{aligned} \quad (6-17)$$

由此即可求得能量  $E(\mathbf{k})$  及波函数的展开系数  $a_j(\mathbf{k})$ 。对简约布里渊区中的各个  $\mathbf{k}$  值, 逐个进行求解, 最后得到整个能带色散关系。在实际求解时, 基函数  $\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  取得越多 ( $j=1, 2, \dots, n$ ,  $n$  数越大), 则计算结果越精确, 但是久期方程 (6-17) 式的维数就越高, 因此计算的工作量就越大。

## 2. 平面波方法。

(i) 这里选取的基函数  $\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  是一组平面波波函数

$$\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_j) \cdot \mathbf{r}} \quad (6-18)$$

式中  $V$  为晶体体积,  $\mathbf{K}_j$  为晶体的倒格矢, 通常选取绝对值由小到大的的一组倒格矢。把 (6-18) 式代入 (6-17) 式后, 即可得到在平面波方法情况下, 需要求解的久期方程

$$\begin{aligned} \sum_j \left\{ \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)^2 - E(\mathbf{k}) \right] \delta_{ij} + V(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j) \right\} a_j(\mathbf{k}) \\ = 0 \end{aligned} \quad (6-19)$$

式中  $V(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j)$  是周期性势场  $V(\mathbf{r})$  的傅氏分量

$$V(\mathbf{r}) = \sum_m V(\mathbf{K}_m) e^{i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}} \quad (6-20)$$

这里已令  $\mathbf{K}_m = \mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j$ 。在实际计算时, 因为周期性势场很难预先精确知道, 所以通常取它的几个傅氏分量作为参数, 待计算得到的结果与实验相比较而最后确定这些参数值。

(ii) 如果  $V(\mathbf{r}) = 0$ , 则得空格点模型, 这时,  $V(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j) = 0$ , 因此久期方程(6-19)式的解即是

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)^2 \quad (6-21)$$

在一维的情况下, 即是第五章习题 5-13 所讨论的情况, 其能带图如图 5-13-1 所示。

(iii) 如果  $V(\mathbf{r})$  是个小量, 因而  $V(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j)$  也是个少量, 可用微扰论方法近似求解久期方程(6-19)式。对布里渊区内的一般点, 由非简并微扰方法计算得(精确到二级小量)

$$E(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}}^0 + \sum_j \frac{|V(\mathbf{K}_j)|^2}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k} - \mathbf{K}_j}^0} \quad (6-22)$$

这里

$$E_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (6-23)$$

对于布里渊区边界面上的点, 采用简并微扰方法得

$$E_j(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}}^0 \pm |V(\mathbf{K}_j)| \quad (6-24)$$

这里的  $E_j(\mathbf{k})$  表示波矢处在由倒格矢  $\mathbf{K}_j$  的垂直平分面所构成的布里渊区边界面处的电子能量值。所以在布里渊区边界面处, 自由电子的能量将发生分裂, 出现能隙, 能隙的宽度

$$E_g = 2|V(\mathbf{K}_j)| \quad (6-25)$$

(iv) 对于由同种原子构成的复式格子, 其周期性势场  $V(\mathbf{r})$  的傅氏分量  $V(\mathbf{K}_j)$  可写成

$$V(\mathbf{K}_j) = V_0(\mathbf{K}_j) \cdot S(\mathbf{K}_j) \quad (6-26)$$

这里  $V_0(\mathbf{K}_j)$  是子晶格势场的傅氏分量,  $S(\mathbf{K}_j)$  常称为结构因子, 由下式表出

$$S(\mathbf{K}_j) = \sum_{\mu=1}^t e^{-i\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{d}_\mu} \quad (6-27)$$

式中  $\mathbf{d}_\mu$  表示原胞中第  $\mu$  个原子的位置矢量, 这里已假定一个原胞中含有  $t$  个同样原子, 从(6-26)式可以看到当  $S(\mathbf{K}_j) = 0$  时, 则  $V(\mathbf{K}_j) = 0$ , 因此由(6-25)式可见, 其相应的能隙也变为零。

### 3. 紧束缚方法。

(i) 假设晶体由  $t$  种原子构成的复式格子, 则可取基函数  $\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  为

$$\begin{aligned} \chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &\equiv \Phi_{\mu, v}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\mu)} \varphi_{\mu, v}^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{d}_\mu) \end{aligned} \quad (6-28)$$

式中  $\mu$  表示原胞中的第  $\mu$  个原子,  $v$  则表示第  $\mu$  个原子的各个不同状态(例如 s、p、d 等状态),  $\varphi_{\mu, v}^{at}(\mathbf{r})$  则表示第  $\mu$  个原子处于  $v$  态的电子波函数,  $\mathbf{R}_n$  是第  $n$  个正格矢,  $\mathbf{d}_\mu$  是第  $\mu$  个原子的位置矢量,  $N$  是晶体中原胞数, 一般常称由(6-28)式表出的  $\Phi_{\mu, v}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  为布洛赫和。[这里脚标  $\mu, v$  就相应于  $\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  的一个脚标  $j$ ]。与(6-17)式相对应的久期方程, 可写成

$$\begin{aligned} \sum_{\mu', v'} [\langle \Phi_{\mu', v'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi_{\mu, v}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\ - E(\mathbf{k}) \langle \Phi_{\mu', v'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \Phi_{\mu, v}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle] a_{\mu, v}(\mathbf{k}) \\ = 0 \end{aligned} \quad (6-29)$$

根据(6-28)式, 矩阵元  $\langle \Phi_{\mu', v'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi_{\mu, v}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle$  可写成

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\mu', v'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi_{\mu, v}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{nn'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'} + \mathbf{d}_\mu - \mathbf{d}_{\mu'})} \\ &\times \langle \varphi_{\mu', v'}^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n'} - \mathbf{d}_{\mu'}) | \hat{H} | \varphi_{\mu, v}^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{d}_\mu) \rangle \end{aligned} \quad (6-30)$$

令  $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'} = \mathbf{R}_m$ , 并考虑到晶格的周期性, 因此

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{\mu'v'}^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{d}_{\mu'}) | \hat{H} | \varphi_{\mu v}^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m-\mathbf{d}_{\mu}) \rangle \\ & \equiv \langle \varphi_{\mu'v'}^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n'}-\mathbf{d}_{\mu'}) | \hat{H} | \varphi_{\mu v}^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n'}-\mathbf{R}_m-\mathbf{d}_{\mu}) \rangle \end{aligned}$$

所以(6-30)式可写成

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\mu'v'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi_{\mu v}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle &= \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m + \mathbf{d}_{\mu'} - \mathbf{d}_{\mu}} \\ &\times \langle \varphi_{\mu'v'}^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{d}_{\mu'}) | \hat{H} | \varphi_{\mu v}^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m-\mathbf{d}_{\mu}) \rangle \end{aligned} \quad (6-31)$$

在实际计算时, 常把  $\langle \varphi_{\mu'v'}^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{d}_{\mu'}) | \hat{H} | \varphi_{\mu v}^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m-\mathbf{d}_{\mu}) \rangle$  当作参量。这样根据(6-31)式, 即可求得(6-29)式的解。最后再根据与实验数据或其它能带计算结果相比较来确定这些参数值。

(ii) 讨论最简单的情况, 设晶体是简单格子, 因此  $\mu=1$ , 并且只考虑原子中的  $s$  态, 因此  $v=s$ , 这样, 由(6-28)式表出的布洛赫和在此最简单情况下, 就只有一个。

$$\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \varphi_s^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n) \quad (6-32)$$

这时久期方程(6-29)式, 变成为一维, 立即可得

$$E(\mathbf{k}) = \langle \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle / \langle \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \quad (6-33)$$

其中矩阵元  $\langle \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle$  可由(6-31)式得到

$$\begin{aligned} & \langle \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\ &= \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \langle \varphi_s^{at}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi_s^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) \rangle \end{aligned} \quad (6-34)$$

考虑到原子波函数  $\varphi_s^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m)$  满足下面薛氏方程

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) \right] \varphi_s^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) \\ &= E_s^{at} \varphi_s^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) \end{aligned} \quad (6-35)$$

并把晶体电子哈密顿量  $\hat{H}$  写成

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m) \right] + [V(\mathbf{r}) - V^{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m)]$$

则(6-34)式可写成

$$\begin{aligned} & \langle \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\ &= \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \{ E_s^{at} \langle \varphi_s^{at}(\mathbf{r}) | \varphi_s^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \rangle + J(\mathbf{R}_m) \} \quad (6-36) \end{aligned}$$

这里已令

$$J(\mathbf{R}_m) = \langle \varphi_s^{at}(\mathbf{r}) | [V(\mathbf{r}) - V^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] | \varphi_s^{at}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) \rangle \quad (6-37)$$

下面考虑紧束缚近似, 认为晶体中不同原子的电子波函数很少相互交迭, 因此近似地取

$$\langle \varphi_s^{at}(\mathbf{r}) | \varphi_s^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \rangle = \delta_{\mathbf{R}_m, 0} \quad (6-38)$$

另外对由(6-37)式给出的积分, 也近似认为只有当相邻原子或相同原子时其积分值才不为零, 并令

$$J(\mathbf{R}_m) = \begin{cases} 0, & \text{当 } \mathbf{R}_m = 0 \\ J_s, & \text{当 } \mathbf{R}_m \text{ 为最近邻} \\ 0 & \text{当 } \mathbf{R}_m \text{ 为其它} \end{cases} \quad (6-39)$$

常称  $O_s$  为库仑积分,  $J_s$  为交迭积分, 它们都为负值。这样, (6-36)式可写成

$$\begin{aligned} & \langle \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\ &= E_s^{at} + O_s + \sum_{m \text{ (最近邻)}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} J_s \end{aligned} \quad (6-40)$$

而(6-33)式的  $\langle \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle$  可根据(6-32)及(6-38)式求出

$$\begin{aligned} & \langle \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{nn'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})} \langle \varphi_s^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n'}) | \varphi_s^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{nn'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})} \delta_{n'n} = 1 \end{aligned} \quad (6-41)$$

把(6-40)及(6-41)式一起代入(6-33)式, 则得

$$E(\mathbf{k}) = E_s^{nl} + C_s + \sum_{m \text{ (最近邻)}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} J_s \quad (6-42)$$

(iii) 旺尼尔函数。布洛赫波函数  $\psi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  的傅氏变换

$$a_{\alpha}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \psi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6-43)$$

即称之为旺尼尔函数,它具有下面性质:

(a) 局域性

$$a_{\alpha}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) \equiv a_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (6-44)$$

$a_{\alpha}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r})$  只定域在  $\mathbf{R}_n$  附近

(b) 正交完备性

$$\int_{\tau} a_{\alpha}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r})^* a_{\alpha'}(\mathbf{R}_{n'}, \mathbf{r}) d\tau = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{nn'} \quad (6-45)$$

$$\sum_{\alpha\alpha'} a_{\alpha}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r})^* a_{\alpha'}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (6-46)$$

#### 4. 正交化平面波方法。

由于平面波与晶体中离子实附近区域的电子波函数差别很大,因此若要依靠平面波的线性组合来拟合这一区域的电子波函数,则需要非常多个平面波。所以在平面波方法中,若要得到较好的计算结果,必需取非常多个平面波,因而使计算工作量大大增加。作为对平面波方法的一种改进,正交化平面波方法提出取下面的波函数为基函数

$$\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = |\mathbf{k} + \mathbf{K}_i\rangle - \sum_{j=1} \mu_{ij} |\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \quad (6-47)$$

式中  $|\mathbf{k} + \mathbf{K}_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i) \cdot \mathbf{r}}$ ,  $\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  为由原子的芯电子波函数构成的布洛赫和,如(6-28)式所给出。这里的  $j$  相应于(6-28)式中的  $\mu, v$  两个脚标,其中  $v$  只包括芯电子状态。(6-47)式的第二项使基函数  $\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  即使在离子实附近区域也能与晶体电子波函数相接近,因此只要选取少量基函数的线性组合,就能得到比较精确的结果。另一方面考虑到价电子波函数应与芯电子波



函数相正交, (同一哈密顿量的两个不同本征函数间应相互正交), 并以内壳层芯电子的布洛赫和  $\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  表示这些芯电子的波函数, 因此要求

$$\langle \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (6-48)$$

根据上述正交化条件决定(6-47)式中系数  $\mu_{ij}$ ,

$$\mu_{ij} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} \Phi_j^{*i}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (6-49)$$

式中  $\Omega$  为原胞体积。基函数  $\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  常称为正交化平面波。采用正交化平面波作为基函数, 把(6-47)式代入(6-17)式, 并利用(6-49)式, 即可求出晶体电子能量本征值  $E(\mathbf{k})$  及电子波函数的展开系数  $a_j(\mathbf{k})$ 。

### 5. 赝势方法。

前面谈到由于平面波及晶体中原子实附近区域的电子波函数差别较大, 正交化平面波方法对此作了改进, 它所使用的正交化平面波无论在原子之间的广大区域以及原子实附近区域都能与晶体电子波函数相接近。晶体中电子波函数的行为是由晶体中的势场决定的。在原子间的广大区域, 因为那里势场比较平坦, 接近常数, 因此在那里的电子波函数与平面波相接近, 而在离子实附近区域, 那里的势场接近原子势场。因此那里的电子波函数具有较大的振荡特性, 接近原子波函数特性。赝势方法用一个虚假的势场——赝势  $W(\mathbf{r})$  来代替晶体中的周期性势场  $V(\mathbf{r})$ 。  $W(\mathbf{r})$  在原子间的广大区域与  $V(\mathbf{r})$  相一致, 但在离子实附近区域, 使势场变得平坦, 因而重新可以采用平面波作为基函数, 并且要求其计算得到能量本征值保持不变。利用正交化平面波可以导出赝势

$$W(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \sum_j (E - E_j) |\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle \langle \Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})| \quad (6-50)$$

式中  $E_j$  是晶体内壳层电子的能量。  $\hat{P} \equiv |\Phi_j(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\rangle \langle \Phi_j(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})|$  是个投影算符, 它作用在任意函数  $f(\mathbf{r})$  上, 即为

$$\hat{P}f(\mathbf{r}) = |\Phi_j(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\rangle \langle \Phi_j(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | f(\mathbf{r}) \rangle$$

实际计算时, 常采用一些近似的赝势模型, 引进一些参数, 这些参数值有待于与实验比较而决定。例如把赝势  $W(\mathbf{r})$  展开成离子赝势  $W^a(\mathbf{r})$  之和

$$W(\mathbf{r}) = \sum_n W^a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (6-51)$$

采用空离子模型,  $W^a(\mathbf{r})$  由下式决定

$$W^a(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r < R_0 \\ -\frac{Ze^2}{r} & r > R_0 \end{cases} \quad (6-52)$$

这里  $Ze$  为离子的电荷数。  $R_0$  即是引进的参量, 可根据与实验比较确定。在赝势方法中, 仍采用平面波作为基函数, 因此其电子波函数具有下面形式

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i a_i(\mathbf{k}) |\mathbf{k} + \mathbf{K}_i\rangle \quad (6-53)$$

它显然不是真实的电子波函数(特别在离子实附近区域), 故称之为赝波函数。

## 习 题

**6-1** (1) 设  $\hat{\alpha}$  是晶体所具有的点对称操作,  $E_n(\mathbf{k})$  是晶体电子的本征能量, 请证明:

$$E_n(\hat{\alpha}\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})$$

(2) 现有一个平面三角形晶格, 如图 6-1-1 所示, 已知两原子间的距离为  $a$ , 又知它的导带极小值处在  $\mathbf{k} = 0$ , 它的价带极大值处在  $\mathbf{k} = \frac{\pi}{a} \mathbf{j}$ , 试根据它的对称性画出导带底及价带顶附

近的等能面曲线。

解 (1) 假设与本征能量  $E_n(\mathbf{k})$  相对应的布洛赫波函数是  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , 与本征能量  $E_n(\hat{\alpha}\mathbf{k})$  相对应的波函数应为  $\psi_{n,\hat{\alpha}\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 。因此,

$$E_n(\mathbf{k}) = \langle \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (3-1-1)$$

$$E_n(\hat{\alpha}\mathbf{k}) = \langle \psi_{n,\hat{\alpha}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \psi_{n,\hat{\alpha}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (6-1-2)$$

式中  $\hat{H}$  是晶体电子的哈密顿量。假定  $\hat{T}(\mathbf{R}_n)$  是一个平移对称操作, 在它的操作下, 函数的宗量  $\mathbf{r}$  将平移一个正格矢  $\mathbf{R}_n$ , 即

$$\hat{T}(\mathbf{R}_n)\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6-1-3)$$

式中已利用了布洛赫定理 (6-1) 式。如果  $\hat{\alpha}$  是晶体所具有的点对称操作, 则很显然它的逆操作  $\hat{\alpha}^{-1}$  也是晶体的点对称操作, [例如,  $\hat{\alpha}$  是三度旋转对称操作, 即顺时针旋转  $120^\circ$  的操作。  $\hat{\alpha}^{-1}$  就是逆时针旋转  $120^\circ$  的操作。很显然, 如果  $\hat{\alpha}$  是某晶体的对称操作, 则  $\hat{\alpha}^{-1}$  也必是该晶体的对称操作]。在它的操作下,

$$\hat{\alpha}^{-1}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\hat{\alpha}^{-1}\mathbf{r}) \quad (6-1-4)$$

[在一般群论书籍中常定义为  $\hat{\alpha}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\hat{\alpha}^{-1}\mathbf{r})$ , 这并不影响我们证明, 都可以得到相同的结果] 现在对  $\hat{\alpha}^{-1}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  作用平移算符  $\hat{T}(\mathbf{R}_n)$

$$\begin{aligned} \hat{T}(\mathbf{R}_n)\hat{\alpha}^{-1}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \hat{T}(\mathbf{R}_n)\psi_{n\mathbf{k}}(\hat{\alpha}^{-1}\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}[\hat{\alpha}^{-1}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)] \\ &= \psi_{n\mathbf{k}}(\hat{\alpha}^{-1}\mathbf{r} + \hat{\alpha}^{-1}\mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\alpha}^{-1}\mathbf{R}_n}\psi_{n\mathbf{k}}(\hat{\alpha}^{-1}\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (6-1-5)$$

因为  $\mathbf{k}\cdot\hat{\alpha}^{-1}\mathbf{R}_n = 0$

是一个标量  $0$ , 对上面等式两边同时作用一个点对称操作  $\hat{\alpha}$ , 则因标量  $0$  在对称操作下保持不变, 所以

$$\hat{\alpha}\{\mathbf{k}\cdot\hat{\alpha}^{-1}\mathbf{R}_n\} = \hat{\alpha}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n = 0 = \mathbf{k}\cdot\hat{\alpha}^{-1}\mathbf{R}_n$$

所以 (6-1-5) 式可写成

$$\begin{aligned}
\hat{T}(R_n)\hat{\alpha}^{-1}\psi_{nk}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\alpha}^{-1}R_n}\psi_{nk}(\hat{\alpha}^{-1}\mathbf{r}) \\
&= e^{i\hat{\alpha}\mathbf{k}\cdot R_n}\psi_{nk}(\hat{\alpha}^{-1}\mathbf{r}) \\
&= e^{i\hat{\alpha}\mathbf{k}\cdot R_n}\hat{\alpha}^{-1}\psi_{nk}(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{6-1-6}$$

由此可见  $\hat{\alpha}^{-1}\psi_{nk}(\mathbf{r})$  也是一个布洛赫函数, 其相应的波矢为  $\hat{\alpha}\mathbf{k}$ , 也即  $\hat{\alpha}^{-1}\psi_{nk}(\mathbf{r})$  与  $\psi_{n,\hat{\alpha}\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  只能相差一个绝对值为 1 的常数

$$\hat{\alpha}^{-1}\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \lambda\psi_{n,\hat{\alpha}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{6-1-7}$$

$$|\lambda|^2 = 1 \tag{6-1-8}$$

根据上面两式, (6-1-2) 式可写成

$$\begin{aligned}
E_n(\hat{\alpha}\mathbf{k}) &= \langle \lambda^{-1}\hat{\alpha}^{-1}\psi_{nk}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \lambda^{-1}\hat{\alpha}^{-1}\psi_{nk}(\mathbf{r}) \rangle \\
&= |\lambda|^{-2} \langle \hat{\alpha}^{-1}\psi_{nk}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \hat{\alpha}^{-1}\psi_{nk}(\mathbf{r}) \rangle \\
&= \langle \hat{\alpha}^{-1}\psi_{nk}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \hat{\alpha}^{-1}\psi_{nk}(\mathbf{r}) \rangle \\
&= \langle \psi_{nk}(\mathbf{r}) | \hat{\alpha}\hat{H}\hat{\alpha}^{-1} | \psi_{nk}(\mathbf{r}) \rangle \\
&= \langle \psi_{nk}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \psi_{nk}(\mathbf{r}) \rangle = E_n(\mathbf{k})
\end{aligned} \tag{6-1-9}$$

这里已利用点对称操作算符是一个么正算符的性质, 同时也考虑到因为  $\hat{\alpha}$  是晶体的对称操作, 所以  $\hat{\alpha}$  能与晶体的电子哈密顿量  $\hat{H}$  相对易, 在最后一个等式中已利用了 (6-1-1) 式。

(2) 如图 6-1-1 所示, 可取原胞基矢为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a\hat{i} \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}\hat{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{j} \end{aligned} \right\}$$

$$\tag{6-1-10}$$

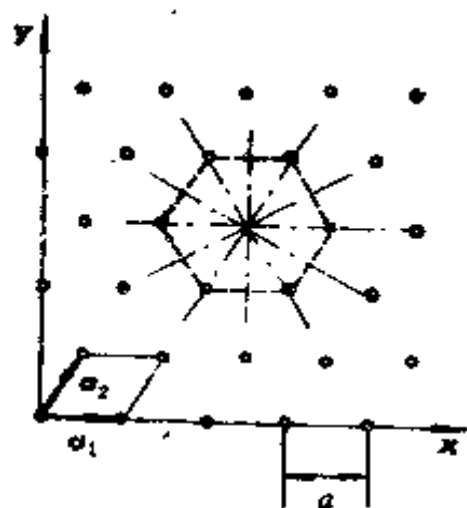


图 6-1-1 平面三角形晶格

为了求出倒格子基矢, 在二维格子的情况下, 可以形式地选取  $\mathbf{a}_2 = \hat{k}$ , 并利用第一章的 (1-14) 式即可求得

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

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) = \frac{2\pi}{\Omega} (a \hat{j})$$

式中  $\Omega$  由第一章(1-11)式得到

$$\begin{aligned} \Omega &= |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| \\ &= \left| a \hat{i} \cdot \left( -\frac{a}{2} \hat{j} + \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{i} \right) \right| = \frac{\sqrt{3}}{2} a^3 \end{aligned}$$

因此, 可得

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} \left( \hat{i} - \frac{\sqrt{3}}{3} \hat{j} \right) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} \frac{2\sqrt{3}}{3} \hat{j} \end{aligned} \right\} \quad (6-1-11)$$

根据倒格子基矢  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  即可画出倒格点, 并画出它的简约布里渊区, 如图 6-1-2 所示。

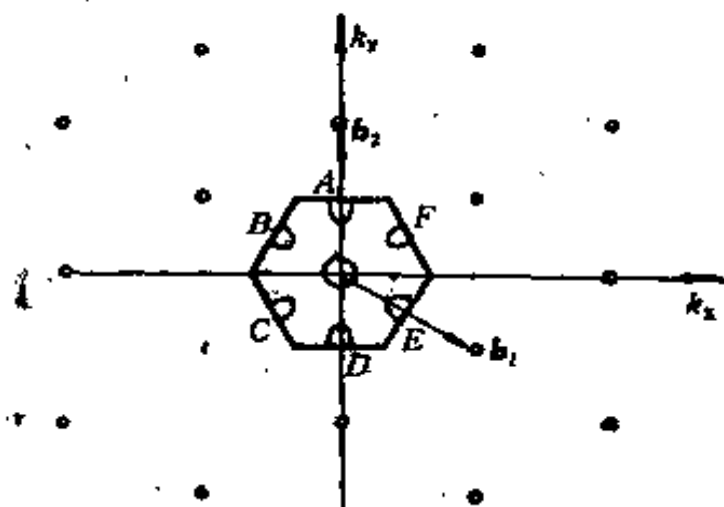


图 6-1-2 平面三角形晶格的倒格子

下面来看一下平面三角形晶格具有哪些点对称操作。它具有一个垂直纸面方向的六度旋转轴和六条在纸面内的二度旋转轴 (也可把它们看成是反映面, 如图

6-1-1 中的锁线所示), 因此共可以有下面这些点对称操作:

$$I, C_6, C_3, C_2, C_6^{-1}, C_3^{-1}, C_{2a}, C_{2b}, C_{2c}, C_{2d}, C_{2e}, C_{2f}.$$

属  $D_6$  群 (如果把二度转轴  $C_{2a}, C_{2b}, C_{2c}, C_{2d}, C_{2e}, C_{2f}$  看成 6 个反映面, 则属  $C_{6v}$  群)。

因为导带在  $\mathbf{k}=0$  处有一极小值, 所以导带在  $\mathbf{k}=0$  附近可

以展开成泰勒级数

$$E_c(\mathbf{k}) \approx E_c(0) + Ak_x^2 + Bk_y^2 + 2Ck_xk_y \quad (6-1-12)$$

这里

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_c(\mathbf{k})}{\partial k_x^2} \Big|_{\mathbf{k}=0} \\ B &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_c(\mathbf{k})}{\partial k_y^2} \Big|_{\mathbf{k}=0} \\ C &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_c(\mathbf{k})}{\partial k_x \partial k_y} \Big|_{\mathbf{k}=0} \end{aligned} \right\} \quad (6-1-13)$$

由(6-1-12)式给出的二次曲线只可能是椭圆(或圆)、双曲线及抛物线,但在极小值或极大值情况下,只可能为椭圆或圆,[由高等数学知道当取极值时(包括极大或极小)要求由(6-1-13)式表出的两价导数  $AB - C^2 > 0$ , 即  $AB > C^2$ (对于极大,同时要求满足  $A < 0$ , 对于极小,同时要求满足  $A > 0$ ), 而根据解析几何知道,满足条件  $AB - C^2 > 0$  的二次曲线只能为椭圆(包括圆)]。而能满足六度旋转对称性的椭圆只可能是圆,由此可见在  $\mathbf{k}=0$  导带极小值附近的等能曲线一定是圆。

而对  $\mathbf{k} = \frac{\pi}{a} \hat{\mathbf{j}}$  处的价带顶附近的能带同样也可展开成泰勒级数

$$\begin{aligned} E_v(\mathbf{k}) \approx E_v\left(\frac{\pi}{a} \hat{\mathbf{j}}\right) + Dk_x^2 + E\left(k_y - \frac{\pi}{a}\right)^2 \\ + 2Fk_x\left(k_y - \frac{\pi}{a}\right) \end{aligned} \quad (6-1-14)$$

式中的  $D$ 、 $E$ 、 $F$  由下式给出

$$D = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_v(\mathbf{k})}{\partial k_x^2} \Big|_{\mathbf{k} = \frac{\pi}{a} \hat{\mathbf{j}}}$$

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_v(k^2)}{\partial k_y^2} \bigg|_{k=\frac{\pi}{a} \hat{j}} \\ F &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_v(k)}{\partial k_x \partial k_y} \bigg|_{k=\frac{\pi}{a} \hat{j}} \end{aligned} \right\} \quad (6-1-15)$$

同样由(6-1-14)式给出的二次曲线在极大值情况下也只能是椭圆或圆, 根据前面的对称性要求在  $k = \frac{\pi}{a} \hat{j}$  附近可以有一个长短轴不等的椭圆曲线, 如图 6-1-2 所示(因为有半个椭圆不在简约布里渊区中, 所以这里只画出半个椭圆), 另一方面根据晶体的对称性, 图 6-1-2 中的  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 、 $E$ 、 $F$  六点处的能量都应相等, 即

$$\begin{aligned} E(k_A) &= E(k_B) = E(k_C) = E(k_D) \\ &= E(k_E) = E(k_F) \end{aligned}$$

因此在上述六点附近同样应该有相同的椭圆等能曲线。

**6-2** 设有一平面六角晶格如图 6-2-1 所示, 两原子间距为

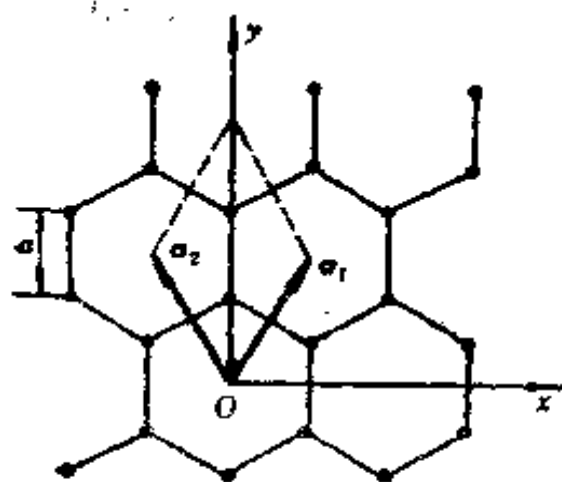


图 6-2-1 平面六角晶格

$a_0$ 。

(1) 画出此晶格的第一、二、三布里渊区。

(2) 每个原子有一个电子时的费米半径。

(3) 第一布里渊区的内接圆半径。

(4) 费米圆为内接圆时的价电子数与原子数之比。

(5) 每个原子有 2 个电子时, 简约区中费米面图形。

(6) 计算它的结构因子, 并讨论它对费米面(等能面)在布里渊区边界面处的形状的影响。

解 (1) 如图 6-2-1 所示, 平面六角晶格是一个复式格子, (参见第一章习题 1-1)、取六角形的中心为坐标原点, 原胞也如图中画出。每个原胞中包含有两个原子。基矢  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  可由下式给出

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{i} + \frac{3}{2} a \hat{j} \\ \mathbf{a}_2 &= -\frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{i} + \frac{3}{2} a \hat{j} \end{aligned} \right\} \quad (6-2-1)$$

利用第一章的 (1-14) 式, (在二维晶格下, 取  $\mathbf{a}_3 = \hat{k}$ ), 可算得倒格子基矢

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{2\pi}{\Omega} \left( \frac{3}{2} a \hat{i} + \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{j} \right) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) = \frac{2\pi}{\Omega} \left( -\frac{3}{2} a \hat{i} + \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{j} \right) \end{aligned}$$

其中  $\Omega$  由第一章 (1-11) 式给出

$$\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$$

所以

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} \left( \frac{\sqrt{3}}{3} \hat{i} + \frac{1}{3} \hat{j} \right) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} \left( -\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{i} + \frac{1}{3} \hat{j} \right) \end{aligned} \right\} \quad (6-2-2)$$

根据倒格子基矢  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  就可以画出各倒格点, 取其中任一倒格点为原点, 由近到远作出各倒格矢 (包括倒格子基矢), 然后作这些倒格矢的垂直平分线。这些垂直平分线把倒格子平面分成各个区域。按照前面的定义从原点出发不需要经过任何垂直平分线的区域为第一布里渊区, 从原点出发需要经过 1 个 (2 个) 垂直平分线的区域即为第二 (第三) 布里渊区, 都分别在图 6-2-2 中示出。



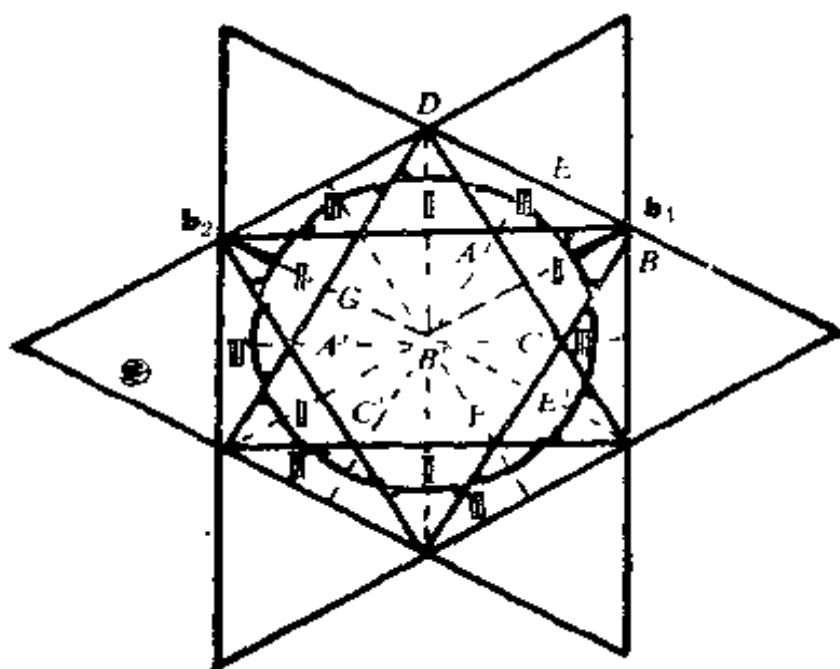


图 6-2-2 平面六角格子的布里渊区及费米圆

(2) 根据(6-2-1)式可计算得二维晶格的原胞面积

$$A_0 = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \quad (6-2-3)$$

而每个原胞含有 2 个原子, 如果每个原子有一个电子, 则此二维晶格的电子面密度为

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

根据(6-11)式, 即可求得费米圆半径

$$k_F = \sqrt{2\pi n} = \sqrt{\frac{8\pi}{3\sqrt{3}}} \frac{1}{a} \approx \frac{2.2}{a} \quad (6-2-4)$$

(3) 从图 6-2-2 可以看到第一布里渊区的内接圆半径为

$$r_1 = \frac{1}{2} |\mathbf{b}_1| = \frac{1}{2} |\mathbf{b}_2| = \frac{\pi}{a} \left[ \frac{1}{3} + \frac{1}{9} \right]^{1/2} = \frac{2\pi}{3a} \approx \frac{2.1}{a} \quad (6-2-5)$$

(4) 当  $k_F = r_1$  时, 由(6-11)式, 即可得到电子面密度

$$n = \frac{k_F^2}{2\pi} = \frac{q_1^2}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{2\pi}{3a} \right)^2 = \frac{2\pi}{9a^2}$$

由(6-2-3)式, 可得每个原胞中的价电子数

$$N = n A_c = \frac{2\pi}{9a^2} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 = \frac{\pi\sqrt{3}}{3} \approx 1.8$$

而每个原胞中含有 2 个原子, 所以这时二维晶格的价电子数与原子数之比为

$$\frac{N}{2} = 0.9$$

(5) 当每个原子有 2 个电子时, 则二维晶格的价电子面密度为

$$n = \frac{4}{A_c} = \frac{8}{3\sqrt{3} a^2}$$

这里已利用了(6-2-3)式。根据(6-11)式, 可算出费米圆的半径

$$k_F = \sqrt{2\pi n} = \sqrt{\frac{16\pi}{3\sqrt{3} a^2}} = \frac{3.1}{a} \quad (6-2-6)$$

由此可以画出自由电子的费米圆, 如图 6-2-2 中的细实线所示。考虑到周期性势场的微扰, 对自由电子的费米圆作两点修正: ①在布里渊区的边界线处发生分裂。②费米圆与布里渊区边界线间的交角进行钝化。修正后的费米圆如图 6-2-2 中的粗实线所示。

为了画出简约区图式, 把第二、第三布里渊区部分的图形平移一个倒格矢后移入简约布里渊区中。如图 6-2-2 中把第二布里渊区的  $\triangle ABC$  经过  $-\mathbf{b}_1$  的平移, 可移至  $\triangle A'B'C'$ , 把第三布里渊区的  $\triangle ADE$  经过  $-\vec{B'D} = -(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)$  的平移, 可移至  $\triangle FB'E'$ ,  $\triangle ABE$  经过  $-\mathbf{b}_1$  的平移, 可移至  $\triangle A'B'G$ , 其它区域也可作相应的平移, 最后, 可画出简约区图式, 如图 6-2-3 所示。由本章内容提要中的讨论可知, 处在第  $n$  布里渊区的能量应



图 6-2-3 费米面制约区图式

为第  $n$  能带。所以, 在本题的情况下, 第一能带已全满, 第二及第三能带都只部分填满。在图 6-2-3 中有印影线的部分区域表示已被电子填充的区域。

(6) 由于平面六角晶体是一个由同种原子组成的复式格子, 所以它的周期性势场  $V(\mathbf{r})$  的傅氏分量可以表示成(6-26)式的形式, 其中  $S(\mathbf{K}_j)$  即是结构因子, 由(6-27)式表出

$$S(\mathbf{K}_j) = \sum_{\mu=1}^f e^{-i\mathbf{K}_j \cdot \mathbf{d}_\mu} \quad (6-2-7)$$

很清楚, 如果  $S(\mathbf{K}_j) = 0$ , 则在由  $\mathbf{K}_j$  的垂直平分面所构成的布里渊区边界面处, 电子能量将不发生分裂, 费米面(等能面)将连续通过此边界面。现在来计算一下本题情况下的结构因子。由图 6-2-1 可见, 每个原胞中含有 3 个原子, 它们的坐标是

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{d}_1 &= \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \\ \mathbf{d}_2 &= \frac{2}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \end{aligned} \right\} \quad (6-2-8)$$

如果把  $\mathbf{K}_j$  写成为

$$\mathbf{K}_j = j_1 \mathbf{b}_1 + j_2 \mathbf{b}_2 \quad (6-2-9)$$

则由(6-2-7)式, 可得

$$S(\mathbf{K}_j) = e^{-i \frac{2\pi}{3}(j_1 + j_2)} + e^{-i \frac{4\pi}{3}(j_1 + j_2)} \quad (6-2-10)$$

这里已利用了正格子基矢与倒格子基矢间的关系

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

(6-2-10)式可进一步写成

$$\begin{aligned} S(\mathbf{K}_j) &= e^{-i\pi(j_1+j_2)} \left[ e^{i\frac{\pi}{3}(j_1+j_2)} + e^{-i\frac{\pi}{3}(j_1+j_2)} \right] \\ &= 2e^{-i\pi(j_1+j_2)} \cos \frac{\pi}{3} (j_1+j_2) \end{aligned} \quad (6-2-11)$$

所以它的绝对值

$$|S(\mathbf{K}_j)| = 2 \left| \cos \frac{\pi}{3} (j_1+j_2) \right| \quad (6-2-12)$$

若要使  $|S(\mathbf{K}_j)| = 0$ , 则必须使

$$\frac{\pi}{3} (j_1+j_2) = \frac{\pi}{2}(2n+1) \quad (n \text{ 为任意整数})$$

即

$$j_1+j_2 = \frac{3}{2}(2n+1) = 3n + \frac{3}{2} \quad (6-2-13)$$

这一条件是不可能满足的, 因为由(6-2-9)式给出的倒格矢  $\mathbf{K}_j$  的  $j_1$  和  $j_2$  都必须是整数。所以在任何布里渊区的边界面处,  $S(\mathbf{K}_j)$  都不会等于零。因此在本题的情况下, 费米面都将在布里渊区边界面处发生分裂[除非由(6-26)式表出的子晶格势场的傅氏分量  $V_0(\mathbf{K}_j) = 0$ 。]

**6-3** 设有晶格常数为  $a$ 、 $2a$ 、 $3a$  的简单正交晶体, 求:

(1) 第一布里渊区的图形及其体积。

(2) 在自由电子近似下, 费米面与简约布里渊区的各边界面相切时所对应的价电子数与原子数之比。

(3) 如果该晶体的费米面正好是与简约布里渊区的各边界面相切的椭球面, 求该晶体的价电子数与原子数之比。

**解** (1) 令简单正交晶体的三个晶轴分别为  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  轴, 则它的基矢可写成

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a\hat{i} \\ \mathbf{a}_2 &= 2a\hat{j} \\ \mathbf{a}_3 &= 3a\hat{k} \end{aligned} \right\} \quad (6-3-1)$$

根据第一章(1-14)式,可求出它的倒格子基矢

$$\left. \begin{aligned} b_1 &= \frac{2\pi}{a} \hat{i} \\ b_2 &= \frac{\pi}{a} \hat{j} \\ b_3 &= \frac{2\pi}{3a} \hat{k}^0 \end{aligned} \right\} \quad (6-3-2)$$

因此,倒格矢  $K_h$  可写成

$$\begin{aligned} K_h &= h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3 \\ &= \frac{2\pi}{a} \left[ h_1 \hat{i} + \frac{1}{2} h_2 \hat{j} + \frac{1}{3} h_3 \hat{k}^0 \right] \end{aligned}$$

而在里渊区边界面由(6-8)式给出

$$\begin{aligned} &\frac{2\pi}{a} \left( h_1 \hat{i} + \frac{1}{2} h_2 \hat{j} + \frac{1}{3} h_3 \hat{k}^0 \right) \\ &\times \left[ \left( k_x - \frac{h_1 \pi}{a} \right) \hat{i} + \left( k_y - \frac{h_2 \pi}{2a} \right) \hat{j} + \left( k_z - \frac{h_3 \pi}{3a} \right) \hat{k}^0 \right] \\ &= 0 \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} &h_1 \left( k_x - \frac{\pi}{a} h_1 \right) + \frac{1}{2} h_2 \left( k_y - \frac{\pi}{2a} h_2 \right) + \frac{1}{3} h_3 \left( k_z - \frac{\pi}{3a} h_3 \right) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (6-3-3)$$

取最短的几个倒格矢,得到的相应边界面可列表如下:

$(h_1, h_2, h_3)$	边界面方程	$(h_1, h_2, h_3)$	边界面方程
$(\pm 1, 0, 0)$	$k_x = \pm \frac{\pi}{a}$	$(\pm 1, \pm 1, 0)$	$\pm 2k_x \pm k_y = \pm \frac{5\pi}{2a}$
$(0, \pm 1, 0)$	$k_y = \pm \frac{\pi}{2a}$	$(\pm 1, 0, \pm 1)$	$\pm 3k_x \pm k_z = \pm \frac{10\pi}{3a}$
$(0, 0, \pm 1)$	$k_z = \pm \frac{\pi}{3a}$	$(0, \pm 1, \pm 1)$	$\pm 3k_y \pm 2k_z = \pm \frac{13\pi}{6a}$

从上面的平面方程中，可以看到离原点最近的几个面是上表中列出的最前面三个方程所表示的六个平面。这六个平面围成一个长方体如图 6-3-1 所示，这就是该晶体的第一布里渊区，它的体积为

$$\begin{aligned}\Omega^* &= |\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)| \\ &= \frac{4}{3} \left( \frac{\pi}{a} \right)^3 \quad (6-3-4)\end{aligned}$$

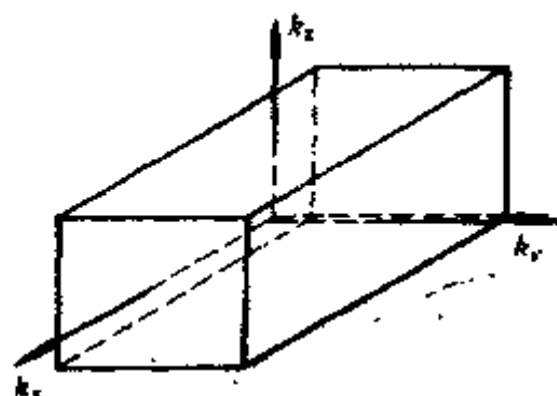


图 6-3-1 第一布里渊区  
(简约布里渊区)

(2) 在自由电子近似下，费米面为球面。当费米面与第一布里渊区(长方体)的三对平面相切时的半径分别为

$$\left. \begin{aligned}k_{F_1} &= \frac{\pi}{a} \\ k_{F_2} &= \frac{\pi}{2a} \\ k_{F_3} &= \frac{\pi}{3a}\end{aligned} \right\} \quad (6-3-5)$$

由(6-10)式即可求得各情况下的相应电子密度

$$\left. \begin{aligned}n_1 &= \frac{1}{3\pi^2} k_{F_1}^3 = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{\pi}{a} \right)^3 = \frac{\pi}{3a^3} \\ n_2 &= \frac{1}{3\pi^2} k_{F_2}^3 = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{\pi}{2a} \right)^3 = \frac{\pi}{24a^3} \\ n_3 &= \frac{1}{3\pi^2} k_{F_3}^3 = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{\pi}{3a} \right)^3 = \frac{\pi}{81a^3}\end{aligned} \right\} \quad (6-3-6)$$

每个原胞的体积

$$\Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| = 6a^3 \quad (6-3-7)$$

因此根据(6-3-6)及(6-3-7)式，即可求出各个原胞内所含的自由电子数

$$N_1 = \Omega n_1 = 6a^3 \cdot \frac{\pi}{3a^3} = 2\pi \approx 6.3$$

$$N_2 = \Omega n_2 = 6a^3 \cdot \frac{\pi}{24a^3} = \frac{\pi}{4} \approx 0.79$$

$$N_3 = \Omega n_3 = 6a^3 \cdot \frac{\pi}{81a^3} = \frac{2\pi}{27} \approx 0.23$$

因为简单正交格子是简单格子，所以每个原胞中只包含一个原子，因而上面算得的  $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3$  即分别是三种情况下的自由电子数与原子数之比。

(3) 如果费米面是与简约布里渊区的各个边界面相切的椭球面，则它的费米面方程可写成

$$\frac{k_x^2}{k_{F1}^2} + \frac{k_y^2}{k_{F2}^2} + \frac{k_z^2}{k_{F3}^2} = 1 \quad (6-3-8)$$

这里的  $k_{F1}$ 、 $k_{F2}$ 、 $k_{F3}$  分别是椭球的三个主轴长度，它们均由 (6-3-5) 式给出。假设椭球的体积为  $V^*$ ，根据周期性边界条件，每个波矢在  $k$  空间中占据的体积为  $\frac{(2\pi)^3}{V}$  ( $V$  为晶体体积)，因此椭球  $V^*$  中可容纳的波矢数为  $V^* / \frac{(2\pi)^3}{V}$ 。也即椭球  $V^*$  中可以有  $V^* / \frac{(2\pi)^3}{V}$  个轨道状态。如果考虑到自旋，则在椭球费米面内可容纳的电子数为

$$N = \frac{2V}{(2\pi)^3} V^* \quad (6-3-9)$$

因此晶体的电子密度为

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2}{(2\pi)^3} V^* \quad (6-3-10)$$

每个原胞所含的电子数即为

$$N_0 = \Omega n = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} V^* \quad (6-3-11)$$

因为简单正交格子是简单格子，每个原胞只含一个原子，所以  $N_c$  也即是自由电子数与原子数之比。为了得到  $N_c$  值，必须知道椭球的体积  $V^*$ 。为此，令

$$\left. \begin{aligned} k_x &= (k_{F_x}/r)x \\ k_y &= (k_{F_y}/r)y \\ k_z &= (k_{F_z}/r)z \end{aligned} \right\} \quad (6-3-12)$$

则(6-3-8)式就可写成

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \quad (6-3-13)$$

即变成一个半径为  $r$  的球面方程，它的体积为

$$V^* = \frac{4\pi}{3} r^3 \quad (6-3-14)$$

在作(6-3-12)式的变换时，相对应的体积变换关系为

$$\begin{aligned} \frac{V^*}{V} &= \frac{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z}{\Delta x \Delta y \Delta z} = \frac{k_{F_x} k_{F_y} k_{F_z} \Delta x \Delta y \Delta z}{r^3 \Delta x \Delta y \Delta z} \\ &= k_{F_x} k_{F_y} k_{F_z} / r^3 \end{aligned} \quad (6-3-15)$$

所以，

$$V^* = \frac{k_{F_x} k_{F_y} k_{F_z}}{r^3} V = \frac{4\pi}{3} k_{F_x} k_{F_y} k_{F_z} \quad (6-3-16)$$

把上式代入(6-3-11)式，并利用(6-3-5)及(6-3-7)式，即可算得晶体中自由电子数与原子数之比

$$\begin{aligned} N_c &= \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} = \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot 6a^3 \cdot \frac{4\pi}{3} k_{F_x} k_{F_y} k_{F_z} \\ &= \frac{2a^3}{\pi^2} k_{F_x} k_{F_y} k_{F_z} = \frac{2a^3}{\pi^2} \cdot \frac{\pi}{a} \cdot \frac{\pi}{2a} \cdot \frac{\pi}{3a} \\ &= \frac{\pi}{3} \approx 1.05 \end{aligned}$$

6-4 在近自由电子模型下，

- (1) 证明电子等能面与布里渊区边界面相互垂直。
- (2) 对简立方结构晶体，如果费米能由下式给出



$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\mathbf{K}_{100}}{2} \right|^2 - |V(\mathbf{K}_{100})| + \Delta$$

这里  $\mathbf{K}_{100} = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$  是一个倒格矢,  $V(\mathbf{K}_{100})$  是周期性势场的傅氏分量, 请证明当  $\Delta < 0$  时, 费米面处在第一布里渊区内。

(3) 当  $0 < \Delta < 2|V(\mathbf{K}_{100})|$  时, 费米面与第一布里渊区边界面相交, 其交线为一圆周, 它的半径为

$$\rho_1 = \sqrt{\frac{2m\Delta}{\hbar^2}}$$

(4) 当  $\Delta > 2|V(\mathbf{K}_{100})|$  时, 费米面进入第二布里渊区, 在布里渊区边界面上交成半径为  $\rho_1, \rho_2$  的两个圆, 这两个圆之间的面积为

$$\sigma(\rho_1^2 - \rho_2^2) = \frac{4\pi m}{\hbar^2} |V(\mathbf{K}_{100})|$$

解 (1) 晶体电子的薛氏方程由下式给出

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6-4-1)$$

若采用平面波方法, 则能量本征值  $E(\mathbf{k})$  由(6-19)式的久期方程给出

$$\sum_j \left\{ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)^2 - E(\mathbf{k}) \right] \delta_{ij} + V(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j) \right\} a_j(\mathbf{k}) = 0 \quad (6-4-2)$$

这里  $V(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j)$  是周期性势场  $V(\mathbf{r})$  的傅氏分量。在近自由电子模型下,  $V(\mathbf{r})$  [因此它的傅氏分量  $V(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j)$ ] 是一个小量, 并把它当作微扰。而零级近似的本征能量即是空格点模型下的能量本征值, 由(6-20)式给出

$$E_j^0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)^2 \quad (6-4-3)$$

现在假设第  $l$  个零级近似本征能量  $E_l^0(\mathbf{k})$  与第 0 个零级近似本

征能量  $E_0^0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  相简并, 也即

$$E_l^0(\mathbf{k}) = E_0^0(\mathbf{k})$$

即

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_l)^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6-4-4)$$

由上式即可得到

$$\mathbf{K}_l \cdot \left( \mathbf{k} + \frac{\mathbf{K}_l}{2} \right) = 0 \quad (6-4-5)$$

因为  $\mathbf{K}_l$  是倒格矢, 所以  $-\mathbf{K}_l = \mathbf{K}_\lambda$  也必是倒格矢, 所以上式也可写成

$$\mathbf{K}_\lambda \cdot \left( \mathbf{k} - \frac{\mathbf{K}_\lambda}{2} \right) = 0 \quad (6-4-6)$$

而上式正是表示布里渊区边界面的方程(6-8)式。这就是说, 处在布里渊区边界面上的波矢值, 其零级本征能量都发生简并。下面就来讨论处在布里渊区边界面附近的电子能量状态。

在(6-4-2)式中, 令  $i=0$  及  $j=l$ , 并把它们重新写成

$$\left\{ \begin{aligned} & [E_0^0(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})] a_0(\mathbf{k}) + V(-\mathbf{K}_l) a_l(\mathbf{k}) \\ & + \sum_{j \neq 0, l} V(-\mathbf{K}_j) a_j(\mathbf{k}) = 0 \\ & [E_l^0(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})] a_l(\mathbf{k}) + V(\mathbf{K}_l) a_0(\mathbf{k}) \\ & + \sum_{j \neq 0, l} V(\mathbf{K}_l - \mathbf{K}_j) a_j(\mathbf{k}) = 0 \\ & [E_m^0(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})] a_m(\mathbf{k}) + V(\mathbf{K}_m) a_0(\mathbf{k}) \\ & + V(\mathbf{K}_m - \mathbf{K}_l) a_l(\mathbf{k}) + \sum_{j \neq 0, l, m} V(\mathbf{K}_m - \mathbf{K}_j) a_j(\mathbf{k}) \\ & = 0 \quad (m \neq 0, l) \end{aligned} \right. \quad (6-4-7)$$

由上面方程组中的最后一个方程可得

$$\begin{aligned} a_m(\mathbf{k}) = & \{ V(\mathbf{K}_m) a_0(\mathbf{k}) + V(\mathbf{K}_m - \mathbf{K}_l) a_l(\mathbf{k}) \\ & + \sum_{j \neq 0, l, m} V(\mathbf{K}_m - \mathbf{K}_j) a_j(\mathbf{k}) \} \\ & \times [E(\mathbf{k}) - E_m^0(\mathbf{k})]^{-1} \quad (m \neq 0, l) \end{aligned} \quad (6-4-8)$$

因为我们考虑的是

$$E(\mathbf{k}) \approx E_0^0(\mathbf{k}) \approx E_l^0(\mathbf{k})$$

的情况, 所以,  $E(\mathbf{k}) - E_m^0(\mathbf{k}) \neq 0 (m \neq 0, l)$ , 而且因为  $V(\mathbf{r})$  是小量, 它的傅氏分量  $V(\mathbf{K}_m)$ ,  $V(\mathbf{K}_m - \mathbf{K}_l)$ ,  $V(\mathbf{K}_m - \mathbf{K}_j)$  均为小量, 所以  $a_m(\mathbf{k}) (m \neq 0, l)$  也必是一个小量。这样, 从(6-4-7)式的前两个方程可以看到, 它们的最后一项

$$\sum_{j \neq 0, l} V(-\mathbf{K}_j) a_j(\mathbf{k}) \quad \text{及} \quad \sum_{j \neq 0, l} V(\mathbf{K}_l - \mathbf{K}_j) a_j(\mathbf{k})$$

均为二级小量。如果只保留一级小量, 则(6-4-7)式的前两个方程可写成

$$\left. \begin{aligned} [E_0^0(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})] a_0(\mathbf{k}) + V(-\mathbf{K}_l) a_l(\mathbf{k}) &= 0 \\ [E_l^0(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})] a_l(\mathbf{k}) + V(\mathbf{K}_l) a_0(\mathbf{k}) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6-4-9)$$

上式是一个线性齐次方程, 它的非零解由其系数行列式等于零得到

$$\begin{vmatrix} E_0^0(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}) & V(-\mathbf{K}_l) \\ V(\mathbf{K}_l) & E_l^0(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0 \quad (6-4-10)$$

由此求得

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} [E_0^0(\mathbf{k}) + E_l^0(\mathbf{k})] \\ &\pm \left\{ \left[ \frac{E_0^0(\mathbf{k}) - E_l^0(\mathbf{k})}{2} \right]^2 + |V(\mathbf{K}_l)|^2 \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (6-4-11)$$

必须注意这里我们讨论的是在布里渊区边界面附近的电子状态, 当然也包括了布里渊区边界面上的电子状态。对于边界面上的电子状态, 则有  $E_0^0(\mathbf{k}) = E_l^0(\mathbf{k})$ , 因此由上式即可得到

$$E(\mathbf{k}) = E_0^0(\mathbf{k}) \pm |V(\mathbf{K}_l)| = E_l^0(\mathbf{k}) \pm |V(\mathbf{K}_l)| \quad (6-4-12)$$

即考虑周期性势场的微扰后, 自由电子的能量  $E_0^0(\mathbf{k})$  及  $E_l^0(\mathbf{k})$

将发生分裂, 其能隙宽度即为  $2|V(K_l)|$ 。

根据(6-4-3)式, (6-4-11)式也可写成

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{4m} [k^2 + (\mathbf{k} + \mathbf{K}_l)^2] \pm \left[ \left\{ \frac{\hbar^2}{4m} [k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{K}_l)^2] \right\}^2 + |V(\mathbf{k}_l)|^2 \right]^{1/2} \quad (6-4-13)$$

求等能面的梯度, 由上式可得

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) &= \frac{\hbar^2}{m} \left( \mathbf{k} + \frac{\mathbf{K}_l}{2} \right) \pm \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right) \left[ \mathbf{K}_l \cdot \left( \mathbf{k} + \frac{\mathbf{K}_l}{2} \right) \right] \\ &\times \left\{ \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K}_l \cdot \left( \mathbf{k} + \frac{\mathbf{K}_l}{2} \right) \right]^2 + |V(\mathbf{K}_l)|^2 \right\}^{-1/2} \cdot \mathbf{K}_l \end{aligned} \quad (6-4-14)$$

因为在边界面处,  $\mathbf{k}$  满足(6-4-5)式, 因此

$$\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \big|_{\text{布里渊区边界面处}} = \frac{\hbar^2}{m} \left( \mathbf{k} + \frac{\mathbf{K}_l}{2} \right) \quad (6-4-15)$$

图 6-4-1 示出了  $\mathbf{k} + \frac{\mathbf{K}_l}{2}$  的方向。很显然它与布里渊区边界面相平行。也即在边界面处的等能面梯度  $\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$  与边界面相平

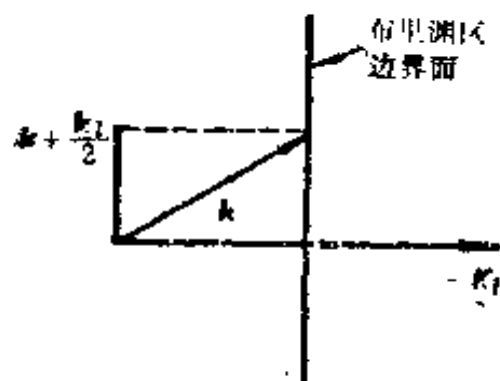


图 6-4-1 布里渊区边界面处的等能面梯度与边界面相平行

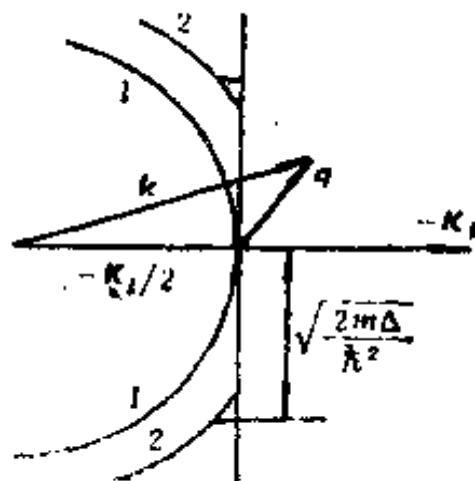


图 6-4-2 在等能面未进入第二布里渊区前与布里渊区边界面相交情况

行, 所以等能面必与边界面相垂直。

由第五章(5-17)式知, 在一维情况下晶体电子的平均速度

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \quad (6-4-16)$$

在三维情况下, 晶体电子的平均速度应表示成

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (6-4-17)$$

由此可见, 在近自由电子模型下, 布里渊区边界面处的晶体电子平均速度与边界面相平行。

(2) 如图 6-4-2 所示, 令

$$\mathbf{k} = -\frac{\mathbf{K}_l}{2} + \mathbf{q} \quad (6-4-18)$$

并把  $\mathbf{q}$  分解成与倒格矢  $-\mathbf{K}_l$  相平行的以及相垂直的两个分量

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\parallel} + \mathbf{q}_{\perp} \quad (6-4-19)$$

于是, (6-4-13) 式可写成

$$\begin{aligned} E(\mathbf{q}) &= \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\mathbf{K}_l}{2} \right|^2 + \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} \\ &\quad \pm \left[ \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 (\mathbf{K}_l \cdot \mathbf{q})^2 + |V(\mathbf{K}_l)|^2 \right]^{1/2} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\mathbf{K}_l}{2} \right|^2 + \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} \\ &\quad \pm \left[ \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 K_l^2 q_{\parallel}^2 + |V(\mathbf{K}_l)|^2 \right]^{1/2} \quad (6-4-20) \end{aligned}$$

因为我们考虑的是在布里渊区边界面上的情况, 所以,  $q_{\parallel} = 0$ , 因此, 在布里渊区边界面处,

$$E(q_{\perp}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\mathbf{K}_l}{2} \right|^2 + \frac{\hbar^2}{2m} q_{\perp}^2 \pm |V(\mathbf{K}_l)| \quad (6-4-21)$$

若令

$$\mathbf{K}_l = \mathbf{K}_{100} = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)$$

则

$$E(q_{\perp}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\mathbf{K}_{100}}{2} \right|^2 + \frac{\hbar^2}{2m} q_{\perp}^2 \pm |V(\mathbf{K}_{100})| \quad (6-4-22)$$

对于简立方晶体,其第一布里渊区是由倒格矢  $\mathbf{K}_{100}$ ,  $\mathbf{K}_{\bar{1}00}$ ,  $\mathbf{K}_{010}$ ,  $\mathbf{K}_{0\bar{1}0}$ ,  $\mathbf{K}_{001}$ ,  $\mathbf{K}_{00\bar{1}}$  的垂直平分面所围成的立方体。而上面的表式正是表示  $\mathbf{K}_{T00} = -\mathbf{K}_{100}$  的垂直平分面附近的等能面,式中“+”号及“-”号分别相应于第一及第二布里渊区部分的等能面:

第一布里渊区部分

$$E(q_{\perp}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\mathbf{K}_{100}}{2} \right|^2 + \frac{\hbar^2}{2m} q_{\perp}^2 - |V(\mathbf{K}_{100})| \quad (6-4-23)$$

第二布里渊区部分

$$E(q_{\perp}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\mathbf{K}_{100}}{2} \right|^2 + \frac{\hbar^2}{2m} q_{\perp}^2 + |V(\mathbf{K}_{100})| \quad (6-4-24)$$

当等能面与边界面正好相切时,则  $q_{\perp} = 0$ ,

$$E(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\mathbf{K}_{100}}{2} \right|^2 - |V(\mathbf{K}_{100})| \quad (6-4-25)$$

因此,如果费米面可以写成

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\mathbf{K}_{100}}{2} \right|^2 - |V(\mathbf{K}_{100})| + \Delta \quad (6-4-26)$$

则当  $\Delta < 0$  时,费米面必在第一布里渊区内。

(3) 现在假设随着自由电子数的增加,费米能量不断增加,但在  $\Delta < 2|V(\mathbf{K}_{100})|$  的情况下,费米面始终不会进入第二布里渊区,因为在边界处存在着  $2|V(\mathbf{K}_{100})|$  能隙。所以当  $0 < \Delta < 2|V(\mathbf{K}_{100})|$  时,费米面仍在第一布里渊区内,但它已与边界面相交截,其交线为一圆周,(费米面为球面,球面与平面的交线为一圆周,如图 6-4-2 中的曲线 2 所示。)

把(6-4-26)式与(6-4-23)式相比较,可知

$$\Delta = \frac{\hbar^2}{2m} q_1^2 \quad (6-4-27)$$

由此可以求得当  $0 < \Delta < 2|V(K_{100})|$  时的  $q_1$  值, 而此即是费米面与边界面相交截的圆周的半径,

$$\rho_1 = q_1 = \sqrt{\frac{2m\Delta}{\hbar^2}} \quad (6-4-28)$$

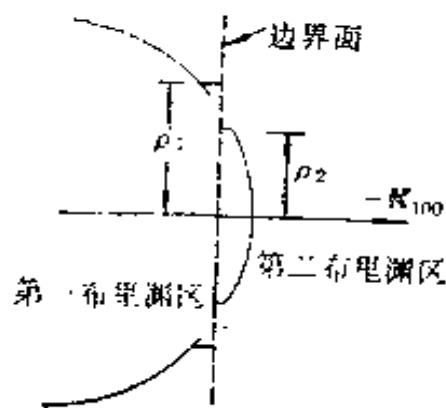


图 6-4-3 当费米面进入第二布里渊区后与边界面的交截情况

(4) 当  $\Delta > 2|V(K_{100})|$  时, 费米面进入第二布里渊区, 如图 6-4-3 所示, 整个费米面被分割成两部分, 其第一布里渊区部分可按(6-4-23)式写出费米面

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{K_{100}}{2} \right|^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \rho_1^2 - |V(K_{100})| \quad (6-4-29)$$

它的第二布里渊区部分的费米面可按(6-4-24)式写出

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{K_{100}}{2} \right|^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \rho_2^2 + |V(K_{100})| \quad (6-4-30)$$

这里已用  $\rho_1, \rho_2$  分别表示第一布里渊区部分及第二布里渊区部分的费米面与边界面相交的圆周的半径。根据(6-4-29)及(6-4-30)式, 即可求得

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\rho_1^2 - \rho_2^2) = 2|V(K_{100})| \quad (6-4-31)$$

由此可得两个圆之间的面积差为

$$\pi(\rho_1^2 - \rho_2^2) = \frac{4\pi m}{\hbar^2} |V(K_{100})| \quad (6-4-32)$$

这一面积差值常可利用迪·哈斯·范·阿尔芬效应进行测量。

**6-5** 设有一个二维正方格子, 其晶格常数为  $a$ , 电子周期性势能可写成

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

(1) 画出四个布里渊区。

(2) 设  $V(x, y)$  比较小, 采用近自由电子模型, 求出  $k$  空间中  $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$  点的能隙。

(3) 求出在  $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$  处的电子平均速度。

(4) 设每个原子含有 4 个价电子, 画出它的费米面。

解 (1) 对于二维正方格子, 其基矢可写成

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a\hat{\mathbf{i}} \\ \mathbf{a}_2 &= a\hat{\mathbf{j}} \end{aligned} \right\} \quad (6-5-1)$$

相应的倒格子基矢可表示成

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{i}} \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{j}} \end{aligned} \right\} \quad (6-5-2)$$

根据倒格子基矢, 即可画出倒格子点阵。任取一倒格点为原点,

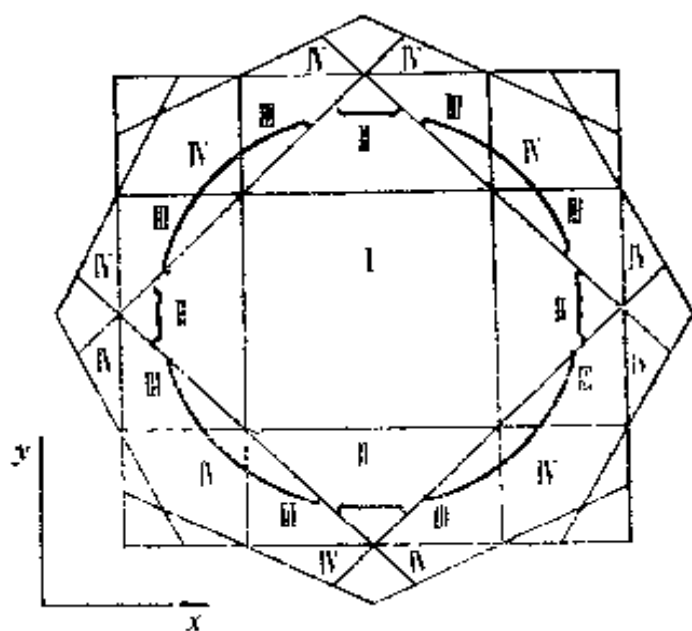


图 6-5-1 正方格子的布里渊区及费米面



取较短的倒格矢  $(1, 0)$ ,  $(0, 1)$ ,  $(\bar{1}, 0)$ ,  $(0, \bar{1})$ ,  $(1, 1)$ ,  $(1, \bar{1})$ ,  $(\bar{1}, 1)$ ,  $(\bar{1}, \bar{1})$ ,  $(2, 0)$ ,  $(0, 2)$ ,  $(\bar{2}, 0)$ ,  $(0, \bar{2})$ ,  $(2, 1)$ ,  $(2, \bar{1})$ ,  $(\bar{2}, 1)$ ,  $(\bar{2}, \bar{1})$  及  $(1, 2)$ ,  $(1, \bar{2})$ ,  $(\bar{1}, 2)$ ,  $(\bar{1}, \bar{2})$  的垂直平分线[这里的  $(m, n)$  即表示  $\mathbf{K}_{(m,n)} = m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2$ ]，把倒格子平面划分成各个区域。从原点出发，须要经过  $n$  次垂直平分线的区域即为第  $n+1$  布里渊区。图 6-5-1 已示出了四个布里渊区。

(2) 题中给出的周期性势能可改写成

$$\begin{aligned} V(x, y) &= -4U \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)\cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right) \\ &= -U \left(e^{i\frac{2\pi}{a}x} + e^{-i\frac{2\pi}{a}x}\right) \left(e^{i\frac{2\pi}{a}y} + e^{-i\frac{2\pi}{a}y}\right) \\ &= -U \left\{e^{i\left[\frac{2\pi}{a}x + \frac{2\pi}{a}y\right]} + e^{i\left[\frac{2\pi}{a}x - \frac{2\pi}{a}y\right]} \right. \\ &\quad \left. + e^{i\left[-\frac{2\pi}{a}x + \frac{2\pi}{a}y\right]} + e^{i\left[-\frac{2\pi}{a}x - \frac{2\pi}{a}y\right]}\right\} \\ &= -U \{e^{i\mathbf{K}_{(1,1)}\cdot\mathbf{r}} + e^{i\mathbf{K}_{(1,\bar{1})}\cdot\mathbf{r}} + e^{i\mathbf{K}_{(\bar{1},1)}\cdot\mathbf{r}} \\ &\quad + e^{i\mathbf{K}_{(\bar{1},\bar{1})}\cdot\mathbf{r}}\} \end{aligned} \quad (6-5-3)$$

与(6-20)式相比较，可知由上式给出的周期性势能只有下面四个傅氏分量不为零

$$V(\mathbf{K}_{(1,1)}) = V(\mathbf{K}_{(1,\bar{1})}) = V(\mathbf{K}_{(\bar{1},1)}) = V(\mathbf{K}_{(\bar{1},\bar{1})}) = -U \quad (6-5-4)$$

而  $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$  点正好处在  $\mathbf{K}_{(1,1)} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$  的垂直平分线上，因此，电子能量在那里发生分裂，其能隙大小如(6-25)式给出

$$E_g = 2|V(\mathbf{K}_{(1,1)})| = 2U \quad (6-5-5)$$

(3) 由习题 6-4 的(6-4-15)及(6-4-17)式可知，电子在布里渊区边界面处的平均速度

$$\mathbf{v}(\mathbf{k})|_{\text{边界面}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|_{\text{边界面}} = \frac{\hbar}{m} \left(\mathbf{k} + \frac{\mathbf{K}_l}{2}\right) \quad (6-5-6)$$

由图 6-4-1 可见，其相应的边界面是  $-\mathbf{K}_l$  的垂直平分面。在

本题的情况下,  $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$  处在  $K_{(1,1)}$  的垂直平分线上, 而相应于  $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$  点的  $\mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{b}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{K}_{(1,1)}}{2}$ , 所以在  $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$  处的电子速度应为

$$\begin{aligned} \mathbf{v}\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right) &= \frac{\hbar}{m} \left[ \mathbf{k} - \frac{\mathbf{K}_{(1,1)}}{2} \right] \\ &= \frac{\hbar}{m} \left[ \frac{\mathbf{K}_{(1,1)}}{2} - \frac{\mathbf{K}_{(1,1)}}{2} \right] = 0 \end{aligned} \quad (6-5-7)$$

(4) 在二维正方格子情况下, 每个原胞含一个原子, 而已知每个原子含有 4 个价电子, 因此每个原胞含有 4 个价电子, 而原胞面积为

$$A_C = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = a^2 \quad (6-5-8)$$

所以价电子的面密度为

$$n = 4/a^2 \quad (6-5-9)$$

根据 (6-11) 式, 可得费米圆半径

$$k_F = \sqrt{2\pi n} = \frac{2}{a} \sqrt{2\pi} \approx \frac{5}{a} \quad (6-5-10)$$

根据  $k_F$ , 即可画出费米圆, 如图 6-5-1 所示。由于周期性势场  $V(\mathbf{r})$  只有四个傅氏分量不为零, 如 (6-5-4) 式所示, 其它傅氏分量均为零。因此电子能量只有在  $\mathbf{K}_{(1,1)}$ 、 $\mathbf{K}_{(1,\bar{1})}$ 、 $\mathbf{K}_{(\bar{1},1)}$  及  $\mathbf{K}_{(\bar{1},\bar{1})}$  的垂直平分线处发生分裂。所以费米面只有在第二、第三布里渊区的边界面处发生分裂, 第一与第二以及第三与第四布里渊区之间的界面处都不发生分裂。在分裂的界面处, 费米面都要作周期性势场微扰的修正: ① 费米面发生分裂, ② 费米面与边界面间的交角要钝化。最后的结果都已在图 6-5-1 中示出。

在固体物理中, 有时把边界面能量不发生分裂的几个布里渊区合起来称之为琼斯区。在本题的情况下, 由第一、第二布里

漏区所组成的区域即为琼斯区。

**6-6** 设有同种原子组成的二维正三角形晶体, 原子间距为  $a_0$ 。

(1) 利用紧束缚方法, 在只考虑最近邻相互作用的近似下, 求出  $s$  态电子形成的能带色散关系。

(2) 求出  $k=0$  处的电子平均速度。

(3) 求出  $k=0$  处的电子有效质量。

解 (1) 在最近邻近近似下, 由  $s$  态电子形成的能带由 (6-42) 式给出

$$E(\mathbf{k}) = E_s^{\text{at}} + C_s + \sum_{\mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} J_s, \quad (6-6-1)$$

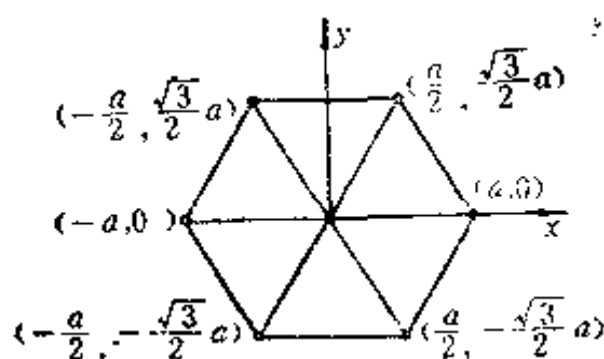


图 6-6-1 二维正三角形晶体中一个原子的六个最近邻原子的坐标

由图 6-6-1 可知, 对于正三角形晶体, 每个原子有六个最近邻, 图中已表出各近邻原子的位置坐标。由于晶体是由同种原子构成, 又因为  $s$  态电子具有球面对称性, 所以在此情况下, 是六个最近邻,  $J_s$  都有相同的值。这样, 由 (6-6-1) 式即可求得  $s$  带的能量色散关系。

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= E_s^{\text{at}} + C_s + J_s \left\{ e^{i \left[ \frac{a}{2} k_x + \frac{\sqrt{3}}{2} a k_y \right]} + e^{-i \left[ \frac{a}{2} k_x + \frac{\sqrt{3}}{2} a k_y \right]} \right. \\ &\quad \left. + e^{i \left[ \frac{a}{2} k_x - \frac{\sqrt{3}}{2} a k_y \right]} + e^{-i \left[ \frac{a}{2} k_x - \frac{\sqrt{3}}{2} a k_y \right]} + e^{i k_x a} + e^{-i k_x a} \right\} \\ &= E_s^{\text{at}} + C_s + 2J_s \left\{ \cos \left[ \frac{a}{2} k_x + \frac{\sqrt{3}}{2} a k_y \right] \right. \\ &\quad \left. + \cos \left[ \frac{a}{2} k_x - \frac{\sqrt{3}}{2} a k_y \right] + \cos k_x a \right\} \end{aligned}$$

$$= E_0 + C_s + 2J_s \left\{ 2 \cos \frac{a}{2} k_x \cos \frac{\sqrt{3}}{2} a k_y + \cos k_x a \right\} \quad (6-6-2)$$

(2) 在二维情况下, 电子的平均速度由下式给出

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (6-6-3)$$

把(6-6-2)式代入上式, 即可得

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = & \hat{i} 2J_s \left\{ -a \sin \frac{k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a - a \sin k_x a \right\} \\ & + \hat{j} 2J_s \left\{ -\sqrt{3} a \cos \frac{k_x a}{2} \sin \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \right\} \end{aligned} \quad (6-6-4)$$

在  $\mathbf{k}=0$  处,

$$\mathbf{v}(0) = 0$$

(3) 在第五章, 我们曾谈到一维晶格的电子有效质量可由(5-74)式给出

$$m^* = \left[ \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(\mathbf{k})}{dk^2} \right]^{-1} \quad (6-6-5)$$

在二维及三维情况下, 有效质量将变成张量, 可由下式给出

$$\left( \frac{1}{m} \right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \quad (6-6-6)$$

上式中  $\alpha, \beta$  即表示  $x, y, z$  三个分量, [在二维情况下, 即为  $x, y$  分量], 由此可得

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{m^*} \right)_{xx} &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_x^2} \\ &= 2J_s \left\{ -\frac{a^2}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a - a^2 \cos k_x a \right\} \\ \left( \frac{1}{m^*} \right)_{yy} &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_y^2} \\ &= 2J_s \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \sin \frac{k_x a}{2} \sin \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \right\} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \left( \frac{1}{m^*} \right)_{xx} \\ \left( \frac{1}{m^*} \right)_{yy} \end{aligned}} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{1}{m^*} \right)_{xy} &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_x \partial k_y} \\ &= \partial J_s \left\{ -\frac{3}{2} a^2 \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \right\} \end{aligned} \right\} \quad (6-6-7)$$

对  $\mathbf{k}=0$ , 由上面三式可得

$$\begin{aligned} \frac{1}{m^*} &= \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} -3J_s a^2 & 0 \\ 0 & 3J_s a^2 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} 3J_s a^2 = -\frac{3a^2 |J_s|}{\hbar^2} \end{aligned}$$

即 
$$m^* = \frac{\hbar^2}{3a^2 |J_s|}$$

这里已考虑到交迭积分  $J_s < 0$ , 故取  $|J_s| = -J_s$ , 所以对于布里渊区的中心点  $\mathbf{k}=0$  处, 有效质量具有各向同性的性质。

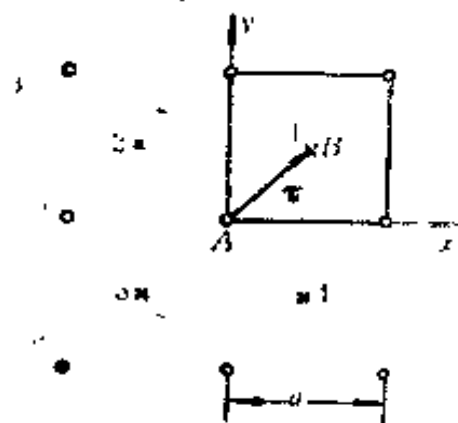


图 6-7-1 由两种不同原子组成的正方格子套构起来的二维复式格子

**6-7** 设有一个由两种不同原子组成的、由两个正方格子套构起来的二维晶体, 如图 6-7-1 所示, 试用紧束缚近似方法, 在只考虑最近邻原子间的相互作用情况下, 求出由  $s$  态电子构成的能带色散关系。

**解** 在只考虑  $s$  态电子的情况下, 由两个原子套构起来的复式格子只有两个布洛赫和 (紧束缚方法的基函数), 它们可由 (6-28) 式给出

$$\Phi_{sA}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \varphi_{sA}^{nl}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (6-7-1)$$

$$\Phi_{sB}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n + \boldsymbol{\tau})} \varphi_{sB}^{nl}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \boldsymbol{\tau}) \quad (6-7-2)$$

这里已把坐标原点取在  $A$  原子上, 而在一个原胞内的  $B$  原子位置为

$$\tau = \frac{1}{2} a (\hat{i} + \hat{j}) \quad (6-7-3)$$

晶体电子的波函数即用两个布洛赫和展开

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = a_A(\mathbf{k}) \Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + a_B(\mathbf{k}) \Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (6-7-4)$$

与上式相对应的久期方程可由(6-29)式得到

$$\begin{aligned} & \left[ \langle \Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle - E(\mathbf{k}) \quad \langle \Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \right. \\ & \left. \langle \Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \quad \langle \Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle - E(\mathbf{k}) \right] \\ & \times \begin{bmatrix} a_{SA}(\mathbf{k}) \\ a_{SB}(\mathbf{k}) \end{bmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (6-7-5)$$

这里已利用紧束缚近似, 认为相邻原子波函数交迭很小, 因此

$$\langle \varphi_{SA}^{\alpha t}(\mathbf{r}) | \varphi_{SB}^{\alpha t}(\mathbf{r} + \tau) \rangle = 0 \quad (6-7-6)$$

但各个原子波函数各自归一化, 即

$$\langle \varphi_{SA}^{\alpha t}(\mathbf{r}) | \varphi_{SA}^{\alpha t}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \varphi_{SB}^{\alpha t}(\mathbf{r}) | \varphi_{SB}^{\alpha t}(\mathbf{r}) \rangle = 1 \quad (6-7-7)$$

利用上面两式可得

$$\langle \Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (6-7-8)$$

及

$$\langle \Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = \langle \Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = 1 \quad (6-7-9)$$

(6-7-5)式中的矩阵元  $\langle \Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle$  可由(6-31)式给出,

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{H} | \Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\ & = \sum_m e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_m + \tau)} \langle \varphi_{SA}^{\alpha t}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \varphi_{SB}^{\alpha t}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \tau) \rangle \end{aligned} \quad (6-7-10)$$

如果只考虑最近邻原子间的互作用, 则  $A$  原子只与相邻的 4 个  $B$  原子发生互作用, 具体来说在图 6-7-1 中处在原点的  $A$  原子只与邻近的 1, 2, 3, 4 四个  $B$  原子发生互作用, 对于原子 1,

$R_m=0$ , 而对于原子 2,  $R_m=-\hat{i}a$ , 所以  $R_m+\tau=\frac{a}{2}[-\hat{i}+\hat{j}]$ , 对于原子 3,  $R_m=-\hat{i}a-\hat{j}a$ , 所以  $R_m+\tau=\frac{a}{2}[-\hat{i}-\hat{j}]$ , 对于原子 4,  $R_m=\hat{j}a$ , 所以  $R_m+\tau=\frac{a}{2}[\hat{i}-\hat{j}]$ 。另外考虑到  $s$  态电子波函数具有球面对称性, 因此对于上述四个原子, 其矩阵元  $\langle\varphi_{SA}^{\alpha t}(\mathbf{r})|\hat{H}|\varphi_{SB}^{\alpha t}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m-\tau)\rangle$  都相等, 并用  $\alpha$  参数表示之, 即

$$\langle\varphi_{SA}^{\alpha t}(\mathbf{r})|\hat{H}|\varphi_{SB}^{\alpha t}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m-\tau)\rangle=\alpha \quad (6-7-11)$$

因此(6-7-10)式可写成

$$\begin{aligned} \langle\Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|\hat{H}|\Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle &= \alpha\{e^{i\frac{a}{2}[\hat{i}+\hat{j}]\mathbf{k}} + e^{-i\frac{a}{2}[\hat{i}-\hat{j}]\mathbf{k}} + e^{-i\frac{a}{2}[\hat{i}+\hat{j}]\mathbf{k}} + e^{i\frac{a}{2}[\hat{i}-\hat{j}]\mathbf{k}}\} \\ &= \alpha\{e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y)} + e^{-i\frac{a}{2}(k_x-k_y)} + e^{-i\frac{a}{2}(k_x+k_y)} + e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_y)}\} \\ &= 2\alpha\left\{\cos\left[\frac{a}{2}(k_x+k_y)\right] + \cos\left[\frac{a}{2}(k_x-k_y)\right]\right\} \\ &= 4\alpha\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} \end{aligned} \quad (6-7-12)$$

考虑到哈密顿量  $\hat{H}$  是厄密算符, 所以

$$\langle\Phi_{SB}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})|\hat{H}|\Phi_{SA}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\rangle = 4\alpha^* \cos\frac{k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} \quad (6-7-13)$$

而  $\langle\Phi_{SA}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})|\hat{H}|\Phi_{SA}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\rangle$  在只考虑最近邻原子间互作用情况下, 可写成

$$\langle\Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|\hat{H}|\Phi_{SA}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle = \langle\varphi_{SA}^{\alpha t}(\mathbf{r})|\hat{H}|\varphi_{SA}^{\alpha t}(\mathbf{r})\rangle \equiv \beta \quad (6-7-14)$$

$$\langle\Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|\hat{H}|\Phi_{SB}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle = \langle\varphi_{SB}^{\alpha t}(\mathbf{r})|\hat{H}|\varphi_{SB}^{\alpha t}(\mathbf{r})\rangle \equiv \gamma \quad (6-7-15)$$

这里已用  $\beta, \gamma$  作为参数分别表示它们的值, 利用(6-7-11), (6-7-13), (6-7-14)及(6-7-15)式, (6-7-5)式可写成

$$\begin{bmatrix} \beta - E(\mathbf{k}) & 4\alpha \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \\ 4\alpha^* \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} & \gamma - E(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{BA}(\mathbf{k}) \\ a_{BB}(\mathbf{k}) \end{bmatrix} = 0 \quad (6-7-16)$$

要使上面的齐次线性方程有解, 它的系数行列式应为零,

$$\begin{vmatrix} \beta - E(\mathbf{k}) & 4\alpha \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \\ 4\alpha^* \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} & \gamma - E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0 \quad (6-7-17)$$

由此可求得能量本征值

$$E(\mathbf{k}) = \frac{(\beta + \gamma)}{2} \pm \left[ \left( \frac{\beta - \gamma}{2} \right)^2 + 16\alpha^2 \cos^2 \frac{k_x a}{2} \cos^2 \frac{k_y a}{2} \right]^{1/2} \quad (6-7-18)$$



## 第七章 金属的电导理论

### 内 容 提 要

在严格的周期性势场中运动的电子，它的状态不会发生变化。在外电场  $\mathcal{E}$  作用下，电子的波矢  $k$  将产生下面的变化速率

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \quad (7-1)$$

另一方面，由于晶格的热振动，以及晶体中的不完整性（包括杂质及各种缺陷），使晶体中的电子所受到的势场与严格的周期性势场相偏离。这个与周期性势场相偏离的那部分势场可以看成是一种微扰，在此微扰势的作用下，电子的状态也要发生变化。

即使在没有外场的情况下，晶格的热振动以及晶体中的不完整性仍然使电子的状态不断地受到散射。实际上也正是依靠这种散射作用，使各电子的状态达到热平衡分布。也只有依靠这种散射作用，使电子的状态能够由非平衡分布弛豫到热平衡分布。所以这种散射作用直接与弛豫时间  $\tau$  相联系。

当存在有外电场时，外电场将使各电子的状态作有规则的变化，（每个电子的波矢都改变  $\Delta k = -\frac{e}{\hbar} \mathcal{E} \Delta t$ ），使各电子的状态与热平衡分布相偏离并引起宏观电流。但由晶格热振动及晶体不完整性所引起的散射却使电子的状态趋向热平衡分布，所以这是两种方向相反的变化。当二者相等时，电子的状态达到一个稳态分布，并产生稳定的宏观电流。

本章采用求解玻尔兹曼方程的方法讨论金属电导，主要内容有：

## 一、弛豫时间近似下的金属电导率

1. 玻尔兹曼方程。外电场以及晶格热振动和晶体不完整性都使电子状态发生变化,因而也使电子的分布函数发生变化。常把前者引起的变化称之为漂移项,可写成

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d = -\frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}, t) = \frac{e}{\hbar} \mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}, t) \quad (7-2)$$

而把后者引起的变化称之为碰撞项,可写成

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = b - a \quad (7-3)$$

其中

$$b = \int_{BZ} f(\mathbf{k}', t) [1 - f(\mathbf{k}, t)] \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}) d\mathbf{k}' \quad (7-4)$$

$$a = \int_{BZ} f(\mathbf{k}, t) [1 - f(\mathbf{k}', t)] \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\mathbf{k}' \quad (7-5)$$

它们分别表示在单位时间内电子由于晶格热振动或晶体不完整性从 $\mathbf{k}$ 状态散射至所有其它状态的几率以及从其它各状态散射至 $\mathbf{k}$ 状态的几率。式中 $\Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k})$  [ $\Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ ]表示在单位时间内电子从 $\mathbf{k}$ 状态散射至 $\mathbf{k}'$ 状态 (从 $\mathbf{k}'$ 状态散射至 $\mathbf{k}$ 状态) 的几率。

当达到稳态时,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = 0$$

即

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = b - a \quad (7-6)$$

当外场只是电场的情况下,即为

$$-\frac{e}{\hbar} \mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = b - a \quad (7-7)$$

(因为达到稳态时,分布函数将不再随时间发生变化,所以 $f$ 将不再是时间 $t$ 的函数。)如果晶体中还存在有温度梯度,则一般应写成

$$\boldsymbol{v} \nabla_{\boldsymbol{r}} f(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) + \frac{d\boldsymbol{k}}{dt} \nabla_{\boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) = b - a \quad (7-8)$$

式中  $\boldsymbol{v}$  是电子的速度。这时分布函数  $f$  不仅是  $\boldsymbol{k}$  的函数，而且还是空间位置坐标  $\boldsymbol{r}$  的函数。

2. 弛豫时间近似。晶格热振动及晶体不完整性所引起的散射，不管是否对晶体施加外场，它始终存在着。而且依靠它的作用，使电子系统能够由非平衡分布过渡到热平衡分布。因此由这一散射作用所引起的分布函数变化速率  $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_s$  常可近似地用由非平衡分布过渡到热平衡分布时的分布函数平均变化速率  $\frac{f_0 - f}{\tau}$  来代替，即

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_s \approx \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (7-9)$$

式中  $\tau$  即是弛豫时间。因此在弛豫时间近似下，玻尔兹曼方程 (7-7) 式可近似地表示成

$$\frac{e}{\hbar} \mathcal{E} \cdot \nabla_{\boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{k}) = \frac{f(\boldsymbol{k}) - f_0}{\tau} \quad (7-10)$$

式中热平衡分布函数  $f_0$  即是费米分布函数，它仅是电子能量的函数。

3. 金属的电导率。由 (7-10) 式可得在弛豫时间近似下面的分布函数

$$f(\boldsymbol{k}) = f_0 + \frac{e\tau}{\hbar} \mathcal{E} \cdot \nabla_{\boldsymbol{k}} f(\boldsymbol{k}) \quad (7-11)$$

令  $f_1 = f(\boldsymbol{k}) - f_0$

表示因外电场  $\mathcal{E}$  而引起的分布函数的改变。如果外加电场  $\mathcal{E}$  比晶体内部电势小得多，则由它引起的分布函数的变化  $f_1$  也不会很大。因此，(7-11) 式可近似地写成

$$f(\mathbf{k}) \approx f_0 + \frac{e\tau}{\hbar} \mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 \quad (7-12)$$

因为费米分布函数  $f_0$  仅是能量  $E$  的函数, 因此上式也可写成

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}) &= f_0(E) + \frac{e\tau}{\hbar} \mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E} \\ &= f_0(E) + e\tau (\mathcal{E} \cdot \mathbf{v}) \frac{\partial f_0}{\partial E} \end{aligned} \quad (7-13)$$

这里  $\mathbf{v}$  是电子的平均速度。上式中已利用了第五章的 (5-71) 式。因此电子所引起的总电流应为

$$\mathbf{j} = \int -e\mathbf{v} dn \quad (7-14)$$

这里  $dn$  可表示成在能量间隔  $dE$  内的电子密度 (单位体积内的电子数), 它可写成

$$dn = \frac{1}{V} f \rho(E) dE$$

式中  $\rho(E)$  是晶体电子的状态密度, 由第五章 (5-16) 式给出。这样,

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -\frac{1}{V} \int e\mathbf{v} f(\mathbf{k}) \rho(E) dE \\ &= -\frac{2e^3}{(2\pi)^3} \int \tau \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathcal{E}) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} dE \end{aligned} \quad (7-15)$$

在得到上面表式时, 已认为

$$\int -e\mathbf{v} f_0(E) \rho(E) dE = 0$$

这是因为在热平衡分布情况下不会产生电流。利用第五章 (5-21) 式, 并只取其第一项, 则 (7-15) 式也可写成

$$\mathbf{j} = \frac{e^3}{4\pi^3} \oint_{\text{费米面}} \tau \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathcal{E}) \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (7-16)$$

电流密度  $\mathbf{j}$  在  $\alpha$  方向上的分量可表示成

$$\begin{aligned}
 j_0 &= \sum_{\beta=1}^3 \frac{e^2}{4\pi^3} \oint_{F \text{ 面}} v_{\alpha} v_{\beta} \mathcal{C}_{\beta} \frac{dS}{|\nabla_k E|} \\
 &= \sum_{\beta=1}^3 \mathcal{C}_{\beta} \left[ \frac{e^2}{4\pi^3} \oint_{F \text{ 面}} v_{\alpha} v_{\beta} \frac{dS}{|\nabla_k E|} \right] \\
 &= \sum_{\beta=1}^3 \sigma_{\alpha\beta} \mathcal{C}_{\beta}
 \end{aligned} \tag{7-17}$$

这里, 已令

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{4\pi^3} \oint_{F \text{ 面}} v_{\alpha} v_{\beta} \frac{dS}{|\nabla_k E|} \tag{7-18}$$

表示晶体的电导率张量。在各向同性、等能面是球面的情况下,

$$\begin{aligned}
 E(\mathbf{k}) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \\
 v_{\alpha} &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_{\alpha}} = \frac{\hbar k_{\alpha}}{m^*}
 \end{aligned}$$

由(7-18)式可计算得

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{12\pi^3} \frac{\tau(E_F)}{m^*} 4\pi k_F^3 \delta_{\alpha\beta} \tag{7-19}$$

即电导率变成一个标量。利用关系式  $E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}$  及第五章的(5-25)式可得

$$\sigma_0 = \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \frac{ne^2 \tau(E_F)}{m^*} \tag{7-20}$$

## 二、由晶格热振动所引起的弛豫时间 $\tau$

1. 在各向同性及弹性散射的情况下, 电子的散射几率  $\Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  可表示成  $\Theta(k, k', \nu)$ 。这里的  $\nu$  是  $\mathbf{k}$  与  $\mathbf{k}'$  之间的夹角。弛豫时间  $\tau$  可表示成

$$\frac{1}{\tau} = \int_{4\pi} \Theta(k, k', \nu) (1 - \cos \theta) d\mathbf{k}' \tag{7-21}$$

如果电子的散射几率  $\Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  与散射角  $\nu$  的大小也无关, 即  $\Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \Theta(k, k')$ , 则弛豫时间  $\tau$  即是电子的平均自由时间。

2. 电子-声子互作用。采用刚性离子模型, 电子-声子互作用哈密顿量可写成

$$\hat{H}' = - \sum_n \mathbf{u}_n \cdot \nabla V^a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (7-22)$$

这里,  $\mathbf{u}_n$  是第  $n$  个原子的热振动位移,  $V^a(\mathbf{r})$  是原子的势场, 由第三章知, 热振动位移  $\mathbf{u}_n$  可表示成各支格波的叠加

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_n &= \sum_{j,q} \mathbf{Q}_j(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n - \omega_j t)} \\ &= \sum_{j,q>0} [\mathbf{Q}_j(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n - \omega_j t)} + \mathbf{Q}_j(-\mathbf{q}) e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n + \omega_j t)}] \\ &= \sum_{j,q>0} [\mathbf{Q}_j(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} e^{-i\omega_j t} + \mathbf{Q}_j(\mathbf{q})^* e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} e^{i\omega_j t}] \end{aligned} \quad (7-23)$$

[根据  $\mathbf{u}_n$  是实数的性质, 很容易证明

$$\mathbf{Q}_j(-\mathbf{q}) e^{-i\omega_j t} = \mathbf{Q}_j(\mathbf{q})^* e^{i\omega_j t}] ,$$

把(7-23)式代入(7-22)式, 则可得

$$\hat{H}' = \sum_j [\hat{H}_+^j e^{i\omega_j t} + \hat{H}_-^j e^{-i\omega_j t}] \quad (7-24)$$

这里已令

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_+^j &= - \sum_n \sum_{q>0} \mathbf{Q}_j(\mathbf{q}) \cdot \nabla V^a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \\ \hat{H}_-^j &= - \sum_n \sum_{q>0} \mathbf{Q}_j(\mathbf{q})^* \cdot \nabla V^a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \end{aligned} \right\} \quad (7-25)$$

根据含时微扰理论, 可计算得电子由  $\mathbf{k}$  状态跃迁至  $\mathbf{k}'$  状态的几率

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_j \frac{2\pi t}{\hbar} |\langle \mathbf{k} | \hat{H}_\pm^j | \mathbf{k}' \rangle|^2 \delta[E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}') \pm \hbar\omega_j]$$

单位时间内的跃迁几率即为

$$\begin{aligned} \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \frac{dW(\mathbf{k}, \mathbf{k}')}{dt} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_j |\langle \mathbf{k} | \hat{H}_\pm^j | \mathbf{k}' \rangle|^2 \delta[E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}') \pm \hbar\omega_j] \end{aligned} \quad (7-26)$$

上式中矩阵元

$$\begin{aligned} |\langle \mathbf{k} | \hat{H}'_{\pm} | \mathbf{k}' \rangle|^2 &= |\langle \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \hat{H}'_{\pm} | \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \\ &= |\mathbf{Q}_j(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{I}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})|^2 \delta_{\mathbf{k}' - \mathbf{k} \pm \mathbf{q}, \mathbf{K}_\Lambda} \end{aligned} \quad (7-27)$$

其中  $\mathbf{I}(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = -N \langle \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \nabla V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \rangle$ 。

根据(7-26)及(7-27)式可知, 在电子受声子(品格热振动)散射时, 必须同时满足能量守恒及波矢守恒

$$E(\mathbf{k}') = E(\mathbf{k}) \pm \hbar\omega_j \quad (7-28)$$

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q} \pm \mathbf{K}_\Lambda \quad (7-29)$$

在上面表式中, “+”相应于电子在散射过程中吸收了一个声子, 而“-”相应于发射一个声子。在波矢守恒中, 可以相差一个任意倒格矢  $\mathbf{K}_\Lambda$ 。这情况与第三章讨论声子间相互作用时相似, 当  $\mathbf{K}_\Lambda = 0$  时, 称之为正常过程, 当  $\mathbf{K}_\Lambda \neq 0$  时, 称之为倒逆过程, [参见(3-50)式]。由于声子能量  $\hbar\omega_j$  比电子能量  $E(\mathbf{k})$  小得多, 所以(7-28)式也可近似地写成

$$E(\mathbf{k}') \approx E(\mathbf{k}) \quad (7-28a)$$

即表示电子在受声子散射前后, 能量保持守恒, 这就相应于弹性散射。所以电子受声子的散射过程可近似地看成是弹性散射过程。

### 3. 纯金属的电阻率。

(i) 把(7-26)式代入(7-21)式, 并利用(7-27)式, 在等能面是球面, 并只考虑正常过程的情况下, 可计算得

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau(E)} &= \frac{4\pi^2}{\hbar} \left( \frac{2m^*}{\hbar^3} \right)^{3/2} \sqrt{E} \\ &\quad \int |\mathbf{Q}_j(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{I}(\mathbf{q})|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \\ &= \frac{8\pi^4}{\hbar} \frac{1}{V} \rho(E) \int |\mathbf{Q}_j(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{I}(\mathbf{q})|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (7-30)$$

这里已利用了等能面是球面情况下的电子状态密度表示式

$$\rho(E) = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

[参见第五章(5-17)式。]把(7-30)式代入(7-20)式,即可得到纯金属的电导率。

(ii) 纯金属的电导率与温度间的关系。由(7-23)式可见,  $Q_j(\mathbf{q})$  是格波的振幅, 而格波的能量应与其振幅的绝对值平方成正比。但另一方面, 格波的能量也与声子数密度成正比。因此

$$|Q_j(\mathbf{q})|^2 \propto \text{声子数密度} \quad (7-31)$$

另外, (7-30)式中的  $(1 - \cos \theta)$  具有下面的物理意义: 如图 7-1 所示,  $\theta$

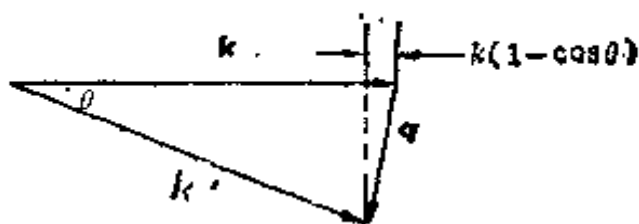


图 7-1 (7-30)式中  $(1 - \cos \theta)$  的物理意义

是  $\mathbf{k}$  与  $\mathbf{k}'$  间的夹角。假设  $\mathbf{k}$  沿着外电场的方向, 所以经过一次散射后, 在电场方向上的波矢将减少  $k - k' \cos \theta$ 。这样, 经过

$$p = \frac{k}{k - k' \cos \theta}$$

次散射后, 电子才完全失去电场方向上的波矢。常称  $p$  为有效散射数。在弹性散射情况下,  $k = k'$ , 所以

$$\text{有效散射数 } p = \frac{1}{1 - \cos \theta} \quad (7-32)$$

根据(7-31)及(7-32)式, (7-30)式可近似地表示成

$$\frac{1}{\tau} \propto \frac{\text{声子数密度}}{\text{有效散射数}} \quad (7-33)$$

$$\begin{aligned} \text{声子数密度} &= \frac{1}{V} \sum_{j\mathbf{q}} n(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \sum_{j\mathbf{q}} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{j\mathbf{q}}/k_B T} - 1} \\ &= \frac{1}{V} \int \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \rho(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (7-34)$$



这里, 已利用了第三章的(3-30)式, 式中  $\rho(\omega)$  是晶格振动的频率分布函数。若采用德拜模型,  $\rho(\omega)$  由(3-43)式给出。这时, (7-34)式可写成

$$\begin{aligned}\text{声子数密度} &= \frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{v_p^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \\ &= \frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{v_p^3} \left( \frac{K_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}\end{aligned}\quad (7-35)$$

低温下,  $T \ll \Theta_D$  时,

$$\text{声子数密度} \approx \frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{v_p^3} \left( \frac{K_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \propto T^3 \quad (7-36)$$

高温下,  $T \gg \Theta_D$  时,

$$\text{声子数密度} \approx \frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{v_p^3} \left( \frac{K_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{1+x-1} \propto T \quad (7-37)$$

下面再来看有效散射数  $p$  与温度间的变化关系。在低温下, 因为只能激发长波长的声子, 所以  $q$  很小。这样由图 7-1 可以看到,  $\theta$  也很小, 所以,

$$\frac{1}{p} = 1 - \cos \theta \approx \frac{1}{2} \theta^2 \approx \frac{1}{2} \left( \frac{q}{k} \right)^2$$

在温度  $T$  时, 能激发的声子频率  $\hbar\omega_j \leq K_B T$ 。在德拜模型下,

$$\hbar v_p q = \hbar\omega_j \leq K_B T,$$

所以

$$q \leq \frac{K_B}{\hbar v_p} T.$$

因此, 在低温下,

$$\text{有效散射数 } p \approx 2 \left( \frac{k}{q} \right)^2 \propto \frac{1}{T^2} \quad (7-38)$$

高温下, 因为  $\theta$  比较大, 每次散射基本上都使沿电场方向上的波矢减为零。所以

$$\text{有效散射数 } p \approx 1 \quad (7-39)$$

根据(7-36)、(7-38)以及(7-33)和(7-20)式,可得低温下

$$\sigma \propto \tau \propto \frac{1}{T^{\frac{3}{2}}} \quad (7-40)$$

高温下,由(7-37)及(7-39)式,可得

$$\sigma \propto \tau \propto \frac{1}{T} \quad (7-41)$$

(iii) 过渡元素金属的电导率。过渡元素金属具有不满的3d壳层。它的3d能带常与4s能带相交迭。而3d能带宽度很窄,具有很大的状态密度,〔由第五章讨论可知,每支能带可容纳的电子数为晶体原胞数 $N$ 的二倍。即每支能带的总状态数保持一定, $\Delta Z = 2N$ 。所以,能带越窄,则状态密度 $\Delta Z/\Delta E$ 就越大。〕

由(7-30)式可见, $\tau \propto \frac{1}{\rho(E)}$ 。因此3d能带的存在使过渡金属的弛豫时间大大变小,这就使过渡金属具有较大的电阻率。

### 三、由杂质散射引起的弛豫时间 $\tau$

1. 金属中处在电离杂质附近的电子势能可表示成

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\lambda r} \quad (7-42)$$

式中 $Z$ 表示杂质离子的电荷数与金属离子电荷数之差, $\epsilon$ 是金属介电常数, $1/\lambda$ 是屏蔽长度,它与金属中的导电电子密度 $n_0$ 及费米能级 $E_F$ 有关

$$\lambda^2 = \frac{3}{2} \frac{e^2 n_0}{\epsilon\epsilon_0 E_F} \quad (7-43)$$

根据玻恩近似方法,可计算得电子受电离杂质散射时的微分散射截面为

$$\sigma(\theta) = \left( \frac{2m^* Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar^2} \right) \frac{1}{(K^2 + \lambda^2)^2} \quad (7-44)$$

式中 $K = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| = 2k \sin \frac{\theta}{2}$ 。设有 $N$ 个处于 $\mathbf{k}$ 状态的电子,

以速度  $v$  入射至电离杂质, 则在单位时间内被电离杂质散射至立体角  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$  的电子数为

$$\frac{N}{V} v \sigma(\theta) d\Omega \quad (7-45)$$

这里,  $V$  为晶体体积。但因为  $\Theta(k, k', \theta)$  表示在单位时间内  $k$  状态的电子被散射至  $k'$  状态的几率, [这里,  $k'$  的绝对值与  $k$  相等, 而方向与  $k$  相夹  $\theta$  角。] 所以, 被散射至  $d\Omega$  的电子数也可写成

$$N \Theta(k, k', \theta) d\Omega \quad (7-46)$$

比较(7-45)与(7-46)式, 可得

$$\Theta(k, k', \theta) = \frac{v \sigma(\theta)}{V} \quad (7-47)$$

前面只考虑被一个电离杂质散射的情况。如果晶体中存在有  $N_I$  个杂质, 则

$$\Theta(k, k', \theta) = \frac{N_I v \sigma(\theta)}{V} = n_I v \sigma(\theta) \quad (7-48)$$

式中  $n_I$  表示杂质密度。把(7-44)、(7-48)式代入(7-21)式, 可给出由杂质散射所引起的弛豫时间

$$\frac{1}{\tau_I(E)} = 2\pi n_I \left( \frac{2m^* Z e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 \hbar^2 \lambda^2} \right)^2 v \int_0^1 \frac{8x^3 dx}{\left( 1 + \frac{4k^2}{\lambda^2} x^2 \right)^2} \quad (7-49)$$

在得到上面结果时, 已利用了关系式:  $K = 2k \sin \frac{\theta}{2}$ 。因为  $v$  及  $k$  均是电子能量  $E$  的函数, 所以  $\tau_I$  也是  $E$  的函数。由上面的表式中可以看到,  $\tau_I(E)$  与温度没有关系。

## 2. 合金的电导

(i) 马德森定则。溶质浓度较小以至可以忽略它们间的相互作用(可以把它们看成是单独的散射中心), 这时合金的电阻率可以写成

$$\rho = \rho_I + \rho_m(T) \quad (7-50)$$

等式右边第一项相应于被溶质散射所引起的电阻率，第二项相应于由晶格振动(声子)散射所引起的电阻率。

(ii) 诺伯里定则。 $\rho_I$  不仅与溶质的含量有关，而且与溶剂及溶质的原子价  $Z_m$  及  $Z_I$  有关

$$\rho_I = A_2 + A_1(Z_m - Z_I)^2 \quad (7-51)$$

这很容易用(7-49)式加以说明

$$\rho_I \propto \frac{1}{\tau_I} \propto Z^2 = (Z_m - Z_I)^2$$

(iii) 对高浓度无序合金，若把电阻率  $\rho$  写成

$$\rho = \rho_0 + \rho(T)$$

则其中与温度无关的部分  $\rho_0$  与合金浓度  $x$  具有下面关系

$$\rho_0 \propto x(1-x) \quad (7-52)$$

## 习 题

**7-1** 对某一各向同性的金属沿某一方向施加电场  $\mathcal{E}$ ，并在该方向上，使金属保持有温度梯度  $\nabla T$ ，在弛豫时间近似下，试用玻尔兹曼方程导出该时流过金属的电流密度。

**解** 当晶体中存在有温度梯度时，晶体电子在坐标空间中的分布也变得不均匀，因此电子分布函数不仅是  $\mathbf{k}$  的函数，而且也是  $\mathbf{r}$  的函数。玻尔兹曼方程应由(7-8)式给出

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = b - a \quad (7-1-1)$$

在弛豫时间近似下，可写成

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{f_0 - f}{\tau} \quad (7-1-2)$$

在电场作用下，根据第五章(5-72)式，

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \mathbf{F} = -\frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \quad (7-1-3)$$

通常所加电场与晶体电子在晶体内部受到的势场相比小得多, 因此, 由电场及温度梯度所引起的分布函数的改变量

$$f_1 = f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - f_0(E)$$

应是一个小量, 所以可作下面的近似

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= -\frac{e}{\hbar} \mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ &= -\frac{e}{\hbar} \mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} [f_0(E) + f_1] \approx -\frac{e}{\hbar} \mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0(E) \\ &= -\frac{e}{\hbar} \mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \end{aligned} \quad (7-1-4)$$

同样

$$\begin{aligned} \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &\approx \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_0(E) \\ &= \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} T \frac{\partial f_0}{\partial T} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} E_F \frac{\partial f_0}{\partial E_F} \end{aligned} \quad (7-1-5)$$

由于温度梯度的存在使费米能级也随空间坐标而发生变化, 所以在考虑  $\nabla_{\mathbf{r}} f_0(E)$  时, 必须增加上式中的第二项。因为  $f_0(E)$  是费米分布函数, 所以

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0(E)}{\partial T} &= -\frac{E - E_F}{T} \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \\ \frac{\partial f_0(E)}{\partial E_F} &= -\frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \end{aligned} \quad (7-1-6)$$

因此, (7-1-5)式可写成

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \approx \frac{E - E_F}{T} \mathbf{v} \cdot \nabla T \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} - \mathbf{v} \cdot \nabla E_F \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (7-1-7)$$

这里已把  $\nabla_{\mathbf{r}} T$  及  $\nabla_{\mathbf{r}} E_F$  简写成  $\nabla T$  及  $\nabla E_F$ 。把 (7-1-4) 及 (7-1-7) 式代入 (7-1-2) 式, 可得

$$-\frac{E-E_F}{T} \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{v} \cdot \nabla T - \mathbf{v} \cdot \nabla E_F \frac{\partial f_0}{\partial E} - \frac{e}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E \\ = \frac{f_0 - f}{\tau}$$

由此可计算得

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \approx f_0(E) + \frac{e}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau \left[ \mathcal{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E + \frac{\hbar}{e} \mathbf{v} \cdot \nabla E_F \right] \\ + \frac{E-E_F}{T} \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau \mathbf{v} \cdot \nabla T \quad (7-1-8)$$

假设晶体电子的等能面是球面, 则

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (7-1-9)$$

$$\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{m^*} \mathbf{k} \quad (7-1-10)$$

由第五章(5-71)式, 晶体电子的速度

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E = \frac{\hbar}{m^*} \mathbf{k} \quad (7-1-11)$$

把(7-1-10)及(7-1-11)式代入(7-1-8)式, 可得

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \approx f_0(E) + \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau(E) \mathbf{v} \cdot (e\mathcal{E} + \nabla E_F) \\ + \frac{E-E_F}{T} \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{v} \cdot \nabla T \quad (7-1-12)$$

流过金属的电流密度  $\mathbf{j}$  可由(7-15)式给出

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{V} \int e \mathbf{v} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rho(E) dE \\ \approx -\frac{1}{V} \int e \mathbf{v} f_0(E) \rho(E) dE \\ - \frac{e^2}{V} \int \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{v} \left[ \mathbf{v} \cdot \left( \mathcal{E} + \frac{1}{e} \nabla E_F \right) \right] \rho(E) dE \\ - \frac{e}{V} \int \frac{E-E_F}{T} \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \nabla T) \rho(E) dE \quad (7-1-13)$$

上式中第一项表示热平衡时的电流密度, 显然它应等于零。可以写出电流密度  $\mathbf{j}$  在  $\alpha$  方向上的分量

$$\begin{aligned} j_{\alpha} &= \sum_{\beta=1}^3 \left\{ \frac{e^2}{V} \int \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] v_{\alpha} v_{\beta} \rho(E) dE \right\} \\ &\quad \left[ \mathcal{E}_{\beta} + \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial r_{\beta}} - \frac{E_F}{eT} \frac{\partial T}{\partial r_{\beta}} \right] \\ &\quad + \sum_{\beta=1}^3 \left\{ \frac{e}{V} \int E \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] v_{\alpha} v_{\beta} \rho(E) dE \right\} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r_{\beta}} \\ &= \sum_{\beta=1}^3 \left[ G_{\alpha\beta} \left( \mathcal{E}_{\beta} + \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial r_{\beta}} - \frac{E_F}{eT} \frac{\partial T}{\partial r_{\beta}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{eT} v_{\alpha} \frac{\partial T}{\partial r_{\beta}} \right] \end{aligned} \quad (7-1-14)$$

这里已令

$$G_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{V} \int \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] v_{\alpha} v_{\beta} \rho(E) dE \quad (7-1-15)$$

$$v_{\alpha} = \frac{e}{V} \int E \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] v_{\alpha} v_{\beta} \rho(E) dE \quad (7-1-16)$$

并以  $r_{\beta}$  表示  $x, y, z$  (相应于  $\beta=1, 2, 3$ )。状态密度  $\rho(E)$  应由 (5-16) 式给出, 所以 (7-1-15) 式可写成

$$\begin{aligned} G_{\alpha\beta} &= \frac{e^2}{V} \frac{2V}{(2\pi)^3} \int dE \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] \oint_{\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = E} v_{\alpha} v_{\beta} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \\ &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] \tau(E) G_{\alpha\beta}(E) dE \end{aligned} \quad (7-1-17)$$

这里已令

$$G_{\alpha\beta}(E) = \oint_{\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = E} v_{\alpha} v_{\beta} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (7-1-18)$$

利用 (7-1-10) 及 (7-1-11) 式, 并取  $z$  轴为极轴在  $\mathbf{k}$  空间中引进球面极坐标, 则

$$\begin{aligned}
G_{xy} = G_{yx}(E) &= \oint_{\frac{k^2}{2m^*} = E} \frac{\hbar^2}{m^{*2}} k_x k_y - \frac{dS}{\hbar^2} \frac{1}{k} \\
&= \frac{1}{m^*} k^3 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi d\theta d\varphi = 0 \\
G_{xz} = G_{zx}(E) &= \frac{1}{m^*} k^3 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^2 \theta \cos \theta \cos \varphi d\theta d\varphi = 0 \\
G_{yz} = G_{zy}(E) &= \frac{1}{m^*} k^3 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^2 \theta \cos \theta \sin \varphi d\theta d\varphi = 0
\end{aligned}$$

考虑到球对称性,

$$\begin{aligned}
G_{\alpha\alpha}(E) &= G_{yy}(E) = G_{zz}(E) \\
&= \frac{k^3}{m^*} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi \\
&= \frac{1}{m^*} \frac{4\pi}{3} k^3 = \frac{1}{m^*} \frac{4\pi}{3} \left( \frac{2m^* E}{\hbar^2} \right)^{3/2} \\
&= \frac{8\pi}{3} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} E^{3/2}
\end{aligned}$$

所以  $G_{\alpha\alpha}(E)$  可以写成

$$G_{\alpha\alpha}(E) = \frac{8\pi}{3} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} E^{3/2} \delta_{\alpha\beta} \quad (7-1-19)$$

把上式代入(7-1-17)式, 可得

$$\sigma_{\alpha\alpha} = \frac{2e^2}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \delta_{\alpha\alpha} \int \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] E^{3/2} \tau(E) dE \quad (7-1-20)$$

同理, 利用(5-16)式, (7-1-16)式可写成

$$\begin{aligned}
r_{\alpha\beta} &= \frac{e^2}{V} \frac{2V}{(2\pi)^3} \int dE E \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] \oint_{\frac{k^2}{2m^*} = E} v_\alpha v_\beta \frac{dS}{|\nabla_k E|} \\
&= \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] E \tau(E) G_{\alpha\beta}(E) dE \\
&= \frac{2e^2}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \delta_{\alpha\beta} \int \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] E^{5/2} \tau(E) dE \quad (7-1-21)
\end{aligned}$$



由于  $\delta_{\alpha\beta}$  的存在, 所以  $\sigma_{\alpha\beta}$ ,  $\eta_{\alpha\beta}$  的非对角项均为零, 而其对角项也都相等, 所以它们都为标量, 可记作

$$\sigma \equiv \sigma_{\alpha\alpha} = \frac{2e^2}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \int \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] E^{3/2} \tau(E) dE \quad (7-1-22)$$

$$\eta \equiv \eta_{\alpha\alpha} = \frac{2e^2}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \int \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] E^{5/2} \tau(E) dE \quad (7-1-23)$$

而(7-1-14)式可直接写成矢量形式

$$\mathbf{j} = \sigma \left( \mathcal{E} + \frac{1}{e} \nabla E_F - \frac{E_F}{eT} \nabla T \right) + \frac{1}{eT} \eta \nabla T \quad (7-1-24)$$

利用第五章(5-21)式, (7-1-22)及(7-1-23)式可分别写成

$$\sigma = \frac{2e^2}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \left\{ E_F^{3/2} \tau(E_F) + \frac{\sigma^2}{6} (K_B T)^2 [E^{3/2} \tau(E)]''_{E_F} \right\} \quad (7-1-25)$$

$$\eta = \frac{2e^2}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \left\{ E_F^{5/2} \tau(E_F) + \frac{\sigma^2}{6} (K_B T)^2 [E^{5/2} \tau(E)]''_{E_F} \right\} \quad (7-1-26)$$

把上两式代入(7-1-24)式, 可得

$$\mathbf{j} = \sigma \left( \mathcal{E} + \frac{1}{e} \nabla E_F \right) + \zeta \nabla T \quad (7-1-27)$$

这里  $\zeta$  由下式给出

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{eK_B^2 T}{9} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \{ [E^{5/2} \tau(E)]''_{E_F} - E_F [E^{3/2} \tau(E)]''_{E_F} \} \\ &= \frac{eK_B^2 T}{9} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \{ 3E_F^{1/2} \tau(E_F) + 2E_F^{3/2} \tau'(E_F) \} \end{aligned} \quad (7-1-28)$$

在(7-1-25)式中, 如果忽略第二项, 并考虑到第五章(5-24)式, 即可得

$$\sigma \approx \frac{2e^2}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} E_F^{3/2} \tau(E_F) = \frac{ne^2 \tau(E_F)}{m^*} \quad (7-1-29)$$

从(7-1-27)式可以看到, 电流由三部分组成, 第一部分是由

电子在电场作用下所产生的漂移电流  $\sigma \mathcal{E}$ 。由第五章(5-26)式可知,在等能面是球面的情况下,费米能级随着温度的升高而下降。因此,当金属中存在有温度梯度时,在高温端的费米能级将比低温端的费米能级低,即在晶体中形成费米能级的梯度。因为费米能级是电子的化学势,所以在低费米能级处将有较多的电子密度,因而在晶体中也形成电子密度的梯度。而电子密度梯度的存在一方面将产生扩散电流  $\zeta \nabla T$ ; 另一方面,因为电子是带负的,电子密度梯度的存在也在晶体中形成一个电压差,这就引起一个附加的漂移电流  $\frac{\sigma}{e} \nabla E_F$ 。

**7-2** 在弛豫时间近似下,利用玻尔兹曼方程求出金属的电子热导率。

**解** 习题 7-1 中,在弛豫时间近似下,利用玻尔兹曼方程已求得等能面为球面情况下的电子分布函数,可由 (7-1-12) 式表出

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \approx f_0(E) + \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau(E) \mathbf{v} \cdot (\mathcal{E} + \nabla E_F) + \frac{E - E_F}{T} \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{v} \cdot \nabla T \quad (7-2-1)$$

因为每个电子携带能量  $E(\mathbf{k})$ , 所以热能流密度可表示成

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= \frac{1}{V} \int E \mathbf{v} \, dn = \frac{1}{V} \int E \mathbf{v} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rho(E) dE \\ &= \frac{1}{V} \int E \mathbf{v} f_0(E) \rho(E) dE \\ &\quad + \frac{e}{V} \int E \mathbf{v} \left[ \mathbf{v} \cdot \left( \mathcal{E} + \frac{1}{e} \nabla E_F \right) \right] \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} \rho(E) dE \\ &\quad + \frac{1}{V} \int \frac{E - E_F}{T} E \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \nabla T) \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} \rho(E) dE \end{aligned} \quad (7-2-2)$$

上式中第一项表示热平衡时的热能流密度, 显然它应等于零。热能流密度  $\mathbf{Q}$  在  $\alpha$  方向上的分量可写成

$$\begin{aligned} Q_{\alpha} = & \sum_{\beta=1}^3 \left\{ \frac{e}{V} \int E \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} v_{\alpha} v_{\beta} \rho(E) dE \right\} \\ & \left( \mathcal{E}_{\beta} + \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial r_{\beta}} - \frac{E_F}{eT} \frac{\partial T}{\partial r_{\beta}} \right) \\ & + \sum_{\beta=1}^3 \left\{ \frac{e}{V} \int E^2 \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} v_{\alpha} v_{\beta} \rho(E) dE \right\} \frac{1}{eT} \frac{\partial T}{\partial r_{\beta}} \\ & - \sum_{\beta=1}^3 \left\{ {}^1K_{\alpha\beta} \left( \mathcal{E}_{\beta} + \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial r_{\beta}} - \frac{E_F}{eT} \frac{\partial T}{\partial r_{\beta}} \right) \right. \\ & \left. + {}^2K_{\alpha\beta} \frac{1}{eT} \frac{\partial T}{\partial r_{\beta}} \right\} \end{aligned} \quad (7-2-3)$$

这里已令

$${}^1K_{\alpha\beta} = \frac{e}{V} \int E \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} v_{\alpha} v_{\beta} \rho(E) dE \quad (7-2-4)$$

$${}^2K_{\alpha\beta} = \frac{e}{V} \int E^2 \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} v_{\alpha} v_{\beta} \rho(E) dE \quad (7-2-5)$$

并以  $r_{\beta}$  表示  $x, y, z$  (相应于  $\beta=1, 2, 3$ )。状态密度  $\rho(E)$  应由第五章(5-16)式给出, 所以(7-2-4)式可写成

$$\begin{aligned} {}^1K_{\alpha\beta} = & \frac{e}{V} \frac{2V}{(2\pi)^3} \int E \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} \\ & \oint_{\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = E} v_{\alpha} v_{\beta} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|} dE \\ = & - \frac{e}{4\pi^3} \int E \tau(E) \left[ - \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] G_{\alpha\beta}(E) dE \end{aligned} \quad (7-2-6)$$

这里已令

$$G_{\alpha\beta}(E) = \oint_{\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = E} v_{\alpha} v_{\beta} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (7-2-7)$$

同样, (7-2-5)式也可写成

$${}^2K_{\alpha\beta} = - \frac{e}{4\pi^3} \int E^2 \tau(E) \left[ - \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] G_{\alpha\beta}(E) dE \quad (7-2-8)$$

在习题 7-1 中, 已计算得  $G_{\alpha\beta}(E)$ , 如 (7-1-19) 式所示

$$G_{\alpha\beta}(E) = \frac{8\pi}{3} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} E^{3/2} \delta_{\alpha\beta} \quad (7-2-9)$$

把上式代入 (7-2-6) 式, 并利用第五章 (5-21) 式, 可得

$$\begin{aligned} {}^1K_{\alpha\beta} &= -\frac{2e}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \int E^{5/2} \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] dE \delta_{\alpha\beta} \\ &= -\frac{2e}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \delta_{\alpha\beta} \left\{ E_F^{5/2} \tau(E_F) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 [E^{5/2} \tau(E)]''_{E_F} \right\} \end{aligned} \quad (7-2-10)$$

同理,

$$\begin{aligned} {}^2K_{\alpha\beta} &= -\frac{2e}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \int E^{7/2} \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] dE \delta_{\alpha\beta} \\ &= -\frac{2e}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \delta_{\alpha\beta} \left\{ E_F^{7/2} \tau(E_F) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 [E^{7/2} \tau(E)]''_{E_F} \right\} \end{aligned} \quad (7-2-11)$$

从上面两式可以看到,  ${}^1K_{\alpha\beta}$  及  ${}^2K_{\alpha\beta}$  实际上均为标量, 因此 (7-2-8) 式可以写成矢量形式

$$\mathbf{Q} = {}^1K \left( \mathcal{E} + \frac{1}{e} \nabla E_F - \frac{E_F}{eT} \nabla T \right) + {}^2K \frac{1}{eT} \nabla T \quad (7-2-12)$$

这里已令

$$\begin{aligned} {}^1K \equiv {}^1K_{\alpha\alpha} &= -\frac{2e}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \left\{ E_F^{5/2} \tau(E_F) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 [E^{5/2} \tau(E)]''_{E_F} \right\} \end{aligned} \quad (7-2-13)$$

$$\begin{aligned} {}^2K \equiv {}^2K_{\alpha\alpha} &= -\frac{2e}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \left\{ E_F^{7/2} \tau(E_F) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 [E^{7/2} \tau(E)]''_{E_F} \right\} \end{aligned} \quad (7-2-14)$$

把上面两式代入(7-2-12)式,可得

$$\mathbf{Q} = {}^1K \left( \mathcal{E} + \frac{1}{e} \nabla E_F \right) + {}^3K \nabla T \quad (7-2-15)$$

这里已令

$$\begin{aligned} {}^3K &= -\frac{K_B^2 T}{9} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \{ [E_F^{3/2} \tau(E)]'_{E_F} - E_F [E_F^{3/2} \tau(E)]'' \} \\ &= -\frac{K_B^2 T}{9} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} [5E_F^{3/2} \tau(E_F) + 2E_F^{1/2} \tau'(E_F)] \end{aligned} \quad (7-2-16)$$

在习题 7-1 中, 已得到同时存在有温度梯度及电场情况下的电流密度, 由(7-1-27)式给出

$$\mathbf{j} = \sigma \left( \mathcal{E} + \frac{1}{e} \nabla E_F \right) + \zeta \nabla T \quad (7-2-17)$$

这里  $\sigma$  及  $\zeta$  分别由(7-1-29)及(7-1-28)式给出

$$\sigma = \frac{2e^2}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} E_F^{3/2} \tau(E_F) \quad (7-2-18)$$

$$\zeta = \frac{eK_B^2 T}{9} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} [3E_F^{1/2} \tau(E_F) + 2E_F^{3/2} \tau'(E_F)] \quad (7-2-19)$$

在没有外加电场的情况下,  $\mathcal{E} = 0$ , (7-2-15) 及 (7-2-17) 式可分别写成

$$\mathbf{Q} = {}^1K \left( \frac{1}{e} \nabla E_F \right) + {}^3K \nabla T \quad (7-2-20)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \left( \frac{1}{e} \nabla E_F \right) + \zeta \nabla T \quad (7-2-21)$$

这时, 晶体中仍然存在有由于电子密度梯度的存在而引起的内建电场。(由于电子带有负电, 因此电子密度梯度必然引起电场). 它即表示为  $\frac{1}{e} \nabla E_F$ 。通常, 考虑金属的电子热传导时, 在金属中并不存在电流, 即  $\mathbf{j} = 0$ 。这样, 由(7-1-21)式可以得到由温度梯度的存在而引起的内建电场

$$\frac{1}{e} \nabla E_F = -\frac{\zeta}{\sigma} \nabla T \quad (7-2-22)$$

把上式代入(7-2-20)式, 可得

$$\mathbf{Q} = \left( {}^3K - \frac{\zeta}{\sigma} {}^1K \right) \nabla T \quad (7-2-23)$$

因为热导率定义为

$$\mathbf{Q} = -K \nabla T \quad (7-2-24)$$

比较上面两式, 可得电子热导率

$$K = \frac{\zeta {}^1K}{\sigma} - {}^3K \quad (7-2-25)$$

把(7-2-13)、(7-2-16)、(7-2-18)及(7-2-19)式一起代入上式, 可得

$$\begin{aligned} K &= -\frac{2e}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} E_F^{5/2} \tau(E_F) \\ &\quad \times \frac{eK_B^2 T}{9} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} [3E_F^{1/2} \tau(E_F) + 2E_F^{3/2} \tau'(E_F)] \\ &\quad \times \left[ \frac{2e^2}{3\pi^2} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} E_F^{3/2} \tau(E_F) \right]^{-1} \\ &\quad + \frac{K_B^2 T}{9} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} [5E_F^{3/2} \tau(E_F) + 2E_F^{5/2} \tau'(E_F)] \\ &= \frac{K_B^2 T}{9} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar^3} \cdot 2E_F^{3/2} \tau(E_F) \\ &= \frac{\pi^2}{3} \frac{K_B^2}{e^2} T \sigma \end{aligned} \quad (7-2-26)$$

这样, 从上式就可给出魏德曼-弗兰兹定律 (Wiedemann-Franz law) 表示式

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \frac{K_B^2}{e^2} T \quad (7-2-27)$$

即  $\frac{K}{\sigma T}$  是一个与温度无关而且也与金属材料无关的常数, 常称

此常数为 Lorenz 数。

**7-3** 假设某晶体中导电电子的能量色散关系可写成

$$E(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right)$$

试在弛豫时间近似下(假定弛豫时间  $\tau$  仅是能量  $E$  的函数), 导出晶体的电导率。

解 当晶体中没有温度梯度, 而只有外加电场  $\mathcal{E}$  时, 电子的分布函数由(7-13)式给出

$$f(\mathbf{k}) = f_0(E) + e\tau(\mathcal{E} \cdot \mathbf{v}) \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (7-3-1)$$

假设在  $\mathbf{k}$  空间的体积元  $d\tau_k$  内有  $dn$  个电子, 由第五章讨论知道, 在单位  $\mathbf{k}$  空间体积中, 可以有  $2V/(2\pi)^3$  个状态数( $V$  是晶体的体积), 所以在  $d\tau_k$  内可以有  $\frac{2V}{(2\pi)^3} d\tau_k$  个状态数。而这些状态中电子的占据几率由  $f(\mathbf{k})$  给出, 所以  $d\tau_k$  中的电子密度为

$$dn = \frac{1}{V} \frac{2V}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}) d\tau_k = \frac{2}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}) d\tau_k \quad (7-3-2)$$

如果这些电子具有速度  $\mathbf{v}$ , 则由这些电子引起的电流密度为

$$d\mathbf{j} = -e\mathbf{v} dn$$

因此总的电流密度为

$$\mathbf{j} = \int d\mathbf{j} = - \int e\mathbf{v} dn = - \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{BZ} e\mathbf{v} f(\mathbf{k}) d\tau_k \quad (7-3-3)$$

把(7-3-1)式代入上式, 得

$$\begin{aligned} \mathbf{j} = & - \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{BZ} e\mathbf{v} f_0(E) d\tau_k \\ & + \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \tau(E) \left[ - \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathcal{E}) d\tau_k \end{aligned} \quad (7-3-4)$$

上式中第一项表示热平衡情况下的电流密度, 显然它应该等于

零。由上式可以写出  $j$  在  $\alpha$  方向上的分量

$$j_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^3 \left[ \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{BZ} \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] v_{\alpha} v_{\beta} d\tau_k \right] \mathcal{E}_{\beta} \quad (7-3-5)$$

已知导电电子的能量色散关系可表示成

$$E(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right) \quad (7-3-6)$$

因此可以求出导电电子的平均速度  $v$  在  $\alpha$  方向上的分量

$$v_{\alpha} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_{\alpha}} = \frac{\hbar k_{\alpha}}{m_{\alpha}} \quad (7-3-7)$$

所以(7-3-5)式可表示成

$$j_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^3 \left[ \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi^3 m_{\alpha} m_{\beta}} \int_{BZ} \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] k_{\alpha} k_{\beta} d\tau_k \right] \mathcal{E}_{\beta} \quad (7-3-8)$$

为了计算上面的积分,作下面的变量变换

$$k_{\alpha} = \sqrt{m_{\alpha}} q_{\alpha} \quad (7-3-9)$$

因此, (7-3-6)式可写成

$$E(q) = \frac{\hbar^2}{2} (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2) = \frac{\hbar^2}{2} q^2 \quad (7-3-10)$$

在  $k$  空间中的体积元  $d\tau_k$  可表示成

$$\begin{aligned} d\tau_k &= dk_x dk_y dk_z = \sqrt{m_x m_y m_z} dq_x dq_y dq_z \\ &= \sqrt{m_x m_y m_z} d\tau_q \end{aligned} \quad (7-3-11)$$

因此, (7-3-8)式可写成

$$\begin{aligned} j_{\alpha} &= \sum_{\beta=1}^3 \left[ \frac{e^2 \hbar^2 \sqrt{m_x m_y m_z}}{4\pi^3 \sqrt{m_{\alpha} m_{\beta}}} \int_{BZ} \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] q_{\alpha} q_{\beta} d\tau_q \right] \mathcal{E}_{\beta} \\ &= \sum_{\beta=1}^3 \sigma_{\alpha\beta} \mathcal{E}_{\beta} \end{aligned} \quad (7-3-12)$$

所以, 电导体  $\sigma_{\alpha\beta}$  可表示成



$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2 \hbar^2 \sqrt{m_\alpha m_\beta m_c}}{4\pi^3 \sqrt{m_\alpha m_\beta}} \int_{BZ} \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] q_\alpha q_\beta d\tau_q \quad (7-3-13)$$

为了计算积分

$$I_{\alpha\beta} = \int_{BZ} \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] q_\alpha q_\beta d\tau_q,$$

引进球面极坐标, 因此,

$$I_{xy} = I_{yx} = \int \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] q^2 \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi q^2 \sin \theta dq d\theta d\varphi$$

$$= \int \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] q^4 dq \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos \varphi \sin \varphi d\varphi \\ = 0$$

$$I_{xz} = I_{zx} = \int \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] q^4 dq \int_0^\pi \sin^2 \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi \\ = 0$$

$$I_{yz} = I_{zy} = \int \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] q^4 dq \int_0^\pi \sin^2 \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} \sin \varphi d\varphi \\ = 0$$

$$I_{xx} = I_{yy} = I_{zz} = \int \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] q^4 dq \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ = \frac{4\pi}{3} \int \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] q^4 dq$$

根据(7-3-10)式,

$$q^4 dq = \frac{2\sqrt{2} E^{3/2}}{\hbar^3} dE$$

$$\text{所以, } I_{xx} = I_{yy} = I_{zz} = \frac{4\pi}{3} \int \tau(E) \left[ -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right] \frac{2\sqrt{2}}{\hbar^3} E^{3/2} dE \\ \approx \frac{8\sqrt{2}\pi}{3\hbar^3} E_F^{3/2} \tau(E_F)$$

这里已利用了第五章(5-21)式, 并只取其第一项。这样,

$$J_{\alpha} = \frac{8\sqrt{2}\pi}{3\hbar^3} E_F^{3/2} \tau(E_F) \delta_{\alpha 3} \quad (7-3-14)$$

因此, (7-3-13) 式可写成

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{2\sqrt{2}e^2}{3\hbar^3\pi^2} \sqrt{\frac{m_x m_y m_z}{m_\alpha m_\beta}} E_F^{3/2} \tau(E_F) \delta_{\alpha\beta} \quad (7-3-15)$$

总的电子密度  $n$  可根据 (7-3-2) 式求出。因为在加电场前后, 金属中的电子密度  $n$  是不会发生变化的, 所以式中  $f(\mathbf{k})$  可用热平衡时的费米分布  $f_0(E)$  来代替。另一方面, 因为费米能级随温度变化很小, 因此 (7-3-15) 式中的  $E_F$  可近似地看成是绝对零度时的费米能级。而在绝对零度下,

$$f_0(E) = \begin{cases} 1 & E \leq E_F \\ 0 & E > E_F \end{cases}$$

所以电子密度  $n$  可表示成

$$\begin{aligned} n &= \int dn = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\tau_k = \frac{\sqrt{m_x m_y m_z}}{4\pi^3} \int_{\frac{\hbar^2 k^2}{2} = E_F} d\tau_k \\ &= \frac{\sqrt{m_x m_y m_z}}{4\pi^3} \frac{4\pi}{3} q_F^3 = \frac{\sqrt{m_x m_y m_z}}{3\pi^2} \frac{2\sqrt{2}}{\hbar^3} E_F^{3/2} \end{aligned} \quad (7-3-16)$$

把上式代入 (7-3-15) 式, 则可得

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{n e^2 \tau(E_F)}{\sqrt{m_\alpha m_\beta}} \delta_{\alpha\beta} \quad (7-3-17)$$

电导率可表示成下面的张量形式

$$\sigma = \begin{pmatrix} \frac{n e^2 \tau(E_F)}{m_x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{n e^2 \tau(E_F)}{m_y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{n e^2 \tau(E_F)}{m_z} \end{pmatrix} \quad (7-3-18)$$

**7-4** 已知半导体硅的导带底有 6 个极小值, 等能面均为旋

转椭球面, 有效质量分别为  $m_t$  和  $m_l$ 。试求高掺杂  $n$  型硅晶体的导带电子迁移率。[假设弛豫时间为  $\tau(E)$ ]。

解 如图 7-4-1 所示, 硅晶体的导带底在  $k$  空间中分别处在  $[0, 0, 1]$ 、 $[0, 1, 0]$  及  $[1, 0, 0]$  三个轴上。若取  $[1, 0, 0]$ 、 $[0, 1, 0]$  及  $[0, 0, 1]$  三个轴为  $x$ 、 $y$ 、 $z$  坐标轴, 则六个导带底附近的电子等能面——六个旋转椭球面可表示成

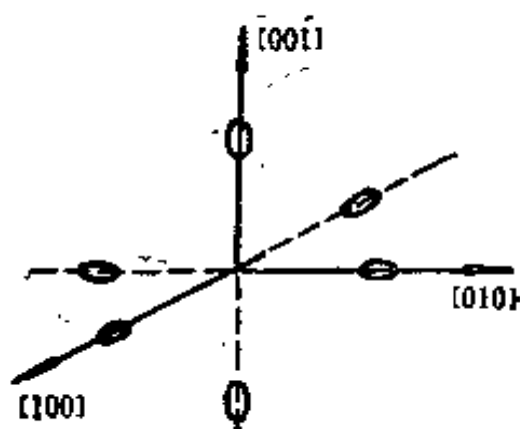


图 7-4-1  $k$  空间中硅晶体的六个导带底椭球面

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{(k_x \pm k_0)^2}{m_l} + \frac{k_y^2}{m_t} + \frac{k_z^2}{m_t} \right\} \quad (7-4-1)$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{k_x^2}{m_t} + \frac{(k_y \pm k_0)^2}{m_l} + \frac{k_z^2}{m_t} \right\} \quad (7-4-2)$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{k_x^2}{m_t} + \frac{k_y^2}{m_t} + \frac{(k_z \pm k_0)^2}{m_l} \right\} \quad (7-4-3)$$

这里  $k_0$  表示导带底离布里渊区中心点的距离。根据习题 7-3 的讨论可知, 处在  $[1, 0, 0]$  轴上的两个椭球附近的电子对电导率的贡献可写成

$$\sigma_{[100]} = \begin{pmatrix} \frac{n_{[100]}e^2\tau(E_F)}{m_l} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{n_{[100]}e^2\tau(E_F)}{m_t} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{n_{[100]}e^2\tau(E_F)}{m_l} \end{pmatrix} \quad (7-4-4)$$

这里,  $n_{[100]}$  表示处在这两个椭球内的电子密度, 它应是总电子密度  $n$  的  $1/3$ , 即  $n_{[100]} = \frac{n}{3}$ 。所以, (7-4-4) 式也可写成

$$\sigma_{[100]} = \frac{ne^2\tau(E_F)}{3} \begin{pmatrix} \frac{1}{m_l} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_t} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_l} \end{pmatrix} \quad (7-4-5)$$

同理, 可以写出处在  $[0, 1, 0]$  及  $[0, 0, 1]$  轴上的两对椭球内的电子所引起的电导率

$$\sigma_{[010]} = \frac{ne^2\tau(E_F)}{3} \begin{pmatrix} \frac{1}{m_t} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_l} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_t} \end{pmatrix} \quad (7-4-6)$$

$$\sigma_{[001]} = \frac{ne^2\tau(E_F)}{3} \begin{pmatrix} \frac{1}{m_t} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_t} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_l} \end{pmatrix} \quad (7-4-7)$$

因此, 总的电导率为

$$\sigma = \sigma_{[100]} + \sigma_{[010]} + \sigma_{[001]} \\ = \frac{ne^2\tau(E_F)}{3} \left[ \frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t} \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

所以,总的电导率 $\sigma$ 是一个标量,通常写成为

$$\sigma = \frac{ne^2\tau(E_F)}{m^*} \quad (7-4-8)$$

这里,已令

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t} \right] \quad (7-4-9)$$

常称 $m^*$ 为电子的电导有效质量。因此电子的迁移率 $\mu$ 可表示成

$$\mu = \frac{e\tau(E_F)}{m^*} \quad (7-4-10)$$

**7-5** 设有两块纯金属, 它们的导电电子能带色散关系可表示成

$$A \text{ 金属: } E(\mathbf{k}) = Ak^2$$

$$B \text{ 金属: } E(\mathbf{k}) = Bk^2$$

已知 $A > B$ , 如果它们的导电电子密度相等, 而且受声子散射的散射矩阵元也相等, 试比较此两块金属的电导率哪一块比较大?

**解** 在弛豫时间近似下, 金属的电导率可写成

$$\sigma = \frac{ne^2\tau(E_F)}{m^*} \quad (7-5-1)$$

因为两块金属具有相同的导电电子密度, 因此为了比较此两块金属的电导率, 只要比较一下它们的有效质量 $m^*$ 及弛豫时间 $\tau(E_F)$ 。

根据第五章(5-74)式可得两块金属的有效质量分别为

$$\left. \begin{array}{l} A \text{ 金属: } m_A^* = \frac{\hbar^2}{2A} \\ B \text{ 金属: } m_B^* = \frac{\hbar^2}{2B} \end{array} \right\} \quad (7-5-2)$$

在纯金属的情况下, 电子的散射机构主要是声子散射。由声子散射引起的弛豫时间由(7-30)式给出

$$\frac{1}{\tau(E)} = \frac{8\pi^4}{\hbar} \frac{1}{V} \rho(E) \int |Q(q) \cdot I(q)|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (7-5-3)$$

式中  $|Q(q) \cdot I(q)|^2$  由(7-27)式给出, 即是声子的散射矩阵元。根据题中给出的条件, 两块金属的声子散射矩阵元相等, 因此, 弛豫时间  $\tau(E)$  就完全决定于状态密度  $\rho(E)$  的大小, 即

$$\tau(E_F) \propto \frac{V}{\rho(E_F)} \quad (7-5-4)$$

根据题给的能量色散关系, 很容易求得它们的状态密度[参见第五章(5-17)式],

$$\left. \begin{array}{l} A \text{ 金属: } \frac{1}{V} \rho_A(E_F) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{A^{3/2}} \sqrt{E_F} \\ B \text{ 金属: } \frac{1}{V} \rho_B(E_F) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{B^{3/2}} \sqrt{E_F} \end{array} \right\} \quad (7-5-5)$$

为了比较它们在费米能级  $E_F$  处的状态密度的大小, 还必须求出它们的费米能级。第五章(5-25)式已给出费米能级  $E_F$  与电子密度  $n$  间的关系

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (7-5-6)$$

(这里我们认为费米能级随温度变化很小, 所以近似地采用绝对零度下的公式。)把(7-5-2)式代入上式可得

$$\left. \begin{array}{l} A \text{ 金属: } E_{FA} = A(3\pi^2 n)^{2/3} \\ B \text{ 金属: } E_{FB} = B(3\pi^2 n)^{2/3} \end{array} \right\} \quad (7-5-7)$$

把上式代入(7-5-5)式可得

$$\left. \begin{aligned} A \text{ 金属: } \frac{1}{V} \rho_A(E_F) &= \frac{(3\pi^2 n)^{1/3}}{2\pi^2} \frac{1}{A} \\ B \text{ 金属: } \frac{1}{V} \rho_B(E_F) &= \frac{(3\pi^2 n)^{1/3}}{2\pi^2} \frac{1}{B} \end{aligned} \right\} \quad (7-5-8)$$

因此, 由(7-5-4)及(7-5-8)式可得

$$\left. \begin{aligned} A \text{ 金属: } \tau(E_F) &= C \frac{A}{n^{1/3}} \\ B \text{ 金属: } \tau(E_F) &= C \frac{B}{n^{1/3}} \end{aligned} \right\} \quad (7-5-9)$$

这里已用  $C$  表示包括声子散射矩阵元在内的常数。把(7-5-2)及(7-5-9)式代入(7-5-1)式可得

$$\left. \begin{aligned} A \text{ 金属: } \sigma_A &= \frac{2}{\hbar^2} C n^{2/3} e^2 A^2 \\ B \text{ 金属: } \sigma_B &= \frac{2}{\hbar^2} C n^{2/3} e^2 B^2 \end{aligned} \right\} \quad (7-5-10)$$

因此, 
$$\frac{\sigma_A}{\sigma_B} = \frac{A^2}{B^2} > 1$$

所以, 
$$\sigma_A > \sigma_B$$

从这里我们可以看到, 如果导电电子的能带越宽 ( $A$  或  $B$  越大), 则其有效质量越小, 状态密度也越小, 因而其弛豫时间就越大, [状态密度越小,  $k$  电子被散射至其它状态的状态数也就越少, 因此电子受散射的几率就越少, 因而它的弛豫时间也越长。] 最后它的电导率也就越大。实际上, 根据(7-5-2)式, (7-5-10)式也可写成

$$\sigma \propto \left( \frac{1}{m^*} \right)^2 \quad (7-5-11)$$

即有效质量越小, 其电导率越大。

**7-6** 已知钠有体心立方结构, 它的晶格常数  $a = 4.3 \text{ \AA}$ , 并

测得它的电阻率  $\rho = 4.3 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ , 价电子的有效质量  $m^* = 1.2m_0$  ( $m_0$  为电子的静止质量,  $m_0 = 9.1 \times 10^{-31} \text{g}$ ), 试计算钠晶体中电子的弛豫时间  $\tau$ , 并求处于费米面上的电子的平均自由程。

**解** 因为钠具有体心立方结构, 所以每个晶胞中含有两个钠原子。如果每个钠原子贡献一个导电电子, 则每个晶胞中含有两个导电电子, 所以导电电子的密度为

$$\begin{aligned} n &= \frac{2}{a^3} = \frac{2}{(4.3 \times 10^{-8})^3} \approx 2.5 \times 10^{22} / \text{cm}^3 \\ &= 2.5 \times 10^{28} / \text{m}^3 \end{aligned}$$

因为电导率  $\sigma$  可表示成

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

所以电阻率  $\rho$  可写成

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{ne^2\tau}$$

由此可以求得

$$\tau = \frac{m^*}{ne^2\rho} \quad (7-6-1)$$

$$\begin{aligned} \text{已知 } m^* &= 1.2m_0 = 1.2 \times 9.1 \times 10^{-31} = 1.1 \times 10^{-30} \text{g} \\ &= 1.1 \times 10^{-30} \text{kg} \\ \rho &= 4.3 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm} = 4.3 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m} \\ e &= 1.6 \times 10^{-19} \text{C} \end{aligned}$$

把这些数据代入(7-6-1)式, 即可求得

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1.1 \times 10^{-30}}{2.5 \times 10^{28} \times (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 4.3 \times 10^{-8}} \\ &\approx 4 \times 10^{-14} (\text{s}) \end{aligned}$$

根据第五章(5-25)式, 可求得费米能级



$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \approx \frac{(1.05 \times 10^{-34})^2}{2 \times 1.1 \times 10^{-30}} \\ \times (3 \times 3.14^2 \times 2.5 \times 10^{28})^{2/3} \\ \approx 0.4 \times 10^{-18} (\text{J})$$

费米面上的电子速度为

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m^*}} = \sqrt{\frac{2 \times 0.4 \times 10^{-18}}{1.1 \times 10^{-30}}} \approx 0.85 \times 10^6 (\text{m/s})$$

所以费米面上电子的平均自由程为

$$l_F = v_F \tau = 0.85 \times 10^6 \times 4 \times 10^{-14} \approx 3.4 \times 10^{-8} (\text{m}) \\ = 340 (\text{\AA})$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \approx \frac{(1.05 \times 10^{-34})^2}{2 \times 1.1 \times 10^{-30}} \times (3 \times 3.14^2 \times 2.5 \times 10^{28})^{2/3} \\ \approx 0.4 \times 10^{-18} (\text{J})$$

费米面上的电子速度为

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m^*}} = \sqrt{\frac{2 \times 0.4 \times 10^{-18}}{1.1 \times 10^{-30}}} \approx 0.85 \times 10^6 (\text{m/s})$$

所以费米面上电子的平均自由程为

$$l_F = v_F \tau = 0.85 \times 10^6 \times 4 \times 10^{-14} \approx 3.4 \times 10^{-8} (\text{m}) \\ = 340 (\text{\AA})$$