普通高等教育“十三五”系列教材

固体物理学习指导及习题集

主　编　白一鸣
副主编　谭占鳌　吴　高　王　俊　陈诺夫

中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

普通高等教育“十三五”系列教材

固体物理学习指导及习题集

主　编　白一鸣

副主编　谭占鳌　吴　高　王　俊　陈诺夫

中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

·北京·

内 容 提 要

本书依照陆栋、蒋平、徐至中编著的《固体物理学》的第1～7章知识体系编写而成，主要内容包括晶体结构、晶体中的衍射、晶体的结合、晶格振动和晶体的热学性质、晶体中的缺陷、金属电子论和周期场中的电子态等。在每章中，首先系统地阐述章节主要内容，并对基本概念、物理模型和简明处理方法进行细致地介绍；而后是各个章节的习题及其解答，包括思考题和计算证明题两大类，重点阐明了对类似问题的基本解决方法。每个章节的知识概述是对学科重点的整理和提炼，构建起完整的知识体系；在习题方面，本书选编并重新解答了一些经典固体物理学教材（如陆栋、蒋平、徐至中编著的《固体物理学》、黄昆编著、韩汝琦改编的《固体物理学》、王矜奉编著的《固体物理教程》、陈长乐编著的《固体物理学》等）中的经典习题；同时，也涵盖了作者长期实践教学和研究中遇到的问题，以及学生提出的问题等。总之，作为一本学习指导及习题集，本书对于学生把握教材，灵活运用理论知识解题，具有一定的指导意义。

本书可供理工科院校材料、物理、电子等相关专业的本科生、研究生学习，也可作为教师及其他工程技术人员的参考书。

图书在版编目（CIP）数据

固体物理学习指导及习题集 / 白一鸣主编. -- 北京：中国水利水电出版社，2017.8
普通高等教育“十三五”系列教材
ISBN 978-7-5170-5813-7

Ⅰ. ①固… Ⅱ. ①白… Ⅲ. ①固体物理学－高等学校－习题集 Ⅳ. ①O48-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第209620号

	普通高等教育“十三五”系列教材
书　　名	**固体物理学习指导及习题集** GUTI WULI XUEXI ZHIDAO JI XITIJI
作　　者	主　编　白一鸣 副主编　谭占鳌　吴　高　王　俊　陈诺夫
出版发行	中国水利水电出版社 （北京市海淀区玉渊潭南路1号D座　100038） 网址：www.waterpub.com.cn E-mail：sales@waterpub.com.cn 电话：（010）68367658（营销中心）
经　　售	北京科水图书销售中心（零售） 电话：（010）88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排　　版	中国水利水电出版社微机排版中心
印　　刷	三河市鑫金马印装有限公司
规　　格	184mm×260mm　16开本　11.25印张　267千字
版　　次	2017年8月第1版　2017年8月第1次印刷
印　　数	0001—1500册
定　　价	**28.00**元

凡购买我社图书，如有缺页、倒页、脱页的，本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前言

目前，国内的固体物理教材领域呈现百花齐放的繁荣景象。其中陆栋、蒋平、徐至中编著的《固体物理学》曾获得国家教委优秀教材一等奖，并被列为普通高等教育“十一五”国家级规划教材；黄昆编著、韩汝琦改编的《固体物理学》也先后获得全国优秀教材特等奖及国家级科学技术进步二等奖；Charles Kittle 编著、吴代鸣译著的《固体物理导论》、Ashcroft 和 Merlin 编著的《Solid State Physics》也是广受好评的经典教材；王矜奉主编的《固体物理教程》颇受学生欢迎，许多高校也陆续出版了面向本校学生的固体物理教材。但传统的固体物理教材一般理论深奥，大多是为物理专业学生编写，对缺乏坚实的量子力学、统计物理学基础的工科学生而言难度较大。市面上更是缺乏面向非物理专业学生的重视固体物理思想脉络的学习指导书。基于此，编者带领的教学团队结合多年的教学实践成果，着手编写《固体物理学习指导及习题集》一书。

编者认为，固体物理学是一门理论性较强、体系庞大、较为抽象的学科，同时也是物理学中应用极广泛、内容极丰富的分支学科，更是固体材料和固体器件的基础学科，在发展尖端科学技术方面起着重大作用。尤其是对于材料、电子等工科专业大学生而言，是很重要的专业基础课。考虑到学生的学习难度，一本好的固体物理学习指导与习题集就显得尤为重要。

本书依照陆栋、蒋平、徐至中编著的《固体物理学》教材的第 1～7 章知识体系编写而成，而不包含 8～15 章专题部分。这是因为，陆栋、蒋平、徐至中编著的《固体物理学》共 15 章，分两部分：一部分是基础内容部分，包含晶体结构、晶体中的衍射、晶体的结合、晶格振动和晶体的热学性质、晶体中的缺陷、金属电子论和周期场中的电子态共 7 章内容，适合普通高等院校本科生的专业基础知识学习；另一部分为专题化研究，介绍了近几十年来固体物理学的重要发展，更加适合研究生学习。因此，本书只阐述固体物理的基础内容部分，不包含第 8～15 章的专题研究。

本书内容包含两个模块：一是每章节的内容概述部分，对基本概念、物

理模型和简明处理方法进行细致地介绍；二是各章节汇总整理的经典固体物理习题，阐明不同题型的解题方法和技巧。书中选取的部分题目，是教学团队在长期的实践教学和研究基础上编写而成的，有些接近实际的研究课题，在本书中也一并体现。

本书的很多内容是基于编者在长期的教学和科研工作的实践体会和积累，书中的内容也参考了大量国内外相关领域的图书和文献。引用了参考文献中的部分内容和数据，在此特向书刊作者由衷地致以谢意。在本书的撰写过程中，我们也有幸得到了很多人的帮助和支持。首先感谢华北电力大学可再生能源学院太阳能中心各位老师的帮助和指导；此外，本书是在中国水利水电出版社的大力支持下出版的，编者对于出版社各位老师的辛勤付出表示衷心地感谢。

由于编写时间仓促、水平有限，书中难免会存在不妥和不足之处，殷切希望各位专家学者和广大读者批评指正，您的指正是本书日臻完善的动力！

编　者

2017 年 4 月 15 日

目录

前言

第一章　晶体结构 …… 1

- 学习目标 …… 1
- 学习内容概述 …… 1
- 思考题 …… 6
- 计算题 …… 11

第二章　晶体中的衍射 …… 25

- 学习目标 …… 25
- 学习内容概述 …… 25
- 思考题 …… 30
- 计算题 …… 32

第三章　晶体的结合 …… 44

- 学习目标 …… 44
- 学习内容概述 …… 44
- 思考题 …… 50
- 计算题 …… 54

第四章　晶格振动和晶体的热学性质 …… 60

- 学习目标 …… 60
- 学习内容概述 …… 60
- 思考题 …… 72
- 计算题 …… 75

第五章　晶体中的缺陷 …… 91

- 学习目标 …… 91
- 学习内容概述 …… 91
- 思考题 …… 98
- 计算题 …… 101

第六章　金属电子论 …… 107

- 学习目标 …… 107

➢ 学习内容概述 …… 107
➢ 思考题 …… 116
➢ 计算题 …… 119
第七章 周期场中的电子态 …… 125
➢ 学习目标 …… 125
➢ 学习内容概述 …… 125
➢ 思考题 …… 134
➢ 计算题 …… 139
附录 A 常用物理常数表 …… 169
附录 B 参考符号表 …… 170
参考文献 …… 173

第一章　晶　体　结　构

➢ 学习目标

通过本章学习，了解固体材料的分类，晶体的特性、分类及其周期性表示方法，掌握一些典型的晶体结构的周期性特征及其描述方法；了解7大晶系、14种布拉菲格子及其特征；理解和掌握晶向和晶面的表示方法及面间距的计算、晶体结构的对称性特征及其描述方法，熟悉有关晶体结构的基本分析与计算。

本章重点难点：晶体结构的周期性特征及其描述方法、晶体结构的对称性特征及其描述方法。

➢ 学习内容概述

一、晶体的特征

1. 微观特征

固体材料按原子排列结构可以分为晶体、非晶体和准晶体。晶体是指原子按照一定的周期排列规则的固体，具有**长程有序及平移对称性**的特点；非晶体不具备长程有序的特点，但具有一定的**短程有序**特点；准晶体具有**长程的取向性与准周期平移序**，而无长程的平移对称性。

2. 宏观特征

自限性、解理性、晶面角守恒、均匀性、各向异性、对称性、固定的熔点。

二、晶体结构及其描述

一个理想的晶体是由完全相同的结构单元在空间作周期性重复排列而形成的。所有晶体结构都可以用晶格来描述，这种晶格的每个格点上附有一群原子，这样的一个原子群称为基元，基元在空间周期性重复排列就形成晶体结构。

点阵＋基元＝晶体结构

1. 晶格

晶体的内部结构可以抽象为由一些相同的几何点在空间有规则地做周期性无限排列所形成的点阵列。简而言之，晶格是晶体结构周期性的**数学抽象**。

在三维空间内用矢量表示格矢 $\boldsymbol{R}_n$ 为

$$\boldsymbol{R}_n = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3$$

式中：n_1、n_2、n_3 为任意整数；$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 为晶体对应原胞的基矢；$\boldsymbol{R}_n$ 可以描述晶格中

某点的空间位置，也是晶体周期性的数学表达。

2. 基元

在晶体中适当选取重复排列的最小原子群作为一个**基本结构单元**，这个基本结构单元称为基元。基元在空间点阵内作周期性重复排列就形成晶体结构。

3. 格点

晶格中的点子代表着晶体结构中**环境相同的位置**，称为格点。格点是一种数学抽象，一个格点代表一个基元，它可以代表基元重心的位置，也可以代表基元中任意的点子。

三、原胞的分类

以下阐述均基于较为普遍的三维晶格，一维、二维的情况也适用。

1. 固体物理学原胞（简称原胞）

晶体中最小的周期性单元称为原胞。

（1）**构造方法：**选取某一格点为原点，由此点向近邻的三个格点作三个不共面的基本矢量（也称**基矢**）$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$，再以这三个矢量为边作平行六面体，即为固体物理学原胞。

（2）**特点：**格点只在平行六面体的顶角上，面上和内部均无格点，每个固体物理学原胞只包含一个基元。它是反映晶体结构周期性的最小重复单元。

注意以下两点：①原胞的选取不是唯一的，但要保证原胞体积是相等且**最小的**，并保证原胞只包含一个基元；②原胞只能**包含一个格点**，但其内部可以有原子分布（如金刚石结构）。

（3）**原胞体积：**

$$\Omega=\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)$$

2. 结晶学原胞（亦称单胞、晶胞、惯用晶胞）

为了反映晶体的对称性而取得的**具有较大周期**的结构单元。

（1）**构造方法：**使三个基矢的主轴尽可能地沿空间对称轴的方向。它具有明显的对称性和较大的周期性。

（2）**特点：**结晶学原胞不仅在平行六面体顶角上有格点，面上及内部亦可有格点。其体积是固体物理学原胞体积的**整数倍**。

（3）**基矢：**结晶学原胞的基矢一般用 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 表示。

（4）**晶胞体积：**

$$V=\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})$$

3. 维格纳-塞茨（W-S）原胞

（1）**构造方法：**以一个格点为原点，作原点与其他格点连线的**中垂面（或中垂线）**，由这些中垂面（或中垂线）所围成的最小体积（或面积）单元，即为 W-S 原胞。

（2）**特点：**W-S 原胞是**晶体体积的最小重复单元**，每个 W-S 原胞只包含一个格点。

（3）**体积：与固体物理学原胞体积相同。**

四、晶面和密勒指数

1. 晶列及晶列指数

通过晶格中任意两个格点连**一条直线**称为**晶列**，晶列的**取向**称为**晶向**，表示晶向的一组数称为**晶向指数**（或晶列指数），指的是相互平行的直线族。对于指数为负数的情况，则在该数上方加一横线。

2. 晶面及晶面指数

在晶格中，通过任意三个不在同一直线上的格点作一平面，称为晶面，描写晶面方位的一组数称为**晶面指数**，指的是**相互平行的晶面族**。

以晶胞基矢为坐标轴来表示的晶面指数称为**密勒指数**，用（hkl）表示。

五、配位数、密堆积、致密度

1. 配位数

一个粒子周围**最近邻的粒子数**称为配位数。它可以描述晶体中粒子排列的紧密程度，粒子排列越紧密，配位数越大。可能的配位数有 12、8、6、4、3、2 。

2. 密堆积

如果晶体由完全相同的一种粒子组成，而粒子被看作小圆球，则这些全同的小圆球最紧密的堆积称为密堆积。密堆积的配位数最大为 12 。密堆积有六角密积和立方密积。**六角密积排列方式为 *ABAB*……；立方密积 *ABCABC*……**。

3. 致密度 ρ

如果把直径均为 d 的硬球放置在晶体结构中原子所在的位置上，球的体积取得尽可能大，**以使最近邻的球相切**。我们把一个体积为 V 的晶胞中被 n 个**硬球占据的体积**和**晶胞体积**之比称为**致密度**（堆积比率或**最大空间利用率**）：

$$\rho=\frac{n\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3}{V}=\frac{\pi}{6}\cdot\frac{nd^3}{V}$$

六、典型的晶体结构

常见的晶体结构见表 1－1。

表 1－1　　典型晶体结构及其特征

结构型	晶胞中的原子个数	原子在晶胞中的位置	最近邻距离	配位数
fcc	4	(000) $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$ $\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$ $\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$	$\frac{\sqrt{2}a}{2}$	12
bcc	2	(000) $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	8
CsCl	Cs^+：1 Cl^-：1	(000) $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	8

续表

结构型	晶胞中的原子个数	原子在晶胞中的位置	最近邻距离	配位数
金刚石	8	(000) $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)\left(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right)\left(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right)\left(\frac{1}{3}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right)$	$\frac{\sqrt{3}a}{4}$	4
NaCl	Na^+：4 Cl^-：4	(000) $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}00\right)\left(0\frac{1}{2}0\right)\left(00\frac{1}{2}\right)$	$\frac{a}{2}$	6

七、晶体的对称性

1. 对称操作

一个晶体在经某一变换后，晶格中格点在空间的分布保持不变，这一变换称为对称操作。**一个晶体的对称操作数目越多，其对称性越高**。

对称操作分为两类：平移对称操作和**点对称**操作。

2. 点群对称操作的性质

(1) 必须具有不变操作。

(2) 如果具有两个对称操作 A 和 B，则这两个相继连续操作的组合仍为一个对称操作。

(3) 如果 A 为对称操作，其逆操作也是对称操作。

(4) 如果 A、B、C 为对称操作，则先操作 C 后 A 与 B 的组合与先操作 B 与 C 的组合再操作 A 的效果一致。

这些性质与数学中群的性质相符。因此，常用对称群来描述晶体的性质。由于晶体的所有宏观对称操作都不改变一个特殊点的位置，**常称宏观对称性为晶体的点群，晶体点群有 32 种**。

3. 独立的对称操作

独立的对称操作共有如下 8 种：

5 种旋转对称操作：1、2、3、4、6 度旋转对称操作，常用 C_1、C_2、C_3、C_4、C_6 表示。

中心反映（1 种）：用 i 表示。

镜像反映（1 种）：用 m 表示。

4 度旋转反演轴（1 种）：用$\bar{4}$或 S_4 表示。

用这 8 种独立的对称操作任意组合，构成 **32 种不重复的组合操作**。这是晶体可以分为 **32 个点群**的直接依据。

4. *n* 度螺旋轴和滑移反映面

独立对称操作加上 ***n* 度螺旋轴和滑移反映面**组成 **230 种空间群**。

八、7 大晶系和 14 种布拉菲格子

晶系：在结晶学中把晶胞基矢 *a*、*b*、*c* 满足同一类要求的一种或数种布拉菲格子称为

一个**晶系**。4 种基本布拉菲格子及其晶胞中的格点数见表 1-2。

表 1-2　　4 种基本布拉菲格子及其晶胞中的格点数

名　称	简式格子	底心格子	体心格子	面心格子
晶胞中的格点数	1	2	2	4

但由于晶体对称性的限制，并非每一晶系都含有这 4 种布拉菲格子。共有 **7 大晶系**，其中包含 **14 种布拉菲格子**。晶系的选取方法由**晶胞基矢及其夹角**确定，晶系与布拉菲晶胞见表 1-3 与图 1-1。

注：需要强调的是，布拉菲格子种类的划分是基于对称性。因此可以说“在反映对称性的前提下，有且仅有 14 种布拉菲格子”。

表 1-3　　晶系与布拉菲晶胞

晶系	晶胞特征	布拉菲晶胞
三斜晶系	$a\neq b\neq c$，$\alpha\neq\beta\neq\gamma$	简单三斜
单斜晶系	$a\neq b\neq c$，$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	简单单斜、底心单斜
三角晶系	$a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma\neq90^\circ<120^\circ$	简单三角
正交晶系	$a\neq b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单正交、底心正交、体心正交、面心正交
四角晶系	$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单四角、体心四角
六角晶系	$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=90^\circ$，$\gamma=120^\circ$	简单六角
立方晶系	$a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单立方、体心立方、面心立方

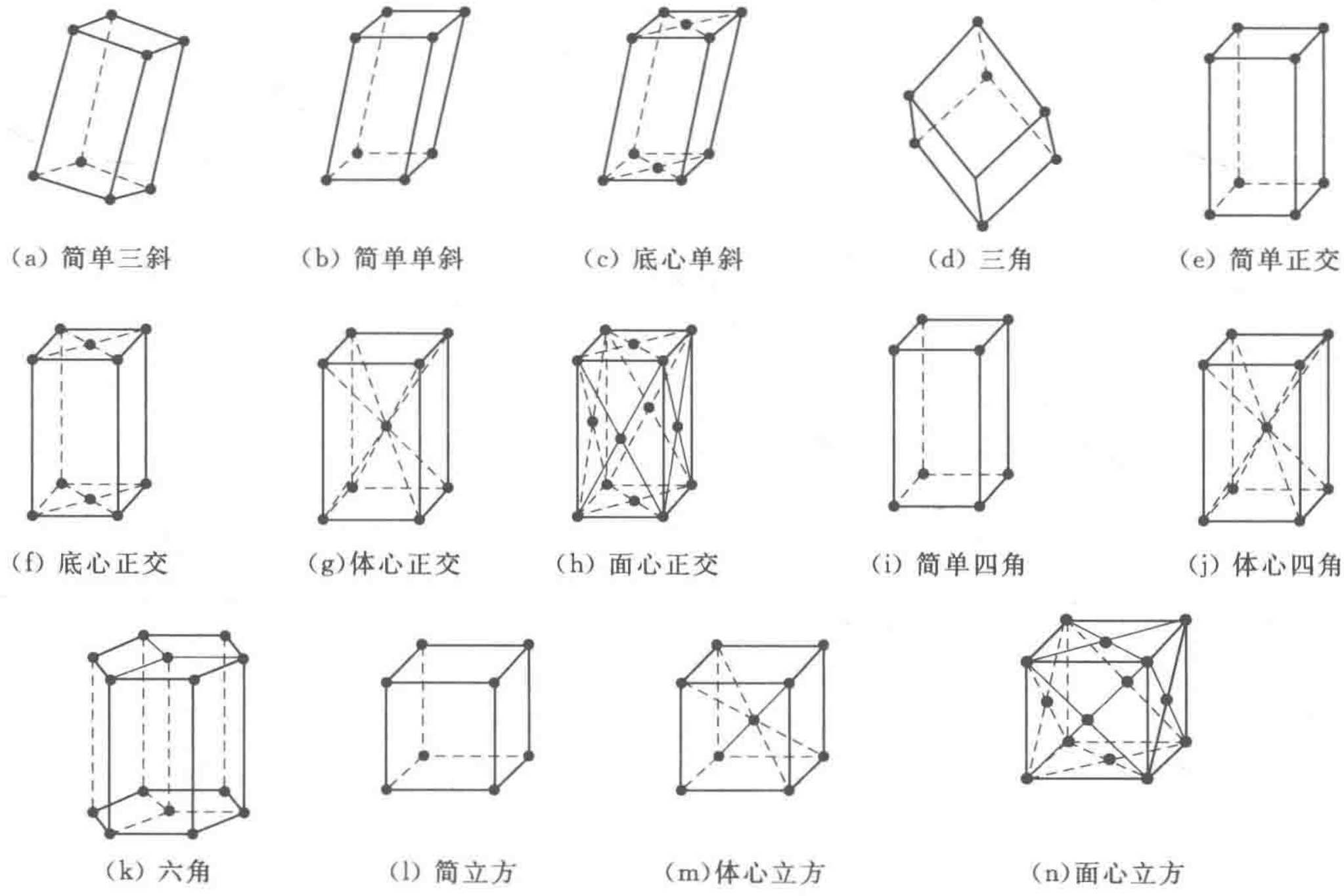


图 1-1　14 种布拉菲格子的晶胞

本章内容涉及非常多的基本概念，常以名词解释的形式出现。因此，编者将很多概念以思考题的形式呈现出来，希望能启发读者思考并加深理解。

➢ 思考题

1-1 试述晶体、非晶体、准晶体、多晶体和单晶体的特征性质。

答：晶体材料中的原子有规律的周期性排列，或称为**长程有序**；非晶体材料中的原子不是长程有序地排列，但在几个原子的范围内保持着有序性，或称为**短程有序**。准晶体是介于晶体和非晶体之间的固体材料，其特点是具有**长程取向序**，但不具有平移周期性。

另外，晶体又分为单晶体和多晶体：整块晶体内原子排列的规律完全一致的晶体称为单晶体；而多晶体则是由**许多取向不同**的单晶体**颗粒无规则堆积**而成的。

1-2 什么是原胞与晶胞？各自按晶体的什么特性选取的？

答：原胞与晶胞：晶体中最小的周期性单元称为原胞（以平移周期性出发选取的最小单元）；为了反映晶体的对称性而取得具有较大周期性的单元，称为结晶学原胞，简称晶胞，亦称单胞。因此，**原胞**选取的原则是考虑晶体的**周期性**；而晶胞选取的原则是同时考虑晶体的**周期性与对称性**。

1-3 分别阐述结点和基元的概念，并分析二者间的关系与区别。

答：晶体学上常用一些相同的点子代表晶体结构中周围环境和附近原子相同的位置。这样的几何点称为结点。这是一种针对晶体结构的数学抽象。在晶格中结点也被称为格点。

晶体的基本结构单元被称为基元。一般基元内含有一种或一种以上的原子，因此，基元反映了晶体实际的基本结构，而非数学抽象。

二者的区别：结点是一种数学抽象，而基元是反映了晶体实际的基本结构。

二者的联系：

（1）结点与基元是一一对应的。

（2）结点可以取基元的重心，也可以取在基元的其他点上，只要保持结点在各基元中的位置都相同即可。因此，每个结点周围的情况都相同。

（3）结点的周期性，代表了基元的周期性。

1-4 分别阐述布拉菲格子、简单格子、复式格子的概念，并分析三者间的区别。

答：晶体的内部结构可以视为由一些相同的点在空间有规则地作周期性的无限分布，这些点的总体称为**布拉菲点阵**。布拉菲点阵是对实际晶体结构的**数学抽象**。

晶格：沿三个不同方向通过布拉菲点阵中的阵点作平行的直线系将所有阵点包括无遗，点阵便构成一个三维网格。这种三维网格就是**布拉菲格子**，也称**晶格**。

在格点处安置基元，即考虑了晶体的**真实结构**。可以依据基元所包含的原子，划分出简单格子和复式格子。晶格点阵与实际晶体结构的关系可总结为：晶格点阵＋基元＝实际晶体结构。

如果晶体的基元仅含有一种原子，称这种格子为**简单格子**。由于基元中只有一种原子时，可以认为格点全同，因此**也常常将简单格子称为布拉菲格子**。

如果晶体的基元含有两种或两种以上原子（可以是不同元素的原子，也可以是同种元素但周围化学环境不同的原子，如金刚石的基元），每种原子组成一个简单格子，错开一定的距离套构在一起，由此组成的格子称为**复式格子**。

简单格子与复式格子的基本区别是：简单格子中每个原子或者离子都是等价的，复式格子在晶体结构中有不等价的原子或离子。

三者的联系是：简单格子与复式格子都有自己的布拉菲格子。

1-5　什么是结点和晶格？晶格和晶体有什么不同？

答：晶格中的点代表着晶体结构中相同的位置，称为**结点**，这是一种数学上的抽象。

晶格：点阵连成的网格，也是一种数学抽象。

晶体与晶格：晶体是原子、离子或分子按照一定的周期性在空间排列，在结晶过程中形成具有一定规则的几何外形的固体；晶体内部结构中的质点（原子、离子或分子）有规则地在三维空间呈周期性重复排列，组成一定形式的晶格。

1-6　怎样简单地表示晶列和晶面？什么是密勒指数？为什么六角密排用（*hklm*）表示？

答：通过晶格中任意两个格点连一条直线称为**晶列**，晶列的**取向**称为**晶向**，表示晶向的一组数称为晶向指数（或晶列指数），如［100］、［110］、［111］等。

在晶格中，通过任意三个不在同一直线上的格点作一平面，称为晶面，描写晶面方位的一组数称为晶面指数。以晶胞基矢 a，b，c 为坐标轴来表示的晶面指数，称为密勒指数。

对于六角晶体，由于其六角面上的特殊对称性，通常采用**四个晶胞基矢**，晶面指数也相应地相对于这四个基矢标定，于是六角密排面用（*hklm*）表示。

1-7　金刚石是碳原子组成的，为什么是复式格子？

答：在金刚石晶胞中，由于位于四面体中心的 C 原子和顶角 C 原子价键的**取向各不相同**（即中心原子和顶角原子周围的情况不同），所以是复式格子，这种复式格子是两个**面心立方布拉菲格子**套构而成的。

1-8　什么是晶系？它有哪几种？各种晶系有几种布拉菲格子？根据对称性，共有多少种点群和空间群？

答：晶系：在结晶学中把晶胞基矢 a，b，c 满足同一类要求的一种或数种布拉菲格子称为一个晶系。按晶胞划分，共有 7 大晶系，分别为三斜晶系、单斜晶系，三角晶系、正交晶系、四角晶系（正方晶系）、六角晶系、立方晶系。

三斜晶系包含简单三斜一种布拉菲格子；单斜晶系包含简单单斜和底心单斜两种布拉菲格子；三角晶系包含三角一种布拉菲格子；正交晶系包含简单正交、底心正交、体心正交和面心正交四种布拉菲格子；四角晶系（正方晶系）包含简单四角和底心四角两种布拉菲格子；六角晶系包含六角一种布拉菲格子；立方晶系包含简立方、面心立方、体心立方三种布拉菲格子。共计 14 种布拉菲格子。

结合对称性，晶体学中共划分出 32 点群和 230 种空间群。

1-9　什么是密堆积，配位数，致密度？六角密排和金刚石结构的配位数各是多少？

答：密堆积：如果晶体由完全相同的一种粒子组成，而粒子被看作小圆球，则这些全

同的小圆球最紧密的堆积称为密堆积。

配位数：一个粒子周围最近邻的粒子数称为配位数。它可以描述晶体中粒子排列的紧密程度，粒子排列越紧密，配位数越大。

致密度：把晶胞内的粒子看成全同且相切的硬球，晶胞内硬球所占体积与晶胞体积之比称为致密度（堆积比率或最大空间利用率）。

根据表 1－1 可知，六角密堆积的配位数是 12，金刚石结构的配位数是 4。

1－10　什么是解理面？解理面是指晶面指数低的晶面还是晶面指数高的晶面？为什么？

答：晶体均有**按固定晶面劈裂**的性质，该劈裂面称之为解理面。解理面一般是指**晶面指数低**的晶面，这是因为既然晶体容易沿解理面劈裂，说明平行于解理面的原子之间的**结合力弱**，即平行于解理面的原子**间距大**。以正交晶系的晶面间距公式为例，晶面指数为 (hkl) 的晶面间距为

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

很显然，晶面指数越低，h，k，l 的值越小，晶面间距越大，平行于解理面的原子之间的结合力越弱。所以解理面一般是晶面指数低的晶面。

1－11　什么是晶体的对称性和对称操作？晶体有哪几种对称操作？怎样判断一个体系对称性的高低？

答：晶体对称性：根据晶体的对称元素进行对称操作，能使其等同部分产生规律性的重合特性称之为晶体的对称性。

对称操作：使一个晶体在经某一变换后，晶格中格点在空间的分布保持不变，这一变换称为对称操作。晶体中允许的旋转对称轴只能是 1、2、3、4、6 度旋转对称轴。

对称性可用体系所有的对称操作的集合来描述，一个体系可具有的对称操作越多，其对称性就越高。

1－12　为什么在对称元素中，只有 C_1、C_2、C_3、C_4、C_6、i、m 及 S_4 是独立的，其他结构都不是独立的？晶体学点群共有多少个？

答：在晶体的对称性操作中，独立的对称操作共有 8 种，分别为 C_1、C_2、C_3、C_4、C_6、i、m 及 S_4。而其余的对称性操作，都可以由这 8 种操作中**任意组合完成**，在不考虑平移对称性时，晶体的对称性操作有 32 种，即晶体可分为 32 个点群。

1－13　六角密积属何种晶系？一个晶胞包含几个结点？几个原子？一个原胞包含几个结点？几种原子？其配位数为多少？

答：六角密积属于六角晶系，一个晶胞包含三个结点，六个原子；一个原胞包含两种原子，一个结点。配位数为 12。

1－14　晶面指数为（123）的晶面 *ABC* 是离原点 *O* 最近的晶面，*OA*、*OB* 和 *OC* 分别与基矢 a_1，a_2，a_3 重合，除 *O* 点外，*OA*、*OB* 和 *OC* 上是否有格点？若 *ABC* 面的指数为（234），情况又如何？

答：根据密勒指数的定义，晶面指数为（123）晶面族中离原点 O 最近的晶面 ABC 在原胞基矢 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 上的截距分别为 a、$\frac{a}{2}$、$\frac{a}{3}$，其中 a 为晶格常数。所以只有 A 点

是格点。

若 ABC 面的指数为（234）的晶面族，则 A、B 和 C 都不是格点。

1-15　请问晶面（$\bar{2}10$），（$\bar{1}11$）和（012）是否属于同一晶带？若是同一晶带，其带轴方向的晶列指数是什么？

答：由晶带的性质“若晶面属于同一晶带，则由**它们构成的行列式值为 0**”可知，求出晶面（$\bar{2}10$）、（$\bar{1}11$）和（012）所构成的行列式的值即可。

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

因此晶面（$\bar{2}10$），（$\bar{1}11$）和（012）属于同一晶带。

晶带中任意两晶面的交线方向即是带轴的方向。设带轴方向的晶列指数为 $[l_1 l_2 l_3]$，则

$$l_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = 1, \quad l_2 = \begin{vmatrix} 0 & \bar{2} \\ 1 & \bar{1} \end{vmatrix} = 2, \quad l_3 = \begin{vmatrix} \bar{2} & 1 \\ \bar{1} & 1 \end{vmatrix} = -1$$

故带轴方向的晶列指数为 $[12\bar{1}]$。

1-16　带轴为 [001] 的晶带各晶面，其晶面指数有何特点？

答：由带轴和晶带定义可知，带轴为 [001] 的晶带各晶面平行于 [001] 方向，即各晶面平行于原胞坐标系的 $\boldsymbol{a}_3$ 轴或晶胞坐标系的 $\boldsymbol{c}$ 轴，在该轴的截距为 0。根据密勒指数定义，各晶面的晶面指数形式为（$hk0$），即第三个数字一定为 0。

1-17　体心立方结构的晶体中，[111] 方向上的结晶学周期为多大？实际周期为多大？

答：在结晶学中，晶胞基矢为 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$，只考虑由格矢 $\boldsymbol{R}_l = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3$ 构成的格点。因此，体心立方结构 [111] 方向上的结晶学周期为 $\sqrt{3}a$。但实际周期为 $\sqrt{3}a/2$，因为体心位置有原子。

1-18　面心立方结构的晶体中最小的晶列周期为多大？该晶列在哪些晶面内？

答：周期最小的晶列一定在**原子面密度最大的晶面**内。根据密堆积模型，则原子面密度最大的晶面就是密排面。在面心立方结构晶体中，{111} 是一个密排晶面族，最小晶列周期为 $\frac{\sqrt{2}a}{2}$。根据晶面族的性质，周期最小的晶列处于 {111} 族的晶面内。

1-19　氯化钠与金刚石型结构是复式格子还是布拉菲格子，各自的基元是什么？写出这两种结构的原胞与晶胞基矢，设晶格常数为 a。金刚石是碳原子组成的，为什么是复式格子？画出氯化钠晶体的结点所构成的布拉菲格子。

答：氯化钠与金刚石型**结构都是复式格子**。氯化钠的基元是由一个 Na^+ 和一个 Cl^- 组成的离子对；金刚石的基元是由面心立方顶点的一个 C 原子和体对角线 $\frac{1}{4}$ 处的一个 C 原子组成的一个 C 原子对。

氯化钠与金刚石的布拉菲格子均为面心立方晶格，设沿立方边的单位矢量分别为：

i,j,k。所以其原胞基矢写为

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{a}_2=\frac{a}{2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}),\quad \boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})$$

其晶胞基矢为

$$\boldsymbol{a}=a\boldsymbol{i},\ \boldsymbol{b}=a\boldsymbol{j},\ \boldsymbol{c}=a\boldsymbol{k}$$

金刚石晶胞中由于位于四面体中心的原子和顶角原子价键的取向各不相同（即中心原子和顶角原子周围的情况不同），所以是复式格子，这种复式格子是两个面心立方格子套构而成的。

氯化钠结构：面心立方 Na^+ 布拉菲格子和面心立方 Cl^- 的布拉菲格子套构而成的复式格子，其布拉菲格子如图 1-2 所示。

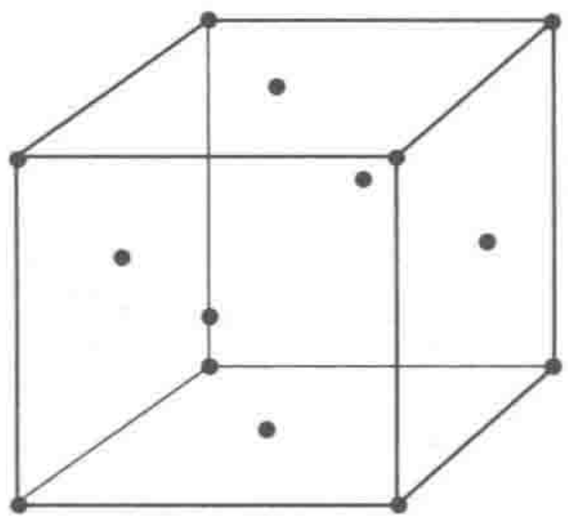


图 1-2　氯化钠的布拉菲格子

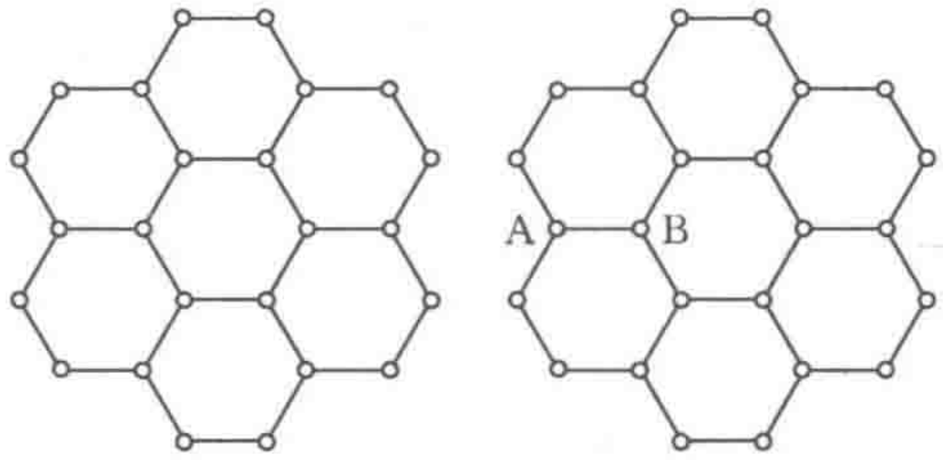


图 1-3　石墨层中碳原子的六角网状结构

1-20　石墨层中的碳原子排列成如图 1-3 所示的六角网状结构，试问它是简单格子还是复式格子？为什么？并说明这一结构所对应的二维布拉菲点阵。

答：石墨层中原子排成的六角网状结构是复式格子。因为上右图中相邻点 A 和点 B 的格点在晶格结构中所处的地位不同，并不完全等价，平移 $A\rightarrow B$ 后，晶格结构不能完全复原（六边形中心没有原子）。

很显然，石墨结构对应的布拉菲格子是**二维六角格子**，并且是由两个六角格子套构而成的复式格子。**一个原胞内包含两个碳原子。**

1-21　在空间直角坐标系中，若其平移周期性满足矢量 $\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{i}+l_2\boldsymbol{j}+l_3\boldsymbol{k}$，其中 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 为单位矢量，且 $l_i(i=1,2,3)$ 为整数。问下列情况属于什么点阵：

（1）当 l_i 为全奇或全偶时。

（2）当 l_i 之和为奇数或偶数时。

（3）当 l_i 之和为奇数的位置上有负离子，l_i 之和为偶数的位置上有正离子时。

答：不妨取一晶格常数为 1 的简单立方原胞（图 1-4），即

$$|\boldsymbol{a}_1|=|\boldsymbol{a}_2|=|\boldsymbol{a}_3|=1$$

根据晶体的平移周期性，可知晶格中的格点都可用如下正格矢表示：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{R}_l&=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3\\&=l_1\boldsymbol{i}+l_2\boldsymbol{j}+l_3\boldsymbol{k}\end{aligned}$$

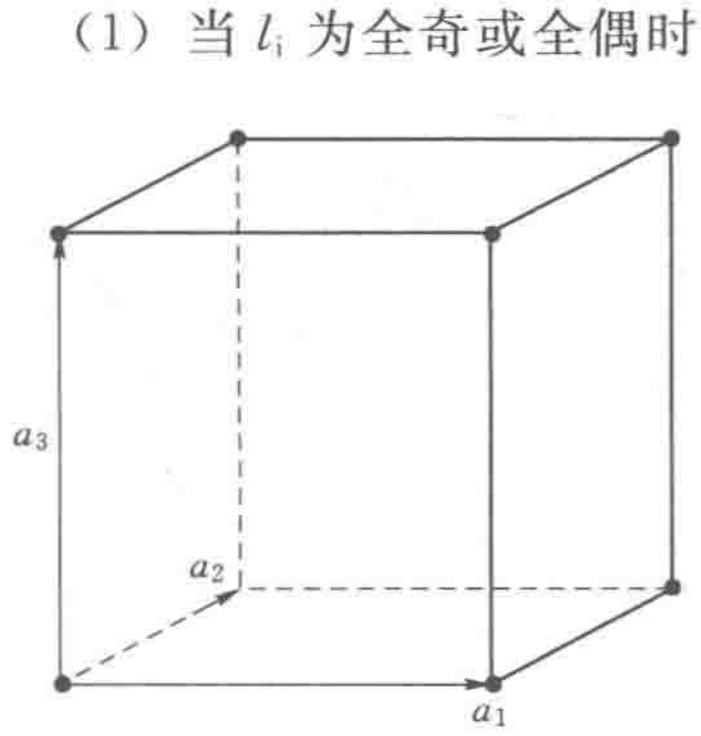


图 1-4　简立方的原胞结构

其中 l_1，l_2，$l_3=0$，±1，±2，…

(1) 当 $l_i(i=1,2,3)$ 为全偶时，不妨记 $l_i=2n_i$，则正格矢为

$$\boldsymbol{R}_l=l_1(2\boldsymbol{i})+l_2(2\boldsymbol{j})+l_3(2\boldsymbol{k})$$

可见当 $l_i(i=1,2,3)$ 为全偶时，此晶体是晶格常数为 2 的简单立方点阵。

同理，当 $l_i(i=1,2,3)$ 为全奇时，不妨记 $l_i=2n_i+1$，正格矢写为

$$\boldsymbol{R}_l=l_1(2\boldsymbol{i})+l_2(2\boldsymbol{j})+l_3(2\boldsymbol{k})+\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}$$

可见当 $l_i(i=1,2,3)$ 为全奇时，此晶体当 $l_i(i=1,2,3)$ 为全奇时的点阵整体平移一个的矢量后得到的晶格常数为 2 的简单立方点阵。

值得一提的是，将上述两个点阵叠加之后，得到晶格常数为 2 的体心立方点阵。

(2) 当 l_i 之和为偶数时，不妨设 $l_1+l_2+l_3=2N$，则正格矢为

$$\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{i}+l_2\boldsymbol{j}+(2N-l_1-l_2)\boldsymbol{k}$$

不妨再设 $n_1=E-l_1$，$n_2=E-l_2$，$n_3=E-n_1-n_2$，则正格矢为

$$\boldsymbol{R}_l=(n_2+n_3)\boldsymbol{i}+(n_3+n_1)\boldsymbol{j}+(n_1+n_2)\boldsymbol{k}$$

可见该点阵是晶格常数为 2 的面心立方结构。

同理，当 l_i 之和为奇数时，正格矢为

$$\boldsymbol{R}_l=(n_2+n_3)\boldsymbol{i}+(n_3+n_1)\boldsymbol{j}+(n_1+n_2)\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}$$

可见该点阵依然是晶格常数为 2 的面心立方结构。

(3) 当 l_i 之和为奇数的位置上有负离子，l_i 之和为偶数的位置上有正离子时即为 (2) 中的点阵的叠加，因此该离子晶格为 NaCl 型复式格子。

1-22 从晶体对称性角度解释以下现象：

(1) 四角晶系中没有底心四角点阵。

(2) 立方晶系中没有底心立方点阵。

(3) 六角晶系中只有简单六角点阵。

答：(1) 因为在简单四角格子内加底心，会失去 C_4 轴，不再属于四角格子的对称性。

(2) 因为在简单立方格子内加底心，会失去四条 C_3 轴，不再具有立方格子的对称性。

(3) 因为在简单六角格子内加底心，会失去 C_6 轴，不再具有六角格子的对称性。

注：可以按照这个思路，一一排除总共 $4\times7=28$ 个可能组合中对称性不独立的布拉菲格子，从而证明七大晶系仅有 14 种独立的布拉菲格子。

➢ 计算题

1-23 六角密堆积结构可取四个原胞基矢 a_1，a_2，a_3 与 c，如图 1-5 所示。

(1) 试写出 $O'A_1A_3$、$A_1A_3B_3B_1$、$A_2B_2B_5A_5$ 和 $A_1A_2A_3A_4A_5A_6$ 这四个晶面所属晶面族的晶面指数 $(hklm)$。

(2) 晶面指数 $(hklm)$ 代表一个晶面在基矢 a_1，a_2，a_3 的截距分别为 $\frac{a_1}{h}$、$\frac{a_2}{k}$、$\frac{a_3}{l}$，在 c 轴上的截距为 $\frac{c}{m}$。

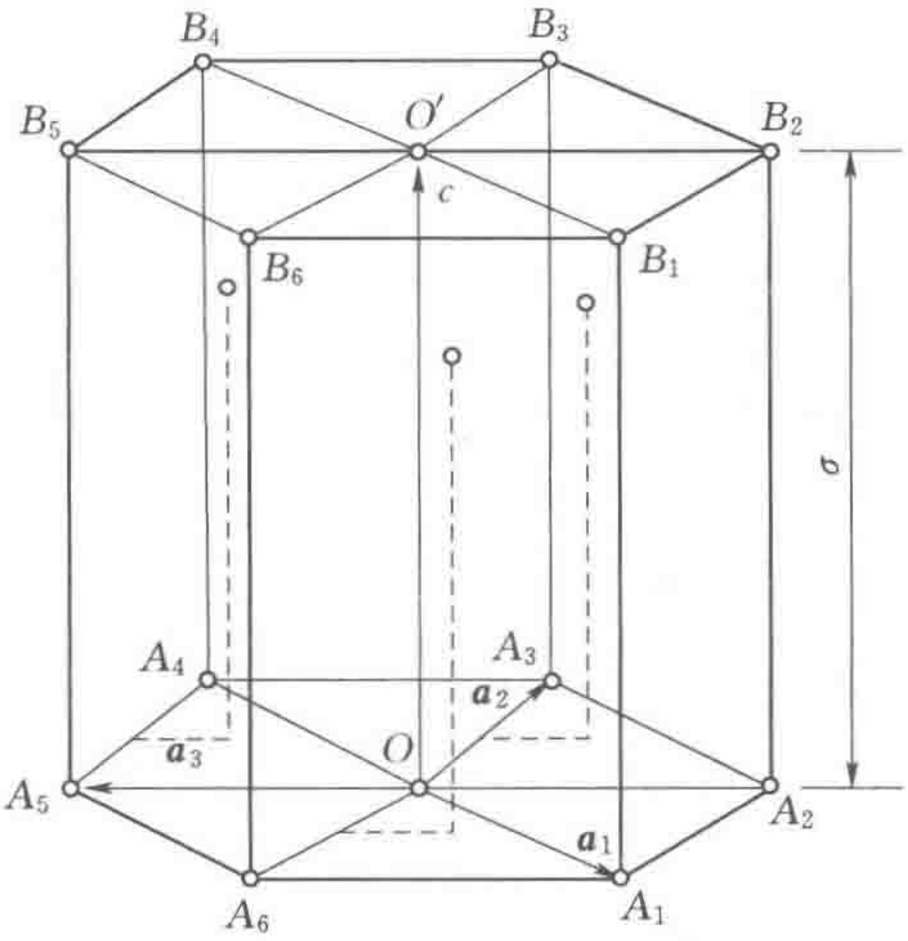


图 1-5　六角密堆积的晶胞结构

证明： $h+k=-l$。

注： 晶面指数的确定过程为：找截距、求倒数、化为互质的整数。

解：（1）找出各个面在四个轴上的截距即可。

$O'A_1A_3$ 面在四个原胞基矢上的截距分别为 1、1、$-\frac{1}{2}$、1，因此其晶面指数为 $(11\bar{2}1)$。

$A_1A_3B_3B_1$ 面在四个原胞基矢上的截距分别为 1、1、$-\frac{1}{2}$、∞，因此其晶面指数为 $(11\bar{2}0)$。

$A_2B_2B_5A_5$ 面在四个原胞基矢上的截距分别为 1、-1、∞、∞，因此其晶面指数为 $(1\bar{1}00)$。

$A_1A_2A_3A_4A_5A_6$ 面在四个原胞基矢上的截距分别为∞、∞、∞、1，因此其晶面指数为 (0001)。

（2）证明过程如下：

设 d 是晶面族 $\{hklm\}$ 的晶面间距，$\boldsymbol{n}$ 是晶面族的单位法向量。晶面族 $\{hkml\}$ 中最靠近原点的晶面在 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 与 $\boldsymbol{c}$ 轴上的截距分别为$\frac{a_1}{h}$、$\frac{a_2}{k}$、$\frac{a_3}{l}$和$\frac{c}{m}$，且$\frac{\boldsymbol{a}_1}{h}$、$\frac{\boldsymbol{a}_2}{k}$和$\frac{\boldsymbol{a}_3}{l}$在同一晶面上。因此得

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

整理有

$$\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{n}=hd,\quad \boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{n}=kd,\quad \boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{n}=ld$$

又由 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 的矢量关系：

$$\boldsymbol{a}_3=-(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2)$$

故有

$$\boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{n}=-(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2)\cdot\boldsymbol{n}=-(h+k)d=ld$$

因此 $h+k=-l$ 得证。

1-24　如将等体积的硬球堆成下列结构，求证球体可能占据的最大体积与总体积的比（即致密度）为：

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

证明： 设晶格常数为 a，最大球半径为 R_m，其体积为 V_m，晶胞体积为 V。球体可能占据的最大体积与总体积的比（即致密度）为 ρ。

（1）当硬球堆成简立方结构时，$V=a^3$，$R_m=\frac{a}{2}$，一个晶胞内包含有一个原子。

故有

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

因此致密度为

$$\rho=\frac{V_m}{V}=\frac{\pi}{6}$$

(2) 当硬球堆成体心立方时，$V=a^3$。

由于体心立方的体对角线等于 4 倍的最大球半径，故 $4R_m=\sqrt{3}a$。且一个晶胞内包含两个原子，则

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

故致密度为

$$\rho=\frac{2V_m}{V}=\frac{\sqrt{3}\pi}{8}$$

(3) 当硬球堆成面心立方时，$V=a^3$。

由于面心立方的面对角线等于 4 倍的最大球半径，故 $4R_m=\sqrt{2}a$。且一个晶胞内包含四个原子，则

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

故致密度为

$$\rho=\frac{4V_m}{V}=\frac{\sqrt{2}\pi}{6}$$

(4) 构成六角密堆积结构时，中间层的三个原子与底面中心原子恰构成一个正四面体，其高正好是其原胞基矢 $\boldsymbol{c}$ 的长度的一半，由几何知识得 $|\boldsymbol{c}|=\frac{4\sqrt{6}}{3}R_m$。

由于原胞底面边长为 $2R_m$，一个晶胞内包含两个原子，因此

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

晶胞的体积为

$$V=\sin60^\circ\cdot(2R_m)^2\cdot\frac{4\sqrt{6}}{3}R_m=8\sqrt{2}R_m^3$$

故致密度为

$$\rho=\frac{2V_m}{V}=\frac{\frac{8\pi}{3}R_m^3}{8\sqrt{2}R_m^3}=\frac{\sqrt{2}\pi}{6}$$

(5) 构成金刚石结构时，$V=a^3$，$\frac{1}{4}$ 的体对角线长度等于两个最大球半径，即：$2R_m=\frac{\sqrt{3}}{4}a$，一个晶胞中包含 8 个原子，因此

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

故致密度为

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

1－25　试用密堆积模型计算由同种原子构成的同体积的体心和面心立方晶体中的原子数之比。

解：设该原子的半径为 r，晶胞的边长为 a，如图 1－6 所示。则对于体心立方，有几何关系为

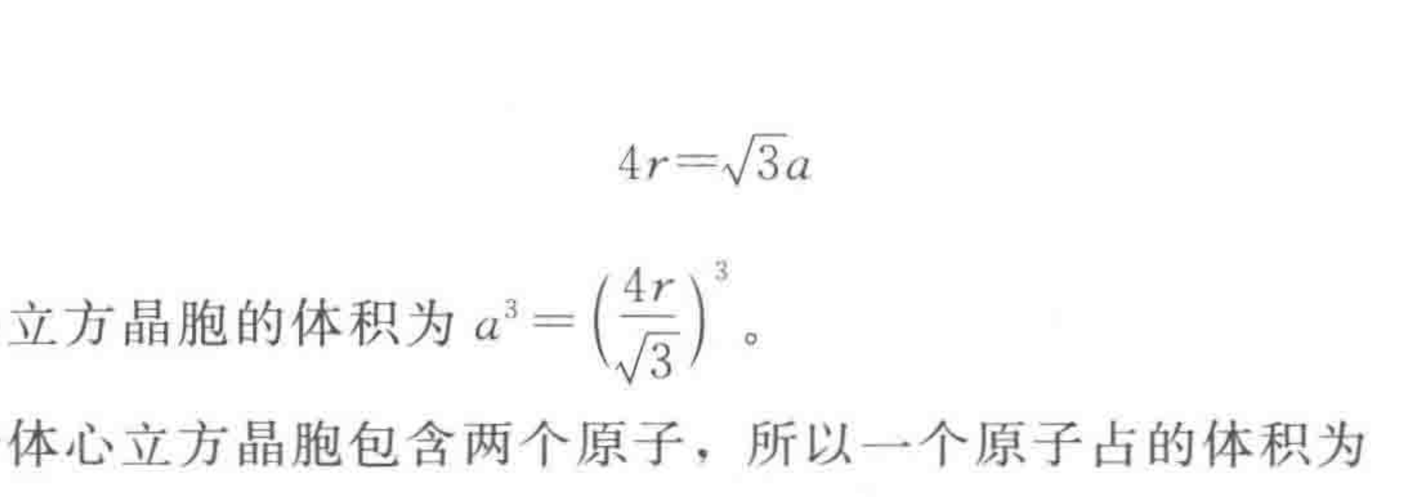
$$4r=\sqrt{3}a$$

因此，一个体心立方晶胞的体积为 $a^3=\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3$。

又因为一个体心立方晶胞包含两个原子，所以一个原子占的体积为

$$\frac{a^3}{2}=\frac{1}{2}\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3$$

则单位体积晶体中的原子数为 $\frac{6\sqrt{3}}{(4r)^3}$。



（a）体心立方密堆积模型　　（b）面心立方密堆积模型

图 1－6　体心立方密堆积模型和面心立方密堆积模型

对于面心立方，有几何关系 $4r=\sqrt{2}a$，所以一个晶胞的体积 $a^3=\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3$，又因为面心立方一个晶胞包含四个原子，所以一个原子占的体积为

$$\frac{a^3}{4}=\frac{1}{4}\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3$$

则单位体积晶体中的原子数为 $\frac{\sqrt{2}}{8r^3}$。

因此，同体积的体心立方和面心立方晶体中的原子数之比为 $\frac{6\sqrt{3}}{(4r)^3}\Big/\frac{\sqrt{2}}{8r^3}=0.919$。

1－26　金刚石结构原子间的键间角与立方体的体对角线间的夹角相同，试用矢量分析的方法证明这一夹角为 109°28′。

证明： 如图 1－7 所示，沿晶胞基矢的方向建立坐标系，设晶格常数为 a，选择体对角线$\overrightarrow{AB}$和$\overrightarrow{CD}$，用坐标表示为 $\{a，a，-a\}$ 和 $\{-a，a，a\}$。其夹角的余弦为

$$\cos\theta=\frac{\overrightarrow{AB}\cdot\overrightarrow{CD}}{|\overrightarrow{AB}||\overrightarrow{CD}|}=\frac{-a^2}{3a^2}=-\frac{1}{3}$$

因此

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

注： 金刚石中的碳原子采取 sp^3 杂化，则在金刚石晶胞体对角线$\frac{1}{4}$处的碳原子处于由顶角和面心处碳原子构成的正四面体的中心，因此，键角的计算方法也可以使用余弦定理等其他几何方法。

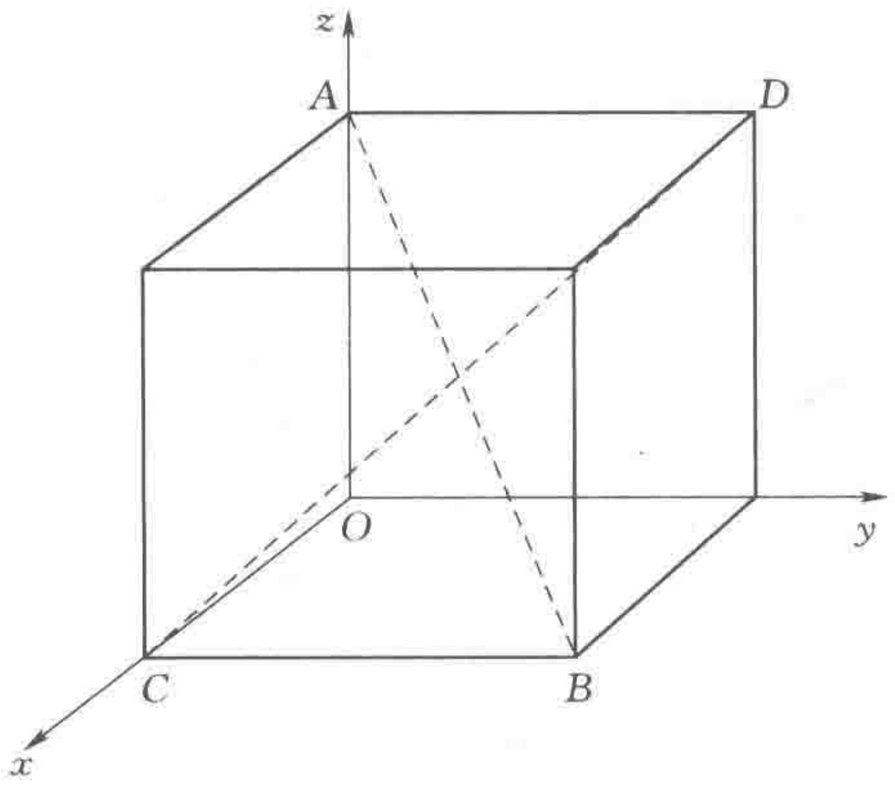


图 1－7　立方晶系体对角线示意图

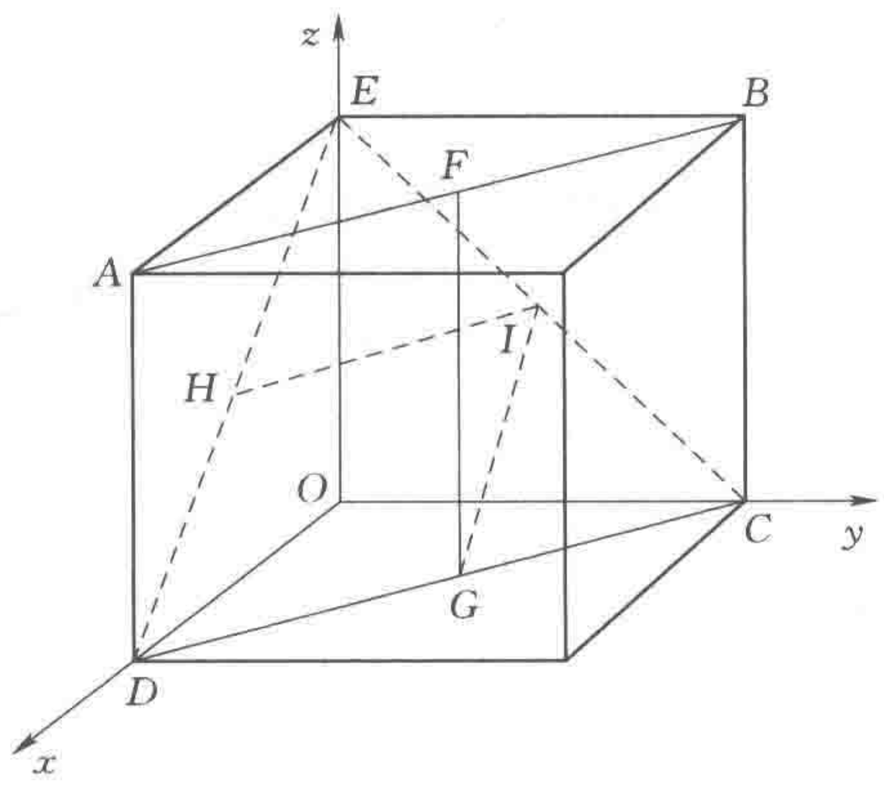


图 1－8　习题 1－27 解题示意图

1－27　试求面心立方结构（110）和（111）晶面族的原子数面密度，设晶格常数为 a。

解： 如图 1－8 所示，面 $ABCD$ 即（110）面，面 CDE 即为（111）面。

在（110）面内选取只包含一个原子的面 $AFGD$，其面积为 $a\cdot\frac{\sqrt{2}}{2}a=\frac{\sqrt{2}}{2}a^2$，所以其原子数面密度为$\frac{1}{\frac{\sqrt{2}}{2}a^2}=\frac{\sqrt{2}}{a^2}$。

在（111）面内选取只包含一个原子的面 $DHIG$，其面积为$\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a\right)^2\sin\frac{\pi}{3}=\frac{\sqrt{3}}{4}a^2$，所以其原子数面密度为$\frac{1}{\frac{\sqrt{3}}{4}a^2}=\frac{4\sqrt{3}}{3}a^2$。

1－28　若在面心立方结构的立方体心位置上也有一原子，试确定此结构的原胞，每个原胞内包含几个原子，设立方边长为 a。

解： 这种结构中有五种不同的原子。顶角、体心上的原子是两种不同的原子，另外，面心上的原子前后、上下、左右的原子两两一组，是互不相同的原子，即此种结构的布拉

菲格子为简立方。故此种结构**共有五种不同的原子**，整个面心立方就是一个原胞。每个原胞中的原子数为

$$8\times\frac{1}{8}+1+6\times\frac{1}{2}=5$$

1-29　底心立方（立方顶角与上、下底心处有原子）、侧心立方（立方顶角与四个侧面的中心处有原子）与边心立方（立方顶角与十二条棱的中点有原子）各属何种布拉维格子？每个晶胞包含几个原子？

解：这三种结构的布拉菲格子均为简立方结构，晶胞包含的原子数分别为

底心立方：$$8\times\frac{1}{8}+2\times\frac{1}{2}=2$$

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

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

1-30　试证明六角密积结构中$\frac{c}{a}=\sqrt{\frac{8}{3}}=1.63$，并证明它的致密度与面心立方结构的致密度相同（后者说明两者均属于密堆积）。

证明：如图1-9所示，ABC分别表示六角密积结构中间层的三个原子，D表示底面中心的原子。$DABC$构成一个正四面体，边长为a，$DO\perp$面ABC，则$DO=\frac{c}{2}$。

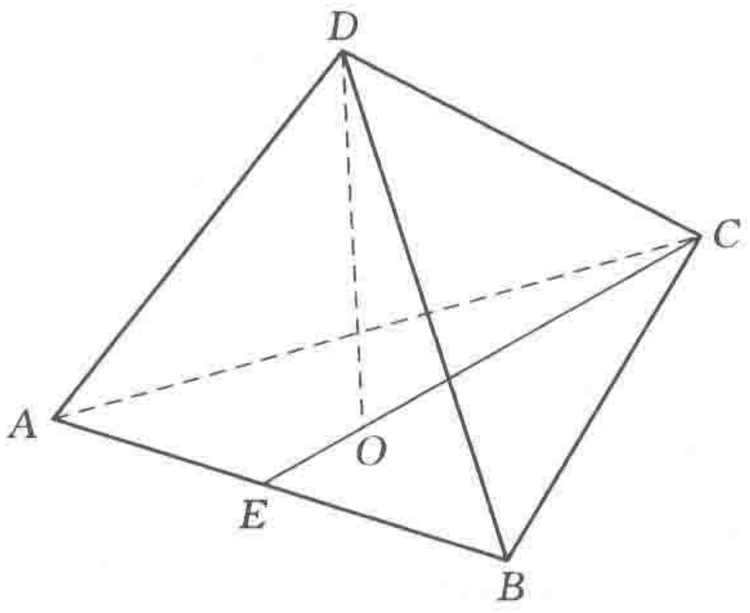


图1-9　习题1-30解题示意图

不难得知$DE=\frac{\sqrt{3}}{2}a$，$OE=\frac{1}{3}\times\frac{\sqrt{3}}{2}a=\frac{\sqrt{3}}{6}a$，DO$\perp$OE，由勾股定理得

$$OD=\sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)^2-\left(\frac{\sqrt{3}}{6}a\right)^2}=\frac{\sqrt{6}}{3}a$$

故有

$$c=2OD=\frac{2\sqrt{6}}{3}a,\quad \frac{c}{a}=\frac{2\sqrt{6}}{3}=\sqrt{\frac{8}{3}}\approx1.63$$

六角密积的致密度与面心立方的致密度均为$\frac{\sqrt{2}\pi}{6}$，是相同的。

1-31　写出体心立方和面心立方晶体结构的金属中，最近邻和次近邻的原子数。若边长为a，写出单胞体积、原胞体积、最近邻和次近邻的原子间距。

解：体心立方和面心立方晶体结构的相关参数见表1-4。

表1-4　　体心立方和面心立方晶体结构的相关参数

晶格	最近邻数	次近邻数	单胞体积	原胞体积	最近邻距离	次近邻距离
体心立方	8	6	a^3	$\frac{a^3}{2}$	$\frac{\sqrt{3}a}{2}$	a
面心立方	12	6	a^3	$\frac{a^3}{4}$	$\frac{\sqrt{2}a}{2}$	a

1－32　画出体心立方和面心立方晶体结构的金属在（100）、（110）、（111）面上的原子排布。

解：（1）体心立方：

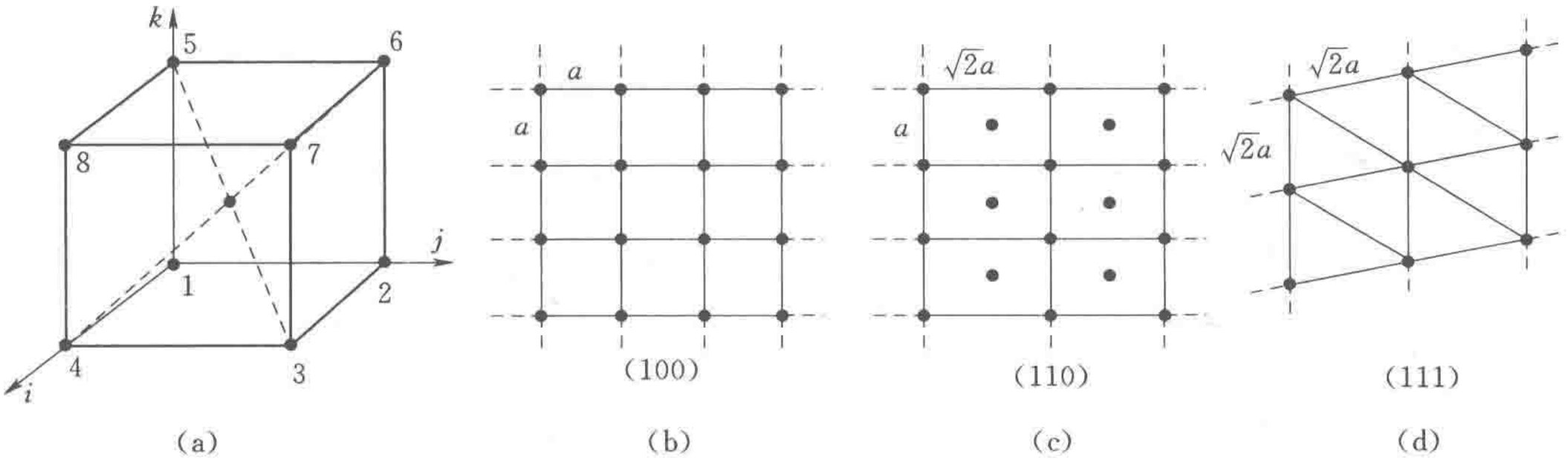


图 1－10　习题 1－32（1）解题示意图

（100）面：图 1－10（a）中 3、4、8 和 7 号原子所在的面，原子排布如图 1－10（b）所示。

（110）面：图 1－10（a）中 2、4、8 和 6 号原子所在的面，原子排布如图 1－10（c）所示。

（111）面：图 1－10（a）中 2、4 和 5 号原子所在的面，原子排布如图 1－10（d）所示。

（2）面心立方：

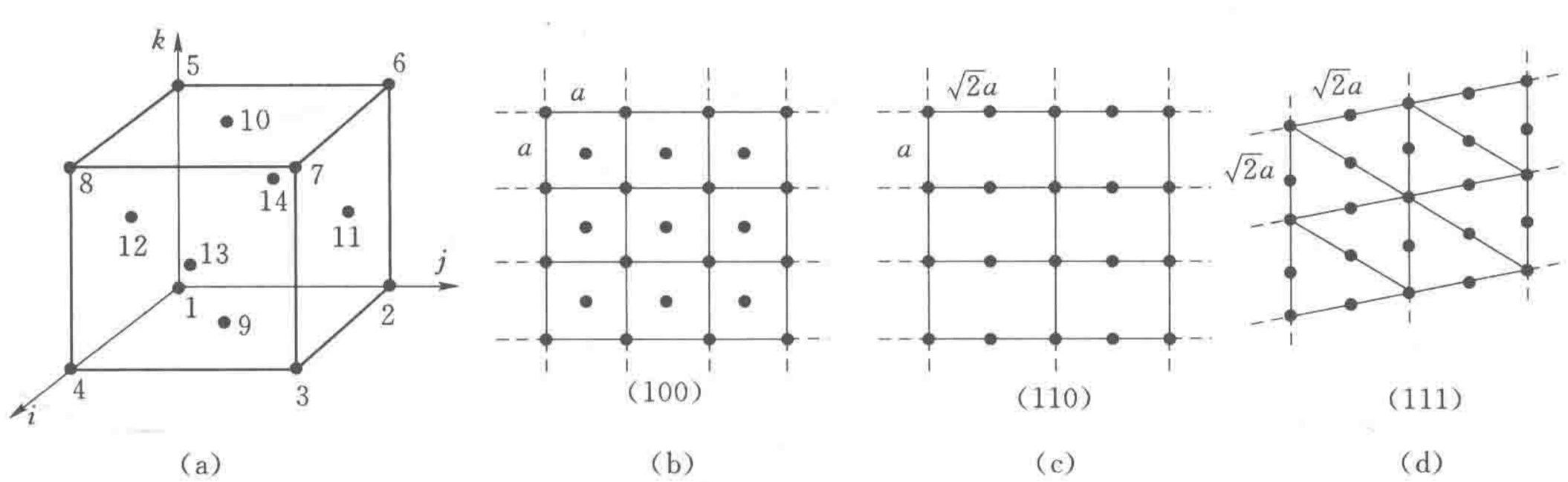


图 1－11　习题 1－32（2）解题示意图

（100）面：图 1－11（a）中 3、4、8、7 和 13 号原子所在的面，原子排布如图 1－11（b）所示。

（110）面：图 1－11（a）中 2、4、8、6、9 和 10 号原子所在的面，排布如图 1－11（c）所示。

（111）面：图 1－11（a）中 2、4、5、9、12 和 14 号原子所在的面，排布如图 1－11（d）所示。

1－33　指出立方晶体中（111）面与（100）面，（111）面与（110）面的交线的晶向。

解：

（1）如图 1－12（a）所示，（111）面与（100）面交线为 BC，将 BC 平移，使得 B 点与坐标原点重合，则 C 点的位置矢量为

$$\boldsymbol{R}_C = -a\boldsymbol{j} + a\boldsymbol{k}$$

则（111）面与（100）面交线的晶向矢量为 $\overrightarrow{BC} = -a\boldsymbol{j} + a\boldsymbol{k}$。

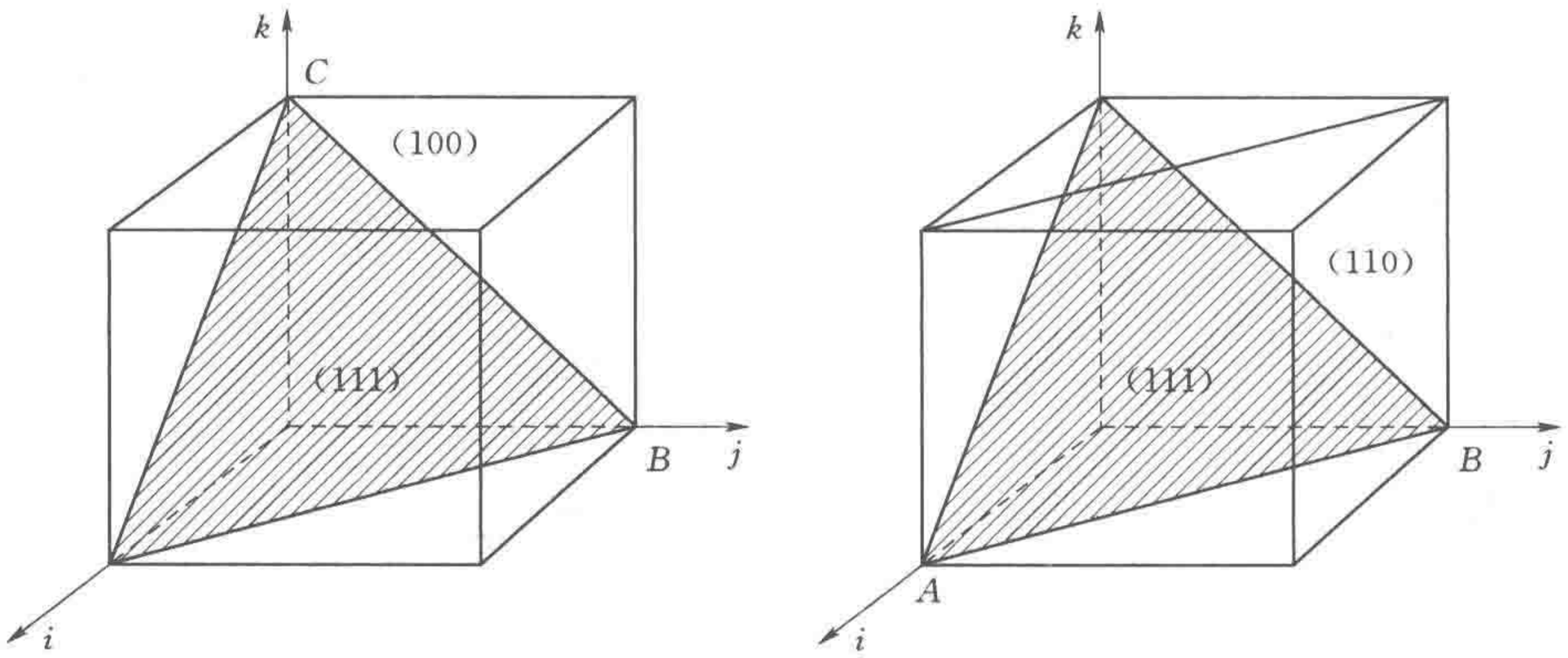


图 1-12　习题 1-33 解题示意图

因此对应的晶向指数为 $[0\bar{1}1]$。

(2) 如图 1-12 (b) 所示，(111) 面与 (110) 面交线为 AB，将 AB 平移，使得 A 点与坐标原点重合，则 A 点位置矢量为

$$\boldsymbol{R}_{\mathrm{A}}=-a\boldsymbol{i}+a\boldsymbol{j}$$

则 (111) 面与 (110) 面交线的晶向矢量为 $\overrightarrow{AB}=-a\boldsymbol{i}+a\boldsymbol{j}$，对应的晶向指数为 $[\bar{1}10]$。

1-34　找出立方体中保持 x 轴不变的所有对称操作，并指出它们中任意两个操作乘积的结果。

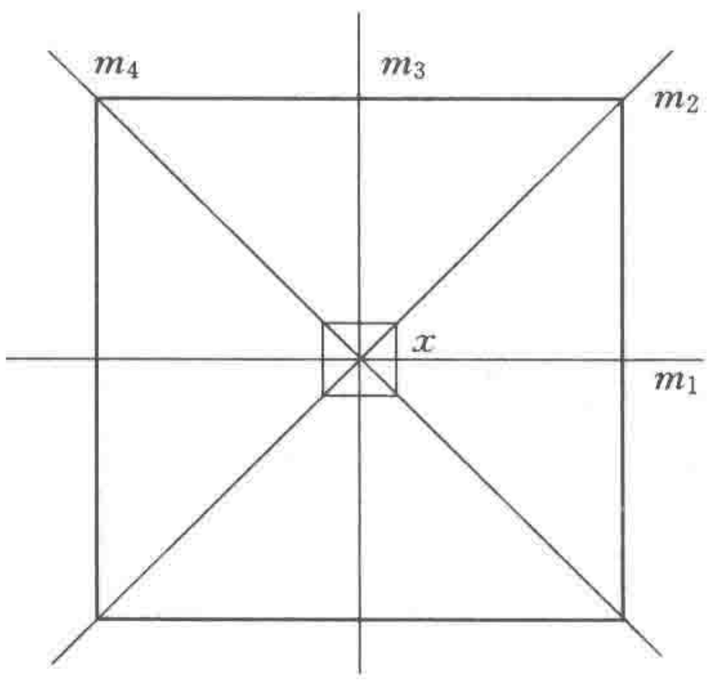


图 1-13　习题 1-34 解题示意图

解： 立方体中保持 x 轴不变，可以绕 x 轴旋转 $\frac{\pi}{2}$、$\frac{3\pi}{2}$ 和 2π，旋转 2π 与不动等价（旋转 0°），即 x 轴为 4 重旋转轴，记作 $(E,\ C_4^1,\ C_4^2,\ C_4^3)$。保持 x 轴不变的操作还有 4 个反映面，记作 m_1、m_2、m_3、m_4，各 m 的位置如图 1-13 所示。

8 个操作中任意两个的乘积结果仍为 8 个操作中的其中一个，见表 1-5。

表 1-5　　习题 1-34 的对称操作

	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3	m_1	m_2	m_3	m_4
E	E	C_4^1	C_4^2	C_4^3	m_1	m_2	m_3	m_4
C_4^1	C_4^1	C_4^2	C_4^3	E	m_2	m_3	m_4	m_1
C_4^2	C_4^2	C_4^3	E	C_4^1	m_3	m_4	m_1	m_2
C_4^3	C_4^3	E	C_4^1	C_4^2	m_4	m_1	m_2	m_3
m_1	m_1	m_4	m_3	m_2	E	C_4^3	C_4^2	C_4^1
m_2	m_2	m_1	m_4	m_3	C_4^1	E	C_4^3	C_4^2
m_3	m_3	m_2	m_1	m_4	C_4^2	C_4^1	E	C_4^3
m_4	m_4	m_3	m_2	m_1	C_4^3	C_4^2	C_4^1	E

1－35　利用转动对称性，证明六角晶体的介电常数张量为

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}$$

证明：晶体的宏观对称性是利用对称操作来描写的。描述晶体还原的对称操作的几何变换为正交变换，对应的变换矩阵为

$$\boldsymbol{A}=\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

并且$\widetilde{\boldsymbol{A}}=\boldsymbol{A}^{-1}$，**即转置矩阵等于逆矩阵**。

证明：设六角晶体的介电常数张量为

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

并且满足$\boldsymbol{\varepsilon}=\widetilde{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{A}^{-1}$。

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

$$\boldsymbol{A}_x=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},\quad \boldsymbol{A}_z=\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

由$\boldsymbol{\varepsilon}=\widetilde{\boldsymbol{A}}_x\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{A}_x$可得

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & -\varepsilon_{12} & -\varepsilon_{13} \\ -\varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ -\varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

因此$\varepsilon_{12}=\varepsilon_{13}=\varepsilon_{21}=\varepsilon_{31}=0$，即

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ 0 & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

将上式代入$\boldsymbol{\varepsilon}=\widetilde{\boldsymbol{A}}_x\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{A}_x$可得

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ 0 & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4}\varepsilon_{11}+\frac{3}{4}\varepsilon_{22} & -\frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon_{11}+\frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon_{22} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon_{23} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon_{11}+\frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon_{22} & \frac{3}{4}\varepsilon_{11}+\frac{1}{4}\varepsilon_{22} & -\frac{1}{2}\varepsilon_{23} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon_{32} & -\frac{1}{2}\varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

因而

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

故六角晶体的介电常数为

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}$$

1－36　试比较面心立方晶格、金刚石晶格、闪锌矿晶格和 NaCl 晶格的晶系、布拉菲格子、平移群、点群和空间群。

解： 比较结果见表 1－6。

表 1－6　　常见晶体结构的群操作

晶格	晶系	布拉菲格子	平移群	点群	空间群
面心立方	立方	面心立方	$\boldsymbol{t}_{l_1 l_2 l_3}$	O_h	$Fm3m$
金刚石	立方	面心立方	$\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{t}_{l_1 l_2 l_3}$	O_h	$Fd3m$
闪锌矿	立方	面心立方	$\boldsymbol{t}_{l_1 l_2 l_3}$	T_d	$F\bar{4}3m$
NaCl	立方	面心立方	$\boldsymbol{t}_{l_1 l_2 l_3}$	O_h	$Fm3m$

1－37　已知 NaCl 是立方晶体，其相对分子质量为 58.46，在室温下的密度 ρ 是 $2.167\times10^3\,kg/m^3$，试计算其晶格常量。

解： NaCl 是立方晶体，晶胞的边长为 a，则其体积为 $V=a^3$，故 NaCl 晶胞的质量为

$$m=\rho a^3$$

又已知一个 NaCl 晶胞中有 4 个氯化钠离子对，因此每个 NaCl 分子的质量为

$$m_1=\frac{2.167\times10^3 a^3}{4}$$

又由于 NaCl 的相对“分子”质量为 58.46，因此每个 NaCl 分子的质量为

$$m_1=\frac{58.46}{6.02\times10^{23}}$$

所以

$$\frac{2.167\times10^3 a^3}{4}=\frac{58.46}{6.02\times10^{23}}$$

解得：$a=5.63$Å。

1－38　在立方结构的晶胞中，画出 (101)、(021)、$(1\bar{2}2)$ 和 $(2\bar{1}0)$ 晶面。

解： 图 1－14 (a) ～ (d) 分别为 (101)、(021)、$(1\bar{2}2)$ 和 $(2\bar{1}0)$ 晶面。

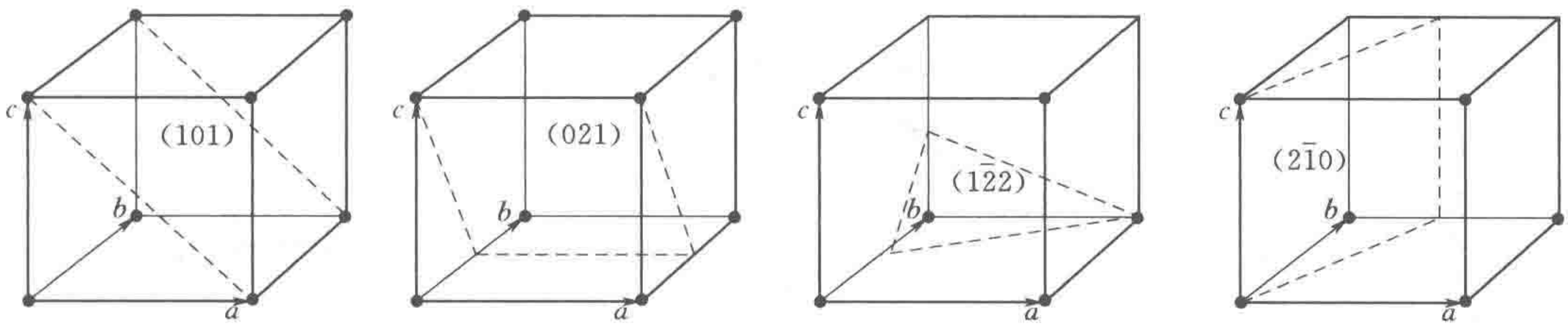


图 1-14 习题 1-38 解题示意图

1-39 如图 1-15 所示，*B*，*C* 两点是面心立方晶胞上的两面心。

（1）求 *ABC* 面的密勒指数。

（2）求 *AC* 的晶列指数，并求相应原胞坐标系中的指数。

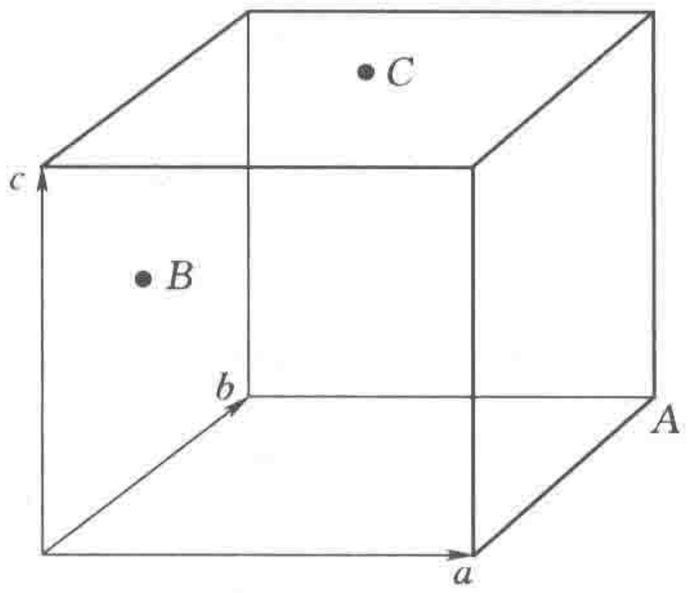


图 1-15 习题 1-39 示意图

解：（1）矢量$\overrightarrow{BA}$与矢量$\overrightarrow{BC}$的叉乘之积是 ABC 面的法矢量：

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

$$\overrightarrow{BC}=\overrightarrow{OC}-\overrightarrow{OB}=\left[\boldsymbol{c}+\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})\right]-\frac{1}{2}(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})=\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})$$

$$\overrightarrow{BA}\times\overrightarrow{BC}=\frac{1}{2}(2\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}-\boldsymbol{c})\times\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})=\frac{\boldsymbol{a}}{4}(\boldsymbol{a}-3\boldsymbol{b}-\boldsymbol{c})$$

对于立方晶系，晶列 $[hkl]$ 与晶面族 $\{hkl\}$ 正交。

注：该结论相当重要！但要注意其他晶系不存在这种关系。

因此，ABC 面的密勒指数为（$\bar{1}$31）。

（2）$\overrightarrow{AC}=\overrightarrow{OC}-\overrightarrow{OA}=\left[\boldsymbol{c}+\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})\right]-(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})=-\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}-2\boldsymbol{c})$，

即$\overrightarrow{AC}$与晶列（$\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}-2\boldsymbol{c}$）平行，故而 AC 晶列的晶列指数为 $[11\bar{2}]$。

又因为面心立方结构晶胞基矢与原胞基矢的关系为

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{1}{2}(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}),\quad \boldsymbol{a}_2=\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}),\quad \boldsymbol{a}_3=\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$$

可反解得

$$\boldsymbol{a}=-\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3,\quad \boldsymbol{b}=\boldsymbol{a}_1-\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3,\quad \boldsymbol{c}=\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2-\boldsymbol{a}_3$$

因此，晶列：$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}-2\boldsymbol{c})=-2(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2-2\boldsymbol{a}_3)$。

所以，AC 晶列在原胞坐标系中的晶列指数为 $[11\bar{2}]$。

1-40 试证明：在晶体中由于受到晶体周期性的限制，只能有 C_1、C_2、C_3、C_4、C_6 这五种旋转对称轴，C_5 以及 6 次以上的旋转对称轴不存在。

证明：晶体由于受到内部格子构造的限制，因此可能存在的旋转轴的轴次不是任意的，只能是 1、2、3、4 和 6，这就是晶体对称定律。

如图 1-16 所示，A，B 是同一晶列上 O 格点的两个最近邻格点。如果绕通过 O 点并

垂直于纸面的转轴顺时针旋转θ角，则A格点转到A'点。若此时晶格自身重合，A'点处原来必有一个格点。如果再绕通过O点的转轴逆时针旋转θ角，B格点转到B'点处，说明B'点处原来必有一个格点。可以把格点看成分布在一族相互平行的晶列上，由图1-16可知，$A'B'$晶列与AB晶列平行。

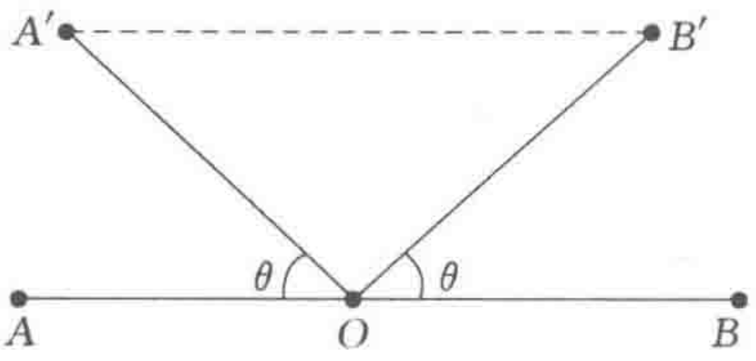


图1-16　习题1-40的解题示意图

平行的晶列具有相同的周期，若设该周期为a，则有

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

其中，m为整数，由余弦的取值范围可得

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

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

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

当$m=2$时，$\theta=\pi$，2π。

因为逆时针旋转$\frac{3\pi}{2}$，$\frac{4\pi}{3}$，$\frac{5\pi}{3}$分别等于顺时针旋转$\frac{\pi}{2}$，$\frac{2\pi}{3}$，$\frac{\pi}{3}$，所以晶格对称转动所允许的独立转角为

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

上面的转角可统一写成

$$\frac{2\pi}{n}，\ n=1，2，3，4，6$$

其中，n为转轴的度数。

由此可知，晶格的旋转对称轴只能是1，2，3，4，6度旋转对称轴。

1-41　体心立方结构Fe的密度为$7.9\times10^3\,kg/m^3$，相对原子质量为56，求出立方晶胞的边长a及原子间距d。

解：对于体心立方结构Fe，其晶胞边长为a，体积为$V=a^3$，因此体心立方结构Fe晶胞的质量为$m=\rho a^3$，且一个体心立方结构。

Fe晶胞中有2个原子，所以每个Fe原子的质量为

$$m_1=\frac{7.9\times10^3a^3}{2}$$

又因为Fe的相对原子质量为56，所以每个Fe原子的质量为

$$m_1=\frac{56}{6.02\times10^{23}}$$

显然有

$$\frac{7.9\times10^3a^3}{2}=\frac{56}{6.02\times10^{23}}$$

解得：$a=2.87\text{Å}$，$d=\frac{\sqrt{3}}{2}a=2.48\text{Å}$。

1-42 面心立方晶体中（100）和（001）面的晶面指数是指晶面在晶胞基矢的截距倒数再简约为互质整数，若采用原胞的 a_1，a_2，a_3 作为基矢时，这些面的晶面指数是多少？

解：（100）和（001）面在原胞基矢 a_1，a_2，a_3 上的截距分别是∞，2，2 和 2，2，∞，因此采用原胞基矢时，晶面指数分别为（011）和（110）。

1-43 求出立方晶格中（111）面和（110）面之间的夹角，如果此晶胞边长为 3Å，那么这一类平面之间的间距是多少？

解：在立方晶体中，平面（hkl）与坐标轴的交点为$\left(\frac{a}{h},\frac{a}{k},\frac{a}{l}\right)$，所以此平面方程为

$$\frac{x}{\frac{a}{h}}+\frac{y}{\frac{a}{k}}+\frac{z}{\frac{a}{l}}=1$$

整理即

$$hx+ky+lz-a=0$$

根据解析几何知识，上式可写成 $\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{n}-a=0$。其中 $\boldsymbol{r}=x\boldsymbol{i}+y\boldsymbol{j}+z\boldsymbol{k}$，且 $\boldsymbol{n}$ 为此平面的法向量，且 $\boldsymbol{n}=h\boldsymbol{i}+k\boldsymbol{j}+l\boldsymbol{k}$。

两平面之间的夹角即为法向量之间的夹角，且（111）面和（110）面的法向量分别为

$$n_1=\{1,1,1\}\text{和}\ n_2=\{1,1,0\}$$

设（111）面和（110）面之间的夹角为 α，则有

$$\cos\alpha=\frac{2}{\sqrt{3}\times\sqrt{2}}=\sqrt{\frac{2}{3}}$$

因此，$\alpha=\cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)$。

在立方晶系中，面间距 $d_{hkl}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$，代入数据有

$$d_{111}=\frac{3}{\sqrt{1^2+1^2+1^2}}=\sqrt{3}(\text{Å})$$

$$d_{110}=\frac{3}{\sqrt{1^2+1^2+0^2}}=\frac{3}{2}\sqrt{2}(\text{Å})$$

1-44 已知 Ge 单晶的密度为 $5.32\times10^3\,\text{kg/m}^3$，相对原子质量为 72.60。求：晶格常数 a 及 Ge-Ge 之间最近的距离。

解：由于 Ge 晶胞的边长为 a，则其体积为 $V=a^3$，故 Ge 晶胞的质量为

$$m=\rho a^3$$

Ge 为金刚石型结构，一个晶胞中有 8 个原子，因此每个 Ge 原子的质量为

$$m_1=\frac{5.32\times10^3a^3}{8}$$

又因为 Ge 的相对原子质量为 72.60，故每个 Ge 原子的质量为

$$m_1=\frac{72.60}{6.02\times10^{23}}$$

显然有

$$\frac{5.32\times10^{3}a^{3}}{8}=\frac{72.60}{6.02\times10^{23}}$$

解得：$a=5.66\text{Å}$。

又因为 Ge－Ge 之间最近的距离为晶胞对角线的$\frac{1}{4}$，即 $d=\frac{\sqrt{3}}{4}a=2.45\text{Å}$。

1－45　Ge 是金刚石型结构，晶格常数为 $a=5.66\text{Å}$，求最近邻及次近邻原子之间的距离。

解：（1）最近邻原子间距离即 Ge 原子组成的四面体中心原子到顶角原子间的距离。且又是组成金刚石晶格的两个面心立方布拉菲格子之间的距离，即

$$L_{\text{最近邻}}=\frac{\sqrt{3}}{4}a=\frac{\sqrt{3}}{4}\times5.66=2.45(\text{Å})$$

（2）次近邻原子间距离即面心格子顶角到面心间的距离，即

$$L_{\text{次近邻}}=\frac{\sqrt{2}}{2}a=\frac{\sqrt{2}}{2}\times5.66=4.00(\text{Å})$$

第二章　晶体中的衍射

➢ 学习目标

通过本章学习，了解原子散射因子和几何结构因子的概念，X射线衍射分析晶体结构的方法；理解和掌握倒格子的定义及其与正格子的关系，掌握布里渊区作图法；熟悉正倒格子关系的证明及基本分析与计算。

本章重点难点：倒格子的定义及其与正格子的关系。

➢ 学习内容概述

一、倒格子的定义

设一晶格的基矢为 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$，若另一格子的基矢为 $\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$，它们之间存在关系：

$$\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{a}_j = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi, & i=j \\ 0, & i\neq j \end{cases} \quad (i,j=1,2,3)$$

则称以 $\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$ 为基矢的格子是以 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 为基矢的正格子（或布拉菲格子）的**倒格子，也称倒易点阵等**。倒格子所处的空间被称为**倒易空间，本质是波矢空间**。

注：倒易点阵看起来似乎是一个很难理解的概念。究其本质，其蕴含的物理思想是：一个物理问题既可以借助**坐标空间**描述，也可以借助**动量空间**（也即**波矢空间**）描述，根据问题的不同，酌情采用不同的表象，以使得问题得到简化。例如，在第四章晶格振动理论中，我们引入简正坐标以将相互关联的原子振动问题转化为独立谐振子问题，正是运用了这种思想。

二、倒格子与正格子的关系

1. 基矢的关系

$$\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{a}_j = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi, & i=j \\ 0, & i\neq j \end{cases} \quad (i,j=1,2,3)$$

对于三维晶格，$\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$ 可以用下式计算：

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3), \quad \boldsymbol{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} \cdot (\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1), \quad \boldsymbol{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} \cdot (\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2)$$

其中，$\Omega = \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3)$ 为正格子原胞体积。

2. 正格矢 $\boldsymbol{R}_l$ 和倒格矢 $\boldsymbol{K}_h$

由正格子基矢和倒格子基矢，可以表达出正格子和倒格子中的**任意一个格点对应的位**

矢，包含到原点长度和方向两个要素。

一般表示方法：正格矢 $\boldsymbol{R}_l = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3$，倒格矢 $\boldsymbol{K}_h = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3$，其中，$l_1$，$l_2$，$l_3$，$h_1$，$h_2$，$h_3$ 均为整数。

正格矢与倒格矢的关系：$\boldsymbol{R}_l \cdot \boldsymbol{K}_h = 2\pi\mu$，其中 μ 为整数。

3. 体积的关系

倒格子原胞体积是正格子原胞体积倒数的 $(2\pi)^3$ 倍：

$$\Omega \cdot \Omega^* = (2\pi)^3$$

4. 倒格矢与正格子晶面族的关系

倒格矢 $\boldsymbol{K}_h = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3$ 与正格子中 $\{h_1h_2h_3\}$ 晶面族**正交**，且倒格矢的模 $|\boldsymbol{K}_h|$ 与面间距 $d_{h_1h_2h_3}$ 存在关系：

$$d_{h_1h_2h_3} = \frac{2\pi}{|\boldsymbol{K}_h|}$$

5. 倒易点阵（倒格子）与布拉菲点阵（正格子）的联系

从正倒格子基矢的**正交归一关系**可以看出，**每一个正格子都有一个与之相对应的倒格子**。数学上体现了倒易点阵与布拉菲点阵**互为傅里叶空间**的关系。另外，倒易点阵的**量纲为 [长度]$^{-1}$**，与**波矢 k** 的量纲一致。也就是说，倒格子本质上就是**波矢（状态）空间，用它可以很方便地描述各种波的状态**。

补充资料：关于上段文字中“倒易点阵与布拉菲点阵**互为傅里叶空间**的关系”，简单说就是正格矢 $\boldsymbol{R}_l$ 和倒格矢 $\boldsymbol{K}_h$ 的关系本质上是从**傅里叶展开而来**，绝非凭空想象。理解这一点，要远远比简单记住上面的结论重要。这对后续的学习也大有裨益。

傅里叶级数在大多数高等数学教材中都会介绍，但都是以**三角级数**的形式出现：

$$f(x) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty}[a_n\cos(nx) + b_n\sin(nx)]$$

式中：$f(x)$ 为周期函数；a_n，b_n 为以积分形式确定的傅里叶系数。

这是为了达到**将周期函数分解为一系列简谐波叠加的问题**的目的。但在量子力学和固体物理中也常常要处理涉及周期函数的问题，相关教材更多的是直接运用 **e 幂级数形式**的傅里叶展开式。例如，第七章中非常重要的晶格周期性势场展开式写为

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_n V_n e^{i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}}$$

本着“知其然知其所以然”的学习精神，笔者在运用 $V(\boldsymbol{r})$ 展开式介绍正格矢和倒格矢之前，先推导傅里叶展开的**三角级数**和 **e 幂级数**两种形式的转换关系。为了方便后续讨论，我们取周期为 a 的 $f(x)$，则有

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty}\left(a_n\cos\frac{2\pi}{a}nx + b_n\sin\frac{2\pi}{a}nx\right) \\ &= \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{a_n - ib_n}{2}e^{i\frac{2\pi}{a}nx} + \frac{a_n + ib_n}{2}e^{-i\frac{2\pi}{a}nx}\right) \end{aligned}$$

上式用到了**欧拉公式** $e^{ix} = \cos x + i\sin x$ 这个被誉为**“最完美的数学公式”**。注意到指数

项的对称性，不妨令 $f_0=a_0$，$f_n=\frac{a_n-ib_n}{2}$，$f_{-n}=\frac{a_n+ib_n}{2}$，则有

$$f(x)=\sum_{n=0}^{\infty}f_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$$

事实证明，e 幂级数形式的傅里叶展开式形式精简，减轻了很多问题的计算量。

回到 $\boldsymbol{K}_h$ 和 $\boldsymbol{r}$ 的问题上来。不难理解，由于晶格的周期性，晶体中某一点的物理性质也符合晶体的周期性，以势场函数 $V(\boldsymbol{r})$ 为例，显然在正格子中的 $\boldsymbol{r}$ 处和平移了矢量 $\boldsymbol{R}$ 后的位置，函数值相等，即

$$V(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})$$

若 $\boldsymbol{r}=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$，考虑到 e^{ix} **以 2π 为周期**（$e^{i2\pi}=1$），**为了能将** $V(\boldsymbol{r})$ 展开为关于 $\boldsymbol{r}$（或者说 l_1，l_2，l_3）的傅里叶展开式，我们寻求一组基础矢量 $\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$，满足

$$\boldsymbol{b}_i\cdot\boldsymbol{a}_j=2\pi\delta_{ij}=\begin{cases}2\pi, i=j\\0, i\neq j\end{cases}\quad(i,j=1,2,3)$$

这就是之前所讲的倒格子基矢。这样一来，以 $\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$ 为基的矢量（即倒格矢）可以写为 $K_h=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3$ 且与 $\boldsymbol{r}$ 满足

$$\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{K}_h=2\pi(h_1l_1+h_2l_2+h_3l_3)$$

这里的 l_1，l_2，l_3，h_1，h_2，h_3 均为整数。因此 $V(\boldsymbol{r})$ 关于 l_1，l_2，l_3 的傅里叶展开式可以写为

$$V(\boldsymbol{r})=V(l_1,l_2,l_3)=\sum_n V_n e^{i2\pi(h_1l_1+h_2l_2+h_3l_3)}=\sum_n V_n e^{i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}}$$

不难验证，对于任意确定的平移矢量 $\boldsymbol{R}$：

$$V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R})=\sum_n V_n e^{i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}}\cdot e^{i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{R}}=\sum_n V_n e^{i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}}\cdot e^{i2\pi\mu}=\sum_n V_n e^{i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}}=V(\boldsymbol{r}),\mu\text{ 为整数}$$

可以说，这就是最初引入倒格矢的数学依据。在之后，倒易空间对 X 射线衍射理论、晶格振动理论、能带理论等等固体物理理论的发展起到了重要作用。

三、布里渊区的几何定义和性质

1. 布里渊区的几何定义

在**倒格子空间**中，从原点出发作各倒格点的**垂直平分面（线或点）**，这些面围绕原点构成一层层的多面体（多边形或**对称图案**），称最内层的多面体（一般是**单连通区域**）为**第一布里渊区**（亦称**简约布里渊区**或中心布里渊区），向外第二层区域（可能不连通）为第二布里渊区，依次类推。

注：1930 年，布里渊在研究能带中电子能量的时候，发现当电子几率波的波矢 $\boldsymbol{k}$ 越过**倒易格矢量的中垂面**的时候，电子**能量在界面上**发生**不连续**的变化。所以，布里渊提出用倒易格矢的中垂面来**划分波矢空间的区域**，从而可以更清晰地分析电子的能带。布里渊区在晶格振动和能带理论中是非常重要的物理概念。

2. 布里渊区的几何性质

（1）第一布里渊区的体积等于**倒格子原胞的体积**，即 $\Omega^*=\frac{(2\pi)^3}{\Omega}$。

（2）布里渊区的形状与晶体结构有关，如**简立方晶格**的第一布里渊区是**边长为$\frac{2\pi}{a}$的立方体**，体心立方的第一布里渊区是一个十二面体。

（3）各个布里渊区的形状都是**关于原点对称**的。并且除了简约布里渊区外，其他布里渊区并不是单联通区域，布里渊区的序号越大，分割出的区域越多。但**各布里渊区的体积（或面积）均与简约布里渊区的体积（或面积）相等**。

3. 布里渊区的物理性质

（1）任何类型的波通过晶格传播时，其能量或频率在布里渊区**内部是连续**的，在布里渊区**边界上是不连续的**，往往造成**反射**。

（2）在第一布里渊区以外的波矢的能量（或频率），可以由第一布里渊区内的能量（或频率）来确定。

（3）简约布里渊区中的波矢 $\boldsymbol{k}$ 数目等于晶体的**原胞数**，因而简约布里渊区中所能容纳的**电子态数为** $2N$。

（4）**玻恩-卡门边界条件**指出，晶格上的波 $\psi(\boldsymbol{r})$ 在晶体边界上具有周期性，这样可以得到关于波矢 $\boldsymbol{k}$ 的很漂亮的表达式。这在第四章会详细讲解。

4. 布里渊区的几何作图法（布里渊区的边界面是倒格矢的垂直平分面）

根据晶体结构，作出该晶体的倒易空间点阵。任取一个倒格点为原点，由近到远作**各倒格矢的垂直平分面**，在原点周围围成一个包含原点在内的**最小封闭体积**，即为简约布里渊区或第一布里渊区。简约布里渊区就是**倒易空间**中的 ***W*-*S* 原胞**。第一布里渊区界面与次远垂直平分面所围成的区域（一般不再是单连通区域）即为第二布里渊区，依次往外还可以得到更多布里渊区。

要画出部分复杂晶格的布里渊区，有时也要用到**布里渊区的界面方程**。设倒易空间中一矢量为 $\boldsymbol{k}$，因其端点落在布里渊区的界面上，而该界面又垂直平分倒格矢 $\boldsymbol{K}_h$，因此有

$$\boldsymbol{K}_h \cdot \left(\boldsymbol{k}+\frac{\boldsymbol{K}_h}{2}\right)=0$$

注：布里渊区的运用在后续章节会成为重点。现在先理解概念，掌握简约布里渊区的画法即可。三维复杂晶格的布里渊区通过尺规作图难以描绘，常常运用数学软件进行研究。

四、X 射线衍射理论基础

1. 布拉格反射公式

（1）**X 射线的特性：波长短，穿透力强，适用于研究物质结构。但随之而来的缺点是，**当 X 射线入射到光滑的固体表面时，所有材料对其折射率几乎都为 1，也就是说 X 射线的**透射率极大**而反射率极小，**造成反射光束较弱**。

（2）**布拉格公式的推导：**布拉格依据光的干涉理论提出一个简单的设想。单色 X 光入射晶体中的原子平面并镜面反射。虽然反射波仅为入射波的 $10^{-3}\sim10^{-5}$，但由于 X 光穿透能力强，就有**足够多的原子平面参与反射**。也就是说，可以**将晶体看作一组与晶体表面平行的等劳厄间距的镜面**。

另一方面，由于X射线的波长与晶体中一组平行原子平面的面间距相当，因此当反射光发生相长干涉时，就能获得足够强的衍射光束，如图2-1所示。

在此衍射过程中，只要认为入射粒子和出射粒子能量基本相同，就可以认为是**弹性散射过程**。因此，**X射线的波长在反射前后保持不变**，即 $\lambda=\frac{2\pi}{|\boldsymbol{k}|}=\frac{2\pi}{|\boldsymbol{k}'|}$。

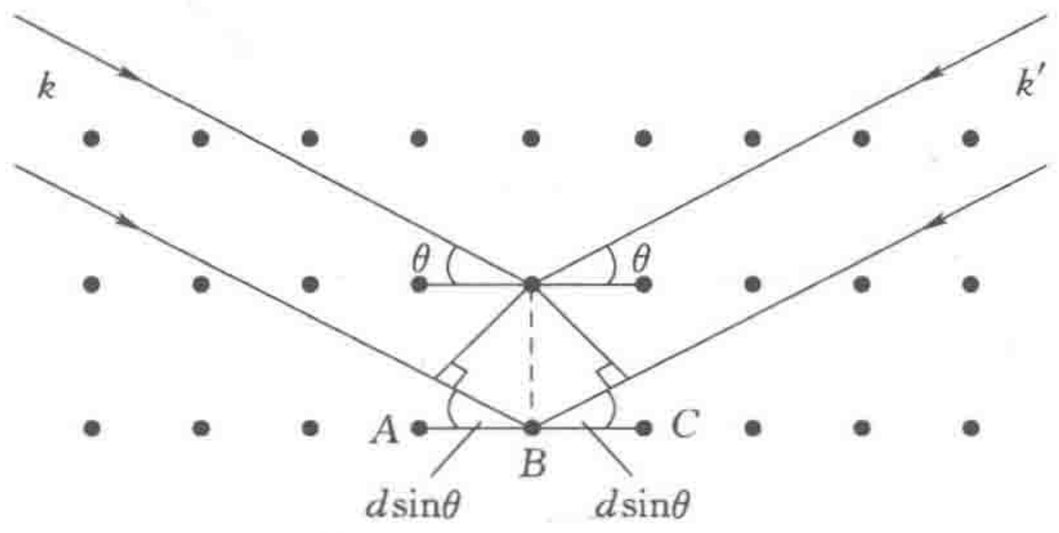


图2-1　布拉格衍射

从图2-1中可以得知，相邻平面的反射光光程差为 $2d\sin\theta$。当光程差是X射线波长 λ 的整数倍时，就可以发生相长干涉，即有

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (n\text{ 为正整数})$$

这就是**布拉格公式**，其中 n 是**衍射级数**，反映同一晶面族在不同入射角下的衍射，取正整数。本质上是**点阵周期性**所导致的结果。

(3) **布拉格公式的运用**：布拉格公式反映出晶面族对波长一定的X射线能否反射具有**选择性**。**只有入射角满足布拉格公式**，才能在按照反射定律的方向上观察到衍射。

(4) **局限性**：布拉格公式**只能给出衍射加强的条件，却不能给出衍射强度的分布**。**其物理模型过于简单，也忽略了晶面上原子的分布及种类对衍射的影响**。

2. 劳厄方程

(1) **坐标空间的劳厄方程**：如图2-2所示，在简单布拉菲格子中取格点 O 为原点，则任一格点 A 的位矢为

$$\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$$

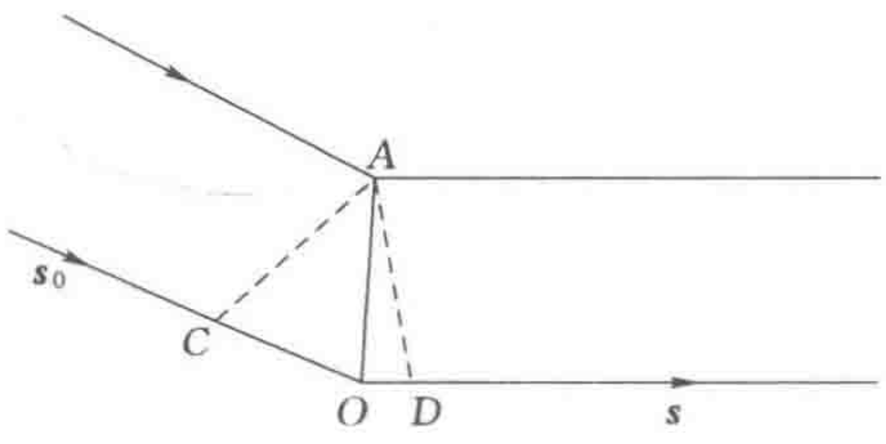


图2-2　坐标空间下的X射线衍射

设 $\boldsymbol{s}_0$ 和 $\boldsymbol{s}$ 分别为入射线和衍射线方向上的单位矢量，则光程差

$$\Delta=CO+OD=\boldsymbol{R}_l\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)$$

因此对单色X射线而言，**衍射加强条件**为

$$\boldsymbol{R}_l\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)=\mu\lambda \quad (\mu\text{ 为正整数})$$

(2) **倒易空间的劳厄方程**：由于倒易空间的一个阵点就与正格子的一族晶面相对应，所以研究倒易空间的劳厄方程更有意义。

在坐标空间中，$\boldsymbol{s}_0$ 和 $\boldsymbol{s}$ 分别为入射线和衍射线方向上的单位矢量。则在倒易空间中入射线与衍射线方向对应的矢量为

$$\boldsymbol{k}_0=\frac{2\pi}{\lambda}\boldsymbol{s}_0,\quad \boldsymbol{k}=\frac{2\pi}{\lambda}\boldsymbol{s}$$

代入 $\boldsymbol{R}_l\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)=\mu\lambda$，化简得

$$\boldsymbol{R}_l\cdot(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)=2\pi\mu \quad (\mu\text{ 为正整数})$$

而 $(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)$ 必为倒易空间的位置矢量，即

$$\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0=n\boldsymbol{K}_h=n(h_1\boldsymbol{b}_1+h_1\boldsymbol{b}_1+h_1\boldsymbol{b}_1)$$

与布拉格公式类似，n 为正整数，称为**衍射级数**，$(h_1h_2h_3)$ 是晶面指数，而 (nh_1, nh_2, nh_3) 称为**衍射面指数**。该方程与坐标空间的劳厄方程是等价的，**决定了出现衍射极大方向的条件**，故也称为**劳厄条件**。其意义为：在与入射波矢相差一个或几个倒格矢的衍射波矢方向上，将出现衍射极大。

值得一提的是，由劳厄方程可以直接推导布拉格反射公式。得出结论：**当衍射线对于某一晶面族来说恰好是光的反射方向时，此衍射方向就是衍射加强方向**。

3. X 射线衍射的实验方法

注：这部分实验性较强，在材料测试分析相关课程中会着重教授。

(1) **辅助工具——厄瓦德球**：在倒空间内取一结点为原点 O，以入射波矢 $\boldsymbol{k}$ 的始端 C 为球心、终端落在 O 上，并以 $|k|=\left|\frac{2\pi}{\lambda}\right|$ 为半径画一个球，如图 2-3 所示。

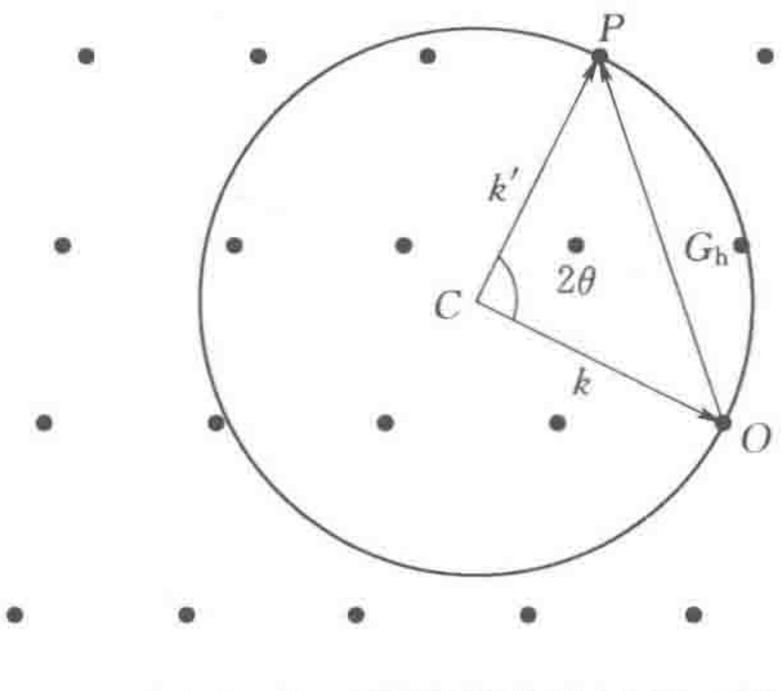


图 2-3　厄瓦德球构造示意图

(2) **常用的三种方法：劳厄法、旋转单晶法、粉末法（德拜法）**。在此不再赘述。

4. 原子散射因子与几何结构因子

劳厄方程或布拉格方程仅考虑了晶格格点的周期性排列所产生的结果，但并**没有涉及组成晶体的原子和原胞的具体性质**。当点阵基元中原子的种类不同时，要考虑**不同原子对 X 射线的散射作用——原子散射因子**；当点阵中的原胞内原子分布不同，还要考虑**原胞中不同位置的原子对 X 射线的散射作用——几何结构因子**。

原子散射因子的定义：原子内**所有电子**在某一方向上引起的散射波的**振幅的几何和**，与**某电子**在该方向上引起的散射波的振幅之比。

几何结构因子的定义：原胞内**所有原子**在某一方向上引起的散射波的**振幅的几何和**，与**某个原子**在该方向上引起的散射波的振幅之比。

➢ 思考题

2-1　与晶向 $[l_1l_2l_3]$ 垂直的倒格晶面的晶面指数是什么？

答：正格子与倒格子互为倒易格子。由正格子和倒格子的性质易知，正格子晶面 $(h_1h_2h_3)$ 与倒格矢 $\boldsymbol{K}_h=h_1\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{h}_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3$ 垂直，则可以推出倒易空间中晶面指数为 $(l_1l_2l_3)$ 的面与正格矢 $\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$ 也垂直。即晶向 $[l_1l_2l_3]$ 与倒格面 $(l_1l_2l_3)$ 垂直。

2-2　对于确定的布拉菲格子，a_1，a_2，a_3 的选择不是唯一的，它所对应的 b_1，b_2，b_3 也不是唯一的。因而有人说一个布拉菲格子可以对应于几个倒格子，对吗？复式格子的倒格子也是复式格子吗？

答：一个布拉菲格子只有一个倒格子与之对应，但可以有不止一种表示，就像同一个矢量在不同坐标系中的表示可以是不同的。

复式格子是由相同的布拉菲格子通过移位套构而成的，因而其倒格子也是套构而成

的，但倒格子是相对布拉菲格子而言的，因此其倒格子只能是布拉菲格子。

2-3　在晶体衍射中，为什么不能用可见光?

答：因为晶体中原子间距的数量级为 10^{-10}m(0.1nm)，要使原子晶格成为光波的衍射光栅，光波的波长应小于 10^{-10}m。但可见光的波长范围为 400～750nm，比晶体中原子间距高了三个数量级。因此，在晶体衍射中不能用可见光，而是多采用波长极短的 X 射线、加压电子束和中子束等波长接近 0.1nm 数量级的辐射源。

2-4　晶面指数高的晶面族与晶面指数低的晶面族相比，对于同级衍射，哪一晶面族衍射光弱? 为什么?

答：对于同级衍射，**高**指数的晶面族衍射光**弱**，**低**指数的晶面族衍射光**强**。理由如下：

低指数的晶面族面间距大，晶面上的原子密度大，这样的晶面对射线的衍射作用就强。相反，高指数的晶面族面间距小，晶面上的原子密度小，这样的晶面对射线的衍射作用弱。

另外，由布拉格反射公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知，面间距大的晶面，对应的光的衍射角 θ 就小。反之面间距小的晶面，对应的光的衍射角 θ 就大。**θ 越大，光的透射能力就越强，反射能力就越弱**。因此，具有更小面间距的高指数晶面族衍射光较后者弱。

2-5　当温度升高时，衍射角如何变化? X 射线的波长变化时，衍射角如何变化?

答：根据布拉格反射公式 $2d\sin\theta=n\lambda$，对应同一级衍射，当 X 射线的波长不变时，面间距越大，衍射角 θ 越小。由于温度升高时的热膨胀作用，面间距逐渐变大。所以温度升高时，衍射角随之变小。

当温度不变，X 射线的波长变大时，对于同一晶面族，面间距的变化可以不计，因此衍射角随之变大。反之，当 X 射线的波长变小时，衍射角 θ 随之变小。

2-6　金刚石和硅、锗的几何结构因子有何异同?

答：散射的几何结构因子 $F(hkl)=\sum_{j=1}^{t} f_j e^{i2\pi n(hu_j+kv_j+lw_j)}$，其中 u_j，v_j，w_j 是任一个晶胞内，第 j 个原子的位置矢量在 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 轴上投影的系数。金刚石和硅、锗具有相同的结构，尽管它们的 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 大小不相同，但第 j 个原子的位置矢量在 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 轴上投影的系数相同。

如果认为晶胞内各个原子的散射因子 f_j 都一样，则几何结构因子可以提出 $f_j=f$，化为 $F(hkl)=f\sum_{j=1}^{t} e^{i2\pi n(hu_j+kv_j+lw_j)}$。

在这种情况下，金刚石和硅、锗的几何结构因子的求和部分显然相同。由于金刚石和硅、锗原子中的电子数及其分布不同，几何结构因子中的原子散射因子 f 也不会相同。

2-7　如图 2-4 所示，哪一个衍射环感光最重? 为什么?

答：最小衍射环感光最重。由布拉格反射公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知，对应衍射角 θ 最小的晶面族具有最大的面间距。由习题 2-4 的结论，面间距最大的晶面，其上的原子密度最大，**衍射角 θ 最**

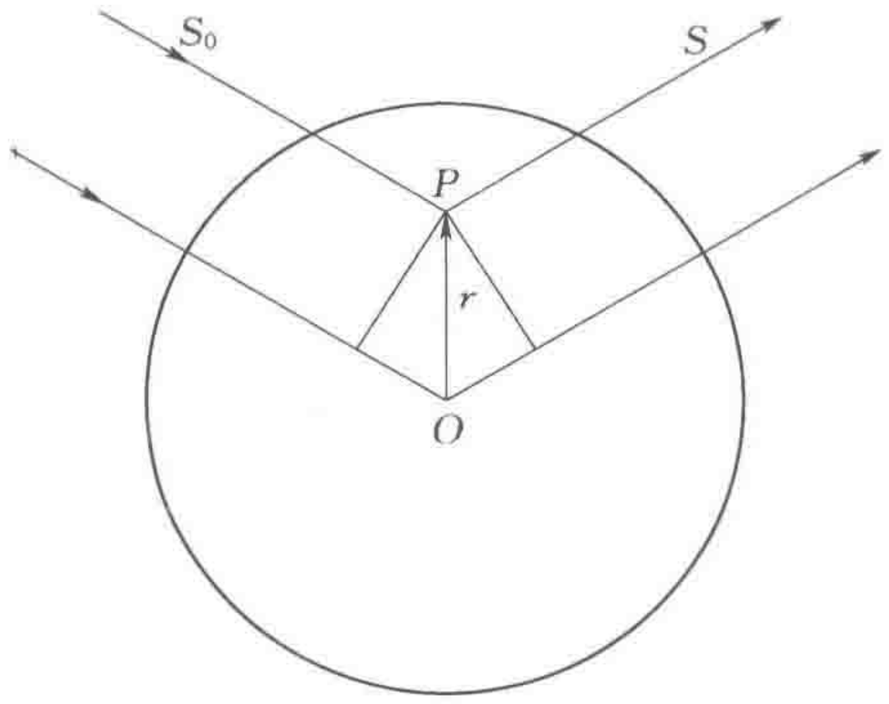


图 2-4　X 射线在原子中的散射

小，这样的晶面对射线的**衍射作用最强**。由于最小衍射环对应最小的衍射角，因此它的感光最重。

➢ 计算题

2-8　基矢为 $\boldsymbol{a}_1=a\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{a}_2=a\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})$ 的晶体为何种结构？若 $\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})+\frac{3a}{2}\boldsymbol{i}$，又为何种结构？为什么？

注：在晶体中，原胞的选取不是唯一的，但是**各原胞的体积是相同的**。基于此，我们可计算该基矢所对应的原胞的体积。

解：（1）原胞基矢为 $\boldsymbol{a}_1=a\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{a}_2=a\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})$ 时，晶体的原胞体积为

$$\Omega=\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)$$

$$=a\boldsymbol{i}\cdot\begin{vmatrix}\boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k}\\ 0 & a & 0\\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2}\end{vmatrix}$$

$$=a\boldsymbol{i}\cdot\frac{a^2}{2}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{k})$$

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

由 $\Omega=\frac{1}{2}V$ 推断，基矢为 $\boldsymbol{a}_1=a\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{a}_2=a\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})$ 的晶体为体心立方结构。

（2）若原胞基矢为 $\boldsymbol{a}_1=a\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{a}_2=a\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})+\frac{3a}{2}\boldsymbol{i}$，此时晶体的原胞体积为

$$\Omega=\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)$$

$$=a\boldsymbol{i}\cdot\begin{vmatrix}\boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k}\\ 0 & a & 0\\ \frac{3a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2}\end{vmatrix}$$

$$=a\boldsymbol{i}\cdot\left(\frac{a^2}{2}\boldsymbol{i}-\frac{3a^2}{2}k\right)$$

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

由 $\Omega=\frac{1}{2}V$ 推断，若 $\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})+\frac{3a}{2}\boldsymbol{i}$，该晶体结构也为体心立方结构。

2-9　试证明：倒格子原胞的体积 Ω^* 与正格子原胞的体积 Ω 满足 $\Omega\times\Omega^*=8\pi^3$。

证明：设 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 为正格子原胞的基矢，$\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$ 为倒格子原胞的基矢，它们满足

$$\boldsymbol{b}_1=2\pi\cdot\frac{\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}{\Omega},\quad \boldsymbol{b}_2=2\pi\cdot\frac{\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1}{\Omega},\quad \boldsymbol{b}_3=2\pi\cdot\frac{\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2}{\Omega}$$

所以倒格子原胞体积：

$$\begin{aligned}\Omega^* &= \boldsymbol{b}_1 \cdot (\boldsymbol{b}_2 \times \boldsymbol{b}_3) \\ &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3}(\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) \cdot [(\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1) \times (\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2)] \\ &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3}(\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) \cdot \{[(\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1) \cdot \boldsymbol{a}_2]\boldsymbol{a}_1 - [(\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1) \cdot \boldsymbol{a}_1]\boldsymbol{a}_2\} \\ &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3}(\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) \cdot \Omega \boldsymbol{a}_1 \\ &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega}\end{aligned}$$

很显然，倒格子原胞的体积 Ω^* 与正格子原胞的体积 Ω 满足 $\Omega \cdot \Omega^* = 8\pi^3$。

2－10　试证明：面心立方与体心立方互为正、倒格子。

证明一：先证明体心立方的倒格子是面心立方。

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

$$\boldsymbol{a}_1 = \frac{a}{2}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}), \quad \boldsymbol{a}_2 = \frac{a}{2}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}), \quad \boldsymbol{a}_3 = \frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})$$

因此

$$\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3 = \begin{vmatrix} \boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k} \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \end{vmatrix} = \frac{a^2}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})$$

且体心立方的原胞体积为

$$\Omega = \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) = \frac{a}{2}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \cdot \frac{a^2}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) = \frac{a^3}{2}$$

由倒格子基矢的定义式，可求得

$$\boldsymbol{b}_1 = 2\pi \cdot \frac{\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3}{\Omega} = 2\pi \cdot \frac{\frac{a^2}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})}{\left(\frac{a^3}{2}\right)} = \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})$$

同理可求得

$$\boldsymbol{b}_2 = 2\pi \cdot \frac{\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1}{\Omega} = \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{k})$$

$$\boldsymbol{b}_3 = 2\pi \cdot \frac{\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2}{\Omega} = \frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})$$

而面心立方正格子原胞基矢可取为

$$\boldsymbol{a}_1 = \frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}), \quad \boldsymbol{a}_2 = \frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{k}), \quad \boldsymbol{a}_3 = \frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})$$

可见由体心立方正格子基矢求出的倒格子基矢与面心立方格子基矢的形式一致。具体来讲，对应晶格常数为 a 的体心立方格子，其倒格子是倒易空间内对应晶格常数为 $\frac{4\pi}{a}$ 的面心立方格子。但后者晶格常数的量纲是 L^{-1}。

同理，设与晶轴平行的单位矢量分别为 $\boldsymbol{i}$、$\boldsymbol{j}$、$\boldsymbol{k}$，面心立方正格子的原胞基矢可取为

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{a}_2=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})$$

因为
$$\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3=\begin{vmatrix}\boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k}\\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2}\\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0\end{vmatrix}=\frac{a^2}{4}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})$$

且面心立方的原胞体积为

$$\Omega=\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)=\frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})\cdot\frac{a^2}{4}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})=\frac{a^3}{4}$$

所以
$$\boldsymbol{b}_1=2\pi\frac{\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}{\Omega}=\frac{2\pi\cdot\frac{a^2}{4}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})}{\frac{a^3}{4}}=\frac{2\pi}{a}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})$$

由倒格子公式 $\boldsymbol{b}_2=2\pi\frac{\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1}{\Omega}$，$\boldsymbol{b}_3=2\pi\frac{\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2}{\Omega}$可得其对应的倒格子基矢为

$$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})$$

而体心立方正格子基矢可取为

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{a}{2}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{a}_2=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})$$

可见由面心立方正格子基矢求出的倒格子基矢与体心立方格子基矢形式一致。具体来讲，对应晶格常数为 a 的面心立方格子，其倒格子是倒易空间内对应晶格常数为$\frac{4\pi}{a}$的体心立方格子。但后者晶格常数的量纲是 L^{-1}。

综上得证：**面心立方与体心立方互为正、倒格子**。

证明二： 运用正格子与倒格子基矢之间的关系 $\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}=\begin{cases}2\pi, & i=j\\ 0, & i\neq j\end{cases}$ 证明。

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

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{a}{2}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{a}_2=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(i+j-k)$$

若取倒易空间中的一组对应晶格常数为$\frac{4\pi}{a}$的面心立方格子的基矢为

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})$$

则将 $\boldsymbol{a}_i$ 分别与 $\boldsymbol{b}_j$ 作点积，可以得到

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

$$\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{b}_1=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})\cdot\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})=0$$

$$\boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{b}_1=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})\cdot\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})=0$$

限于篇幅，其他讨论项不一一列出。同理，也可以证明面心立方正格子基矢与体心立方倒格子基矢也满足上述条件。

从上面的计算结果可以推断出，这两种格子是互为正、倒格子的。

2-11　六角密堆积结构的原胞基矢为

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

试求出其倒格子基矢与倒格子原胞体积。

解：依题意，六角密堆积结构的原胞体积为

$$\Omega=\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$$

由习题 2-2 的结论，正、倒格子原胞体积间存在关系为

$$\Omega\cdot\Omega^*=8\pi^3$$

可以求出倒格子原胞体积为

$$\Omega^*=\frac{16\sqrt{3}\pi^3}{3a^2c}$$

同样可求得倒格子的原胞基矢分别为

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

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

$$\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{\Omega}(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)=\frac{2\pi}{c}\boldsymbol{k}$$

2-12　若 $\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}$ 与 $\boldsymbol{R}_{hkl}$ 平行，$\boldsymbol{R}_{hkl}$ 是否是 $\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}$ 的整数倍？以体心立方和面心立方结构证明。

解：结论：若 $\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}$ 与 $\boldsymbol{R}_{hkl}$ 平行，$\boldsymbol{R}_{hkl}$ 是 $\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}$ 的整数倍。证明过程如下。

（1）对体心立方结构，其晶胞基矢与正格子基矢的关系为

$$\boldsymbol{a}=\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3\,,\quad \boldsymbol{b}=\boldsymbol{a}_3+\boldsymbol{a}_1\,,\quad \boldsymbol{c}=\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2$$

因此，格矢为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{R}_{hkl}&=h\boldsymbol{a}+k\boldsymbol{b}+l\boldsymbol{c}\\&=(k+l)\boldsymbol{a}_1+(l+h)\boldsymbol{a}_2+(h+k)\boldsymbol{a}_3\\&=p_1\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}\\&=p_1(l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3)\end{aligned}$$

式中：p_1 为 $(k+l)$、$(l+h)$、$(h+k)$ 的公约（整）数。

（2）对于面心立方结构，其晶胞基矢与正格子基矢的关系为

$$\boldsymbol{a}=-\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3\,,\ \boldsymbol{b}=\boldsymbol{a}_1-\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3\,,\ \boldsymbol{c}=\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2-\boldsymbol{a}_3$$

因此，格矢为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{R}_{hkl}&=h\boldsymbol{a}+k\boldsymbol{b}+l\boldsymbol{c}\\&=(-h+k+l)\boldsymbol{a}_1+(h-k+l)\boldsymbol{a}_2+(h+k-l)\boldsymbol{a}_3\end{aligned}$$

$$=p_2\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}$$
$$=p_2(l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3)$$

式中：p_2 是 $(-h+k+l)$、$(h-k+l)$、$(h+k-l)$ 的公约（整）数。

综上所述，在面心立方和体心立方结构中，“若 $\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}$ 与 $\boldsymbol{R}_{hkl}$ 平行，$\boldsymbol{R}_{hkl}$ 是 $\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}$ 的整数倍”这一结论都成立。

2-13　试证明：在立方晶系中，晶列 $[hkl]$ 与晶面 (hkl) 正交。并求晶面 $(h_1k_1l_1)$ 与晶面 $(h_2k_2l_2)$ 的夹角。

证明：设晶面族 $\{hkl\}$ 的晶面间距为 d，该晶面族的单位法向量为 $\boldsymbol{n}$。

根据晶面族的定义可知

$$\begin{cases}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{n}=a\cos(\boldsymbol{a},\boldsymbol{n})=hd\\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{n}=b\cos(\boldsymbol{b},\boldsymbol{n})=kd\\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{n}=c\cos(\boldsymbol{c},\boldsymbol{n})=ld\end{cases}$$

其中，

$$\boldsymbol{n}=h\frac{d}{a}\boldsymbol{i}+k\frac{d}{a}\boldsymbol{j}+l\frac{d}{a}\boldsymbol{k}=\frac{d}{a}(h\boldsymbol{i}+k\boldsymbol{j}+l\boldsymbol{k})$$

$\boldsymbol{i}$、$\boldsymbol{j}$、$\boldsymbol{k}$ 分别为平行于 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 三个坐标轴的单位矢量。

又由于晶列 $[hkl]$ 的方向矢量为 $\boldsymbol{R}=ha\boldsymbol{i}+ka\boldsymbol{j}+la\boldsymbol{k}=a(h\boldsymbol{i}+k\boldsymbol{j}+l\boldsymbol{k})$，故 $\boldsymbol{n}=\frac{d}{a^2}\boldsymbol{R}$，即 $\boldsymbol{n}$ 与 $\boldsymbol{R}$ 平行，故晶列 $[hkl]$ 与晶面 (hkl) 正交。

对于立方晶系，晶面 $(h_1k_1l_1)$ 与晶面 $(h_2k_2l_2)$ 的夹角，就是晶列 $\boldsymbol{R}_1=h_1\boldsymbol{a}+k_1\boldsymbol{b}+l_1\boldsymbol{c}$ 与晶列 $\boldsymbol{R}_2=h_2\boldsymbol{a}+k_2\boldsymbol{b}+l_2\boldsymbol{c}$ 的夹角。

设夹角为 θ，则 $\theta\in[0,\pi)$，则可以得到

$$\boldsymbol{R}_1\cdot\boldsymbol{R}_2=|\boldsymbol{R}_1|\cdot|\boldsymbol{R}_2|\cos\theta$$
$$=\sqrt{h_1^2+k_1^2+l_1^2}\sqrt{h_2^2+k_2^2+l_2^2}\cos\theta$$
$$=h_1h_2a^2+k_1k_2a^2+l_1l_2a^2$$

所以晶面 $(h_1k_1l_1)$ 与晶面 $(h_2k_2l_2)$ 的夹角为

$$\theta=\arccos\left[\frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2+k_1^2+l_1^2)(h_2^2+k_2^2+l_2^2)}}\right]$$

2-14　试证明：倒格子矢量 $\boldsymbol{K}_{hkl}=h\boldsymbol{b}_1+k\boldsymbol{b}_2+l\boldsymbol{b}_3$ 垂直于晶面指数为 (hkl) 的晶面族。

证明：如图 2-5 所示，$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 为正格子基矢。不失一般性地，取晶面族 (hkl) 最靠近坐标原点的晶面 ABC，其在基矢 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 上的交点分别为 A、B、C，则有

$$\overrightarrow{OA}=\frac{\boldsymbol{a}_1}{h},\quad \overrightarrow{OB}=\frac{\boldsymbol{a}_2}{k},\quad \overrightarrow{OC}=\frac{\boldsymbol{a}_3}{l}$$

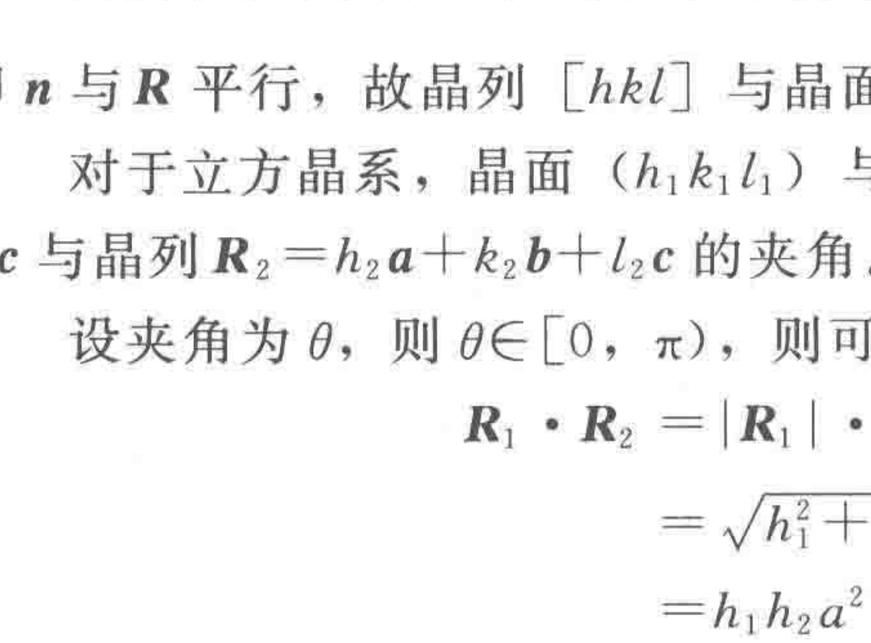


图 2-5　倒格子矢量与晶面关系示意图

由图 2-5 可知，$\overrightarrow{CA}=\overrightarrow{OA}-\overrightarrow{OC}=\frac{\boldsymbol{a}_1}{h}-\frac{\boldsymbol{a}_3}{l}$，

$\overrightarrow{CB}=\overrightarrow{OB}-\overrightarrow{OC}=\frac{\boldsymbol{a}_2}{k}-\frac{\boldsymbol{a}_3}{l}$。

利用 $\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}$，可得

$$\boldsymbol{K}_{hkl} \cdot \overrightarrow{CA}=(h\boldsymbol{b}_1+k\boldsymbol{b}_2+l\boldsymbol{b}_3) \cdot \left(\frac{\boldsymbol{a}_1}{h}-\frac{\boldsymbol{a}_3}{l}\right)=0$$

$$\boldsymbol{K}_{hkl} \cdot \overrightarrow{CB}=(h\boldsymbol{b}_1+k\boldsymbol{b}_2+l\boldsymbol{b}_3) \cdot \left(\frac{\boldsymbol{a}_2}{k}-\frac{\boldsymbol{a}_3}{l}\right)=0$$

故倒格子矢量 $\boldsymbol{K}_{hkl}=h\boldsymbol{b}_1+k\boldsymbol{b}_2+l\boldsymbol{b}_3$ 与晶面族 (hkl) 垂直。

2-15　设 a，b，c 为布拉菲格子的基矢，试证明以下结构晶面族 (hkl) 的晶面间距为

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

(2) 立方晶系： $d_{hkl}=a\left[h^2+k^2+l^2\right]^{-1/2}$。

(3) 六角晶系： $d_{hkl}=\left[\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+k^2+hk}{a^2}\right)+\left(\frac{l}{c}\right)^2\right]^{-1/2}$。

证明：(1) 设与晶轴平行的单位矢量分别为 $\boldsymbol{i}$、$\boldsymbol{j}$、$\boldsymbol{k}$，则正交晶系的原胞基矢为

$$\boldsymbol{a}=a\boldsymbol{i}，\ \boldsymbol{b}=b\boldsymbol{j}，\ \boldsymbol{c}=c\boldsymbol{k}$$

因此，晶胞的体积为

$$\Omega=\boldsymbol{a} \cdot (\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})=a\boldsymbol{i} \cdot \begin{vmatrix} \boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k} \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix}=abc$$

由倒格子基矢 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$ 与正格子基矢 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 关系可求得

$$\boldsymbol{a}^*=\frac{2\pi}{\Omega}(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}$$

$$\boldsymbol{b}^*=\frac{2\pi}{\Omega}(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})=\frac{2\pi}{b}\boldsymbol{j}$$

$$\boldsymbol{c}^*=\frac{2\pi}{\Omega}(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})=\frac{2\pi}{c}\boldsymbol{k}$$

因此，与晶面族 (hkl) 正交的倒格矢为

$$\boldsymbol{K}_{hkl}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*=\frac{2\pi h}{a}\boldsymbol{i}+\frac{2\pi k}{b}\boldsymbol{j}+\frac{2\pi l}{c}\boldsymbol{k}$$

结合 $|\boldsymbol{K}_{hkl}|=\frac{2\pi}{d_{hkl}}$ 可知，晶面间距为

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

(2) 设沿立方晶系晶轴的单位矢量分别为 $\boldsymbol{i}$、$\boldsymbol{j}$、$\boldsymbol{k}$，则正格子基矢为

$$\boldsymbol{a}_1=a\boldsymbol{i}，\ \boldsymbol{a}_2=a\boldsymbol{j}，\ \boldsymbol{a}_3=a\boldsymbol{k}$$

相应的倒格子基矢为

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}，\ \boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{j}，\ \boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{k}$$

与晶面族 (hkl) 正交的倒格矢为

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

由晶面间距 d_{hkl} 与倒格矢 $\boldsymbol{K}_{hkl}$ 的关系式：

$$d_{hkl}=\frac{2\pi}{|\boldsymbol{K}_{hkl}|}$$

可得

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

因此有

$$d_{hkl}=a[h^2+k^2+l^2]^{-1/2}$$

（3）六角晶系的晶格常数满足：$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=90^\circ\neq\gamma=120^\circ$。由晶面间距与倒格矢 $\boldsymbol{K}_{hkl}$ 的关系式

$$d_{hkl}=\frac{2\pi}{|\boldsymbol{K}_{hkl}|}=\frac{2\pi}{|h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*|}$$

可知，求出六角晶格的倒格子基矢是关键。六角晶格的一个原胞如图 2-6 所示。

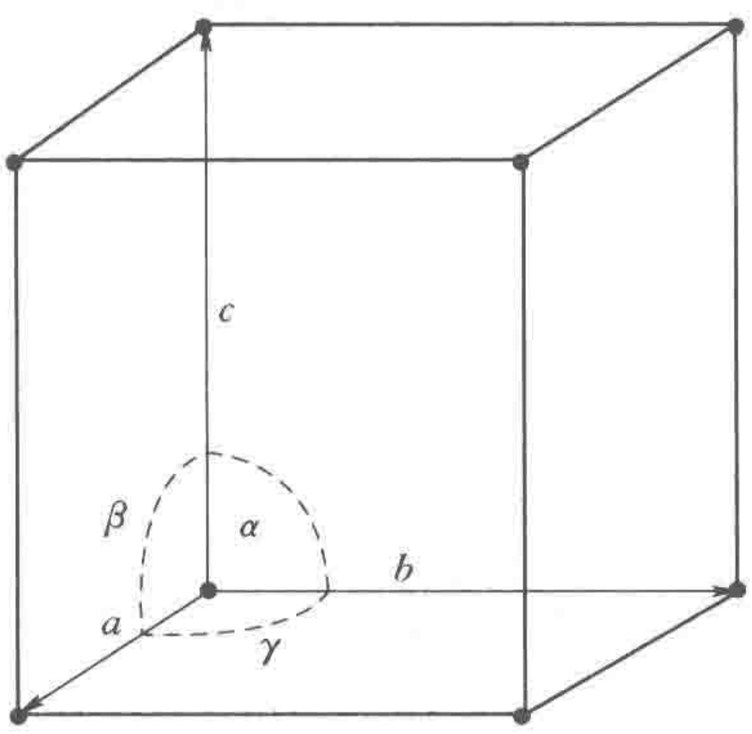


图 2-6　六角晶格的一个原胞

六角晶格的一个原胞体积为

$$\Omega=abc\sin\gamma=a^2c\sin120^\circ=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$$

不妨据上图，取六角晶格的原胞基矢为

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{a}&=\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{a}{2}\boldsymbol{j}\\ \boldsymbol{b}&=-\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{a}{2}\boldsymbol{j}\\ \boldsymbol{c}&=c\boldsymbol{k}\end{aligned}\right\}$$

得到倒格子基矢为

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{a}^*&=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}+\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\boldsymbol{j}\\ \boldsymbol{b}^*&=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\boldsymbol{j}\\ \boldsymbol{c}^*&=\frac{2\pi}{c}\boldsymbol{k}\end{aligned}\right\}$$

因此，可以得到

$$d_{hkl}^2=\frac{4\pi^2}{(h^2+k^2)\dfrac{16\pi^2}{3a^2}+l^2\dfrac{4\pi^2}{c^2}+2hk\dfrac{8\pi^2}{3a^2}}$$

化简可得

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

注：六角晶系的原胞基矢与六角密堆积的原胞基矢不一样，因此习题 2-4 的结果不能直接代入本题公式中。

2-16　设二维矩形格子的基矢为 $\boldsymbol{a}_1=a\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{a}_2=2a\boldsymbol{j}$，试解出其倒格子基矢，并尽可能

多地画出其布里渊区。

解：要求二维格子的倒格子基矢 $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$，可以引入 $\boldsymbol{k}$ 方向上的一个基矢 $\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{k}$，显然 $\boldsymbol{a}_3$ 垂直于 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_2$ 所在平面。因此，$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ 和 $\boldsymbol{a}_3$ 构成的原胞体积为

$$\Omega=\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})=2a^2$$

根据本章相关公式，可以求出倒格子基矢为

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{\Omega}(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}$$

$$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{\Omega}(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)=\frac{\pi}{a}\boldsymbol{j}$$

在图 2-7 中的倒易空间内选取倒格点 O 为原点。与原点 O 最近邻的倒格矢有 4 个：

$$\pm\boldsymbol{b}_1,\quad \pm\boldsymbol{b}_2$$

作原点到各倒格点的矢量的中垂线，由此依次由内向外得到第一～第十布里渊区，如图 2-7 所示。

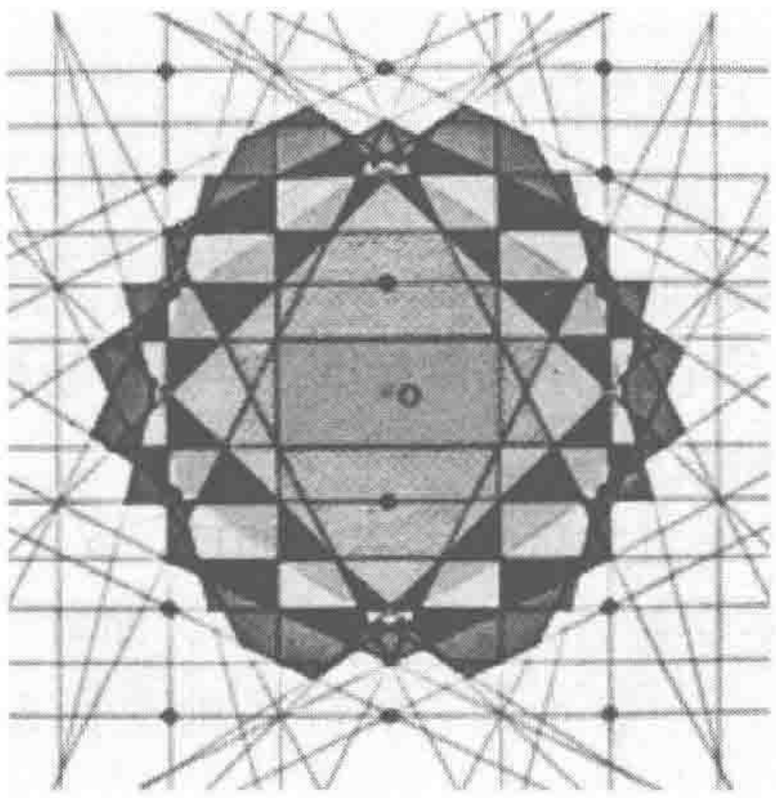


图 2-7　二维长方晶格的第一～第十布里渊区

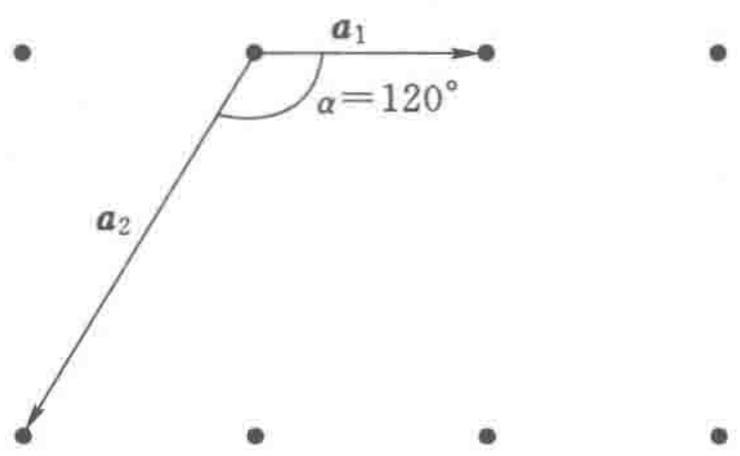


图 2-8　二维格子的示意图

2-17　设一个二维格子的基矢 $|\boldsymbol{a}_1|=0.125\text{nm}$，$|\boldsymbol{a}_2|=0.250\text{nm}$，两基矢夹角 $\alpha=120°$，试画出第一、第二与第三布里渊区。已知二维倒格子基矢与正格子基矢间有如下关系：

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}=\begin{cases}2\pi, & i=j\\ 0, & i\neq j\end{cases}$$

解：依题意，可以作出图 2-8 所示的点阵。

不妨令 $|\boldsymbol{a}_1|=a=0.125\text{nm}$，则 $\boldsymbol{a}_1=a\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{a}_2=-a\boldsymbol{i}+\sqrt{3}a\boldsymbol{j}$。

由正倒格矢点积的关系：

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}=\begin{cases}2\pi, & i=j\\ 0, & i\neq j\end{cases}$$

可设 $\begin{cases}\boldsymbol{b}_1=m_1\boldsymbol{i}+n_1\boldsymbol{j}\\ \boldsymbol{b}_2=m_2\boldsymbol{i}+n_2\boldsymbol{j}\end{cases}$，代入上述关系，列出二元一次方程组，并令 $b=\frac{2\sqrt{3}\pi}{3a}=29.02\text{nm}^{-1}$，解出倒格子基矢 $\boldsymbol{b}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_2$：

$$\begin{cases}\boldsymbol{b}_1=b(\sqrt{3}\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})\\ \boldsymbol{b}_2=b\boldsymbol{j}\end{cases}$$

可以在倒易空间内作出此二维晶体的第一、第二与第三布里渊区，分别对应矩形区域、两块三角形与两块梯形区域、四大四小三角形与两块小梯形区域，见图 2-9。

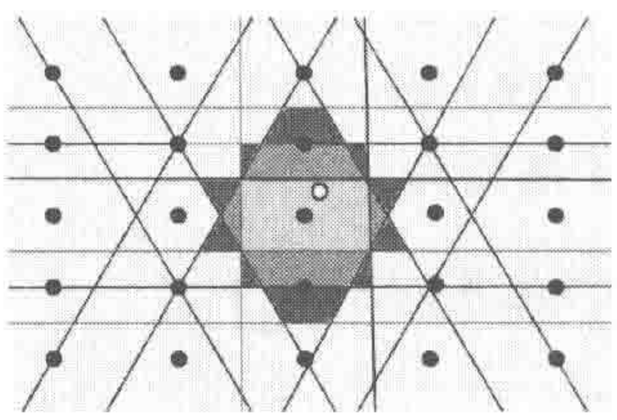


图 2-9　对应的布里渊区

2-18　在体心立方晶体中，分别分析密勒指数为（100）和（110）面，原胞坐标系中的一级衍射对应晶胞坐标系中的几级衍射？

解：对于体心立方晶体，晶面族的面指数（$h_1h_2h_3$）与密勒指数（hkl）之间的关系满足：

$$(h_1h_2h_3)=\frac{1}{p'}\{(-h+k+l)(h-k+l)(h+k-l)\}$$

式中：p'为（$-h+k+l$）、（$h-k+l$）、（$h+k-l$）的公因数，且为整数。

因此，密勒指数（100）所对应的原胞坐标系的面指数可求得为（$\bar{1}11$），其中 $p'=1$。结合布拉格反射公式，可以得知 $n'=2n$，即对于体心立方元素晶体，对应密勒指数（100）晶面族的原胞坐标系中的一级衍射，对应晶胞坐标系中的二级衍射。

同理，对应密勒指数（110）的原胞坐标系的面指数可求得为（001），$p'=2$。由上述公式可知，$\boldsymbol{K}_h=\boldsymbol{K}_{hkl}$，$d_{h_1h_2h_3}=d_{hkl}$。再代入布拉格反射公式可知，$n'=n$。即对于体心立方晶体，密勒指数（110）晶面族的原胞坐标系中的一级衍射，对应晶胞坐标系中的一级衍射。

2-19　如 X 射线沿图 2-10 的简立方晶胞的 oz 方向入射，求证：

当 $\frac{\lambda}{a}=\frac{2l}{l^2+k^2}$ 和 $\cos\beta_2=\frac{l^2+k^2}{\lambda^2+k^2}$ 时，衍射线在 oyz 平面上，其中 β_2 是衍射线和 oz 方向的夹角。

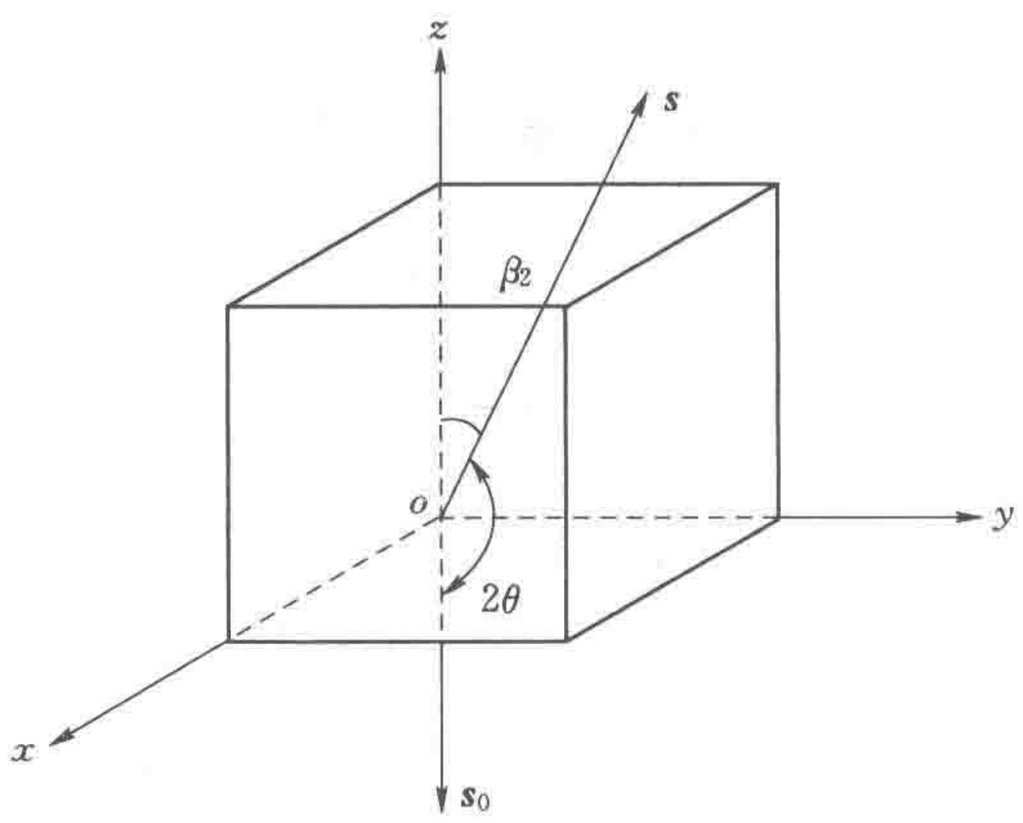


图 2-10　简立方晶胞中的衍射

解：由图可知入射线 $\boldsymbol{s}_0$ 和衍射线 $\boldsymbol{s}$ 之间夹角为 2θ。代入布拉格反射公式：

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

令 $n=1$，故简立方面间距为

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

已知衍射线和入射线必在一个平面内，因此

$$\cos\beta_2=\cos(\pi-2\theta)=-\cos2\theta=-(1-2\sin^2\theta)=\frac{l^2+k^2}{\lambda^2+k^2}$$

可解得

$$\sin\theta=\left[\frac{l^2}{l^2+k^2}\right]^{1/2}$$

不难得出

$$\frac{\lambda}{a}=\frac{2l}{\sqrt{(l^2+k^2)(l^2+k^2+h^2)}}$$

由已知条件，衍射线还满足

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

可知，当 $h=0$ 时，(hkl) 面平行于 ox 轴。

令入射线 $\boldsymbol{s}_0//oz$ 轴，故衍射线 $\boldsymbol{s}$ 必在 oyz 面上。

2-20　用铜靶发射的射线入射铝单晶（面心立方结构），如铝（111）面一级布拉格反射角是 19.2，试据此计算铝 {111} 晶面族的间距 d 与铝的晶格常数 a。

解：由布拉格反射定律

$$d=\frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

由题意可知，$n=1$，$\lambda=0.154\text{nm}$，$\theta=19.2^\circ$。

代入上式可以求出晶面族 {111} 间距为

$$d_{111}=\frac{n\lambda}{2\sin\theta}=\frac{0.154}{2\sin19.2^\circ}\text{nm}=0.233\text{nm}$$

又因为铝（111）面沿着面心立方的体对角线方向，故晶格常数为

$$a=\sqrt{3}d=\sqrt{3}\times0.233\text{nm}=0.404\text{nm}$$

2-21　证明：在 NaCl 型离子晶体中晶面族 (hkl) 的衍射强度为

$$I_{hkl}\propto\begin{cases}|f_A+f_B|^2, & \text{当}(hkl)\text{为偶数时}\\ |f_A-f_B|^2, & \text{当}(hkl)\text{为奇数时}\\ 0, & \text{其他情况}\end{cases}$$

式中：f_A、f_B 分别为正负离子的散射因子。

如何用此结果说明 NaCl 晶体中 h，k，l 均为奇数的衍射消失？

证明：一个 NaCl 原胞中有 Na^+ 和 Cl^- 两种离子。在原胞坐标系下，用 A、B 分别代表 Na^+ 和 Cl^-，有

$$A(0,0,0),\quad B\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$$

因此，几何结构因子为

$$\begin{aligned}&F(h_1,\ h_2,\ h_3)\\&=\sum f_i e^{-2i\pi(h_1x_{i1}+h_2x_{i2}+h_3x_{i3})}\\&=f_A+f_B e^{-i\pi(h_1+h_2+h_3)}\\&=\begin{cases}f_A+f_B, & \text{当 } h_1+h_2+h_3 \text{ 为偶数时}\\ f_A-f_B, & \text{当 } h_1+h_2+h_3 \text{ 为奇数时}\end{cases}\end{aligned}$$

根据衍射强度 $I\propto|F(h_1h_2h_3)|^2$ 可知，对于 $h_1+h_2+h_3$ 为奇数的衍射面，$f_A=f_B$，此时会发生消光。

2-22　试讨论金刚石结构晶体的消光法则。

解：金刚石结构中，一个金刚石晶胞内有8个碳原子，其坐标分别为

$$(0,0,0),\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right),\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right),\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right),$$

$$\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right),\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right),\left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right),\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$$

因此，其几何结构因子：

$$F(hkl)=\sum f_j e^{-2i\pi n(h_1x_{j1}+h_2x_{j2}+h_3x_{j3})}$$

$$=f\{1+\exp[-i\pi n(h+k)]+\exp[-i\pi n(k+l)]+\exp[-i\pi n(l+k)]\}$$

$$+f\left\{\exp\left[-i\pi n\frac{1}{2}(h+k+l)\right]\right\}\cdot\{\exp[-i\pi n(h+k)]+\exp[-i\pi n(k+l)]$$

$$+\exp[-i\pi n(l+h)]+1\}$$

$$=f\left\{1+\exp\left[-i\pi\frac{n}{2}(h+k+l)-i\sin\frac{n\pi}{2}(h+k+l)\right]\right\}\{1+\cos n\pi(h+k)+\cos n\pi(k+l)\}$$

则衍射强度为

$$I\propto F^2(hkl)\propto\left\{\left[1+\cos\frac{n\pi}{2}(h+k+l)\right]^2+\sin^2\frac{n\pi}{2}(h+k+l)\right\}$$

因此，衍射强度不为零的条件为以下之一：

(1) nh，nk，nl 都为奇数。

(2) nh，nk，nl 都为偶数（包括零），且 $\frac{1}{2}(nh+nk+nl)$ 也为偶数。

如不满足以上条件，则这些面的衍射消失，例如金刚石不可能找到（3,2,1）或（2,2,1）的一级衍射斑，也不可能有（4,4,2）这样的二级衍射斑点。

2-23　若 AB_3 的立方结构如图2-11所示，A原子在八个顶点上，B原子在六个面心上。设A原子的散射因子为 f_A，B原子的散射因子为 f_B。

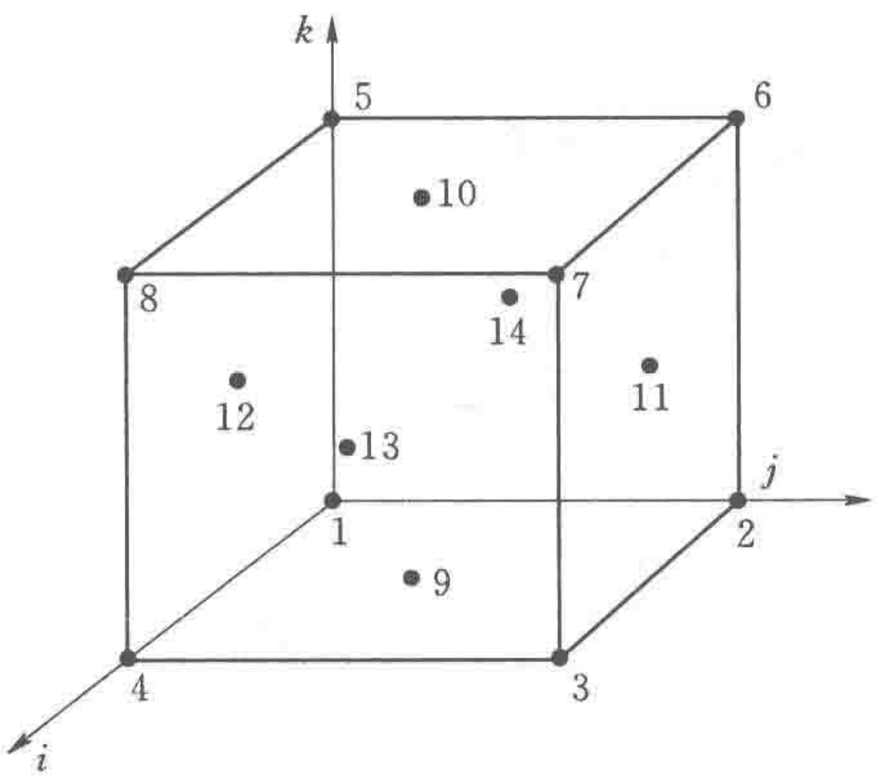


图2-11　AB_3 的立方结构

(1) 求其几何结构因子 $F(hkl)$。

(2) 找出 (hkl) 晶面族的X光衍射强度分别在什么情况下有：

$$I\propto\begin{cases}|F_A+3f_B|^2\\|F_A-f_B|^2\end{cases}$$

(3) 当 $f_A=f_B$ 时，衍射面指数中哪些反射消失？试举出六种最简单的消失条件。

解：(1) AB_3 的一个晶胞含有3个B原子，1个A原子。

取原子坐标

A:(0,0,0)

B:$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$

代入结构散射因子公式，得

$$F(hkl)=\sum f_j e^{-2\pi i(hx_{j1}+kx_{j2}+lx_{j3})}$$
$$=f_A+f_B(e^{-i\pi(h+k)}+e^{-i\pi(k+l)}+e^{-i\pi(h+l)})$$

(2) 当 $(h+k)$、$(h+l)$ 与 $(k+l)$ 均为偶数时，结构散射因子

$$F(hkl)=f_A+3f_B$$

当 $(h+k)$、$(h+l)$ 与 $(k+l)$ 其中两个为奇数，一个为偶数时，结构散射因子

$$F(hkl)=f_A-f_B$$

又由衍射强度 $I\propto F^2(hkl)$，在各自条件下可以得到

$$I\propto\begin{cases}|F_A+3f_B|^2\\|F_A-f_B|^2\end{cases}$$

(3) 当 $f_A=f_B$ 时，六种最简单的衍射消失条件有

$$(0,0,1),(1,0,0),(0,1,0),(1,0,1),(0,1,1),(1,1,0)$$

2-24　在某立方晶系的铜的 X 射线粉末相中，观察到的衍射角 θ_i 有下列关系：

$$\sin\theta_1:\sin\theta_2:\cdots:\sin\theta_8$$
$$=\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{8}:\sqrt{11}:\sqrt{12}:\sqrt{16}:\sqrt{19}:\sqrt{20}$$

试确定对应于这些衍射角的晶面的衍射面指数。

解： 晶面间距 $d_{hkl}=\dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$，又由布拉格反射定律 $2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$ 得

$$\sin\theta=\frac{\lambda}{2a}[(nh)^2+(nk)^2+(nl)^2]^{\frac{1}{2}}$$

因此

$$\sin\theta\propto\sqrt{(nh)^2+(nk)^2+(nl)^2}$$

又已知

$$\sin\theta_1:\sin\theta_2:\cdots:\sin\theta_8$$
$$=\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{8}:\sqrt{11}:\sqrt{12}:\sqrt{16}:\sqrt{19}:\sqrt{20}$$
$$=\sqrt{1^2+1^2+1^2}+\sqrt{2^2+0^2+0^2}+\sqrt{2^2+2^2+0^2}+\sqrt{1^2+1^2+3^2}$$
$$+\sqrt{2^2+2^2+2^2}+\sqrt{4^2+0^2+0^2}+\sqrt{3^2+3^2+1^2}+\sqrt{4^2+2^2+0^2}$$

故对应于这些衍射角的晶面的衍射面指数为

$$(1,1,1),(2,0,0),(2,2,0),(1,1,3),(2,2,2),(4,0,0),(3,3,1),(4,2,1)$$

第三章　晶体的结合

➢ 学习目标

通过本章学习，了解晶体的基本结合形式与特征，理解元素和化合物晶体结合的普遍规律性，认识到吸引与排斥的矛盾，并理解固体的结合规律与性质；培养学生的辩证思维能力，并掌握离子晶体的结合能、体积弹性模量的计算方法。

本章重点难点：共价键的饱和性和方向性以及熟练计算离子晶体的结合能。

➢ 学习内容概述

一、重要的名词

1. 晶体的内能 U

晶体内能包括晶体内原子总的动能和互作用势能。由于本章研究问题的条件是 $T=0\text{K}$ 或极低温情况，因此，内能只考虑互作用势能，简称**互作用能**。一般地，取粒子处于自由状态时的能量为 0，**因而** $U<0$，晶体中处于平衡态时的内能用 U_0 表示。

2. 晶体的结合能 E_b

晶体的结合能就是将自由的原子（离子或分子）结合成晶体时所释放的能量 $E_b=E_N-E_0$，其中 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。在**绝对零度**时，原子**只有零点振动能**，原子的动能比相互作用势能低很多，所以可近似认为晶体结合能等于相互作用势能的**绝对值**，因此本书取 $E_b>0$。

注：一些固体物理教材直接将原子间的相互作用势能称为晶体的结合能，即认为 $E_b<0$。在做相关计算题时要注意题干中正负号的取法和要求，以免结果错误。

3. 电离能

中性原子失去一个电子成为 $+1$ 价离子时所需要的能量为第一电离能，从 $+1$ 价离子再移去一个电子所需的能量为第二电离能，很显然，**电离能取正值**。一般而言，由于离核越近的电子受到的束缚力越强，故第二电离能大于第一电离能。第一电离能可以用 A 表示，则原子 Z 的电离方程式可以写为 $Z+A\rightarrow Z^{+}+e^{-}$。**电离能越大，表示原子对价电子的束缚能力越强**。

4. 电子亲和能

一个中性原子获得一个电子所释放出的能量．用 B 表示。对某一系统进行能量计算时，一般规定系统吸收的能量取正号，放出的能量取负号。则原子 Y 得电子方程式可以写为 $Y+e^{-}\rightarrow Y^{-}+B$。但**电子亲和能不一定都取负值**，而是受原子半径的影响。

5. 负电性（也称电负性）

用以统一衡量不同原子得失电子能力的物理量。一般计算某种原子的负电性，以 F 原子电负性为 4.0 作为基准，再结合相应二元分子中化学键解离能数据求解。

目前较通用的是 Pauling 方法：

$$E(AB)=\sqrt{E(AA)\times E(BB)}+96.5(\chi_A-\chi_B)$$

负电性的特征：①周期表由上到下，元素的负电性逐渐弱；②周期表越往下，一个周期内负电性的差别也越小；③同周期内的元素自左向右电负性增大。

（1）ⅠA、ⅡA、ⅢB 负电性低的元素对电子束缚较弱，价电子易于摆脱原子束缚成为共有化电子，因此在形成晶体时便采取典型的金属结合。

（2）ⅣB、ⅤB 具有较强的负电性，它们束缚电子的能力较强。因此，在形成晶体时，适于形成共价结合。

二、晶体结合力普遍特征

（1）**粒子间的作用力有两类：**引力和斥力，两者同时存在。一般引力势取负号，斥力势取正号。

（2）**引力和斥力的来源：**引力作用来源于**异号电荷**间的**库仑静电力**，或**电偶极矩**间的**范德瓦尔斯力**。斥力作用来源于两个方面，一是**同号电荷**间的库仑斥力；二是由于**泡利不相容原理**引起的电子间的斥力。

（3）**结合图 3-1 可知，对于粒子间距 r，存在一个平衡间距 r_0：**

1）当 $r>r_0$ 时，引力大于斥力。

2）当 $r<r_0$ 时，斥力大于引力。

3）当 $r=r_0$ 时，斥力等于引力。

三、双原子间相互作用势能和作用力

双原子间相互作用势能和作用力曲线如图 3-1 所示。

（1）**双原子间相互作用势能**表达式为

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

其中，r 为两原子间距离，且 A，B，m，n 均为大于零的常数。第一项表示吸引能，第二项表示排斥能。

注：一些教材也称 $\frac{B}{r^n}$ 为勒纳德-琼斯相斥势，n 为**玻恩指数**。对离子晶体 n 取 9，对分子晶体 n 取 12。

（2）**双原子间相互作用力**表达式为

$$f(r)=-\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}=-\left(\frac{mA}{r^{m+1}}-\frac{n}{r^{n+1}}\right)$$

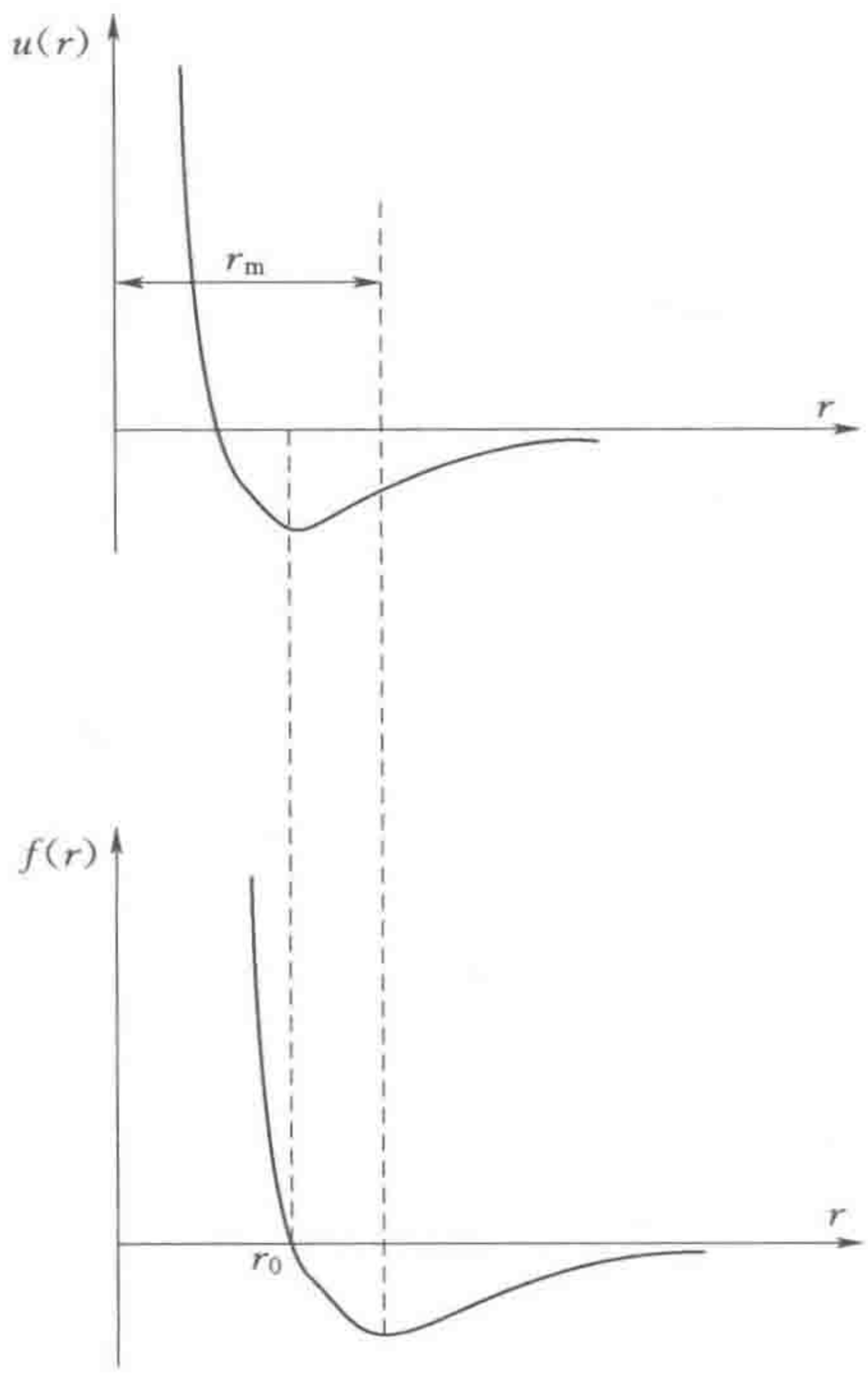


图 3-1　双原子间相互作用势能和作用力曲线

从图 3-1 中不难看出，当 $r=r_0=\left(\frac{nB}{mA}\right)^{\frac{1}{n-m}}$ 时，$f(r)=0$；当 $\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r}=0$，$r=r_m$。

根据函数 $u(r)$ 的极小值条件 $\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r_0}>0$ 可以证明，对于一个稳定的双原子系统，必有 $n>m$，留予读者自行推算。

四、N 个原子组成的晶体相互作用势能

表达式为

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

这里假设晶体内的每个原子与其他原子的相互作用势相等，并忽略表面原子与内部原子的互作用势差异，因此认为所有原子都是相同的。其中 $u(r_{ij})$ 表示第 i 个原子与第 j 个原子间的相互作用势能；$\sum_{j\neq 1}u(r_{1j})$ 表示第 1 个原子（实际上可任取一个）与其他所有原子间的相互作用势能。

五、由相互作用势能可以求的几个参量

1. 晶格常数 a

当原子结合成稳定晶体时，即 $r=r_0$ 时，原子互作用势能 $u(r)$ 取最小值，即

$$\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right)_{r_0}=0$$

由此式可以确定 r_0，结合具体的晶体结构中晶格常数 a 与 r_0 的关系，便可求出 a。

2. 体弹性模量 B_m

首先，我们引入晶体结构参数 β 的概念。设在体积为 V 的三维晶格中有 N 个原胞，每个原胞的体积为 V'。对于具体的晶体结构，晶格常数 a 与**两原子间的平衡距离** r_0（注：不是原子半径）都会有确切的关系，则可以引入一个常数 β，使

$$V'=\beta r_0^3,\quad V=NV'=N\beta r_0^3$$

β 是与晶体几何结构有关的参数，例如：

简立方　　$\beta=0$　（因为 $a=r_0$）

面心立方　　$\beta=\frac{\sqrt{2}}{2}$　$\left(\text{因为 } V'=\frac{1}{4}\left(\frac{2}{\sqrt{2}}r_0\right)^3=\frac{\sqrt{2}}{2}r_0^3\right)$

体心立方　　$\beta=\frac{4\sqrt{3}}{9}$　$\left(\text{因为 } V'=\frac{1}{2}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}r_0\right)^3=\frac{4\sqrt{3}}{9}r_0^3\right)$

记 N 个原胞的总内能为 U，而 $u(V')$ 代表晶格中每个原胞的平均势能，则

$$U=Nu(V')$$

根据热力学知识，晶体的体弹性模量 B_m 的定义为

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

式中的 p 为压力，而 p 与内能 U 有如下关系：

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

不难求出体弹性模量为

$$B_{\mathrm{m}}=V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)^{2}=V\left(\frac{\partial^{2}U}{\partial r^{2}}\right)\left(\frac{\partial r}{\partial V}\right)^{2}$$

进一步代入 $V=N\beta r_0^3$，求得平衡状态下晶体的体弹性模量为

$$B_{\mathrm{m}}=\frac{1}{9N\beta r_0}\left(\frac{\partial^{2}U}{\partial r^{2}}\right)_{r=r_0}$$

体弹性模量的倒数被定义为体积的**压缩系数**。

3. 抗张强度 P_{m}

晶体**所能承受的最大张力**，称为抗张强度。**张力与抗张力显然大小相同方向相反**。当 $r=r_{\mathrm{m}}$ 时，原子间的有效引力最大，同时也是两原子间的最大抗张力 $f_{\max}$。当晶体所受的张力超过与此相应的限度时，晶体就会发生断裂。结合图 3-1，若此时原子间距离 $r=r_{\mathrm{m}}$，由下面的极值条件即可求出 r_{m}。

$$\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r}\right)_{r_{\mathrm{m}}}=-\left(\frac{\mathrm{d}^{2}u}{\mathrm{d}r^{2}}\right)_{r_{\mathrm{m}}}=0$$

将 r_{m} 代入作用力表达式 $f(r)$，即可求出原子间的最大抗张力 $f_{\max}=f(r_{\mathrm{m}})<0$，而最大张力即为 $-f_{\max}>0$，符号仅代表方向。

设在 $r=r_{\mathrm{m}}$ 时相应的晶体体积为 V_{m}，由 $\left(\frac{\partial^{2}u}{\partial V^{2}}\right)_{V_{\mathrm{m}}}=0$ 可以求出 V_{m}。

如果认为压力与张力方向相反而对晶体的形变机制类似，结合上述压力 p 与内能 U 的关系 $p=-\frac{\partial U}{\partial V}$可求得晶体可负荷的最大张力（即抗张强度）为

$$P_{\mathrm{m}}=-p|_{V=V_{\mathrm{m}}}=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V_{\mathrm{m}}}=\frac{1}{3\beta N r_{\mathrm{m}}^{2}}\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right)_{r_{\mathrm{m}}}$$

注：上述晶格体弹性模量 B_{m} 及抗张强度 P_{m} 只能根据晶体的内能 U 计算，不能用双原子系统的互作用能 $u(r)$ 计算。

六、晶体五种基本结合类型

离子结合、原子结合、金属结合、分子结合、氢键结合，对应 5 种**基本晶体类型**：离子晶体、原子晶体、金属晶体、分子晶体、氢键晶体。

1. 离子晶体

（1）**结构：负电性相差较大**的两种元素所形成的**异号离子**在**库仑**力作用下结合而成。离子晶体**一定是复式格子**。

（2）**结合力：离子键**。其中**吸引力**来源于正负离子间的**库仑作用力**，而**排斥力**来源于基于**泡利不相容原理**的排斥作用。

注 1：虽然相同电性的离子间存在库仑排斥力，但由于典型离子晶体（如 NaCl 晶体、CsCl 晶体等）遵循**“每个离子最近邻都是异号离子”**的原则，正负离子相间排列，使得每个离子都被最近邻的异号离子包围，故库仑作用的**总效果是吸引性的**。

注2：泡利不相容原理的排斥作用体现在：典型离子晶体中的正负离子都是满壳层结构，当两个满壳层的离子相互靠近到它们的**外层电子云发生显著重叠**时，就会产生强烈的排斥作用。

（3）**配位数**：大量正负离子组成离子晶体时，遵循“每个离子最近邻都是异号离子”的原则，并在此基础上**配位数越大越好**。对于MX型离子晶体（其中M为阳离子，X为阴离子），其典型的晶体结构有3种：

CsCl型：正负离子配位数均为8，一般半径关系满足 $r_M/r_X>0.732$。

NaCl型：正负离子配位数均为6，一般半径关系满足 $0.414<r_M/r_X<0.732$。

闪锌矿型：正负离子配位数均为4，一般半径关系满足 $0.225<r_M/r_X<0.414$。

（4）**互作用势能** $U(r)$：$U(r)=-\frac{N}{2}\left(\frac{Me^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-\frac{B}{r^n}\right)$，其中 r 为晶体中最近邻离子的距离，n，B 均为常数。

M 为马德隆常数，是一个仅与晶体的几何结构有关、表征晶体静电相互作用的无量纲常数，计算公式为

$$M=\sum_j \mp\frac{1}{a_{1j}}$$

注：这里所取的参考离子1带正电。

（5）**体弹性模量** B_m：对于NaCl型离子晶体，平衡时的体弹性模量为

$$B_m=\frac{Me^2(n-1)}{72\pi\varepsilon_0 r_0^4}$$

式中：r_0 为最近邻离子间距，可由X射线衍射实验确定。

一般可用 $U(r)$ 和 B_m 确定常数 n 和 B 的值。

（6）**结合能** E_b：离子晶体平衡时的结合能等于平衡时的互作用势能的**绝对值**：

$$E_b=-U(r_0)=\frac{NMe^2}{8\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

（7）**宏观特性**：离子晶体主要靠较强的静电库仑力结合，所以结构非常稳定，结合能的数量级约在800kJ/mol。正是由于结构的稳定导致了该类材料的宏观特性，如**导电性能、熔点高、硬度高和膨胀系数小**等特性，且大多数离子晶体对可见光是**透明**的，在远红外区有一特征吸收峰。

2. 原子晶体（或共价晶体）

（1）**结构**：负电性较强的第Ⅳ族、第Ⅴ族、第Ⅵ族、第Ⅶ族元素都可以形成原子晶体，通过相邻原子各出一个价电子形成**自旋相反的共用电子对**实现结合。

（2）**结合力：共价键**。由于成键原子的负电性差异大小，共价键有**极性**和**非极性**之分。共价键具有**方向性**和**饱和性**两大特征。

1）**方向性**：是指原子只在特定的方向上形成共价键。当两个价电子形成共价键时，共价键的强弱取决于形成其价键的两个电子的电子云重叠程度。原子总是**在其价电子波函数最大的方向**上形成共价键，这就是共价键的方向性。

2）**饱和性**：是指一个原子只能形成**数目一定**的共价键。共价键的数目由价电子数目决定，分两种情况：

a. 当价电子壳层**不到半满或恰好半满**时，所能形成共价键的数目与价电子数目相等。根据上述共价键的形成原因，这是容易理解的。

b. 当价电子壳层超过半满时，能形成共价键的数目等于 $8-N$，称为 $8-N$ 定则，N 为价电子数目。这时，由于泡利不相容原理的限制，部分电子必须**自旋相反配对**。只有未配对的电子才能与其他原子的电子形成共价键。因为最外层只有 4 个。

（3）**配位数：原子晶体的配位数较低**。

（4）**宏观特性：**共价键结合比较强；原子晶体具有高力学强度、高熔点、高沸点和低挥发性的特点；电导率和导热率低。原子晶体**一般属于半导体或绝缘体**。

3. 金属晶体

（1）**结构：**第Ⅰ族、第Ⅱ族及过渡元素晶体都是典型的金属晶体，其共同特点是原子最外层只微弱地束缚 1～2 个价电子。

金属晶体的所有原子把各自的**价电子**贡献出来，归所有原子共有而成为**共有化电子**。这些价电子可以在整个晶体内自由运动，成为**“自由电子气”**。金属晶体可以看作失去了最外层价电子的**正离子（称为原子实）“沉浸”在由共有化电子形成的“电子云”中**。

（2）**结合力：金属键**。本质是**离子实和电子云之间的静电库仑力**。金属键的特点是结合力大，**不具有方向性和饱和性**，具有**高配位数、高密度**。

注：金属性结合的**排斥作用有两个来源**：当体积缩小，共有化电子密度增加的同时，它们的**动能将增加**，根据费米统计方法（见第六章），**动能与电子云密度的$\frac{2}{3}$次方成正比**；另外，当原子实相互接近到它们**电子云发生显著重叠**时，将产生**泡利不相容原理**所预言的强烈排斥作用。

（3）**配位数：**多为配位数为 **12 的密堆积**，少数金属为**体心立方结构，配位数为 8**。

（4）**宏观特性：**金属晶体具有良好的**导电性和导热性**及较好的**延展性**，硬度大，**熔点高**。金属晶体的结合能比前两种晶体要低，但是过渡金属的结合能则比较大。

4. 分子晶体

分子晶体分为**极性和非极性**两大类，主要由分子本身的极性决定。元素周期表中第Ⅷ族惰性元素（He、Ne、Ar、Kr、Xe）在低温下所结合成的晶体，是典型的**非极性分子晶体**。

（1）**结合力：范德瓦尔斯力**（也称为**“范德华力”**）。包括三方面的作用机理：

1）**色散力：**由于电子在核外不停地绕核运动，在某一瞬间**电子的分布不均**会产生**瞬时电偶极矩**，即出现“瞬间”的正负电荷中心不重合，两个这种原子或分子间也能产生一种吸引力，这便是**色散力**（或称**伦敦力**）。

2）**取向力：**如果组成固体的粒子是具有**固有偶极矩的极性分子**，则分子间的相互作用力除了上述色散力之外，还可以存在固有偶极矩间的相互作用。这种固有偶极间的作用称为**取向力**。

3）**诱导力：**因为极性分子存在固有偶极矩，非极性分子可以**被极性分子的电场极化而产生诱导偶极矩**，故极性分子与非分子之间也存在相互作用。这种固有偶极和诱导偶极间的相互作用被称为**诱导力**。

范德瓦尔斯力类似于金属键，**既没有方向性也没有饱和性**。

注：范德瓦尔斯力在其他晶体中也存在，但由于与金属键、离子键、共价键相比，范氏力的键能太低，可以忽略不计。

（2）**配位数**：由于范德瓦尔斯力与金属键类似，惰性原子的分子晶体多采用密堆积方式。通常为面心立方，配位数为12。

（3）**宏观特性**：大多是透明的**绝缘体**，熔点、沸点极低，压缩系数大。

5. 氢键晶体

（1）**结构**：氢原子同时与**两个负电性较大，而原子半径较小**的原子（O、F、N等）结合，构成**氢键**。氢原子核外只有一个电子，其第一电离能特别大，为13.6eV，（Li、Na、K分别为5.39eV、5.14eV、4.34eV）。所以很难形成离子键。

（2）**结合力**：当氢原子唯一的一个价电子与其他原子形成共价键后，电子云分布靠近共价键的一边。而在另一边，**原子核便暴露出来**。因此，它还可以与另一个电负性大的原子结合，形成一种较强的具有方向性的键，即**氢键**。

（3）**氢键特征**：氢键具有饱和性和方向性，形成这样的氢键后，氢就不能再与其他原子结合了（会受到已与氢核结合的两个负离子的排斥作用）。因此，氢键具有**饱和性和方向性**。

6. 混合键

一般实际晶体中都存在多种键，只不过比例不同罢了。

石墨是典型的混合键。轨道杂化后的4个价电子，有三个以**共价键**形式结合成层状结构，键长1.42Å。另一个电子可以沿平面层自由运动，因而具有**金属键**的性质。这就是石墨具有较好导电本领的根源。层与层间距离为3.40Å，由范**德瓦尔斯力**连接。因此石墨晶体中同时含有共价键、金属键和范德瓦尔斯力。

➢ 思考题

3-1 根据结合力特征，晶体分为哪几类？在这些类型的晶体中，是否有与库仑力无关的晶体结合类型？

答：根据结合力特征，晶体共分为五种类型，它们是：共价晶体、离子晶体、金属晶体、分子晶体和氢键晶体。

共价晶体中，电子虽然不能脱离电负性大的原子，但靠近的两个电负性大的原子可以各出一个电子，形成电子共享的形式，即这一对电子的主要活动范围处于两个原子之间，通过库仑力把两个原子连接起来。

离子晶体中，正离子与负离子的吸引力就是库仑力。

金属晶体中，离子实依靠离子实与电子云间的库仑力结合在一起。

分子结合中，是电偶极矩把原本分离的原子结合成了晶体。电偶极矩的作用力实际就是库仑力。

氢键结合中，氢先与电负性大的原子形成共价结合后，氢核与负电中心不再重合，迫使它通过库仑力再与另一个电负性大的原子结合。

综上可知，不存在与库仑力无关的晶体结合类型。

3-2　根据晶体结合力的普遍特征，如何理解库仑力是原子结合的动力？

答：晶体结合中，原子间的**排斥力是短程力**，在原子吸引靠近的过程中，把原本分离的原子拉近的动力只能是长程力，这个**长程吸引力就是库仑力**。所以，库仑力是原子结合的动力。

3-3　根据晶体结合力的普遍特征，原子间的排斥力和吸引力有何关系？原子间的排斥力和吸引力与原子间距有何关系？

答：在原子由分散无规的中性原子结合成规则排列的晶体过程中，吸引力起到了主要作用。在吸引力的作用下，原子间的距离缩小到一定程度，原子间才出现排斥力。当排斥力与吸引力相等时，晶体达到稳定结合状态。

可见，晶体要达到稳定结合状态，**吸引力与排斥力缺一不可**。设此时相邻原子间的距离为 r_0，当相邻原子间的距离 $r>r_0$ 时，吸引力起主导作用；当相邻原子间的距离 $r<r_0$ 时，排斥力起主导作用。

3-4　当两个原子由相距很远而逐渐接近时，两原子间的力与势能是如何逐渐变化的？

答：原子间作用力与相互作用势能间的关系为

$$f(r)=-\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}$$

当两个原子由相距很远而逐渐接近时，原子间引力和斥力都开始增大，但首先引力大于斥力，总的作用为引力，故 $f(r)<0$，而相互作用势能 $u(r)$ 逐渐减小；当两个原子慢慢接近到平衡距离时，引力等于斥力，故 $f(r)=0$，而相互作用势能 $u(r)$ 达到最小值：当两个原子间距离继续减小时，由于斥力急剧增大，此时，斥力开始大于引力，总的作用为斥力，$f(r)>0$，而相互作用势能 $u(r)$ 也开始急剧增大。

3-5　根据晶体结合力的普遍特征，原子间的排斥力存在的物理根源是什么？

答：根据泡利不相容原理，相邻的原子靠得很近，以至于它们内层闭合壳层的**电子云发生重叠**时，相邻的原子间便产生巨大排斥力。也就是说，原子间的排斥作用来自相邻原子内层闭合壳层电子云的重叠。

3-6　晶体的结合能，晶体的内能，原子间的相互作用势能有何区别？

答：自由粒子结合成晶体过程中释放出的能量，或者把晶体拆散成一个个自由粒子所需要的能量，称为**晶体的结合能**。

原子的**动能与**原子间的**相互作用势能**之和为晶体的**内能**。在 $T=0\mathrm{K}$ 时，原子还存在零点振动能，但零点振动能与原子间的相互作用势能的绝对值相比小得多。所以，在 $T=0\mathrm{K}$ 时**原子间的相互作用势能的绝对值近似等于晶体的结合能**。

3-7　试述离子键、共价键、金属键、范德瓦尔斯和氢键的基本特征。

答：(1) 离子键：无方向性，键能相当大。

(2) 共价键：具有饱和性和方向性，电子共用，键能大。

(3) 金属键：有一定的方向性和饱和性，其价电子不定域于两个离子实之间，而是在整个晶体中运动，处于非定域状态，为所有原子所“共有”。

(4) 范德瓦尔斯力：依靠瞬时偶极矩或固有偶极矩而形成，**其结合力一般与 r^7 成反比函数关系**，该键结合能较弱。

(5) 氢键：依靠氢原子与两个电负性较大而原子半径较小的原子（如 O，F，N 等）相结合形成的。该键**既有方向性，也有饱和性**，并且是一种较弱的键，其结合能约为 50kJ/mol。

3-8 共价键的两大特征是什么？共价结合为什么存在这两大特征？

答：共价键的两大特征是“饱和性”和“方向性”。

对于 IVA、VA、VIA、VIIA 族元素，价电子壳层一共有 8 个量子态，最多能分别形成 4～7 个共价键。这就是共价结合的“饱和性”。

共价键的形成只在特定的方向上，这些方向是**配对电子波函数的对称轴方向**，在这个方向上交叠的电子云密度最大。这就是共价结合的“方向性”。

3-9 共价键中，两原子电子云交叠产生吸引，而原子靠近时，电子云交叠会产生巨大的排斥力，如何解释？

答：共价结合形成共价键的配对电子，它们的**自旋方向相反**，这两个电子的电子云交叠**使得体系的能量降低**，结构稳定。但当原子靠得很近时，原子内部满壳层电子的电子云交叠，**量子态相同的电子产生巨大的排斥力**，使得系统的能量急剧增大。

3-10 分析一个中性原子可以束缚一个电子的定性模型。

答：中性原子产生的静电场本身无法束缚住多余的电子，但电子能够在原子中感应产**生电偶极矩和高阶电多极矩**。在 r 很大的情况下，能产生一个正比于 $\frac{1}{r^4}$ 的吸引势。吸引势如果足够大，就可使中性原子束缚住附加的电子。

3-11 为什么一个中性原子吸收一个电子一定要放出能量？

答：当一个中性原子吸收一个电子变成负离子，则这个电子与原子核的库仑吸引能的绝对值一定大于它与其他电子的排斥能。但这个电子与原子核的库仑吸引能是一负值。也就是说，当中性原子吸收一个电子变成负离子后，这个离子的能量要低于中性原子的能量。因此，一个中性原子吸收一个电子一定要放出能量。

3-12 为什么原子的负电性可以用电离能加亲和能来表征？

答：原子的电离能：使原子失去一个电子所需要的能量称为原子的电离能。电离能的大小可用来度量原子对价电子的束缚强弱。

电子亲和能：一个中性原子获得一个电子成为负离子所释放出来的能量称为电子亲和能。电子亲和能的大小可用来度量原子对电子的束缚强弱：电子亲和能越大，这个负离子的能量越低，说明中性原子与这个电子的结合越稳定。

负电性：表示原子得失电子能力的物理量。原子的负电性的大小是原子吸引电子的能力大小的度量。因此，用电离能加亲和能来表征原子的负电性符合电负性的定义。

3-13 为什么多数金属晶体多采用密堆积结构？

答：金属晶体可以看成失去了最外层价电子的原子实“沉浸”在由价电子组成的“电子云”中，结合力主要是原子实和电子云之间的静电库仑力。

在金属晶体中，受到最小能量原理的约束，要求原子实与共用电子电子云间的作用势

能要尽可能的低，即绝对值尽可能的大。**原子实越紧凑，原子实与共用电子电子云靠得就越紧密，相互作用势能就越低**。所以，许多金属的结构为密堆积结构。

3-14　分析金属键结合力中，吸引作用和排斥作用产生的因素。

答：金属键结合力中，吸引作用：排在格点上的正离子与其共有电子之间的库仑吸引力。**排斥作用：**正离子（已被电子屏蔽）之间的库仑排斥力及泡利排斥力。

3-15　什么是杂化轨道？如何表示？

答：1931年，泡利和斯莱特为了解释金刚石中碳原子具有4个等同的共价键，提出了杂化轨道理论。碳原子有4个价电子，它们分别对应 φ_{2s}、φ_{2p_x}、φ_{2p_y}、φ_{2p_z} 量子态，在构成共价键时，它们线性组合形成了4个新的量子态：

$$\psi_1=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}+\varphi_{2p_x}+\varphi_{2p_y}+\varphi_{2p_z})$$

$$\psi_2=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}+\varphi_{2p_x}-\varphi_{2p_y}-\varphi_{2p_z})$$

$$\psi_3=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}-\varphi_{2p_x}+\varphi_{2p_y}-\varphi_{2p_z})$$

$$\psi_4=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}-\varphi_{2p_x}-\varphi_{2p_y}+\varphi_{2p_z})$$

4个电子分别占据 ψ_1、ψ_2、ψ_3、ψ_4 新轨道，在四面体顶角方向形成4个共价键。

3-16　为什么金属晶体比离子晶体、共价晶体易于进行机械加工并且电导、导热性良好？

答：由于金属晶体中的价电子不像离子晶体、共价晶体那样定域于两个离子实之间，而是在整个晶体中运动，**处于非定域状态**，为所有原子所“共有”，因此金属晶体的延展性、导电性和导热性都较好。

3-17　你认为固体的弹性强弱主要由排斥作用决定呢，还是吸引作用决定？

答：如图3-2所示。r_0 附近的力曲线越陡，施加一定外力后固体的形变就越小。r_0 附近力曲线的斜率决定了固体的弹性性质。r_0 附近力曲线的斜率主要取决于排斥力。因此，固体的弹性强弱主要由排斥作用决定。

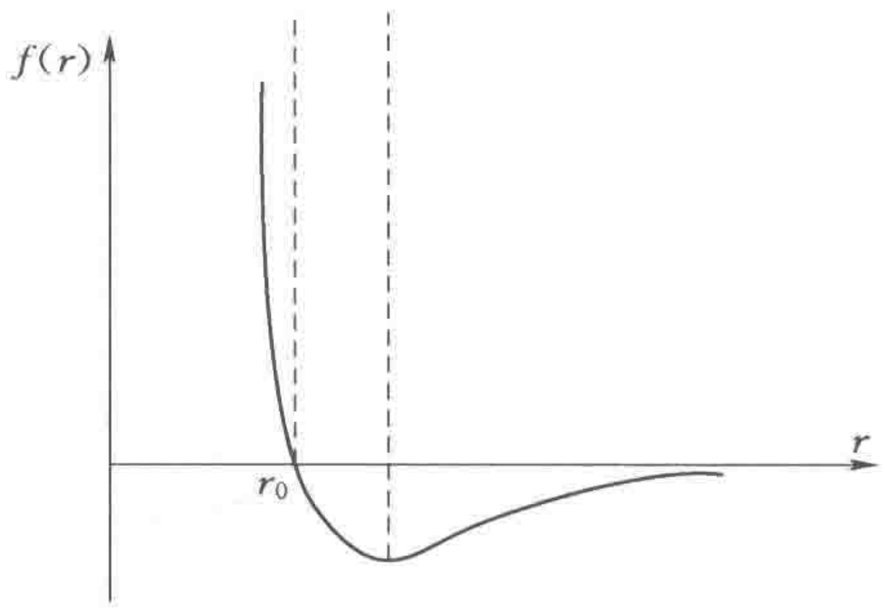


图3-2　结合力与原子间距 r 的关系曲线

3-18　固体呈现宏观弹性的微观本质是什么？

答：固体受到外力作用时发生形变，外力撤销后形变消失的性质称为固体的弹性。设无外力时相邻原子间的距离为 r_0，当相邻原子间的距离 $r>r_0$ 时，吸引力起主导作用；当相邻原子间的距离 $r<r_0$ 时，排斥力起主导作用。

当固体受挤压时，$r<r_0$，原子间的排斥力抗击着这一形变；当固体受拉伸时，$r>r_0$，原子间的吸引力抗击着这一形变。因此，固体呈现宏观弹性的微观本质是原子间存在着相互作用力，这种作用力既包含着吸引力，又包含着排斥力。

3-19　简述金属键与共价键、金属键与离子键的本质共通之处与差异。

答：金属键与共价键、离子键相比，金属键更接近于共价键。共价键是在两个原子间共有未配对电子而形成的，有一定的**方向性和饱和性**；而金属键的价电子不是定域于两个原子实之间，而是在整个晶体中巡游，处于**非定域**的电子气状态，**为所有原子实所“共有”**。因此，可以说，**金属键本质上是一种未饱和的共价键**。

金属键可看作是**离子键的极限情况**，不过这时**负离子就是电子**。它们的关键差别在于电子质量非常小，这意味着电子的**零点运动能很大**，以致**不能被局限在格点位置上**。因而，金属的结构是**以正离子的堆积方式**来确定的，电子恰似一种带负电的胶体。

3-20　有两个同样形状的固体材料，当施加一定力，形变大的弹性强呢，还是形变小的弹性强？

答：固体呈现宏观弹性的微观本质是原子间存在着相互作用力，这种作用力既包含着吸引力，又包含着排斥力。

对于弹性形变，相邻原子间的距离在 r_0 附近变化。令 $r=r_0+\Delta r$，则

$$r^{-m}=(r_0+\Delta r)^{-m}=r_0^{-m}\left(1+\frac{\Delta r}{r_0}\right)^{-m}\approx r_0^{-m}\left(1-m\frac{\Delta r}{r_0}\right)$$

$$r^{-n}\approx r_0^{-n}\left(1-n\frac{\Delta r}{r_0}\right)$$

因为 $\Delta r/r_0$ 是相对形变，弹性力学称为应变，并记作 S。

将上式近似代入原子间的作用力公式，得

$$\begin{aligned}f&=-\frac{A}{r^m}+\frac{B}{r^n}=-\frac{A}{r_0^m}+\frac{B}{r_0^n}+\frac{AmS}{r_0^m}-\frac{BnS}{r_0^n}\\&=0+\frac{AmS}{r_0^m}-\frac{BnS}{r_0^n}\\&=\left(\frac{Am}{r_0^m}-\frac{Bn}{r_0^n}\right)S\end{aligned}$$

再令

$$\frac{Am}{r_0^m}-\frac{Bn}{r_0^n}=c$$

故有

$$f=cS$$

综上，当施加一定力，形变 S 大的固体 c 小，形变 S 小的固体 c 大。固体的弹性是固体的属性，它与外力和形变无关。弹性常数 c 是固体的属性，它的大小可作为固体弹性强弱的度量。故当施加一定力，形变大的弹性弱，形变小的弹性强。

➢ 计算题

3-21　已知某晶体中相邻两原子间的相互作用势能可以表示为

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

式中：α，$\beta>0$。

(1) 求出平衡时两原子间距离 r_0。

(2) 求出平衡时的结合能 E_b。

(3) 若取 $n=2$，$m=10$，两原子间的平衡距离为 0.3nm，平均每个原子的解离能为 4eV，求 α，β。

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

解：(1) 平衡时，要求相互作用势能取最小值，即

$$\left[\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}\right]_{r=r_0}=\frac{m\alpha}{r^{m+1}}-\frac{n\beta}{r^{n+1}}=0$$

不难解得平衡时两原子距离为

$$r_0=\left(\frac{n\beta}{m\alpha}\right)^{\frac{1}{n-m}}$$

(2) 平衡时的结合能即平衡时势能的绝对值，因此

$$E_\mathrm{b}=|u(r_0)|=\left|-\frac{\alpha}{r_0^m}+\frac{\beta}{r_0^n}\right|=\frac{\alpha}{r_0^m}\left|1-\frac{m}{n}\right|$$

下面要比较$\frac{m}{n}$与 1 的大小：

因为 $u(r)=-\frac{\alpha}{r^m}+\frac{\beta}{r^n}$在 $r=r_0=\left(\frac{n\beta}{m\alpha}\right)^{\frac{1}{n-m}}$ 处取得极小值，因此还有条件：

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2u(r)}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r_0}=-\frac{m(m+1)\alpha}{r_0^{m+2}}+\frac{n(n+1)\beta}{r_0^{n+2}}=\frac{m(m+1)\alpha}{r_0^{m+2}}\frac{n-m}{m+1}>0$$

因而 $n>m$，故结合能

$$E_\mathrm{b}=\frac{\alpha}{r_0^m}\left(1-\frac{m}{n}\right)$$

(3) 已知每个原子的平均解离能$\frac{E_\mathrm{b}}{N}=4\mathrm{eV}$，则晶体互作用势能 $u(r_0)=-8\mathrm{eV}$。

现已知 $n=2$，$m=10$，$r_0=0.3\mathrm{nm}$，代入 r_0 和 $u(r)$ 的表达式中，可以解得

$$\left.\begin{aligned}\alpha&=9.0\times10^{-19}\mathrm{eV}\cdot\mathrm{m}^{-2}\\\beta&=1.18\times10^{-95}\mathrm{eV}\cdot\mathrm{m}^{-10}\end{aligned}\right\}$$

(4) 如果只计最近邻原子间的相互作用势能，则有

$$U(r)=\frac{N}{2}u(r)=\frac{N}{2}\left(-\frac{\alpha}{r^m}+\frac{\beta}{r^n}\right)$$

因此体弹性模量为

$$B_\mathrm{m}=V_0\left(\frac{\partial U(r)}{\partial V}\right)_{V_0}^2=V_0\left(\frac{\partial^2U}{\partial r^2}\right)\left(\frac{\partial r}{\partial V}\right)^2\Big|_{V_0}=-\frac{m\alpha N}{6r_0^{m+1}}(m-n)$$

3-22　已知 NaCl 晶体的体弹性模量 $B_\mathrm{m}=2.4\times10^{10}\mathrm{Pa}$，在 $2\times10^9\mathrm{Pa}$ 的气压作用下，晶体中两相邻离子间的距离将缩小百分之几?

解：晶体的体弹性模量为

$$B_\mathrm{m}=-V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\mathrm{V}$$

由此可得到

$$\mathrm{d}p=-B_{\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

两边积分，得

$$\int_{p_0}^{p}\mathrm{d}p=-\int_{V_0}^{V}B_{\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

即

$$p-p_0=-B_{\mathrm{m}}\ln\frac{V}{V_0}$$

将 $V/V_0=(r/r_0)^3$ 代入上式，得

$$p-p_0=-3B_{\mathrm{m}}\ln\frac{r}{r_0}$$

将 $B_{\mathrm{m}}=2.4\times10^{10}\,\mathrm{Pa}$，$p=2\times10^{9}\,\mathrm{Pa}$，$p_0=10^{5}\,\mathrm{Pa}$ 代入，可以解得

$$\frac{r}{r_0}=\mathrm{e}^{-\frac{2\times10^{9}-10^{5}}{3\times2.4\times10^{10}}}=0.973$$

从而晶体中两离子的间距将缩小 2.7%。

3-23　试证明以等间距排列的一维离子晶体的马德隆常数等于 $2\ln2$。

证明：设想一个由正负两种离子相间排列的无限长离子链，如图 3-3 所示。



图 3-3　一维无限长离子链

任意选定一个负离子作为参考离子，这样在求和中对正离子取正号，负离子取负号。再考虑参考离子（带负电）的两边都有对称的无限对等距离子，还要乘 2。因而

$$M\left(=-\sum_{j\neq1}\mp\frac{1}{a_{1\mathrm{j}}}\right)=\sum_{j\neq1}\frac{(\pm1)}{a_{1\mathrm{j}}}=2\left(1-\frac{1}{2}+\frac{1}{3}-\frac{1}{4}+\cdots\right)$$

注：这里的马德隆常数计算公式与 NaCl 模型中的不一样，正好差一个符号。究其原因，是参考离子的选取电性相反，因此离子势能的符号也相反。马德隆常数正是从势能公式中来，自然符号也要变化。

结合泰勒展开公式：$\ln(1+x)=x-\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{3}-\frac{x^4}{4}+\cdots$，令 $x=1$，则 $\ln2=1-\frac{1}{2}+\frac{1}{3}-\frac{1}{4}+\cdots$，代入上式可得

$$M=2\ln2$$

因此，一维离子晶体的马德隆常数为 $2\ln2$。

3-24　若把离子晶体相互作用势能中的泡利排斥项 $\frac{B}{r^n}$ **改成玻恩-迈耶表达式** $\lambda\mathrm{e}^{-\frac{r}{\rho}}$，**此时离子晶体总相互作用能可表示为**

$$U(r)=-N\left(\frac{Me^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-Z\lambda\mathrm{e}^{-\frac{r}{\rho}}\right)$$

式中：M 为马德隆常数；λ 和 ρ 为常数；Z 为配位数。

（1）求平衡时晶体的总相互作用势能 $U(r_0)$。

（2）**求晶体的体弹性模量** B_m。

解：（1）在平衡状态下，$r=r_0$，则有

$$\left(\frac{\partial U(r)}{\partial r}\right)_{r=r_0}=-N\left(-\frac{Me^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}+\frac{Z\lambda}{\rho}e^{-\frac{r_0}{\rho}}\right)=0$$

可求得

$$\frac{Me^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}=\frac{Z\lambda}{\rho}e^{-\frac{r_0}{\rho}}$$

代入总相互作用能表达式中，取 $r=r_0$，得

$$U(r_0)=-N\frac{Me^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{\rho}{r_0}\right)$$

（2）设离子晶体体积可以表达为 $V=N\beta r^3$，则有

$$\frac{\partial U}{\partial V}=\frac{1}{3\beta N r^2}\frac{\partial U}{\partial r}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}=\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)=\frac{1}{9\beta^2 N^2 r^4}\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}-\frac{2}{9\beta^2 N^2 r^5}\frac{\partial U}{\partial r}$$

注意到 $\left(\frac{\partial U(r)}{\partial r}\right)_{r=r_0}=0$，故体弹性模量为

$$B_m=\left(V\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V_0,T}=\frac{r_0^2}{9V_0}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0}$$

$$=-\frac{N}{9V_0}\cdot\frac{Me^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{2}{r_0}-\frac{1}{\rho}\right)$$

3-25　对惰性元素晶体，原子间相互作用常采用勒纳德-琼斯势

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

式中：ε 和 σ 为待定常数；r 为两原子之间的距离。

（1）试说明式中两项的物理意义以及物理来源。

（2）证明平衡时 r_0/σ 为一与晶格结构有关的常数。

（3）对于分子晶体，设由经典结合能勒纳德-琼斯势极小给出的原子间平衡距离为 r_0，量子力学零点运动导致的对结合能的修正一般可写为

$$\Delta u=\varepsilon\Lambda f\left(\frac{r}{\sigma}\right)$$

式中：Λ 为德玻尔量子参数；f 为依赖于 r/σ 的函数，并且由结合能的经典部分加上量子修正的极小得到的平衡位置为 $r_0+\Delta r$。

对于分子晶体 Ne 和 Ar，可以假定 $\Delta r\ll r_0$。

试证明：对这两种分子晶体 $\Delta r/r_0$ 等于其德玻尔量子参数之比。

解：（1）勒纳德-琼斯势的表达式第一项是短程的**排斥势**，来源于泡利不相容原理产生的排斥作用，方次一般应大于 6，**选择 12 次方主要是为计算的方便**。

式中第二项是分子晶体原子间的**吸引作用**，是感应电偶极矩之间的相互作用。由静电学可知，第一个原子的瞬时电偶极矩 $\boldsymbol{p}_1$ 在距离为 r 处产生的电场正比于 $\boldsymbol{p}_1/r^3$。在这个电场作用下，第二个原子被极化，产生的电偶极矩 $\boldsymbol{p}_2\propto\boldsymbol{p}_1/r^3$，因而原子间的相互作用势：

$$u(r)\propto p_1 p_2/r^3\propto p_1^2/r^6$$

(2) 证明如下：

设晶体由 N 个原子组成，在不考虑表面原子与晶体内原子的差别的情形下，晶体的总相互作用能为

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

设两原子间最短距离为 r，则 $r_{ij}=a_j r$，因此

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

式中，$A_{12}=\sum_{j\neq i}\frac{1}{a_j^{12}}$ 和 $A_6=\sum_{j\neq i}\frac{1}{a_j^{6}}$ 都是只与晶格结构有关的常数。

由平衡条件

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right)_{r=r_0}=0$$

可以解得

$$r_0/\sigma=\left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{\frac{1}{6}}$$

可见，r_0/σ 为一与晶格结构有关的常数。

(3) 根据题意可知，一对原子之间的相互作用能可以写成以下形式：

$$u_T\left(\frac{r}{\sigma}\right)=\varepsilon u_c\left(\frac{r}{\sigma}\right)+\Delta u=\varepsilon u_c\left(\frac{r}{\sigma}\right)+\varepsilon\Lambda f\left(\frac{r}{\sigma}\right)$$

式中，右边第一项为勒纳德-琼斯势给出的经典相互作用能。

取小量 $\Delta r\ll r_0$，且 $r=r_0+\Delta r$，代入上式并将左右两边求导。在新的平衡位置处导数为 0，即

$$u_T\left(\frac{r_0+\Delta r}{\sigma}\right)=\varepsilon u_c'\left(\frac{r_0+\Delta r}{\sigma}\right)+\varepsilon\Lambda f'\left(\frac{r_0+\Delta r}{\sigma}\right)=0$$

借助泰勒公式，进一步得到

$$\varepsilon\left[u_c'\left(\frac{r_0}{\sigma}\right)+u_c''\left(\frac{r_0}{\sigma}\right)\frac{\Delta r}{\sigma}+\Lambda f'\left(\frac{r_0}{\sigma}\right)+\Lambda f''\left(\frac{r_0}{\sigma}\right)\frac{\Delta r}{\sigma}\right]=0$$

上式等号左边第一项在平衡状态下为零，第四项为二阶小量可忽略，从而有

$$\frac{\Delta r}{r_0}\approx-\Lambda\frac{f'\left(\frac{r_0}{\sigma}\right)}{\frac{r_0}{\sigma}u_c''\left(\frac{r_0}{\sigma}\right)}$$

由于 f 和 u_c 只和晶格结构类型有关；根据 (2) 可知，r_0/σ 是常量，而惰性气体元素分子晶体 Ne 和 Ar 均为面心立方结构，因此

$$\frac{(\Delta r/r_0)_{Ne}}{(\Delta r/r_0)_{Ar}}=\frac{\Lambda(Ne)}{\Lambda(Ar)}$$

3-26　在量子固体中，起主导作用的排斥能是原子的零点能，考虑晶态 ^{4}He 的一个粗略一维模型，即每个氦原子局限在一段长为 L 的直线段上，每段内的基态波函数取为

半波长为 L 的自由粒子波函数。

(1) 试求每个粒子的零点振动能。

(2) 推导维持该线段不发生膨胀所需力的表达式。

(3) 在平衡时，动能所引致的膨胀倾向被范德瓦尔斯相互作用所平衡，非常粗略地给出最近邻间的范德瓦尔斯能为 $u(L)=-1.6L^{-6}\times10^{-60}\text{erg}$，其中 L 单位为 cm。求 L 的平衡值。

解：(1) 根据量子力学，限制在 L 线段内的自由 ^4He 原子的波函数通式：

$$\psi(x)=A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$$

又基态波函数的波矢：

$$k_0=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{2\pi}{2L}=\frac{\pi}{L}$$

所以基态波函数：

$$\psi_0(x)=A\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\pi}{L}x}$$

每个原子的零点动能也就是基态平均动能，故

$$\langle T\rangle=\frac{\int_0^L\psi_0^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi_0\right)\mathrm{d}x}{\int_0^L\psi_0^*\,\psi_0\,\mathrm{d}x}=\frac{\hbar^2}{8mL^2}$$

(2) 因零点动能会引起线段的膨胀，为了保持长度为 L 的线段结构，必须增加力：

$$p=-\frac{\mathrm{d}\langle T\rangle}{\mathrm{d}L}=\frac{\hbar^2}{4mL^3}$$

(3) 有范德瓦尔斯相互作用时，体系总能量：

$$U=<T>+u(L)$$

已知范德瓦尔斯能：

$$u(L)=1.6\times L^{-6}\times10^{-60}\text{erg}$$

在平衡时，L 的平衡值 L_0 满足

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}L}\right)_{L_0}=0$$

易解得 L 的平衡值：

$$L_0=4.91A$$

第四章　晶格振动和晶体的热学性质

➢ 学习目标

通过本章学习，理解热振动、元激发、简谐近似、格波、声频支格波、光频支格波、波矢密度、模式密度、声子、准粒子及定容比热等概念；掌握一维单原子链、双原子链在简谐近似条件下，晶格热振动的格波解与色散关系推导，并理解声频支格波和光频支格波的特点以及两者的区别；在理解玻恩-卡门边界条件的基础上，掌握晶格振动波矢数、频率数、声频支格波数、光频支格波数、格波总数及模式密度等的计算方法，并了解三维晶格热振动的特点；理解简正坐标和简谐振动的特点和声子的特点，在掌握晶格热振动模式密度计算方法的基础上，理解晶格热容量的量子理论，掌握爱因斯坦模型与德拜模型，最终可利用格波热振动理论定量解释固体比热在高低温条件下与温度的关系；了解晶格的热膨胀和热传导。

本章重点难点：一维单原子链、双原子链的热振动、长波近似、声子，以及晶格振动热容理论。

➢ 学习内容概述

一、重要概念

1. 微振动

在温度不太高的情况下，振动位移 $x \ll a$（a 为晶格常数）的热振动。

2. 元激发

能量靠近基态的激发态与其他激发态相比较，情况较为简单，这种低激发态往往可以看成是一些独立的基本激发单元的**集合**，称为元激发，有时也称为**准粒子**。他们**具有确定的能量**，有时还具有**确定的准动量**。

3. 格波

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**。

4. 绝热近似

在晶体中原子实的振动会引起电子云畸变，而电子运动也会影响原子实的振动状态。在晶格振动理论中我们**主要考虑原子实的振动**，鉴于原子实远比电子质量大，故近似认为电子可以**立刻响应**原子实的位置变化，即在原子实振动的每个瞬间，**电子都处于基态**。这样就可以通过引入一个空间势场，**将原子实的振动与电子运动分开**，视为**绝热近似**。在晶

格振动理论中，基于绝热近似，电子快速响应离子的振动，因此离子振动可看作中性原子的振动，习惯上称原子实的振动为**原子振动**。

注：在第七章能带论中，由于**主要考虑电子运动**，故近似认为**离子实静止不动**。

5. 简谐近似

低温条件下，晶格**振动很微弱**时，在原子间互作用势能 $u(r)$ 的展开式中，忽略掉**原子间距小量** δr（此时 δr 很小）的二次方以上的高阶项，**只保留到** $(\delta r)^2$ **项**，这种近似称为**简谐近似**。不难推知，如果是在作用力 $f=-\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}$ 的展开式中运用简谐近似，是**保留到** δr **的一次项**而忽略一次以上的高阶项。

从之后的具体推导过程中可以得知 $f=-\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}=-\beta\cdot\delta r$。因此可以总结简谐近似的**物理本质**是：对于**温度较低情况下的晶格微小振动**，原子间的相互作用**可以视为与位移成正比的弹性回复力**，即视格点原子在平衡位置附近**作简谐振动**。

注：对于一个具体的物理问题是否可以采用简谐近似，要看在简谐近似下得出的理论结果与实验是否一致。对于有些问题，如晶体的热膨胀、热传导等，就需要考虑高阶项的效应，称为**非简谐效应**。

6. 声子

根据格波能量的量子化特征，我们用**声子**作为晶格原子集体运动形成的格波的能量激发单元。它是描述这种集体运动状态的**量子**，也是一种**元激发**。声子不是真实的粒子，称为“**准粒子**”，具有能量 $\hbar\omega_i$，还具有准动量 $\hbar\boldsymbol{q}$。声子**只存在于晶体中**，脱离晶体后就没有意义了。声子是**玻色子**，遵从**玻色—爱因斯坦分布**：

$$\overline{n_i}=\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_i}{k_BT}}-1}$$

7. 频率分布函数 $\rho(\omega)$

一般也称为**频谱密度或状态函数**，表示单位体积的固体中，在 ω 到 $\omega+\mathrm{d}\omega$ 频率间隔内的振动模式数目。

二、一维原子链的振动

注：一维单原子链的色散关系推导很重要，读者应理解其思路并能熟练地写出全过程。

1. 一维单原子链模型

考虑一系列相同且质量为 m 的原子**等距**地排列在一条无限长的直线上形成**一维单原子链（即一维简单晶格）**。设在 $T=0\mathrm{K}$ 下相邻原子在平衡位置间距为 r_0。由于 $T>0\mathrm{K}$ 时**原子开始不停地热运动，会离开**各自的**平衡位置**，又在**近邻原子的作用力**下具有**返回平衡位置**的趋势，从而在平衡位置附近**作微振动**。弹簧模型可以近似表达这种微振动，如图 4-1 所示。

图 4-1 中的第一行表示 $t=0$ 的平衡状态下原子链的状态；第二行表示在 t 时刻，$T>0\mathrm{K}$时各原子偏离平衡位置的状态。x_n 和 x_k 分别表示第 n 个和第 k 个原子在 t 时刻**偏**

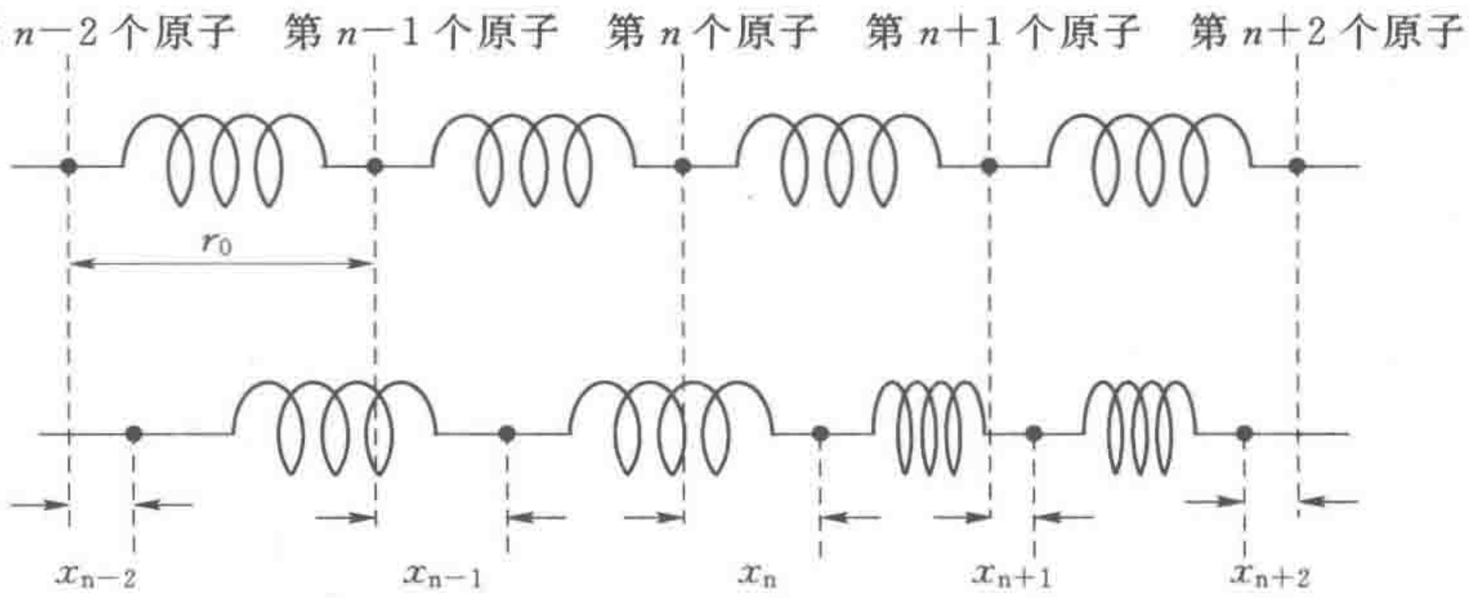


图 4-1　一维单原子链模型图

离平衡位置的位移。用 $x_{nk}=x_n-x_k$ 表示在 t 时刻第 n 个和第 k 个原子间的**相对振动位移**。

用 $u(r)$ 表示两个原子间的互作用势能，在 $T>0K$ 的 t 时刻，由于产生相对位移，故引入小量 $\delta r\to 0$，则有 $r=r_0+\delta r$。则一维情形下的 $u(r)$ 的泰勒展开式如下：

$$u(r)=u(r_0+\delta r)$$

$$=u(r_0)+\left(\frac{du}{dr}\right)_{r_0}\delta r+\frac{1}{2!}\left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_{r_0}(\delta r)^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{d^3u}{dr^3}\right)_{r_0}(\delta r)^3+\cdots$$

$u(r)$ 对自变量 r 求一次导数并取相反数，可得两原子间的相互作用力 f 为

$$f=-\frac{du}{dr}=-\left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_{r_0}\delta r-\frac{1}{2}\left(\frac{d^3u}{dr^3}\right)_{r_0}(\delta r)^2-\cdots$$

由于振动微弱，根据简谐近似，忽略掉作用力展开式中的非线性项，只保留 δr 的一次项，故有

$$f=-\frac{du}{dr}=-\left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_{r_0}\delta r$$

现在考虑第 n 个和第 k 个原子间的相互作用力 f_{nk}。在原子发生微小振动的前提下，可以认为 x_n、x_k 和 x_{nk} 都是位移小量。因此在一维情形下，f_{nk} 可以近似写为

$$f_{nk}=-\frac{du}{dx}=-\left(\frac{d^2u}{dx^2}\right)_{r_0}x_{nk}=-\beta_{nk}x_{nk}$$

式中：$\beta_{nk}=\left(\frac{d^2u}{dx^2}\right)_{r_0}$，称为弹性恢复力系数，很显然对原子间距固定的原子链，β_{nk} 是常数，简记为 β。因此近邻原子（不一定最近邻）之间的作用都可以近似用一个劲度系数为 β 的弹簧模型来描述。

为使问题进一步简化，只考虑最近邻的两个原子对中间原子的相互作用（也称**最近邻近似**），则第 n 个原子的振动方程为

$$m\frac{d^2x_n}{dt^2}=f_{合}=f_{n(n-1)}+f_{n(n+1)}$$

$$=-\beta(x_n-x_{n-1})-\beta(x_n-x_{n+1})$$

$$=\beta(x_{n+1}+x_{n-1}-2x_n)$$

注：在一维三元简谐系统中，中间的球体向任一端运动引起弹簧形变时，两端的球体给中间球体的力的方向均与中间球偏离平衡位置的方向相反，故两个弹力要相加。但这并不是严谨证明，有兴趣的读者可以通过讨论证明。

解上述振动方程，得试探解

$$x_n = Ae^{-i(\omega t - nr_0 q)}$$

结合第一章中一维布拉菲格子特性可知，一维单原子链的晶格常数 $a = r_0$。因此，上述试探解可以写为下列更常用的形式：

$$x_n = Ae^{-i(\omega t - naq)} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots)$$

试探解表明，链上原子均以**同一角频率** ω，**同一振幅** A 振动，任意两原子间的相位差为 $aq(n' - n)$，距离为 $\frac{2\pi}{q}$ 的整数倍。这说明晶格中各个原子间的振动相互间都存在着固定的位相关系，即原子的振动形成了波，这种波称为**格波**。在简谐近似下，格波可以分解成**许多简谐平面波的线性叠加**。

将试探解代入原振动方程中，可求得色散关系：

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

色散关系曲线 $\omega(q) - q$ 如图 4-2 所示。

我们发现，色散关系曲线是周期为 $\frac{2\pi}{a}$ 的偶函数，且 $\omega_m = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$。由于 $\omega(q)$ 的周期恰为一维简单格子的倒格子原胞长，因此可以将 q 限制在第一布里渊区内：$q \in \left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$（只需保证区间一开一闭即可）。

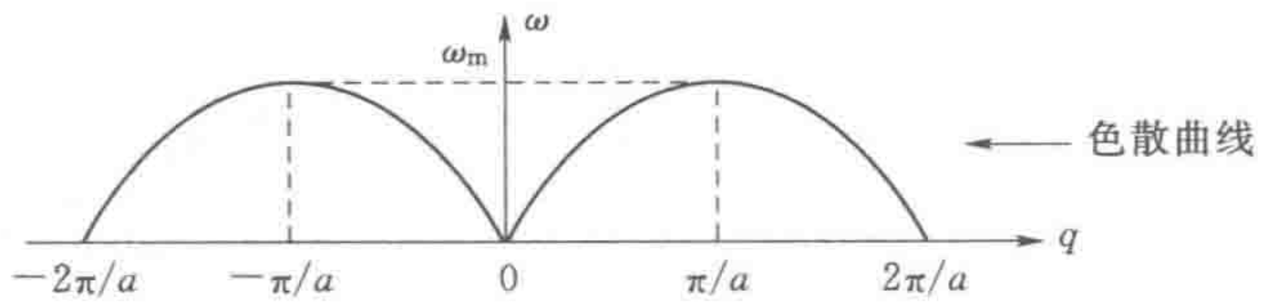


图 4-2　一维单原子链色散关系曲线

这里不妨引入波动力学的两个概念——**相速度** v_p **与群速度** v_g。前者指频率为 ω，波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的纯波传播速度；后者指平均频率为 ω，波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的波包的速度。对于一维单原子格子，格波的相速度和群速度为

$$v_p = \frac{\omega}{q} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\frac{\left|\sin\frac{qa}{2}\right|}{q}$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dq} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}\cos\frac{qa}{2}$$

可以看出，格波的相速度、群速度都是波矢 $\boldsymbol{q}$ 的函数，表明**格波具有色散性质**。而弹性波的波速只与介质性质有关而与波矢无关。

（1）**长波近似**（$|\boldsymbol{q}| \to 0$）：当 $\boldsymbol{q}$ 取值很小时（$\lambda = \frac{2\pi}{q}$ 很大），即在布里渊区附近时，色散关系退化为线性关系：

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{\beta}{m}}aq$$

可以进一步得知 $v_p = v_g = \sqrt{\frac{\beta}{m}}a$，符合弹性波的相速度和群速度关系。这是因为在格波波长很大时，晶格常数 a 相比之下显得很小，所以**晶格被看作连续介质**，故此时格波接近于**连续介质中的弹性波**，波速与波矢 $\boldsymbol{q}$ 无关。一般也称单原子链中传播的**长格波为声学波**。

(2) **短波近似** ($|\boldsymbol{q}| \to \frac{\pi}{a}$)：当 q 取 $\pm\frac{\pi}{a}$ 时，即在布里渊区边界时，$\omega(q)=\omega_{\max}=2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$，因此相速度 $v_p=\frac{2a}{\pi}\sqrt{\frac{\beta}{m}}$（数值），群速度 $v_g=0$。此结果表明，波矢位于布里渊区边界的格波**不能在晶体中传播**。本质是一种**驻波**。

注： 一维单原子链的色散关系与长波、短波近似本身就可以命制一道大题，因此务必熟练掌握。

2. 一维双原子链模型

在一维单原子链的基础上，我们研究一维无限长双原子链。不妨设其包含 N 个原胞，则共有 $2N$ 个原子，两种原子的质量分别为 m 和 M，且 $m<M$。晶格常数为 a，相邻原子间距为 $\frac{a}{2}$，恢复力系数为 β。同样原子只能沿直线的两个方向振动。如图 4-3 所示。

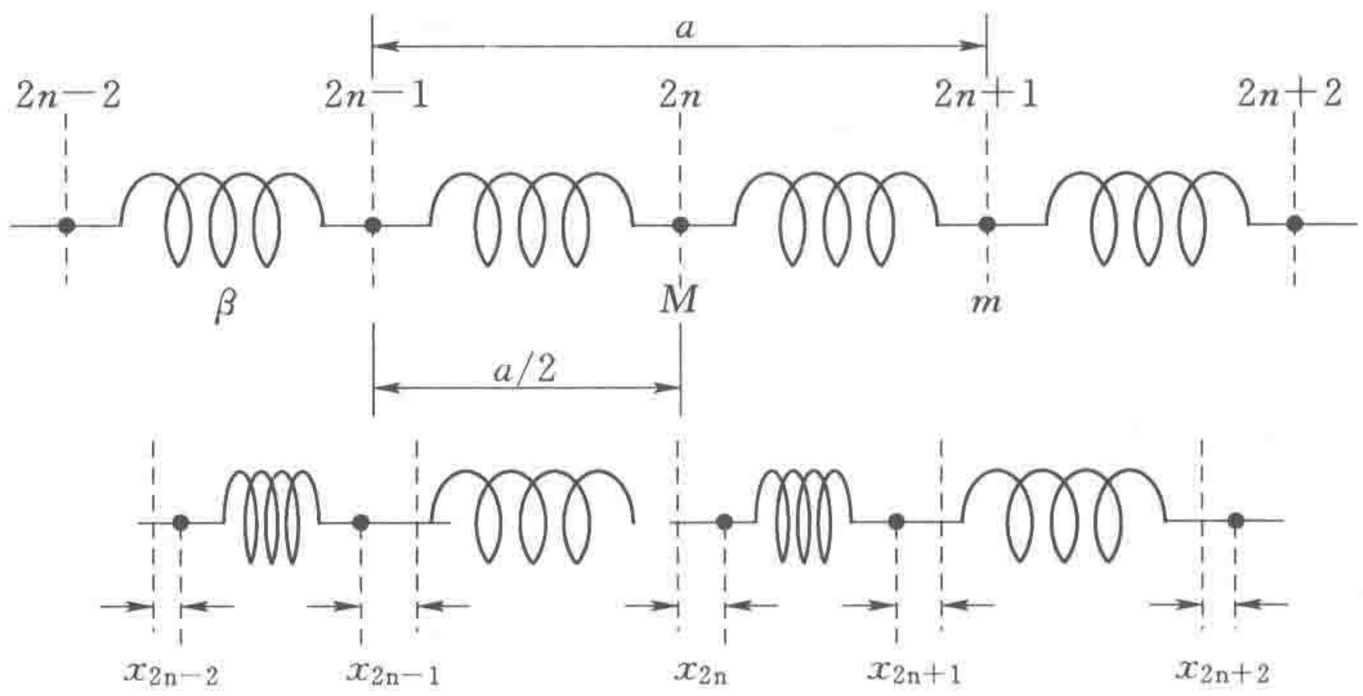


图 4-3　一维双原子链模型图

易写出振动方程

$$\left.\begin{aligned} M\frac{\mathrm{d}^2x_{2n}}{\mathrm{d}t^2}&=\beta(x_{2n+1}+x_{2n-1}-2x_{2n})\\ m\frac{\mathrm{d}^2x_{2n+1}}{\mathrm{d}t^2}&=\beta(x_{2n+2}+x_{2n}-2x_{2n+1}) \end{aligned}\right\}$$

中间求试探解再代入的步骤不再赘述。可以解得色散关系为

$$\omega^2=\frac{\beta}{mM}\{(m+M)\pm[m^2+M^2+2mM\cos(qa)]^{\frac{1}{2}}\}$$

色散关系曲线如图 4-4 所示。其中 $\mu=\frac{mM}{m+M}$ 称为**约化质量**。

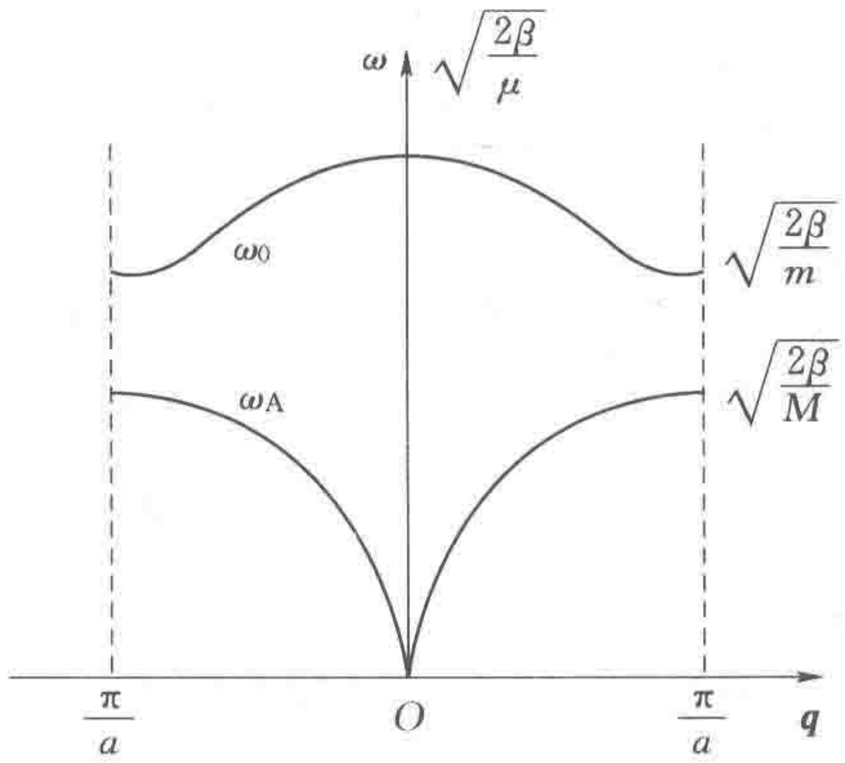


图 4-4　一维双原子链色散关系曲线

很显然，一维双原子链的 ω 和 $\boldsymbol{q}$ 之间存在两种不同的色散关系。其中**频率 ω_0 的取值较高**，称为**光学模**，其对应的格波可以**用光激发**，故称为**光学支格波**；**频率 ω_A 的取值较低**，称为**声学模**，其对应的格波称为**声学支格波**。

从图 4-4 中看出，当 q 取 $\pm\frac{\pi}{a}$ 时，光学波与声学波之间存在一个频率间隙，即 ω **不能在这个间隙中取值**。频率间隙也是能量间隙，对应于**声子能量的禁带**。两原子质量差别越大，光学波和声学波之间的**频隙就越宽**，而光学波本身的频率范围也就越窄。

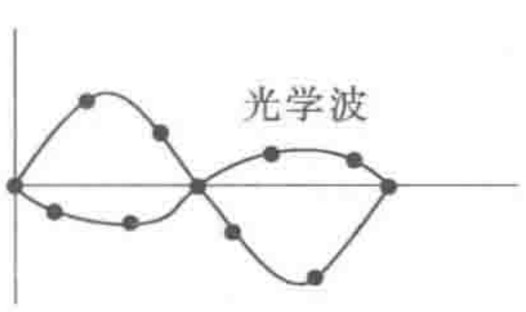
长声学波：相邻原子的位移相同，原胞内的不同原子以相同的振幅和位相作整体运动。因此，可以说，**长声学波代表了原胞质心的运动**。不难证明，$|q|\to 0$ 时，声学模 $\omega_{\text{A}}=\sqrt{\frac{\beta}{2(M+m)}}aq$，因此该支格波的相速度等于群速度，是声学支。

长光学波：原胞的质心保持不动，两相邻原子振动方向相反。所以定性地说，**长光学波代表原胞中两个原子的相对振动**。

长声学波与长光学波的区别如图 4-5 所示。

3. 玻恩-卡门假设及主要结果

前面推出的振动方程，仅适用于无限长原子链，而**实际晶格是有限的**。为使在无限长原子链上推出的振动方程适用于有限长的晶体，玻恩和卡门把边界对内部原子振动状态的影响考虑成如下所述的边界条件：



光学支格波，相邻原子振动方向是相反的。



声学支格波，相邻原子振动方向是相同的。

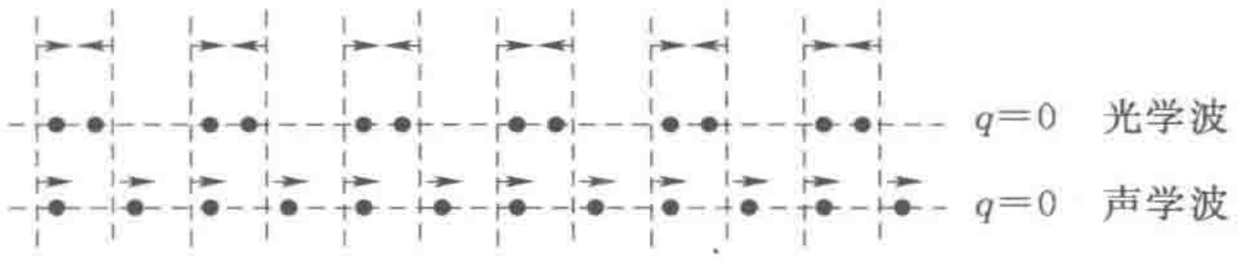


图 4-5　一维双原子链中长声学波与长光学波的区别

（1）由 M 个原子构成的原子链，为无限长原子链中的一段，且 $M=mN$，其中 N 为原胞数，m 为每个原胞中的原子数；

（2）把这 M 个原子组成的一维原子链**看成一个闭合环**，它包含有限数目的原子，但实际上第（$M+1$）个原子就是**第一个原子**。

只要 N 足够大，圆环半径远大于晶格常数 a，就局部看来，仍可认为原子排列在一条直线上。**周期性边界条件既保证了原子数的有限，又消除了边界的影响，简化了方程的求解**。从而可推出如下结论（表 4-1）：

1）**晶格振动的波矢数＝晶体中的原胞数**。

2）**晶格振动频率数＝晶体中所有原子的自由度数**。

3）**晶格振动模式数＝晶体中所有原子的自由度数**。

表 4-1　　典型晶体中波矢数与频率数

晶体种类	一个原胞内的原子数	波矢数	声频支数	光频支数	自由度数
一维单原子	1	N	1	0	N
一维双原子	2	N	1	1	$N+N=2N$
一维多原子	M	N	1	$m-1$	mN
二维多原子	M	N	2	$2(m-1)$	$2mN$
三维多原子	M	N	3	$3(m-1)$	$3mN$

注　表 4-1 可以适当理解记忆，有利于快速解题。

三、格波的量子理论

根据表 4-1 的最后一行可知，简谐近似下，原胞内原子数为 n 的三维晶体中存在 $3nN$ 个独立的简谐格波，晶体中任一原子的实际振动状态由这 $3nN$ 个简谐格波共同决定。那么，晶格振动的系统能量是否可表示成 $3nN$ **个独立谐振子能量**之和？

首先考虑一维单原子链的情形。其哈密顿量为

$$H=T+U=\sum_n \frac{1}{2}m\left(\frac{\mathrm{d}x_\mathrm{n}}{\mathrm{d}t}\right)^2+\sum_n \frac{1}{2}\beta(x_{\mathrm{n}+1}-x_\mathrm{n})^2$$

由于出现了 $x_{\mathrm{n}+1}$、x_n 的交叉项，量子化遇到了困难。在简谐近似下，我们用**一系列独立谐振子的振动来表达格波的各独立模式**，也就是用简正坐标 $Q_\mathrm{q}(t)$ 代替原子在坐标空间中的坐标。

注：简正变换要求非常扎实的量子力学基础，有兴趣的读者可以查阅量子力学教材的相关章节。固体物理看似处处都有量子力学的影子，其实量子力学更多的还是作为工具，辅助学习者对固体物理的掌握。本科阶段对偏微分方程或者格林函数不熟悉很正常，这并不影响对固体物理概念的理解与知识体系的把握。

经过**简正变换**后可以发现，系统总哈密顿量为 N 个谐振子的哈密顿量之和：

$$H=\sum_q H_\mathrm{q}=\sum_{i=1}^{N} H_\mathrm{i}$$

上式说明，晶格振动等价于 N 个谐振子的振动，且两者频率相等。

由量子力学可知，一个简谐振子的能量本征值为

$$\varepsilon_\mathrm{i}=\left(n_\mathrm{i}+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\mathrm{i}\quad(n_\mathrm{i}=0,1,2,3,\cdots)$$

因此，晶格振动能量是以 $\hbar\omega_\mathrm{i}$ 为单位量子化的，通常把这个能量量子称为**声子**。

将一维原子链的方法推广到三维，则三维晶格振动的总能量为

$$E=\sum_{i=1}^{3nN}(n_\mathrm{i}+1)\,\hbar\omega_\mathrm{i}$$

式中：N 为晶体中的原胞个数；n 为每个原胞中的原子个数。

综上，原命题成立。

注：通过以上的推演，先是将 N 个**相互耦合的原子振动**问题经过**简正变换**转化为 N 个**独立的谐振子**问题，再通过**量子化**转化为 N 个声子的**“理想气体问题”**。这种简化处理问题的思路很重要，在能带理论中还会再次见到。

四、声子的概念和应用

（1）声子是晶格原子集体运动形成的格波的能量激发单元，是一种**元激发**。它的能量等于 $\hbar\omega_\mathrm{i}$。声子不是真实的粒子，而是一种**“准粒子”**。

（2）声子只存在于晶体中，脱离晶体后就没有意义了。而波矢为 $\boldsymbol{q}$ 的声子并不带有动量 $\hbar\boldsymbol{q}$，因为声子的频率 ω 是波矢 $\boldsymbol{q}$ 的周期函数，当波矢增加一个倒格矢 $\mathbf{K}_\mathrm{h}$ 时，**不会引起频率和原子位移的变化**。然而，当一个声子与另一个声子或其他粒子发生相互作用时，$\hbar\boldsymbol{q}$ 又具有动量的性质，因而称为声子的**准动量**。

（3）引入声子概念后，可以把晶格振动的**每一个格波**看作是由数目为 n_i，能量为$\hbar\omega_i$的理想声子组成的，而整个系统则是由众多声子组成的**声子气体**。

格波在晶体中传播受到**散射**的过程，可以理解为**声子同原子**（离子实）的碰撞；**电子**在晶体中**被散射**，可看作是由**电子和声子**的碰撞而引起的。当电子（或光子）与晶格振动相互作用时，以$\hbar\omega_i$为单位交换能量：若电子从晶格获得$\hbar\omega_i$的能量，称为**吸收一个声子**；若电子给晶格$\hbar\omega_i$的能量，称为**发射一个声子**。

（4）声子是**玻色子**。由于晶体中可以激发**任意个相同的声子**，不像费米子一样受泡利不相容原理限制，且**粒子数不守恒**，所以声子是玻色型的准粒子，遵循**玻色-爱因斯坦统计**。系统处于平衡态时的平均声子数：

$$\overline{n_i}=\frac{1}{e^{\hbar\omega_i/(k_BT)}-1}$$

声子的平均能量则为

$$\overline{\varepsilon_i}=\frac{\hbar\omega_i}{2}+\frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/(k_BT)}-1}$$

五、晶格比热容

1. 晶体比热容的实验规律

（1）在**高温**时，晶体的比热容为 $3mNk_B$，其中 N 为晶体中的原胞个数，m 为每个原胞中的原子个数，$k_B=1.38\times10^{-23}\,J\cdot K^{-1}$为玻尔兹曼常量。

（2）在**低温**时，晶体的比热容按 T^3 趋近于零。

2. 晶体比热容的一般理论

固体定容比热容定义为：在物体体积不变的情况下，单位质量的某种物质温度升高1K所吸收的热量。固体物理中的比热容常用摩尔比热，表达式为

$$C_{V,m}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

式中：U 为晶体总能量。

晶体的比定容热容由两部分组成：

$$C_{V,m}=C_{V,m}(T)_{声子}+C_{V,m}(T)_{电子}$$

式中：$C_{V,m}(T)_{声子}$是晶格摩尔振动比热容；$C_{V,m}(T)_{电子}$为晶体摩尔电子比热容。

在温度不太低的条件下，$C_{V,m}(T)_{声子}\gg C_{V,m}(T)_{电子}$。本节**只讨论晶格振动比热**。

（1）**高温下晶体的晶格比热容**：不考虑量子效应，根据能量均分定理，每一个自由度的平均能量是 k_BT。若晶体有 N 个原胞，每个原胞包含 m 个原子，则总自由度为 3mN，所以晶体的总能量为

$$U=3mNk_BT$$

则晶格比热容为

$$C_{V,m}=\left(\frac{dU}{dT}\right)_V=3mNk_B$$

上式表明，**在高温条件下**，晶格摩尔比热容是一个与材料性质和温度都无关的常数。这就是**杜隆-珀蒂定律**。**但在低温时，经典理论不再适用**，必须考虑新的理论。

（2）**低温晶格振动的内能（晶格振动的量子理论）**：晶体可以看成是一个热力学系统，在简谐近似下，晶格中原子的热振动可以看成是相互独立的简谐振动。每个谐振子的能量都是量子化的。对于含有 N 个原子的三维晶格系统，其总能量为

$$U=\sum_{i=1}^{3N}\overline{\varepsilon_i}=\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\hbar\omega_i}{2}+\frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_BT}}-1}\right)$$

而在运用 $C_{V,m}=\left(\frac{dU}{dT}\right)_V$ 时会遇到求和上的困难。由于频率 ω 可以视为**准连续**的，因此可以将求和变换为积分运算。

为此须引入频谱分布函数——**频谱密度或状态函数** $\rho(\omega)$，表示单位体积的固体中，在 ω 到 $\omega+d\omega$ 频率间隔内的振动模式数目。且有

$$\int_0^{\omega_m}\rho(\omega)d\omega=3N$$

因此晶体总能量 U 可以写为

$$U=\int_0^{\omega_m}\frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{k_BT}}-1}\rho(\omega)d\omega$$

因此晶体摩尔比热容为

$$C_{V,m}=\left(\frac{dU}{dT}\right)_V=\frac{1}{k_BT^2}\int_0^{\omega_m}\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}-1)^2}\cdot(\hbar\omega)^2\rho(\omega)d\omega$$

然而对于三维晶体，其频谱密度很难准确求得。因此人们提出了简化模型，较典型的就是爱因斯坦模型和德拜模型。

3. 晶体比热的爱因斯坦模型

爱因斯坦模型的假设主要有以下两条：

（1）晶体中原子的振动是**相互独立**的。

（2）所有原子都具有**同一频率** ω_E，这个频率称为爱因斯坦频率。

设晶体由 N 个原子组成，因为每个原子可以沿三个方向振动，共有 $3N$ 个频率为 ω_E 的振动。因此晶体总能量为

$$U=\sum_{i=1}^{3N}\overline{\varepsilon_i}=\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\hbar\omega_i}{2}+\frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/(k_BT)}-1}\right)=3N\hbar\omega_E\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\hbar\omega_E/(k_BT)}-1}\right)$$

则不难推出，晶体摩尔比热容为

$$C_{V,m}=\left(\frac{dU}{dT}\right)_V=3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)^2\frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}}-1)^2}$$

$$=3Nk_Bf\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)=3Nk_Bf\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)$$

式中：Θ_E 为**爱因斯坦温度**。

定义 $k_B\Theta_E=\hbar\omega_E$，且爱因斯坦比热容函数为

$$f\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)=\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\cdot\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2}$$

下面讨论爱因斯坦晶格比热理论在高温极限和低温极限下的结果。

1）**高温时**，$\Theta_E\ll T$，则爱因斯坦比热函数为

$$f\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)=\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\cdot\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2}=\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\cdot\frac{1}{(e^{\Theta_E/(2T)}-e^{-\Theta_E/(2T)})^2}$$

利用 e^x 在 $x\to 0$ 时的泰勒展开式为

$$e^x=1+x+\frac{x^2}{2}+\cdots$$

可化简得

$$f\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)=\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\cdot\frac{1}{\left[\frac{\Theta_E}{2T}-\left(-\frac{\Theta_E}{2T}\right)\right]^2}=1$$

显然，晶体摩尔比热容 $C_{V,m}=3Nk_B$，符合实验规律。

2）**低温时**，$\Theta_E\gg T$，因此

$$f\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)=\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\cdot\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2}\approx\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\cdot\frac{1}{e^{\Theta_E/T}}$$

故晶体摩尔比热容：

$$C_{V,m}\approx 3Nk_B\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\cdot\frac{1}{e^{\Theta_E/T}}\propto\frac{1}{T^2e^{\Theta_E/T}}$$

不难发现，此时 $C_{V,m}$ 比 T^3 趋于零的速度更快。是什么原因使爱因斯坦模型在低温时不能与实验相吻合呢？根据爱因斯坦温度的定义，爱因斯坦频率 ω_E 大约为 10^{13} Hz，处于远红外光频区，相当于**长光学波极限**。

具体计算表明，在甚低温度下，格波的频率很低，属于**长声学波**，也就是说，在甚低温度下，晶体的比热容主要由长声学波决定。因此爱因斯坦模型在低温时不能与实验相吻合。

因此，需要采用**晶体比热容的德拜模型去解释低温**下晶体比热容与温度的关系。

4. 格波的总模式密度

频率分布函数：单位体积、单位频率间隔内的振动模式数，大小为

$$\rho(\omega)=\lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{\Delta n}{\Delta\omega}$$

设三维晶体有 N 个原子，则有 $\int_0^{\omega_m}\rho(\omega)d\omega=3N$。其求解思路如图 4-6 所示。

体积元包含的波矢数目为波矢密度与体积元的乘积，即

$$\frac{V_c}{(2\pi)^3}dv=\frac{V_c}{(2\pi)^3}dsdq$$

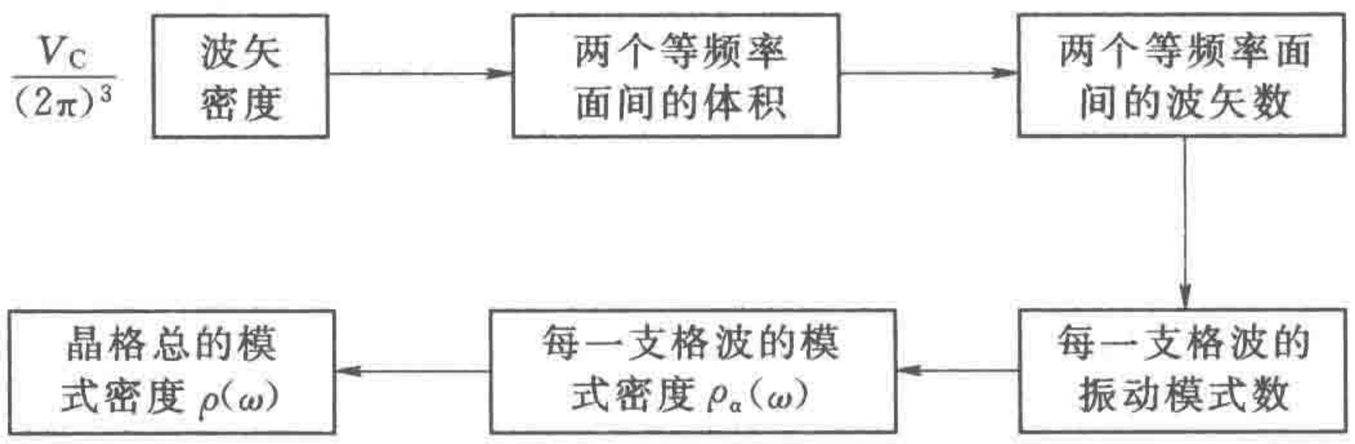
因此，波矢 q 到 $q+dq$ 之间的波矢数目为

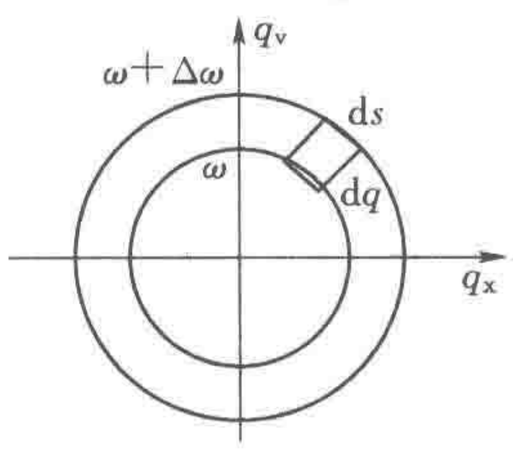
$$\Delta n=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\int dsdq$$

由梯度定义知，$d\omega=|\nabla_q\omega(q)|dq$，代入上式有

$$\Delta n=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\int\frac{dsd\omega}{|\nabla_q\omega|}$$

则第 α 支格波的模式密度为





体积元：$dv=dsdq$

dq：两等频面间的垂直距离

ds：面积元

图 4-6　求解频率分布函数思路图

$$\rho_\alpha(\omega)=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\int\frac{ds}{|\nabla_q\omega|}$$

将 $3N$ 支格波都考虑在内，则格波的总模式密度为

$$\rho(\omega)=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\sum_{\alpha=1}^{3N}\int_{s_\alpha}\frac{ds}{|\nabla_q\omega_\alpha|}$$

式中：S_α 为第 α 支格波的等频面。

5. 晶体比热容的德拜模型

德拜模型的假设主要有以下三条：

(1) 假设晶体是各向同性的**连续介质**，格波为**弹性波**。

(2) 存在**一支纵波和两支横波**。

(3) 晶格振动频率在 $0\sim\omega_D$ 之间，其中 ω_D 为德拜频率。

在波矢空间，等频面 S_α 是半径为 q 的球面，因此第 α 支格波的模式密度为

$$\rho_\alpha(\omega)=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\frac{4\pi q^2}{v_p}=\frac{V_c\omega^2}{2\pi^2v_p^3}$$

弹性波有 1 支纵波、2 支横波，共 3 支格波。所以总的模式密度为

$$\rho(\omega)=\frac{V_c\omega^2}{2\pi^2}\left(\frac{1}{v_L^3}+\frac{2}{v_T^3}\right)=\frac{3V_c\omega^2}{2\pi^2v_s^3}=B\omega^2$$

式中，$\frac{3}{v_s^3}=\frac{1}{v_L^3}+\frac{2}{v_T^3}$。

根据 $\int_0^{\omega_m}\rho(\omega)d\omega=3N$，可求得 $B=\frac{9N}{\omega_D^3}$。

故总模式密度为

$$\rho(\omega)=\frac{9N}{\omega_D^3}\omega^2$$

不难推出，晶体摩尔比热容为

$$C_{V,m}=\left(\frac{dU}{dT}\right)_V=\frac{1}{k_BT^2}\int_0^{\omega_m}\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}{(e^{\hbar\omega/(k_BT)}-1)^2}\cdot(\hbar\omega)^2\rho(\omega)d\omega$$

$$=\frac{9N}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D}k_B\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}{(e^{\hbar\omega/(k_BT)}-1)^2}\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2\omega^2d\omega$$

令 $x=\frac{\hbar\omega}{k_BT}$，取 $\Theta_D=\frac{\hbar\omega_D}{k_B}$为德拜温度，上式可以化简为

$$C_{V,m}=9Nk_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{x_D}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}dx$$

$$=3Nk_Bf\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$$

式中：$f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$为德拜比热函数。

下面讨论德拜晶格比热理论在高温极限和低温极限下的运用：

（1）**高温时**，$\Theta_E\leqslant T$，$x\leqslant 1$，则德拜比热函数为

$$f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)=3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{x^4}{(e^{x/2}-e^{-x/2})^2}dx$$

利用 e^x 在 $x\to 0$ 时的泰勒展开式：

$$e^x=1+x+\frac{x^2}{2}+\cdots$$

可求得

$$f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)=3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}x^2dx=1$$

故高温时的晶体比热 $C_{V,m}=3Nk_B$，显然，**高温时与实验规律相吻合**。

（2）**低温时**，$\Theta_E\gg T$，德拜比热函数：

$$f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)=3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{e^xx^4}{(e^x-1)^2}dx=\frac{4}{5}\pi^4\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

故晶体比热容：

$$C_{V,m}=\frac{12\pi^4Nk_B}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\propto T^3$$

显然，**在低温度下，比热与 T^3 成正比**，与实验符合。这个规律称为**德拜定律**。

六、晶体的物态方程和热膨胀

（1）**晶体的自由能表达式：**

$$F=U(V)+\sum_i\left[\frac{1}{2}\hbar\omega_i+k_BT\ln(1-e^{-\hbar\omega_i/(k_BT)})\right]$$

（2）**晶体的物态方程：**

$$p=-\frac{dU}{dV}+\gamma\frac{\overline{E}}{V}$$

式中：$\gamma=-\frac{d\ln\omega_i}{d\ln V}=-\frac{d\omega_i/\omega_i}{dV/V}$是一个无量纲的量，具有很复杂的性质，称为**格林爱森常数**，

数值为正。

（3）**热膨胀**：在不施加压力的情况下，**晶体体积随温度变化的现象称为热膨胀**。体膨胀系数满足**格林爱森关系式**：

$$\alpha=\frac{\gamma}{B}C_{\mathrm{V}}$$

上式表明，热膨胀系数与晶格的非谐效应有关。在简谐振动情况，$\gamma=0$，则不会发生热膨胀现象。

➢ 思考题

4-1　试阐述在一维有限长原子链振动模型中引入玻恩-卡门边界条件的作用。

答：在一维有限长原子链振动模型中，除了原子链两端的两个原子外，其他任意一个原子的运动都与相邻两个原子的运动相关。即除了原子链两端的两个原子外，其他原子的运动方程构成了个联立方程组。但原子链两端的两个原子只有一个相邻原子，其运动方程仅与一个相邻原子的运动相关，运动方程与其他原子的运动方程迥然不同，给整个联立方程组的求解带来了很大的困难。

引入玻恩-卡门边界，就是将有限个原子组成的一维原子链**看成一个闭合环**，它包含有限数目的原子，但**只要原子数目足够大**，圆环半径远大于晶格常数 a，就局部看来，仍可认为**原子排列在一条直线**上，这样一来，**既保证了原子数的有限，又消除了边界两个特殊原子的影响，简化了方程的求解**。

4-2　什么叫简正振动模式？简正振动数目、格波数目或格波振动模式数目各如何取值？

答：在分析讨论晶格振动时，将原子间作用力的泰勒展开式中的**非线性项**（位移的二次及以上项）忽略掉的近似称为简谐近似。在简谐近似下，由 N 个原子构成的晶体的晶格振动，可等效成 $3N$ 个独立的谐振子的振动。**每个谐振子的振动模式**称为简正振动模式，它对应着所有的原子都以该模式的频率做振动，它是晶格振动模式中最简单最基本的振动方式。原子的振动，或者说格波振动通常是这 $3N$ 个简正振动模式的线性叠加。

简正振动数目、**格波数**目或格波振动模式数目是一回事，这个数目等于晶体中所有原子的**自由度数**之和，即等于 $3N$。

4-3　什么是格波？晶格热振动中，长光学支格波与长声学支格波本质上有何差别？

答：晶体内原子热振动表现为各种模式的波，即为格波。在复式晶格热振动中，存在长光学支格波和长声学支格波。

长光学支格波的特征是每个原胞内的**不同原子做相对振动**，振动频率较高，它包含了晶格**振动频率最高**的振动模式。长声学支格波的特征是原胞内的**不同原子没有相对位移**，反映的是原胞质心的运动，振动频率较低，它包含了晶格**振动频率最低**的振动模式，波速是一常数。**任何晶体都存在声学支格波，但简单晶格（非复式格子）晶体不存在光学支格波**。

4-4　简述声子与光子的区别。

答：主要有以下区别：

（1）光子是一种真实的粒子，它可以在真空中真实地存在。声子是人们为了更好地描述晶体中格波的激发状态而引进的一种假想粒子。它不能游离于固体之外，更不能跑到真空中，离开了晶格振动系统，也就无所谓声子。所以，声子是种准粒子。

（2）声子的频率正比于它的波矢 $\boldsymbol{k}$，它带有动量$\hbar\boldsymbol{k}$。随着光子的运动，有物质的迁移。在光被吸收或反射时，这个动量$\hbar\boldsymbol{k}$ 使光子显示出粒子性。而声子代表原子的振动状态，不与物质的迁移相联系，因而相应于波矢 $\boldsymbol{q}$ 的声子并不带有动量$\hbar\boldsymbol{q}$，而是带有准动量$\hbar\boldsymbol{q}$。

4-5　在不同温度下，晶体中声子数目是否守恒？

答：声子服从玻色统计分布。因此频率为 ω_i 的格波的平均声子数为

$$n(\omega_i)=\frac{1}{e^{\hbar\omega_i/(k_BT)}-1}$$

即每一支格波的声子数都与温度有关。因此，晶体中声子数目不守恒，它是温度的变量。

4-6　在温度一定时，一支光学波的声子数目多还是声学波的声子数目多？对同一个振动模式，是温度高时的声子数目多还是温度低时的声子数目多？

答：频率为 ω_i 的格波的平均声子数为

$$n(\omega_i)=\frac{1}{e^{\hbar\omega_i/(k_BT)}-1}$$

因为光学波的频率 ω_0 比声学波的频率 ω_A 高，$(e^{\hbar\omega_0/(k_BT)}-1)$ 大于 $(e^{\hbar\omega_A/(k_BT)}-1)$。所以在温度一定情况下，一个光学波的声子数目**少于**一个声学波的声子数目。

对于同一频率 ω_i，设温度 $T_1>T_2$，由于 $(e^{\hbar\omega_i/(k_BT_1)}-1)$ 小于 $(e^{\hbar\omega_i/(k_BT_2)}-1)$，所以温度高时的声子数目**多于**温度低时的声子数目。

4-7　高温时，频率为 ω 的格波的声子数目与温度有何关系？

答：温度很高时，$e^{\hbar\omega/(k_BT)}-1\approx\hbar\omega-1$。因此频率为 ω 的格波的平均声子数为

$$n(\omega)=\frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_BT)}-1}\approx\frac{k_BT}{\hbar\omega}$$

可见高温时，格波的声子数目与温度**近似成正比**。

4-8　简单介绍引入声子的好处。

答：声子是固体材料中一个基本的能量子，对材料的多方面性质都有着重要的影响。引入声子以后，就可以将晶格集体振动系统看成是由不同能量的理想声子组成的**声子气体**。各种微观粒子与晶格振动系统的**相互作用**，可以看成这些粒子与声子**相互作用或碰撞**，这些碰撞**服从能量守恒和准动量守恒定律**。

晶格振动的热能就是声子的总能量。谐振子能量的增加和减少可用声子的**产生和消灭**来表示。**热传导**可以看成声子的**扩散**。金属**电阻**随温度升高而增大的现象可看成是**声子增多、对电子散射增强**的结果。声子还在超导现象中扮演着重要的角色，声子与电子相互作用，使两个电子结合成**库柏对**，从而产生**超导现象**，等等。这样，借助于声子概念，就可以比较方便和形象地理解、处理许多物理问题。

4-9　爱因斯坦模型在低温下与实验存在偏差的根源是什么?

答: 根据爱因斯坦温度的定义，爱因斯坦模型中格波的频率大约为 10^{13} Hz，属于光学支格波频率。但**光学支格波在低温时对热容的贡献非常小，长声学格波在低温下对热容贡献大**。因此，**没有考虑声学波对热容的贡献是爱因斯坦模型在低温下与实验存在偏差的根源**。

4-10　在极低温下，德拜模型为什么与实验相符?

答: 在极低温下，不仅光学支格波得不到激发，而且声子能量较大的短声学支格波也没有被激发，受到激发的只是声子能量较小的**长声学支格波，近似于弹性波**。因此，在极低温下，德拜模型**只考虑弹性波对比热容的贡献**，这与实验相符。

4-11　从图 4-7 所示的实验曲线，你能否判断哪一支格波的模式密度大?

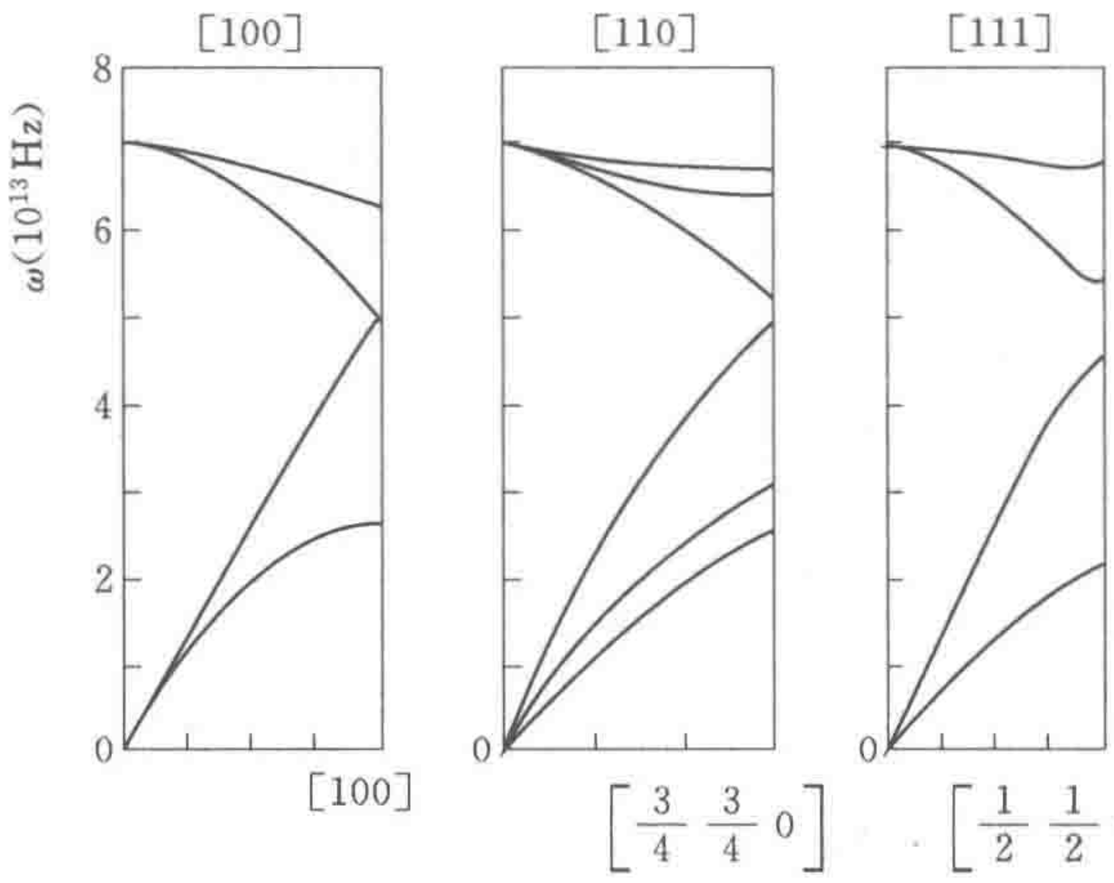


图 4-7　习题 4-11 图

答: 从图 4-7 所示的实验曲线可以看出，在波矢空间内，光学纵波振动**谱线平缓**，声学纵波振动**谱线较陡**。单位频率区间内光学纵波对应的波矢空间大，声学纵波对应的波矢空间小。**格波数目与波矢空间成正比**，所以单位频率区间内光学纵波的格波数目大。而模式密度是单位频率区间内的格波数目，因此光学纵波的模式密度大于声学纵波的模式密度。

4-12　石英晶体的热膨胀系数很小，问它的格林爱森常数有何特点?

答: 由热膨胀系数 α_V 的公式（格林爱森关系）：$\alpha_V=\dfrac{\gamma C_V}{KV_0}$ 可知，热膨胀系数与格林爱森常数 γ 成正比。石英晶体的热膨胀系数很小，它的格林爱森常数也很小。从本例也可以看出，格林爱森常数 γ 大小可作为**晶格非简谐效应大小的尺度**。

4-13　在绝对零度时还有格波存在吗？若存在，格波间还有能量交换吗?

答：频率为 ω_i 的格波的振动能为：$\varepsilon_i=\left(n_i+\dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega_i$，其中，$n_i\,\hbar\omega_i$ 是由 n_i 个声子携带的热振动能，$\dfrac{\hbar\omega_i}{2}$ 是零点振动能，声子数：$n_i=\dfrac{1}{e^{\hbar\omega_i/(k_BT)}-1}$。因而，绝对零度时，$n_i=0$，

故频率为 ω_i 的格波的振动能只剩下零点振动能。格波间交换能量是靠声子的碰撞实现的，因此绝对零度时，声子消失，格波间不再交换能量。

4－14　晶格振动对晶体的哪些性质起哪些影响？

答：晶格热振动对晶体的**热学性质**有直接的影响，比如晶体的比热容与晶格振动的模式密度有直接的关系；晶体的热膨胀和热传导也直接由晶格振动的特点而决定。

另外，晶格振动对晶体的**光学性质，电学性质，结构相变**等也有重要影响，甚至是决定性的作用。比如离子晶体中的光学波可产生极化电场，其与入射电磁波（光波）的相互作用可影响晶体的光学性质；光学软模波（$\omega_j \to 0$）可导致晶体结构相变；晶格振动可引起电子之间的强关联，这种强关联导致晶体在一定条件下的奇异性质，比如超导电性就是声子在起主导作用。

4－15　采用周期性边界条件的根据是什么？它揭示了振动状态的哪些特点？

答：由于处在边界、表面上的原子明显与内部原子不同，因而应有不同的运动方程。但是考虑到表面原子数目与内部原子数目相比很少，除了专门研究表面的性质外，一般情况下表面原子的特殊性对晶体整体性质产生的**影响可以忽略**。因而不同的边界条件不会影响晶体的性质，而最合理且最简便的边界条件就是**周期性边界条件**。

另一方面，晶格振动应该用量子力学处理。在有限区域内，为保证力学量算符的**厄米性**，必须采用周期性边界条件。

4－16　讨论晶格振动时，引入布里渊区概念的根据是什么？利用布里渊区概念可得到哪些主要结论？

答：引入布里渊区的根据是格波的色散关系具有对倒格矢 $\boldsymbol{K}_h$ 的周期性，即 $\omega(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_h)=\omega(\boldsymbol{q})$。当波矢 $\boldsymbol{q}$ 变成（$\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_h$）时，原子的振动频率不变，也就是说 $\boldsymbol{q}$ 和（$\boldsymbol{q}+\boldsymbol{K}_h$）是同一格波的波矢。因而可将 $\boldsymbol{q}$ 的取值限制在第一布里渊区内，从而简化问题。利用布里渊区可得到格波的波矢 $\boldsymbol{q}$ 的数目为原胞数 N。

4－17　分析简正坐标和简正振动在讨论晶格振动问题中所起的作用。

答：简正坐标实际上是晶格振动在由 $\frac{1}{\sqrt{Nm}}e^{inaql}$，$l=0,1,2,\cdots,N$ 为基矢所构成的希尔伯特空间（态空间）的表示，其从实空间的坐标表示到态空间的简正坐标表示可与量子力学的表象变换相类比。引入**正则坐标**后，原来在实空间 N 个**相互作用着的原子体系**变成等效的在态空间的 N 个**独立的谐振子**，这样就可以利用**近独立子系统计物理**来处理晶格振动问题，大大降低了处理问题的难度。

➢ 计算题

4－18　一维单原子晶格，在简谐近似下，考虑每一原子与其余所有原子都有作用，求格波的色散关系。

解：设第 n 个原子的势能函数为

$$u(r)=u(r_0)+\left(\frac{du}{dr}\right)_{r_0}\delta r+\frac{1}{2!}\frac{d^2u}{dr^2}(\delta r)^2+\cdots$$

简谐近似下：

$$u(r)=u(r_0)+\frac{1}{2!}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2}(\delta r)^2$$

对一维单原子链，上式可以改写为

$$u(x)=u(x_0)+\frac{1}{2!}\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}x^2}\right)_{x_0}\delta x_{n_k}^2\text{，}k\text{ 为整数}$$

因此，作用力为

$$f_{n_k}(x)=-\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}=-\left(\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}x^2}\right)x_{nk}=-\beta_{nk}x_{nk}$$

故有

$$f_n=\sum_{\substack{k=-\infty\\k\neq n}}^{\infty}-\beta_{nk}(x_n-x_k)$$

可以得到第 n 个原子的振动方程：

$$m\frac{\mathrm{d}^2x_n}{\mathrm{d}t^2}=\sum_{\substack{k=-\infty\\k\neq n}}^{\infty}-\beta_{nk}(x_n-x_k)$$

令 $k=n+m$，则

$$m\frac{\mathrm{d}^2x_n}{\mathrm{d}t^2}=\sum_{\substack{m=-\infty\\m\neq 0}}^{\infty}-\beta_{nn+m}(x_n-x_{n+m})$$

$$=\sum_{m=1}^{\infty}-\beta_{n,n+m}(x_n-x_{n+m})+\left[\sum_{m=-\infty}^{1}-\beta_{n,n+m}(x_n-x_{n+m})\right]$$

利用 $\beta_m=\beta_{-m}$，上式改写为

$$=-\sum_{m=1}^{\infty}\beta_m(x_n-x_{n+m})-\sum_{m=1}^{\infty}\beta_{-m}(x_n-x_{n-m})=-\sum_{m=1}^{\infty}\beta_m(2x_n-x_{n+m}-x_{n-m})$$

即

$$m\frac{\mathrm{d}^2x_n}{\mathrm{d}t^2}=-\sum_{m=1}^{\infty}\beta_m(2x_n-x_{n+m}-x_{n-m})$$

给出通解：$x_n=Ae^{-i(\omega t-qna)}$，代入得

$$-m\omega^2=-\sum_{m=1}^{\infty}\beta_m(2-e^{iqma}-e^{-iqma})=\sum_{m=1}^{\infty}\beta_m(e^{iqma}+e^{-iqma}-2)$$

$$=2\beta_m\sum_{m=1}^{\infty}(\cos qma-1)=-4\sum_{m=1}^{\infty}\beta_m\sin^2\frac{qma}{2}$$

解得：

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

4-19　聚乙烯链…—CH=CH—CH=CH—…的伸张振动，可以采用一维双原子链模型来描述，原胞两原子质量均为 m，但每个原子与左右邻原子的力常数分别为 β_1 和 β_2，原子链的周期为 a。证明振动频率为

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

证明：第 $2n$ 原子与第（$2n+1$）个原子的运动方程为

$$m\ddot{x}_{2n}=-\beta_1(x_{2n}-x_{2n+1})-\beta_2(x_m-x_{2n-1})$$

$$m\ddot{x}_{2n+1}=-\beta_1(x_{2n+1}-x_{2n})-\beta_2(x_{2n+1}-x_{2n+2})$$

给出通解$\begin{cases}x_{2n}=Be^{-i(\omega t-naq)}\\x_{2n+1}=Be^{-i[\omega t-(n+1)aq]}\end{cases}$，单链长度为 b，

不难得出

$$\begin{cases}x_{2n+1}=A'e^{-i[\omega t-(na+b)q]}=A'e^{ibq}e^{-i(\omega t-naq)}=Ae^{-i(\omega t-naq)}\\x_{2n-1}=A'e^{-i[\omega t-(na-a+b)q]}=A'e^{ibq}e^{-i[\omega t-(n-1)aq]}=Ae^{-i[\omega t-(n-1)aq]}\end{cases}$$

得到

$$\ddot{x}_{2n}=-\omega^2Be^{-i(\omega t-naq)},\quad \ddot{x}_{2n+1}=-\omega^2Ae^{-i[\omega t-n)aq]}$$

代入方程，得到

$$-m\omega^2Be^{-i(\omega t-naq)}=-\beta_1\left(x_{2n}-\frac{A}{B}x_{2n}\right)-\beta_2\left(x_{2n}-\frac{A}{B}e^{-iaq}x_{2n}\right)$$

进一步得到：

$$-m\omega^2B=-\beta_1(B-A)-\beta_2(B-Ae^{-iaq})$$

$$-m\omega^2A=-\beta_1(A-B)-\beta_2(A-Be^{-iaq})$$

而线性齐次方程有解的必要条件是系数行列式为 0，即

$$\begin{vmatrix}\beta_1+\beta_2e^{-iaq} & m\omega^2-\beta_1-\beta_2\\ \beta+\beta_2-m\omega^2 & -\beta_1-\beta_2e^{iaq}\end{vmatrix}=0$$

故

$$-(\beta_1+\beta_2e^{-iaq})(\beta_1+\beta_2e^{iaq})=-(m\omega^2-\beta_1-\beta_2)(m\omega^2-\beta_1-\beta_2)$$

整理得

$$\beta_1^2+\beta_1\beta_2(e^{iaq}+e^{-iaq})+\beta_2^2=(m\omega^2-\beta_1-\beta_2)^2=\beta_1^2+2\beta_1\beta_2\cos aq+\beta_2^2$$

$$m\omega^2-\beta_1-\beta_2=\pm(\beta_1^2+2\beta_1\beta_2\cos aq+\beta_2^2)^{\frac{1}{2}}$$

解得

$$\omega^2=\frac{\beta_1+\beta_2}{m}\pm\frac{1}{m}(\beta_1^2+2\beta_1\beta_2\cos aq+\beta_2^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$=\frac{\beta_1+\beta_2}{m}\pm\frac{1}{m}\left(\beta_1^2+2\beta_1\beta_2\left(1-2\sin^2\frac{aq}{2}\right)+\beta_2^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$=\frac{\beta_1+\beta_2}{m}\left[1\pm\left(1-\frac{4\beta_1\beta_2\sin^2\dfrac{aq}{2}}{(\beta_1+\beta_2)^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$

4-20　求一维单原子链的振动模式密度 $\rho(\omega)$，若波格的色散可以忽略，其 $\rho(\omega)$ 具有什么形式？比较这两者的曲线。

解：对于一维单原子链：

$$\omega=2\sqrt{\frac{1}{m}}\left|\sin\frac{aq}{2}\right|=\omega_m\left|\sin\frac{aq}{2}\right|$$

dq 间隔内单原子链振动波矢为$\frac{L}{2\pi}dq$，因此 $\omega\sim\omega+d\omega$ 间隔内的振动模式数为

$$\mathrm{d}q\Delta n=2\,\frac{L}{2\pi}\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}\omega}\mathrm{d}S$$

$$\nabla_q\omega(q)=\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q}=\omega_m\,\frac{a}{2}\left|\cos\frac{aq}{2}\right|=\frac{a}{2}\omega_m\left(1-\frac{\omega^2}{\omega_m^2}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{a}{2}(\omega_m-\omega^2)^{\frac{1}{2}}$$

因此得到

$$\Delta n=2\,\frac{L}{2\pi}\frac{2}{a}(\omega_m-\omega^2)^{-\frac{1}{2}}\mathrm{d}\omega,\ \text{其中}\ L=Na$$

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

若格波的色散关系可以忽略，说明晶格振动频率 ω_E 为爱因斯坦模型，此时

$$\int_0^\infty\rho(\omega)\mathrm{d}\omega=N$$

可解得

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

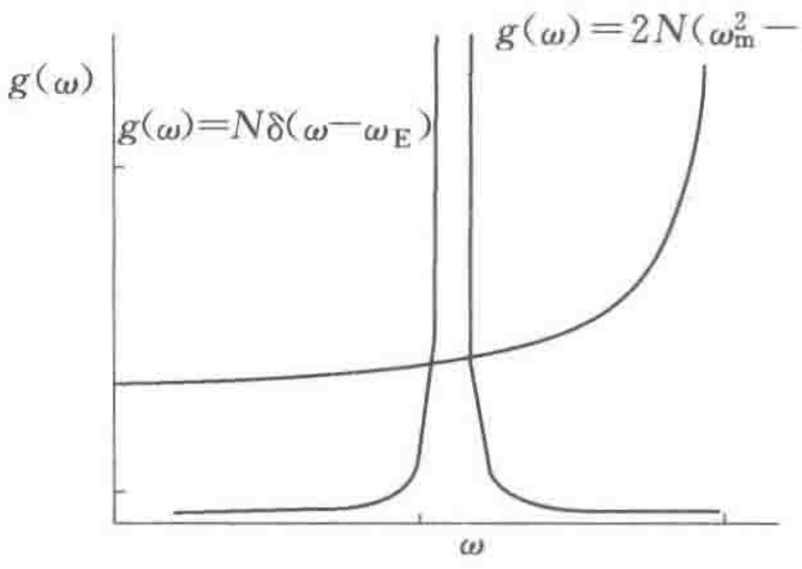


图 4-8　习题 4-20 图

两种模式密度的曲线如图 4-8 所示。

4-21　金刚石（碳原子量为 12）的杨氏模量为 $10^{12}\,\mathrm{N/m^2}$，密度 $\rho=3.5\mathrm{g/m^3}$。试估算它的德拜温度 Θ_D。

解： 对德拜温度：$\Theta_D=\dfrac{\hbar\omega_D}{k_B}=\dfrac{\hbar}{k_B}\left(\dfrac{6\pi^2N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}v_S$，其中等效弹性波速为

$$v_S=\sqrt{\frac{E}{\rho}}=\sqrt{\frac{10^{12}\,\mathrm{N/m^2}}{3.5\times10^3\,\mathrm{kg/m^3}}}=1.69\times10^4\,\mathrm{m/s}$$

代入求解德拜温度：

$$\Theta_D=\frac{\hbar\omega_D}{k_B}=\frac{\hbar}{k_B}\left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}v_S$$

$$=\frac{1.055\times10^{-34}}{1.38\times10^{-23}}\left(\frac{6\times3.14^2\times6.02\times10^{23}}{\frac{12}{3.5}\times10^{-6}}\right)^{\frac{1}{3}}1.69\times10^4\,\mathrm{K}=2818\mathrm{K}$$

4-22　试用德拜模型求晶体中各声频支格波的零点振动能。

解： 根据德拜模型，有

$$\omega_0=\left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}v_S$$

式中，$\dfrac{1}{v_S^3}=\dfrac{1}{3}\left(\dfrac{1}{v_L^3}+\dfrac{2}{v_T^3}\right)$，且纵波模式密度 $\rho_L(\omega)=\dfrac{V}{2\pi^2}\dfrac{\omega^2}{v_L^3}$，得

$$U_{0L}=\int_0^{\omega_D}\frac{1}{2}\hbar\omega\rho_L(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{\hbar V}{16\pi^2}\frac{\omega_D^4}{v_L^3}$$

由横波模式密度 $\rho_T(\omega)=\dfrac{V}{2\pi^2}\dfrac{\omega^2}{v_T^3}$，得

$$U_{0T}=\int_0^{\omega_D}\frac{1}{2}\hbar\omega\rho_T(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{\hbar V}{16\pi^2}\frac{\omega_D^4}{v_T^3}$$

由 $U_0=U_{0L}+2U_{0T}$，得

$$U_0=\frac{3\hbar V}{16\pi^2}\frac{1}{3}\left(\frac{1}{v_L^3}+\frac{1}{v_T^3}\right)\frac{6\pi^2 N}{V}v_S^3\omega_D=\frac{\hbar V\omega_D^4}{16\pi^2}\left(\frac{1}{v_L^3}+\frac{2}{v_T^3}\right)=\frac{9N}{8}\hbar\omega_D$$

4-23　试证明：对于相距不是晶格常数倍数的两个同种原子构成的一维双原子分子链，其最大振幅是相同的。

证明：不妨设一个原子的振幅为 A，另一个原子振幅为 B，由一维双原子分子链的振动方程：

$$-m\omega^2 B=-\beta_1(B-A)-\beta_2(B-Ae^{-iaq})$$
$$-m\omega^2 A=-\beta_1(A-B)-\beta_2(A-Be^{-iaq})$$

可得两原子振幅之比为

$$\frac{B}{A}=\frac{\beta_1+\beta_2-m\omega^2}{\beta_1+\beta_2 e^{-iqa}}$$

式中：m 是原子的质量。

其声学波和光学波的频率分别为

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

代入上式，得声学波和光学波的振幅之比分别为

$$\frac{B}{A}=\frac{(\beta_1+\beta_2)\left[1-\frac{4\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\frac{qa}{2}\right]^{\frac{1}{2}}}{\beta_1+\beta_2 e^{-iqa}}$$

$$\frac{B}{A}=\frac{-(\beta_1+\beta_2)\left[1-\frac{4\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\frac{qa}{2}\right]^{\frac{1}{2}}}{\beta_1+\beta_2 e^{-iqa}}$$

由于

$$\begin{aligned}|\beta_1+\beta_2 e^{-iqa}|&=\sqrt{(\beta_1+\beta_2\cos qa)^2+(\beta_2\sin qa)^2}\\&=\sqrt{(\beta_1+\beta_2)^2-2\beta_1\beta_2(1-\cos qa)}\\&=(\beta_1+\beta_2)\left[1-\frac{4\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\frac{qa}{2}\right]^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

因此，$\left|\frac{B}{A}\right|=1$。即对于同种原子构成的一维双原子分子链，相距为不是晶格常数倍数的两个原子，不论是声学波还是光学波，其最大振幅是相同的。

4-24　具有二维立方点阵的某简单晶格，设原子的质量为 M，晶格常数为 a，最近邻原子间相互作用的恢复力常数为 c，假定原子垂直于点阵平面作横振动。试证明：此二维系统的格波色散关系为

$$M\omega^2=2c(2-\cos k_x a-\cos k_y a)$$

解：取格点坐标为（l，m）的原子的最近邻四个原子（$l+1$，m）、（$l-1$，m）、（l，$m+1$）、（l，$m-1$）对其的作用力为

$$(l+1,m):\ c(u_{l+1,m}-u_{l,m})$$

$$(l-1,m):\ c(u_{l,m}-u_{l-1,m})$$
$$(l,m+1):\ c(u_{l,m+1}-u_{l,m})$$
$$(l,m-1):\ c(u_{l,m}-u_{l,m-1})$$

故可以写出运动方程：

$$M\frac{d^2u_{l,m}}{dt^2}=c[(u_{l+1,m}+u_{l-1,m}-2u_{l,m})+(u_{l,m+1}+u_{l,m-1}-2u_{l,m})]$$

设格波函数可以写为

$$u_{l,m}=u_0e^{i(lk_xa+mk_ya-\omega t)}$$

代入运动方程，得到色散关系为

$$\begin{aligned}M\omega^2&=-c(e^{ik_xa}+e^{-ik_xa}+e^{ik_ya}+e^{-ik_ya}-4)\\&=2c(2-\cos k_xa-\cos k_ya)\end{aligned}$$

4-25　设某三维晶体光频声子的色散关系为 $\omega(q)=\omega_0-Aq^2$，试证明，其声子模式密度为

$$\rho(\omega)=\begin{cases}\dfrac{V}{4\pi^2A^{\frac{3}{2}}}(\omega_0-\omega)^{\frac{1}{2}}, & \omega_{min}<\omega<\omega_0\\ 0, & \omega_{min}>\omega \quad \text{or} \quad \omega>\omega_0\end{cases}$$

式中：$\omega_{min}=\omega_0-\left(\dfrac{6\pi^2N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}A$，$N$ 为晶体的原胞数。

证明：根据三维晶体的模式密度计算公式：

$$\rho(\omega)=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\sum\int_{s_\alpha}\frac{dS}{|\nabla_q\omega_s|}$$

第 α 支格波的模式密度为

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

式中：S_α 为第 α 支格波的等频面。

在 $q=0$ 附近，$\omega(q)=\omega_0-Aq^2$，可知等频面是一个球面。

又有 $|\nabla_q\omega|=|-2Aq|=2Aq$，代入第 α 支格波的模式密度公式，有

$$\rho(\omega)=V_c\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3\int_{s_\alpha}\frac{dS}{|\nabla_q\omega|}=\frac{V_c(\omega_0-\omega)^{\frac{1}{2}}}{4A^{3/2}\pi^2}$$

由上述方程可知，$\omega<\omega_0$，且 ω 的取值有最小值 $\omega_{min}=\omega_0-\left(\dfrac{6\pi^2N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}A$。

在 $\omega_{min}<\omega<\omega_0$ 以外的频率，模式密度均为 0。

综上所述，三维晶体的声子模式密度为

$$\rho(\omega)=\begin{cases}\dfrac{V}{4\pi^2A^{\frac{3}{2}}}(\omega_0-\omega)^{\frac{1}{2}}, & \omega_{min}<\omega<\omega_0\\ 0, & \omega_{min}>\omega \quad \text{or} \quad \omega>\omega_0\end{cases}$$

4-26　使用德拜近似，证明同类原子所组成的下列系统的低温比热容与温度的关系。

(1) 在一维系统中 $C_v\propto T$。

(2) 在二维系统中 $C_v\propto T^2$。

证明：（1）对于一维简单格子，按德拜模型，可知色散关系：

$$\omega = qv$$

由于一个一维简单格子中仅一支声频支格波，因此在 $\mathrm{d}\omega$ 范围内，包含的模式数为

$$\mathrm{d}Z = \frac{2L\mathrm{d}q}{2\pi} = \frac{L\mathrm{d}q}{\pi} = \frac{L\mathrm{d}\omega}{\pi v}$$

故模式密度为

$$\rho(\omega) = \frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\omega} = \frac{L}{\pi v}$$

设该一维系统的原子数目为 N。将 $\rho(\omega)$ 代入以下积分式：

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

易解得

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

根据德拜模型下的比热容公式，有

$$\begin{aligned} C_V &= \int_0^{\omega_0} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega/(k_B T)}\rho(\omega)\mathrm{d}\omega}{(\mathrm{e}^{\hbar\omega/(k_B T)}-1)^2} \\ &= \int_0^{\omega_0} k_B \left(\frac{L}{\pi v}\right)\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega/(k_B T)}}{(\mathrm{e}^{\hbar\omega/(k_B T)}-1)^2}\mathrm{d}\omega \\ &= \frac{2Tk_B^2}{\pi\hbar v}\int_0^{\Theta_D/T} \frac{\mathrm{e}^x x^2 \mathrm{d}x}{(\mathrm{e}^x-1)^2} \end{aligned}$$

其中运用了代换德拜温度 $\Theta_D = \frac{\omega\hbar}{k_B}$，$x = \frac{\omega\hbar}{k_B T}$

在高温时，可以近似认为 $x \to 0$，故有

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

故高温下的比热容不显含 T。

在低温时，可以近似认为 $\Theta_D/T \to \infty$，故有

$$\frac{\mathrm{e}^x x^2}{(\mathrm{e}^x-1)^2} = x^2\mathrm{e}^x(1-\mathrm{e}^x)^{-2} = x^2\sum_{n=1}^{\infty} n\mathrm{e}^{-nx}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\mathrm{e}^x x\,\mathrm{d}x}{(\mathrm{e}^x-1)^2} = \sum_{n=1}^{\infty}\int n\mathrm{e}^{-nx}x^2\mathrm{d}x = 2\sum\frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{3}$$

故低温下的比热容为

$$C_V = \frac{2\pi Tk_B^2}{3\hbar v} \propto T$$

（2）对于二维简单格子，按德拜模型，可知色散关系：

$$\omega = qv$$

二维简单格子的模式密度计算公式：

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{S}{(2\pi)^2}\sum_s \int \frac{\mathrm{d}l\omega}{|\nabla_q \omega_s q|} \\ &= \frac{2\pi qS}{(2\pi)^2 v} \end{aligned}$$

$$= \frac{S\omega}{2\pi v^2}$$

因此，该等频面为圆。

二维介质有两支格波：一支声学波，另一支光学波。因此总模式密度为

$$\rho(\omega) = \frac{S\omega}{\pi v_p^2}$$

式中，$\frac{2}{v_p^2} = \frac{1}{v_L^2} + \frac{1}{v_r^2}$。

由总原子数为 $2N$，有

$$\int_0^{\omega_m} \rho(\omega)\mathrm{d}\omega = 2N$$

易解得

$$\omega_m = \left(4\pi \frac{N}{S}\right)^{\frac{1}{2}} v_p$$

代入德拜模型下的比热容公式，有

$$C_V = \frac{S}{\pi v_p^2}\int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega/(k_B T)}\omega\mathrm{d}\omega}{(\mathrm{e}^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1)^2}$$

$$= \frac{S}{\pi v_p^2}\left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\mathrm{e}^x x^3 \mathrm{d}x}{(\mathrm{e}^x - 1)^2}$$

其中运用了代换 $\Theta_D = \frac{\omega\hbar}{k_B}$，$x = \frac{\omega\hbar}{k_B T}$

当温度较高时：$\mathrm{e}^x \approx 1 + x$。因此进一步化简可知，高温下的比热容不显含 T。

当温度较低时，有

$$\int_0^{\infty} \frac{\mathrm{e}^x x^3}{(\mathrm{e}^x - 1)^2} = \sum_{n=1}^{\infty}\int_0^{\infty} n\mathrm{e}^{-nx} x^3 \mathrm{d}x = 6\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} 6\xi(3)$$

代入比热容公式，得

$$C_V = AT^2 \propto T^2$$

式中，$A = \frac{6\xi\ (3)\ Sk_B^3}{\pi v_p^2\ \hbar^2}$。

4-27　设 d 维简单晶格中，频率 ω 与 q^μ 成正比，试证明：

(1) 简正模式密度 $\rho(\omega) = B\omega^{\frac{d}{\mu}-1}$，其中 B 为常数。

(2) 比热容 $C_v = CT^{\frac{d}{\mu}}$；其中 C 为常数。

(3) 设某二维系统声子频率 $\omega(k) = Aq^{\frac{3}{2}}$，运用 (2) 的结论证明：

$$C_v \propto T^{\frac{4}{3}},\ U \propto T^{\frac{7}{3}}$$

证明：(1) 不妨设 $\omega = kq^\mu$，则有 $\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q} = k\mu q^{\mu-1}$

而对于 d 维简单晶格，若 S_d 为 d 维空间等频球面，还有 $S_d = k'q^d$。

因此

$$\frac{\mathrm{d}S_d}{\mathrm{d}q} = k'\mathrm{d}q^{d-1}$$

由简正模式密度的公式可知

$$\rho(\omega) \propto \int_{S_d} \frac{\mathrm{d}S_d}{\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}q}$$

故有

$$\rho(\omega) \propto \frac{q^{d-1}}{q^{\mu-1}} \propto q^{d-\mu}$$

再结合 $\omega=kq^{\mu}$ 进一步化简上式，得

$$\rho(\omega) \propto \omega^{\frac{d}{\mu}-1}$$

取一定常数 B，可写出简正模式密度为

$$\rho(\omega)=B\omega^{\frac{d}{\mu}-1}$$

（2）由（1）可知，简正模式密度为

$$\rho(\omega)=B\omega^{\frac{d}{\mu}-1}$$

代入内能公式，可得

$$U=\int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/(k_B T)}-1} B\omega^{\frac{d}{\mu}-1}\,\mathrm{d}\omega$$

$$=\frac{B(k_B T)^{\frac{d}{\mu}+1}}{\hbar^{\frac{d}{\mu}}} \int_0^{\omega_D} \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^{\frac{d}{\mu}} \mathrm{d}\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/(k_B T)}-1}$$

令 $\frac{\hbar\omega}{k_B T}=x$，故当 $T\to 0$ 时，$x\to\infty$。根据相关积分公式，积分项可视为常数。故在低温时，$U\propto T^{\frac{d}{\mu}+1}$。

因此，定容比热满足关系：

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \propto T^{d/\mu}$$

取一定常数 C，则比热容为

$$C_v=CT^{\frac{d}{\mu}}$$

（3）由（2），$\omega=kq^{\mu}$，$C_V\propto T^{\frac{d}{\mu}}$，$U\propto T^{\frac{d}{\mu}+1}$。

对于已知的二维系统，$\omega(k)=Aq^{\frac{3}{2}}$，故

$$d=2,\ \mu=\frac{3}{2}$$

直接代入，可得

$$C_v\propto T^{\frac{4}{3}},\ U\propto T^{\frac{7}{3}}$$

4-28　试证明：在一维单原子链中，$\omega>\omega_m$（截止频率）格波的阻尼系数 α 与 ω 的关系满足

$$\alpha=2\mathrm{arch}\,\frac{\omega}{\omega_m}$$

证明：鉴于上面有很多题目涉及一维单原子链，在此不再推导一维单原子链的格波函数和频率色散关系，直接给出。

在第一布里渊区内，$q\in\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right]$，格波函数为

$$u_n=Ae^{i[qna-\omega(q)t]}$$

色散关系为

$$\omega(q)=2\sqrt{\frac{\beta}{M}}\left|\sin\frac{1}{2}qa\right|$$

且频率最大值为

$$\omega_m=2\sqrt{\frac{\beta}{M}}$$

当 $\omega>\omega_m$ 时，$\left|\sin\frac{1}{2}qa\right|>1$，此时 q 必定为复数。

令 $q=q_1+iq_2$，可得到

$$\frac{\omega}{\omega_m}=\sin\frac{1}{2}(q_1+iq_2)a=\sin\frac{1}{2}q_1a\cdot\operatorname{arch}\frac{1}{2}q_2a+i\cos\frac{1}{2}q_1a\cdot\operatorname{sh}\frac{1}{2}q_2a$$

当 $\omega>\omega_m$ 时有条件

$$\cos\frac{1}{2}q_1a=0$$

故有

$$q_1=\left(h\pm\frac{1}{2}\right)\frac{2\pi}{a}=K_n\pm\frac{\pi}{a}$$

在第一布里渊区内，$q\in\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right]$，故 $q_1=\frac{\pi}{a}$。

将 $q_1=\frac{\pi}{a}$ 代入 $q=q_1+iq_2$，得到

$$q=\frac{\pi}{a}+i\frac{2}{a}\operatorname{arch}\frac{\omega}{\omega_m}$$

代入格波函数，得

$$\begin{aligned}u_n&=Ae^{i\left[\left(\frac{\pi}{a}+i\frac{2}{a}\operatorname{arch}\frac{\omega}{\omega_m}\right)na-\omega t\right]}\\&=Ae^{i\pi}e^{-2n\operatorname{arch}\frac{\omega}{\omega_m}}e^{-i\omega t}\\&=Ae^{i\pi}e^{-n\alpha}e^{-i\omega t}\end{aligned}$$

这里运用了代换，$\alpha=2\operatorname{arch}\frac{\omega}{\omega_m}$ 被称为指数衰减因子。

4-29　假定作用在 L 平面上总的力满足方程：

$$F_L=\sum_p C_p(u_{p+s}-u_s)$$

其中晶面间的力常量 C_p 为

$$C_p=A\frac{\sin k_0pa}{pa}$$

式中：A 和 k_0 为常数，p 取遍所有整数。利用此式和晶格振动方程证明：

（1）色散关系为

$$\omega^2(q)=\frac{2}{M}\sum_{p>0}C_p(1-\cos qpa)$$

并计算$\frac{\partial\omega^2(q)}{\partial q^2}$的表达式。

（2）当$q=k_0$时，$\frac{\partial\omega^2(q)}{\partial q^2}$为无穷大，并讨论$\omega^2(q)$的变化情况。

证明：（1）已知力常数C_p为

$$C_p=A\frac{\sin k_0 pa}{pa}$$

代入晶格振动方程：

$$m\ddot{u}_s=\sum_{p>0}C_p(u_{p+s}-u_s)$$

格波函数试探解为$u_s=Ae^{i(qsa-\omega t)}$，代入方程化简得

$$\omega^2=\frac{2}{M}\sum_{p>0}C_p(1-\cos pqa)$$

$$=\frac{2}{M}\sum_{p>0}A\frac{\sin pk_0 a}{pa}(1-\cos pqa)$$

对q求二阶导数，得

$$\frac{\partial\omega^2(q)}{\partial q^2}=\frac{2A}{M}\sum_{p>0}\sin pk_0 a\cdot\sin pqa$$

（2）当$q=k_0$时，代入（1）中的方程，得

$$\frac{\partial\omega^2(q)}{\partial q^2}=\frac{2A}{M}\sum_{p>0}\sin^2 pk_0 a\cdot\sin pqa$$

由于$\sum\sin^2 n$是发散级数，因此$\frac{\partial\omega^2}{\partial q}\to\infty$。

说明声子色散关系$\omega^2(q)$曲线在$q=k_0$处的切线斜率趋近于无穷，也就是声子色散关系在曲线k_0处有曲折。

4-30　已知一维单原子链，其中第j个格波，在第n个格点引起的位移为$\mu_{nj}=a_j\sin(\omega_j t+naq_j+\sigma_j)$，$\sigma_j$为任意个相位因子，并已知在较高温度下每个格波的平均能量为$k_B T$，具体计算每个原子的平方平均位移。

解：任意一个原子的位移是所有格波引起的位移的叠加，即

$$\mu_n=\sum_j\mu_{nj}=\sum_j a_j\sin(\omega_j t+naq_j+\sigma_j)$$

$$\overline{\mu_n^2}=\overline{(\sum_j\mu_{nj})(\sum_j\mu_{nj}^*)}=\sum_j\overline{\mu_{nj}^2}+\sum_{j\neq j'}\overline{\mu_{nj}\cdot\mu_{nj'}^*}$$

由于μ_{nj}^2数值非常大，而且取正或取负几率相等，因此上式的第二项与第一项相比是一小量，可以忽略不计。所以$\overline{\mu_n^2}=\sum_j\overline{\mu_{nj}^2}$。

由于μ_{nj}是时间t的周期性函数，其长时间平均等于一个周期内的时间平均值为

$$\overline{\mu_j^2}=\frac{1}{T_0}\int_0^{T_0}a_j^2\sin(\omega_j t+naq_j+\sigma_j)\mathrm{d}t=\frac{1}{2}a_j^2$$

已知较高温度下的每个格波的能量为$k_B T$，μ_{nj}的动能时间平均值为

$$\overline{T_{nj}}=\frac{1}{T_0}\int_0^L\mathrm{d}x\int_0^{T_0}\left[\frac{1}{2}\rho\left(\frac{\mathrm{d}\mu_{nj}}{\mathrm{d}t}\right)^2\right]\mathrm{d}t=\frac{\rho\omega_j a_j^2}{2T_0}L\int_0^{T_0}a_j^2\sin(\omega_j t+naq_j+\sigma_j)\mathrm{d}t=\frac{1}{4}\rho\omega_j^2 La_j^2$$

式中：L 是原子链的长度；ρ 是质量密度；T_0 为周期。

所以

$$\overline{T_{nj}}=\frac{1}{4}\rho w_j^2 La_j^2=\frac{1}{2}k_B T$$

因此将此式代入，得

$$\overline{\mu_{nj}^2}=\frac{k_B T}{PL\omega_j^2}$$

所以每个原子的平均位移为

$$\overline{\mu_n^2}=\sum_j \overline{\mu_{nj}^2}=\sum_j \frac{k_B T}{PL\omega_j^2}=\frac{k_B T}{PL}\sum_j \frac{1}{\omega_j^2}$$

4-31　设有等质量而电荷交替变号的一维离子链，第 l 个离子的电荷为 $e_l=e\cdot(-1)^l$。原子间的势为两种贡献之和：①最近邻离子间的短程弹性相互作用，力常量为 $C_{1e}=\beta$；②所有离子间的库仑相互作用。

（1）证明库仑相互作用对原子的力常量的贡献为

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

式中：a 是最近邻平衡距离。

（2）由晶格振动方程可以推导出下列一般的声子色散关系：

$$\omega^2(q)=\frac{2}{M}\sum_{p>0}C_p(1-\cos qpa)$$

证明：色散关系可写为

$$\frac{\omega^2}{\omega_m^2}=\sin^2\frac{1}{2}qa+\sigma\sum_{p=1}^{\infty}(-1)^p(1-\cos pqa)p^{-3}$$

式中，$\omega_m^2=\frac{4\beta}{M}$，$\sigma=\frac{e^2}{\beta\alpha^3}$。

（3）证明：在布里渊区边界 $qa=\pi$ 处，若 $\sigma>0.475$ ［或 $\frac{4}{7}\xi(3)$］时，则 $\omega^2(q)$ 是负的（不稳定模），这里 ξ 是 Riemann-Zeta 函数。进而证明，如果 $\sigma>2\ln 2^{-1}=0.721$，则对于小的 qa 声速为虚数。所以若 $0.475<\sigma<0.721$，对于在（0，π）区间内的某个 qa，$\omega^2(q)$ 变为零，因而晶格不稳定。

注意：声子谱不是双原子晶格型的，因为任一离子与其近邻离子的相互作用与其他离子的情况相同。

证明：（1）设此一维离子链沿水平方向，可写出第 n 个离子右端的第（$n+p$）个离子与第 n 个离子间的库仑力：

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

考虑 $|u_{n+p}-u_n|\ll pa$，将上式展成（$u_{n+p}-u_n$）的级数：

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

同理，可写出第 n 个离子右端的第（$n+p$）个离子与第 n 个离子间的库仑力：

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

考虑$|u_n-u_{n-p}|\ll pa$，将上式展成(u_n-u_{n-p})的级数：

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

考虑左右方向上的两个库仑力方向相反，故与第n个离子相距p的两个离子对该离子的库仑**合力**为

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

因此，库仑力对原子的力常量的贡献：

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

(2) 第n个离子的运动方程：

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

$$=\beta(u_{n+1}+u_{n-1}-2u_n)+\sum_{p=1}^{\infty}\frac{2(-1)^{p}e^{2}}{(pa)^{3}}(u_{n+p}+u_{n-p}-2u_n)$$

设格波的解为

$$u_{n+p}=Ae^{i[(n+p)qa-\omega t]},\quad u_n=Ae^{i(qna-\omega t)},\quad u_{n-p}=Ae^{i[(n-p)qa-\omega t]}$$

代入运动方程化简：

$$\omega^{2}=\frac{\beta}{M}(2-e^{iqa}-e^{-iqa})+\frac{1}{M}\sum_{p=1}^{\infty}\frac{2(-1)^{p}e^{2}}{(pa)^{3}}(2-e^{ipqa}-e^{-ipqa})$$

$$=\frac{2}{M}\left[\beta(1-\cos qa)+\sum_{p=1}^{\infty}\frac{2(-1)^{p}}{(pa)^{3}}(1-\cos pqa)\right]$$

$$=\frac{4\beta}{M}\left[\sin^{2}\left(\frac{qa}{2}\right)+\frac{e^{2}}{\beta a^{3}}\sum_{p=1}^{\infty}(-1)^{p}(1-\cos pqa)p^{-3}\right]$$

令$\omega_{max}^{2}=\frac{4\beta}{M}$，$\sigma=\frac{e^{2}}{\beta a^{3}}$，可化简得

$$\frac{\omega^{2}}{\omega_m^{2}}=\sin^{2}\frac{1}{2}qa+\sigma\sum_{p=1}^{\infty}(-1)^{p}(1-\cos pqa)p^{-3}$$

(3) 当$qa=\pi$时，结合傅里叶级数，将(2)的结论公式进行化简，得

$$\frac{\omega^{2}}{\omega_{max}^{2}}=1-2\sigma\left[1+\left(\frac{1}{3}\right)^{3}+\left(\frac{1}{5}\right)^{3}+\left(\frac{1}{7}\right)^{3}+\cdots\right]$$

$$=1-2\sigma\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{(2m+1)^{3}}$$

$$=1-2\sigma\frac{7}{8}\sum\frac{1}{m^{3}}$$

$$=1-2\sigma\frac{7}{8}\xi(3)=1-\sigma\cdot\frac{7\xi(3)}{4}$$

因此，当$\sigma=\frac{4}{7\xi(3)}=0.475$时，$\omega\to0$，又$\omega\propto\beta^{\frac{1}{2}}$，故$\beta\to0$。

4-32 证明以下物理命题：

(1) 频率为 ω 的声子模的自由能为 $k_B T\ln\left(2\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)$。

(2) 如果是 Δ 体积的相对变化，则晶体的自由能可以写为

$$F(\Delta,T)=\frac{1}{2}B\Delta^2+k_B T\sum_q \ln\left[2\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_B T}\right]$$

式中：B 为体积的弹性模量。

(3) 假定 $\omega(\boldsymbol{q})$ 与体积关系为 $\frac{\partial\omega(q,V)}{\omega(q,V)}=-\gamma\Delta$，其中 γ 为格林艾森常量。如果认为 γ 与模 $\boldsymbol{q}$ 无关，证明：当 $\Delta B=\gamma\sum_q \frac{1}{2}\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)\coth\left[\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_B T}\right]$ 时，F 对 Δ 为极小。并证明利用热能密度，可将它写为 $\Delta=\gamma U(T)/B$。

(4) 根据德拜模型和，格林艾森常量 $\gamma=-\frac{\partial\ln\omega}{\partial\ln V}$，证明晶体的物态方程可以写为

$$P=P_0+\gamma\frac{U(T)}{V}$$

证明：(1) 考虑频率为 ω 的声子模，其配分函数为

$$Z=\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{\left(\frac{1}{2}+n\right)\hbar\omega}{k_B T}}=\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}\left(1+\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}+\mathrm{e}^{-\frac{2\hbar\omega}{k_B T}}+\cdots\right)=\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{1-\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}=\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}-\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}$$

故而频率为 ω 的声子模的自由能为

$$F=-k_B T\ln Z=k_B T\ln\left(2\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)$$

(2) 晶体的自由能：

$$F(V,T)=E(V)+k_B T\sum_q \ln\left[2\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_B T}\right]$$

若晶体体积改变为 δV，则

$$F(V+\delta V,T)=E(V+\delta V)+k_B T\sum_{\boldsymbol{q}=\boldsymbol{0}}^{\infty}\ln\left[2\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_B T}\right]$$

$$=E(V)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{V_0}(\delta V)^2+k_B T\sum_{\boldsymbol{q}=\boldsymbol{0}}^{\infty}\ln\left[2\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_B T}\right]$$

再结合体弹性模量 $B=V^2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{V_0}$，体积相对变化 $\Delta=\frac{\partial V}{V}\left(=\frac{\delta V}{V}\right)$

因此晶体的自由能可以写为

$$F(\Delta,T)=\frac{1}{2}B\Delta^2+k_B T\sum_q \ln\left[2\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_B T}\right]$$

(3) 对于 $\omega(\boldsymbol{q})$，在考虑受体积变化的影响下，有

$$\omega(\boldsymbol{q},V+\delta V)=\omega(\boldsymbol{q},V)+\frac{\partial\omega}{\partial V}\delta V$$

$$=\omega(\boldsymbol{q},V)+\omega(\boldsymbol{q},V)\cdot\frac{V}{\omega(\boldsymbol{q},V)}\left(\frac{\partial\omega}{\partial V}\right)\frac{\delta V}{V}$$

$$=\omega(\boldsymbol{q},V)\cdot(1-\gamma_{\mathrm{q}}\Delta)$$

式中：$\gamma_q=-\dfrac{V}{\omega(\boldsymbol{q},V)}\left(\dfrac{\partial\omega}{\partial V}\right)=-\dfrac{\partial\ln\omega(\boldsymbol{q},V)}{\partial\ln V}$为格林艾森常量。

假定 γ_q 与模 $\boldsymbol{q}$ 无关，则 $\gamma_q=\gamma$。将自由能对 Δ 求导并令之为 0，得

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial\Delta}&=B\Delta+k_BT\frac{\partial}{\partial\Delta}\sum_q\ln\left[2\mathrm{sh}\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V+\delta V)}{2k_BT}\right]\\&=B\Delta+\frac{1}{2}\hbar\sum_q\coth\left[\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_BT}\right]\cdot\frac{\partial\omega(\boldsymbol{q},V+\delta V)}{\partial\Delta}\\&=0\end{aligned}$$

整理得

$$\Delta B=-\frac{\hbar}{2}\sum_q\coth\left[\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_BT}\right]\cdot\frac{\partial\omega(\boldsymbol{q},V+\delta V)}{\partial\Delta}$$

结合$\dfrac{\partial\omega(\boldsymbol{q},V+\delta V)}{\partial\Delta}=\gamma\omega(\boldsymbol{q},V)$，故化简为

$$\Delta B=\gamma\sum_q\frac{1}{2}\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)\coth\left[\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_BT}\right]$$

又平均热能公式如下：

$$\begin{aligned}U(T)&=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-T^2\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V\\&=-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left\{k_B\sum_q\ln\left[2\mathrm{sh}\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_BT}\right]\right\}\\&=\frac{1}{2}\sum_q\hbar\omega_q\coth\left[\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_BT}\right]\end{aligned}$$

假定 $\omega(\boldsymbol{q},\ V)$ 与 T 无关，代入 $\Delta\cdot B=\gamma\sum_q\dfrac{1}{2}\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)\coth\left[\dfrac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_BT}\right]$，得到

$$\Delta=\gamma U(T)/B$$

(4) 由晶体的物态方程：

$$P=-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T=-\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}V}\right)-\frac{\partial}{\partial V}\left\{k_BT\sum_q\ln\left[2\mathrm{sh}\frac{\hbar\omega(\boldsymbol{q},V)}{2k_BT}\right]\right\}$$

这里的 $\omega\in(0,\ \omega_D)$，利用德拜近似，将第二项化为

$$\begin{aligned}&-k_BT\int_0^{\omega_D}\frac{\partial}{\partial\omega}\ln\left(2\mathrm{sh}\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)\cdot\frac{\partial\omega}{\partial V}D(\omega)\mathrm{d}\omega\\=&-k_BT\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar}{2k_BT}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)\cdot\frac{\partial\omega}{\partial V}\frac{qN}{\omega_D^2}\cdot\omega^2\mathrm{d}\omega\\=&-\frac{qN\hbar}{2\omega_D^3V}\int_0^{\omega_D}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)\frac{\partial\ln\omega}{\partial\ln V}\omega^3\mathrm{d}\omega\end{aligned}$$

令 $\gamma=-\dfrac{\partial\ln\omega}{\partial\ln V}$，　$x=\dfrac{\hbar\omega}{k_BT}$，　$\Theta=\dfrac{\hbar\omega}{k_B}$，则上式化为

$$\frac{q}{2}Nk_BT\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\frac{\gamma}{V}\int_0^{\frac{\Theta}{T}}\coth\left(\frac{x}{2}\right)x^3\mathrm{d}x$$

平均热能：

$$U(T)=\sum_q\frac{1}{2}\hbar\omega\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)$$

$$= \frac{q}{2} N k_B T \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \coth\left(\frac{x}{2}\right) x^3 \mathrm{d}x$$

故物态方程可以化简为

$$P = -\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}V}\right) + \gamma \frac{U(T)}{V} = P_0 + \gamma \frac{U(T)}{V}$$

第五章　晶体中的缺陷

➢ 学习目标

通过本章学习，了解晶体缺陷的定义、分类、特性及其形成原因，掌握点缺陷、线缺陷和面缺陷的基本特征，理解缺陷对晶体宏观性质的影响；在此基础上，了解晶体内缺陷的产生、运动及复合的微观物理过程，并掌握晶体内热缺陷数目的统计方法，能够熟练计算肖特基缺陷和弗仑克尔缺陷的数目。

本章重点难点：晶体内缺陷的具体类型，以及热缺陷数目的统计。

➢ 学习内容概述

一、缺陷的类型

（1）**晶体的微观特征**：严格的周期性。

完整晶体：内在结构完全规则的固体是理想晶体，又称完整晶体。一般可以认为理想晶体只能在绝对零度下才存在。

实际晶体：原子或多或少地偏离了严格的周期性。

（2）**缺陷**：晶体中任何对理想的**完整周期性**结构的**偏离**就是晶体的缺陷。

（3）**缺陷的作用**：缺陷的存在对晶体性能影响极大，如钢铁易从缺陷处断裂，晶体管易从缺陷处击穿；另外，在晶体中掺入微量杂质（人为制造缺陷），可改变晶体的性质。

（4）**晶体的缺陷一般分为：结构缺陷和化学缺陷**。前者指没有杂质的具有理想的化学配比的晶体中的缺陷，如弗仑克尔缺陷、位错等；后者指由于掺入杂质或同位素，或者化学配比偏离理想情况的化合物晶体中的缺陷，如杂质、色心等。

（5）**按几何特征（尺度、维数）分析，晶体的缺陷包括：点缺陷、线缺陷、面缺陷及体缺陷**。

其中，**点缺陷**包括热缺陷（弗仑克尔缺陷和肖特基缺陷）、杂质原子、色心，还有反位缺陷、极化子、有序合金中的错位、缺陷团等其他形式；**线缺陷**包括**刃位错**、**螺位错和混合位错**；**面缺陷**包括**堆垛层错**、**晶界**；**体缺陷**包括尺度较大的**包裹体**、气孔、裂纹、空洞和夹杂物等。

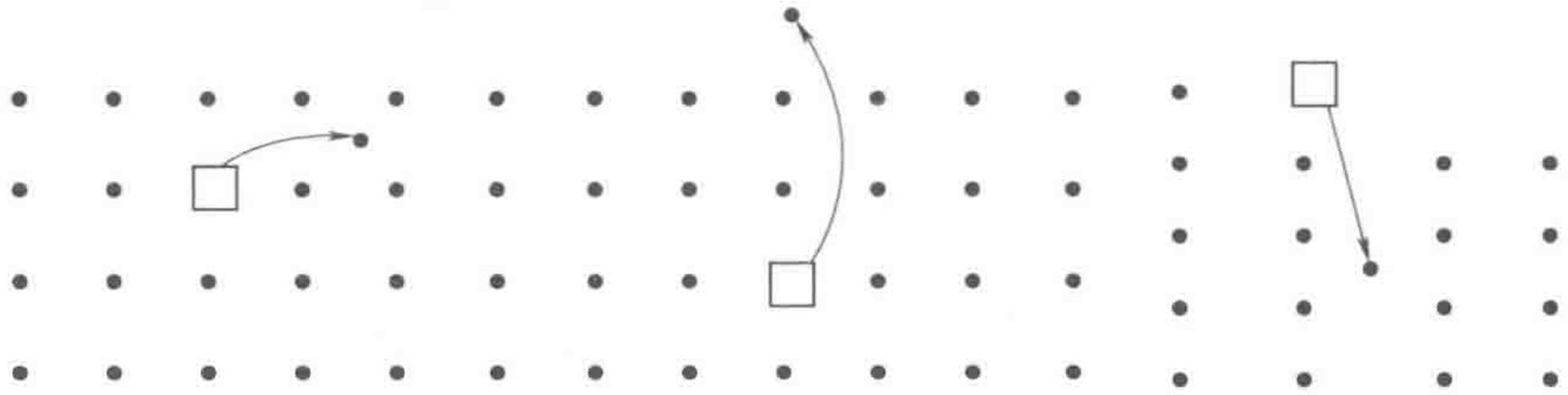
（6）**点缺陷：在一个或几个原子的微观区域内（尺度在一个或几个晶格常数范围内）偏离理想结构所形成的缺陷**。如空位、填隙原子、杂质原子等。

1）**空位、填隙原子**的形成原因：这些空位、填隙原子的形成与温度有直接的关系，或者说与**原子的热振动**有关，因此称它们为**热缺陷**。主要有以下两类：

a. **弗仑克尔缺陷：**当晶格中的原子由于热振动能量的起伏（简称**热涨落**）而脱离格点后，移到间隙位置形成填隙原子，同时在原来的格点位置处产生一个空位，即**填隙原子和空位成对出现**，该热缺陷称为弗仑克尔（Frenkel）缺陷。

b. **肖特基缺陷：**当晶体中的原子由于**热涨落**脱离格点位置后不在晶体内部形成填隙原子，而是占据晶体**表面**的一个**正常位置**，并在原来的格点位置产生一个**空位**，这种缺陷称为肖特基（Shottky）缺陷。

上述两种热缺陷如图 5－1 所示。



（a）弗仑克尔缺陷　　（b）肖特基缺陷　　（c）填隙原子

图 5－1　热缺陷

由于原子热运动的随机性和热涨落，缺陷消失的过程——**缺陷复合**也会进行。**弗仑克尔缺陷和肖特基缺陷的特点：**①对于同一种缺陷，空位和填隙原子、空位和表面新增原子总是成对出现、成对复合；②在一定温度下，缺陷的产生和复合过程达到平衡，**缺陷将保持一定的浓度**。

注：构成填隙原子的缺陷时，必须使原子挤入晶格的间隙位置，所需的能量要比单纯造成空位的能量大，所以对于大多数的情形，特别是在温度不太高时，肖特基缺陷存在的可能性大于弗仑克尔缺陷，即前者比后者更易于形成。

事实上，热缺陷还有一种形式——**填隙原子**：由于热涨落，晶体**表面上**的个别原子可能获得足够的能量而进入晶体内部的格点**间隙位置**形成缺陷。不难发现，填隙原子并不是完全独立于弗仑克尔缺陷和肖特基缺陷的一种典型的热缺陷形式。因此在实际研究中，只需考虑前两种缺陷即可。

2）**杂质**原子包括**替位式杂质**和**填隙式杂质**。

a. 组成晶体的主体原子称为基质原子。在材料制备中，有控制地在晶体中引入杂质（异种原子或同位素）并取代基质原子而占据格点位置，则称为**替位式杂质**（或置换式杂质）。在半导体行业中，替位式杂质的掺入是制备 n 型和 p 型半导体的重要途径。

b. 当外来的杂质原子比晶体本身的原子**半径小**时，这些比较小的外来原子很可能占据间隙位置，称它们为**填隙式杂质**。如碳原子进入面心立方结构的铁晶格填隙位置形成奥氏体钢，就是典型的填隙型杂质缺陷。

注：替位式杂质和填隙式杂质都可能引起晶格畸变（局部膨胀或收缩）。

3）**色心：**透明晶体中的点缺陷或其复合物（一般是正负离子空位）借助其有效电荷捕获电子或者空穴而形成的一类缺陷，由于缺陷中电子或空穴的激发一般会引起晶体可见光谱区的光吸收，使晶体着色，因此称为色心。色心按**捕获的**带电粒子类型分为**电子型色**

心和空穴型色心。色心本质上是电子或空穴的束缚态缺陷。

a. **F 心的形成：**把**碱卤晶体**在**碱金属蒸气**中加热，然后使之骤冷到室温（下面简称这一过程为**增色过程**），原来透明的晶体就出现了颜色。例如，NaCl 呈现淡黄色，KCl 呈紫色，LiCl 呈粉红色。研究这些晶体的吸收光谱，发现在可见光范围各有一个钟罩形的吸收带，称为 F 带。把产生这个带的**吸收中心**叫作 F 心（F 心是德语“Farbe Zertrum”的缩写，原意是色心）。

德·玻尔 F 心模型：在增色过程中，碱金属原子扩散进入晶体占据正常的一价正离子格点位置，并多余一个电子，同时碱金属原子的进入又破坏了原来的成分比例，使晶格中出现了负离子空位。**负离子空位是一种带正电的缺陷，**它将**吸引多余的电子**以保持电中性。这种由**带正电的负离子空位与电子**所组成的复合体系称为 **F 心**，如图 5-2 所示。

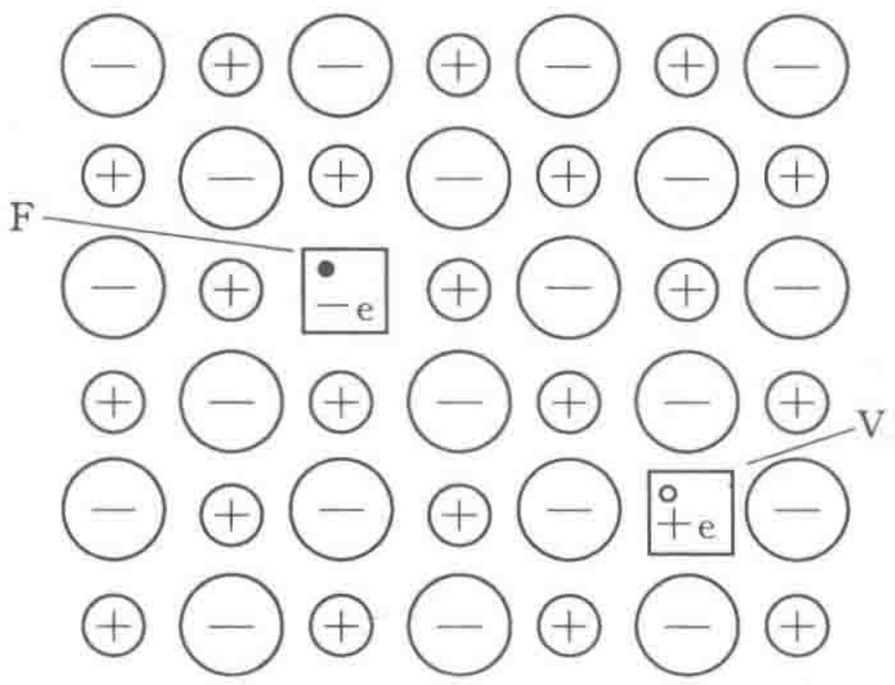


图 5-2　F 心与 V 心

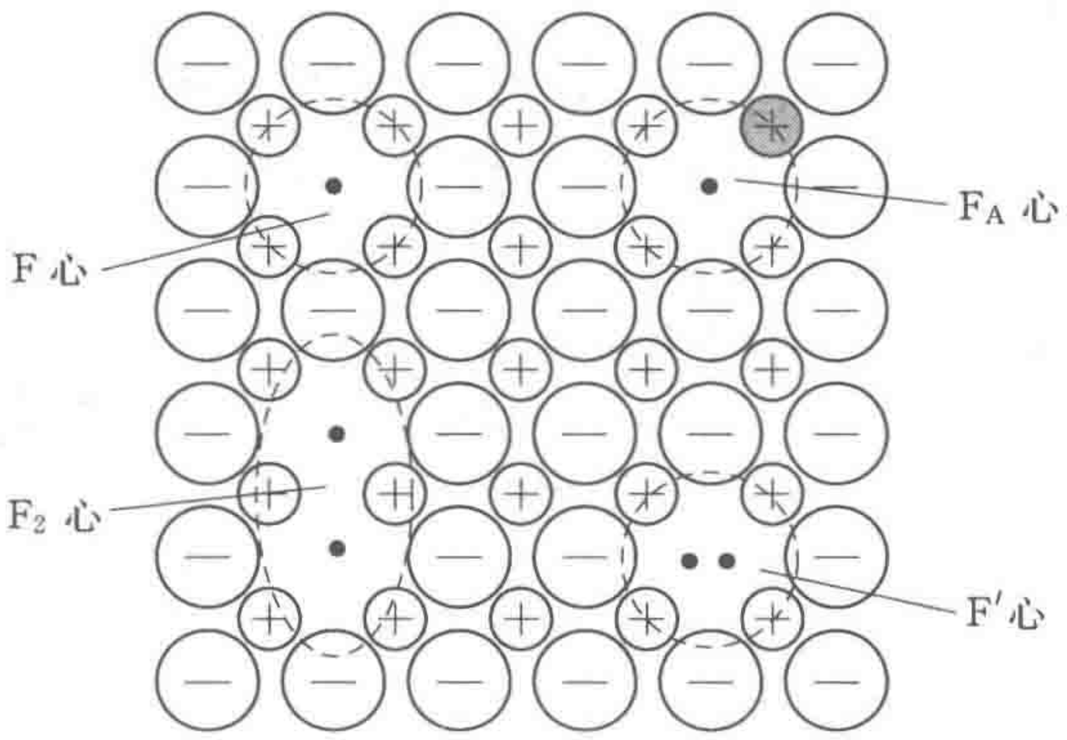


图 5-3　常见的几种 F 心模型

随着人们对 F 心研究的深入，其他几种 F 心形式也被发现。如 **F′心**（由一个二价负离子空位捕获 2 个电子形成）、**F_A 心**（异种离子替换基质正离子后形成的负离子空位捕获一个电子而形成的变形 F 心）、F_2 心（由〈100〉晶向族上两个相邻 F 心组成，又称 **M 心**）、F_3 心（由｛111｝晶面族上三个最近邻 F 心组成，又称 **R 心**）。几种 F 心在同一模型中如图 5-3 所示。

b. **V 心的形成：**把**碱卤晶体**在**卤素蒸气**中加热，然后使之骤冷到室温，同样会使透明晶体着色，研究其吸收光谱，会发现晶体在**紫外区域**出现 V 吸收带，这个吸收带的中心称为 **V 心**。

V 心物理模型：在**增色过程**中，过剩的卤素原子进入晶体以一价负离子的形式占据正常格点位置，并缺少了一个电子，同时卤素原子的进入又破坏了原来的成分比例，使晶格中出现了正离子空位。**正离子空位是一种带负电的缺陷，**它将吸引**多余的空穴**以保持电中性。这种由**带负电的正离子空位与空穴**所组成的复合体系称为 **V 心**，如图 5-2 所示。对于 V 心的认识还在不断发展当中。

另外四种点缺陷形式在此仅作简介，更多类型的点缺陷就不赘述了。

4）反位缺陷：在化合物晶体（如 GaAs）中，若在某种条件下其中一种原子脱离了原先自己的平衡位置而占据另一种原子的格点位置，则称为反位缺陷。

5）有序合金（如 AB 型合金）中的错位可以视为金属晶体中的反位缺陷。

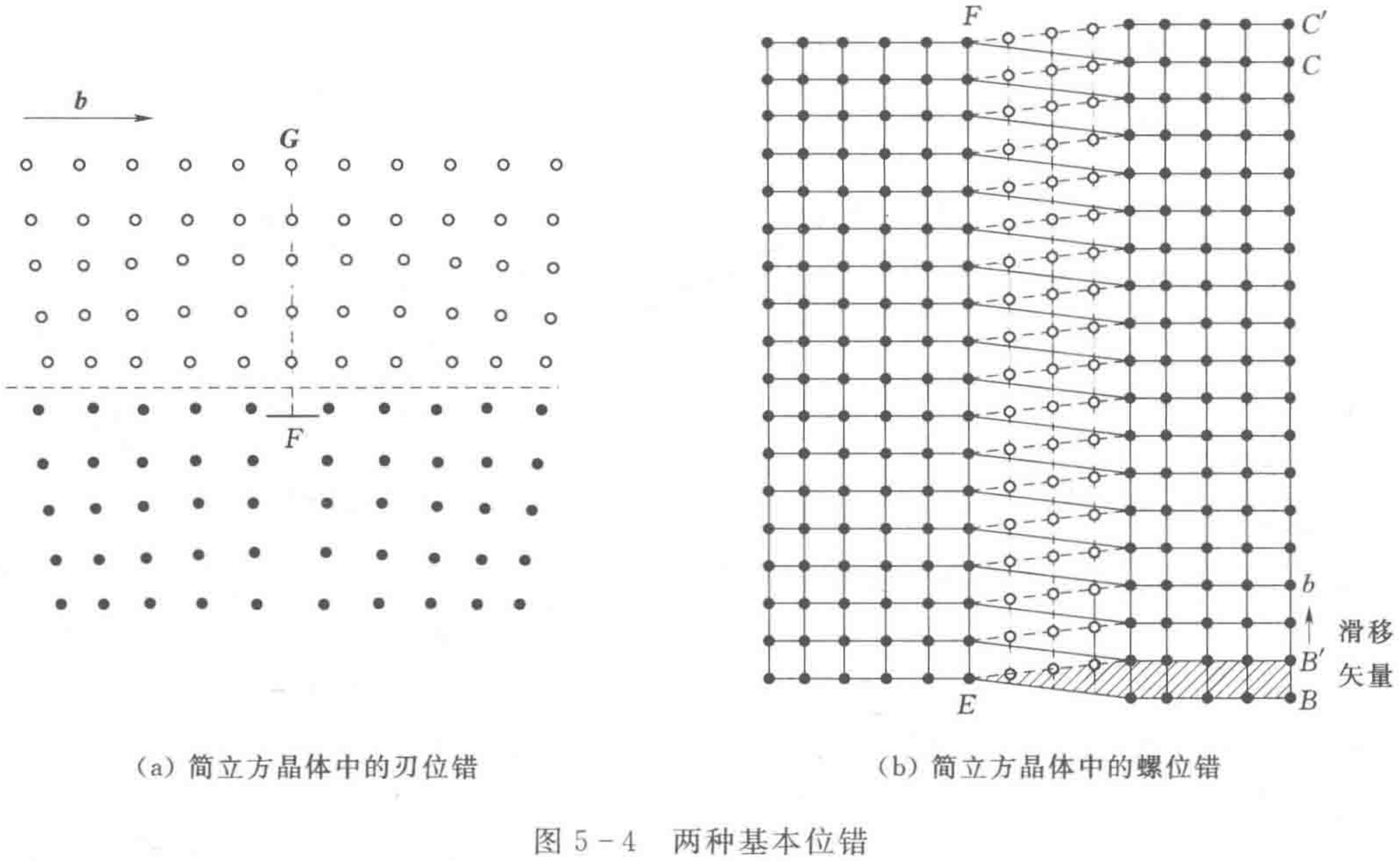
6）极化子：当一个电子被引入完整的离子晶体中时，原先晶体的周期性势场会发生局部畸变，即正离子被吸引而内移、负离子被排斥而外移。这种位移极化作用阻止该电子的逃逸，产生“自陷”作用。这种“电子＋晶格极化畸变”可以视作准粒子，被称为极化子。它是固体元激发理论中的基本模型。

7）缺陷团：不同缺陷之间存在复杂的相互作用。例如，电性相反的空位倾向于相互吸引；填隙原子可与空位复合，等等。这种相互作用会导致缺陷聚集而形成缺陷团。空位团和填隙原子团可与位错相互作用。

（7）**线缺陷：**当晶格周期性的破坏发生在晶体内部某一条线附近的原子时，称为线缺陷（**维度为一维**），**位错**是最重要的一种线缺陷。

位错产生的原因：由于**应力**超过弹性限度而使晶体的一部分相对于其相邻部分发生了相对位移的**范性形变**（永久的不可恢复的形变，也称**塑性形变**）。从晶体内部看，它就是晶体的一部分相对于另一部分**发生滑移**，以致在滑移区的分界线上出现线状缺陷。

线缺陷包括**刃位错、螺位错和混合位错**。刃位错的**位错线与滑移方向垂直**，对晶体的**范性和强度**有较大的影响；而螺位错的**位错线与滑移方向平行**，可以明显**提高晶体的生长速度**，是**凝固的生长点**。晶体中大多数位错不是单纯的刃位错或螺位错，而是**两种位错的组合**，称为**混合位错**。两种基本位错如图 5－4 所示。



(a) 简立方晶体中的刃位错　　(b) 简立方晶体中的螺位错

图 5－4　两种基本位错

上图中的 $\boldsymbol{b}$ 被称为**柏氏矢量**，用以反映由位错引起的晶体**点阵畸变的累积大小以及方向**。某一位错的类型可以**由位错线和柏氏矢量的相对方向**决定。

（8）**面缺陷：**当晶格周期性的破坏是发生在**晶体内部一个面**的近邻，这种缺陷为面缺陷（**维度为二维**）。最常见的面缺陷有**晶粒间界（晶界）、堆垛层错和孪晶界**，还有相界、外表面等。这里着重介绍前三种。

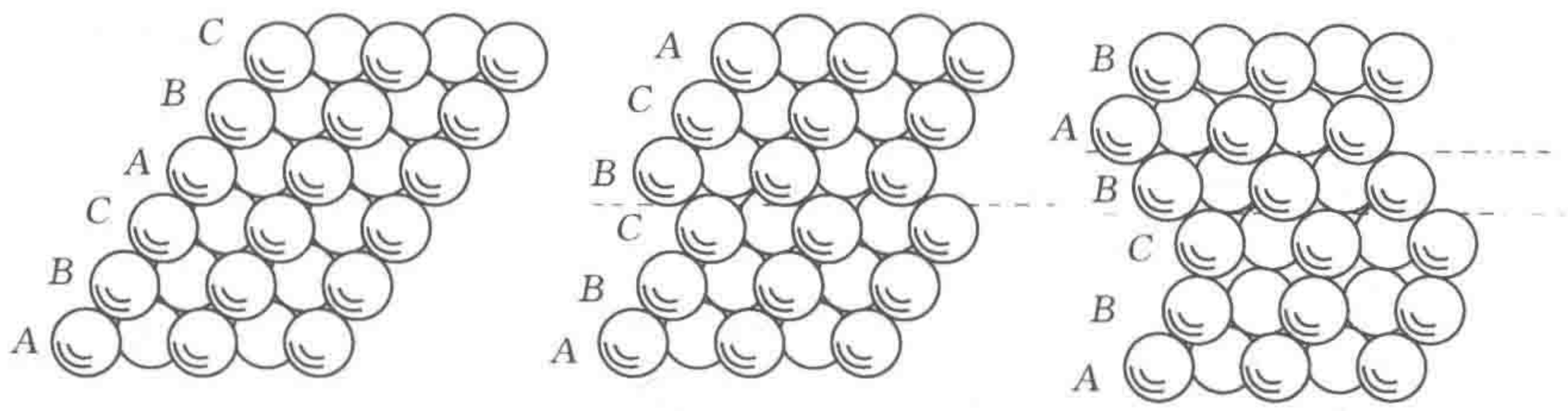
1）**晶粒间界：**大多数固体材料是由取向不同的晶粒结成的多晶体。这些晶粒之间的

交界称为**晶粒间界**，简称**晶界**。晶粒间界内原子的排列是无规则且比较疏松的，因此**原子比较容易沿晶粒间界扩散，杂质原子容易在晶粒间界聚集**。

在多晶材料中，相邻晶粒间各种角度的取向都可能存在，当取向差异较小（晶界角<10，一些教材取 15）时，称之为**小角度晶界**；反之称为**大角度晶界**。事实上即使在单晶中也可以形成小角度晶界。

柏格斯指出，一系列相互平行排列的**刃位错**可以形成简单的小角度晶界，也称**倾斜晶界**；而当晶界角与晶界方向平行时，会产生**扭转晶界**，可以用**螺位错**进行描述。大角度晶界较复杂，很难精确描述。

2）**堆垛层错**：由于密排晶体中晶面的堆积顺序发生错乱而引入的面缺陷。主要有**抽出型层错**和**插入型层错**两种类型。面心立方密堆积沿密排面（111）的正常堆垛次序、抽出型层错、插入型层错如图 5-5 所示。



(a) 正常：$\widehat{ABC}\,\widehat{ABC}$　　(b) 抽出型：$\widehat{ABC}\uparrow\widehat{BC}$　　(c) 插入型：$\widehat{ABC}\downarrow B\,\widehat{ABC}$

图 5-5　常见面缺陷

3）**孪晶界**：孪晶界是一种特殊的晶界，在其两侧的晶格呈镜像对称。孪晶界间的区域称为**孪晶**。孪晶是在**切应力**作用下，晶体的一部分沿一定的晶面（称为**孪生面**）和晶向（称为**孪生方向**）相对于另一部分晶体**作均匀的切变**时所产生的变形。

（9）**体缺陷**：实际晶体生长过程中尺寸更大的近宏观缺陷，包括气孔、裂纹、空洞和夹杂物，等等。在体缺陷中，比较重要的是包裹体。**包裹体**是在晶体生长过程中界面所捕获的夹杂物。它可能是晶体原料中某一过量组分形成的颗粒，也可能是在晶体生长过程中混入的其他杂质颗粒。体缺陷严重影响晶体的性能。

二、热缺陷数目的统计

在一定的温度 T 下，晶体中的热缺陷处于不断地产生与复合过程中。当单位时间内产生和消失的数目相等时，热缺陷的数目保持不变，即达到平衡状态。根据热力学统计方法可知，**系统处于热平衡的条件是系统的自由能 F 最小**，其中自由能 F 可表示成如下形式：$F=U-TS$，其中 U 代表晶体内能，S 代表熵。

可以论证，热缺陷数目越多，内能的增加量越大，系统混乱度也越大。因此，系统的**自由能 F 可以视为热缺陷数目 n 的函数**。由热平衡条件：

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial n}\right]_T=0$$

即可求出热缺陷的平衡数目。

1. 空位和填隙原子的平衡数目

以计算空位平衡数目为例。首先要提出两个假设：

(1) 晶体中**仅存在空位**，且空位数 n_1 比晶体的原子数 N 小得多。

(2) **空位的出现不影响晶格的热振动状态**。

若每形成一个空位所需要的能量为 u_1，并且由于这 n_1 个空位的形成，晶体中熵的改变量为 ΔS，则自由能的改变量为

$$\Delta F = n_1 u_1 - T\Delta S$$

由统计物理可知，熵满足波尔兹曼关系 $S=k_B \ln W$，其中 W 为微观状态数。结合上述假设 2，空位出现不影响晶格的热振动状态，可知达到平衡后的微观状态数表达式为

$$W = W_1 W_0$$

式中：W_0 为**晶格振动**所决定的微观状态数；W_1 为由于空位的出现所增加的原子排列微观状态数，也即从 N 个原子中取出 n_1 个原子后形成 n_1 个空位的组合数 $C_N^{n_1}$。

注：注意 W_0 和 W_1 之间是相乘的关系。其统计意义在统计物理中有详细的论述。

因此，空位形成过程中的熵变为

$$\Delta S = S - S_0 = k_B \ln \frac{W}{W_0} = k_B \ln C_N^{n_1} = k_B \ln \frac{N!}{(N-n_1)!\ n_1!}$$

接下来的计算要用到斯特令公式：当 x 很大时，

$$\frac{\mathrm{d}\ln(x!)}{\mathrm{d}x} = \ln x \quad \text{或写成} \quad \ln x! \approx x\ln x - x$$

由热平衡条件：

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial n_1}\right]_T = \left[\frac{\partial(n_1 u_1 - T\Delta S)}{\partial n_1}\right]_T$$

$$= u_1 - k_B T \frac{\partial}{\partial n_1}[\ln N! - \ln(N-n_1)! - \ln n_1!]$$

$$= u_1 + k_B T \ln \frac{n_1}{N-n_1}$$

$$= 0$$

可解得

$$\frac{n_1}{N-n_1} = \mathrm{e}^{-u_1/(k_B T)}$$

又由假设“空位数 n_1 比晶体的原子数 N 小得多”，因此空位的平衡数目：

$$n_1 \approx N\mathrm{e}^{-u_1/(k_B T)}$$

同理，在晶体内仅存在填隙原子的前提下，可以得出填隙原子的平衡数目：

$$n_2 \approx N\mathrm{e}^{-u_2/(k_B T)}$$

式中：u_2 为形成一个填隙原子的能量。

比较 n_1，n_2 可以看出，如果填隙原子形成能 u_2 比空位形成能 u_1 大，则填隙原子出现的可能性比空位**出现的可能性要小**。

有了前面对空位平衡浓度和填隙原子平衡数目的分别计算，我们可以用相同的思路求解弗仑克尔缺陷和肖特基缺陷的平衡数目。

2. 弗仑克尔缺陷的平衡数目

弗仑克尔缺陷的形成如图 5-1（a）所示。设热平衡条件下弗仑克尔缺陷平衡数目为 n。而晶体在初始状态下的原子数为 N，填隙位置数目为 N'。很显然，**平衡数目 n 即为从 N 个原子中取出的原子数，也等于形成的空位数，也是进入填隙位置而形成的填隙原子数目。**

根据统计物理，达到平衡后的微观状态数：

$$W=W_1W_0=W_1'W_1''W_0$$

不妨认为原子是完全相同的，空位也是完全相同的。则 N 个原子中取出 n 个原子后形成 n 个空位的可能方式数为

$$W_1'=\frac{N!}{(N-n)!\ n!}$$

而 n 个原子排列在 N' 个间隙位置上形成间隙原子的可能方式数为

$$W_1''=\frac{N'!}{(N'-n)!\ n!}$$

设每形成一对填隙原子和空位需要能量 u_F（即单个弗仑克尔缺陷形成能），则自由能变为

$$\Delta F=nu_F-T\Delta S=nu_F-k_BT\ln\frac{W}{W_0}=nu_F-k_BT\ln\frac{N!\ N'!}{(N-n)!\ (N'-n)!\ (n!)^2}$$

结合热力学平衡条件，得

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial n}\right]_T&=u_F-k_BT\frac{\partial}{\partial n}[\ln(N!\ N'!)-\ln(N-n)!\ -\ln(N'-n)!\ -2\ln n!]\\&=u_F+k_BT\ln\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)}\\&=0\end{aligned}$$

不难解得，平衡数目为

$$n=\sqrt{(N-n)(N'-N)}\,e^{-u_F/(2k_BT)}$$

由于热缺陷浓度都很低，可以认为 $n\ll N$，$n\ll N'$，因此弗仑克尔缺陷的平衡数目为

$$n=\sqrt{NN'}\,e^{-u_F/(2k_BT)}$$

3. 肖特基缺陷的平衡数目

肖特基缺陷的形成如图 5-1（b）所示。在肖特基缺陷形成之前时，格点都被原子占据，原子数＝格点数＝N。当晶体内部有 n 个原子运动到表面层后，原子数仍为 N，格点数变为 $N+n$。设单个肖特基缺陷形成所需的能量为 u_s，采用上述求解思路一样可以求出肖特基缺陷的平衡数目，在此仅列出结论：

$$n=(N+n)e^{-u_s/k_BT}\approx Ne^{-u_s/(k_BT)}$$

注：（1）运用上述公式进行计算时有一个易错点，就是 u_1、u_2、u_F、u_s 表示的是单个缺陷形成所需的能量，单位通常是 J、eV。但某些题目涉及的“空位形成能”是热力学概念，一般指摩尔缺陷生成能，单位为 J/mol 或 kJ/mol。

（2）上面所运用的计算缺陷平衡数目的方法（热平衡的自由能条件法）相对易掌握，也是受诸多固体物理和材料科学基础教材青睐的方法，推导过程完全可以命制证明题或者

计算题。

统计物理中对类似问题采用的是“配分函数法”，有兴趣的读者可以阅读统计物理教材进行拓展学习。

4. 热缺陷的相对浓度

热缺陷的相对浓度是指晶体中某热缺陷的平衡数目 n 与晶体中的原子数 N（由于 $n \ll N$，近似视为 N）的比值。因此，求热缺陷相对浓度只要优先求解出平衡数目与原子数的关系即可。

三、热缺陷的产生方式

1. 高温淬火

高温下点缺陷的浓度很高，如果缓慢降温，则缺陷可以通过复合而消逝，以保持相应温度下的平衡浓度；如果**快速降温**，这种热处理过程称为**淬火**，则高温下形成的缺陷对材料的宏观性能，如电学、光学、力学和热学等都有着显著的影响。

2. 辐照

在**金属**中，由于结构紧密，**不容易形成弗仑克尔缺陷**，肖特基缺陷是主要的缺陷形式，但当金属受到高能粒子的辐照时，入射粒子撞击原子使它离位进入间隙位置从而产生空位和间隙原子。入射粒子能量高低的不同可以产生不同的效果。

3. 离子注入

离子注入是**用离子束轰击晶体表面而进入晶体**的一种工艺，可以产生大量点缺陷。这是半导体材料以及其他功能材料研制过程中经常采用的工艺。将待掺杂的原子离化后经过加速获得足够大的速度和能量，然后入射到晶体，以获得所需要的性能，其优点是**可以控制杂质浓度及注入深度**。

4. 非化学配比

当化合物的成分偏离准确化学配比时可以产生点缺陷，例如：NaCl 晶体在钠蒸气中加热处理后，钠原子进入晶体破坏了 Na 和 Cl 的化学配比，在这种非化学配比的晶体中产生了 Cl^- 的空位，形成 F 心。

注：考虑到本科固体物理教学的实际要求，并为突出固体物理学科对于晶体缺陷的重点研究内容——统计物理方法的运用，本章没有收录位错理论和扩散理论中属于材料科学基础重点研究范畴的习题（如位错增殖、位错应力场、非稳态扩散等理论）。建议读者阅读材料科学基础教材系统地学习相关知识。

➢ 思考题

5-1 什么是热缺陷？简述其特点，并用热力学原理解释实际材料中必然存在热缺陷。并论证点缺陷是热力学平衡缺陷。

答：形成原因（热涨落）和平衡浓度都与温度相关的点缺陷称为热缺陷，有弗仑克尔缺陷和肖特基缺陷两种主要形式。特点：①热缺陷总是在不断地产生和复合；②在一定的温度下产生和复合达到动态平衡，热缺陷也达到一定的平衡浓度。

热缺陷在实际材料中的存在具有必然性。根据热力学第三定律，任何系统均不可通过某降温途径达到绝对零度，而在 $T>0$K 的条件下，原子的热振动以及能量的涨落是永不停息的，因此实际材料中总会有空位或填隙原子的产生。

从本质上看，热缺陷的存在一方面引起**内能升高**，另一方面提高了晶体的混乱度（即引起**熵值增加**），使得体系**自由能降低**。因此在一定温度下点缺陷存在一个平衡浓度。

5-2　为什么形成一个肖特基缺陷所需能量比形成一个弗仑克尔缺陷所需能量低?

答：当晶体中的原子脱离格点位置后占据晶体**表面**的一个正常位置（**格点**），并在原来的格点位置产生一个空位，这种缺陷称为**肖特基缺陷**。因此，形成一个肖特基缺陷所需的能量，可以看成晶体**表面该原子的势能**与该原子在晶体**内部原格点处势能**的差值。

当晶格中的原子脱离格点后，移到间隙位置形成**填隙原子**时，在原来的格点位置处产生一个**空位**，填隙原子和空位成对出现，这样的热缺陷称为**弗仑克尔缺陷**。因此，形成一个弗仑克尔缺陷所需的能量，可以看成晶体**内部一个填隙原子的势能与晶体内部一个原子的势能**的差值。填隙原子与相邻原子的**距离非常小**，它与其他原子的排斥能比正常原子间的**排斥能大得多**。所以填隙原子势能的绝对值，比晶体表面一个原子势能的绝对值要小。因此，形成一个肖特基缺陷比形成一个弗仑克尔缺陷所需能量要低。

5-3　试解释晶体尺寸由于热膨胀所引起的相对变化量 $\Delta L/L$ 与 X 射线衍射测定的晶格常数相对变化量 $\Delta a/a$ 存在差异的原因。

答：肖特基缺陷指的是晶体内**产生空位**，且原空位处的原子转移到晶体表面层的一种缺陷。因此，肖特基缺陷将引起晶体体积的增大。因此由热膨胀所引起的晶体尺寸的相对变化量 $\Delta L/L$ 不仅要包括**热膨胀引起的晶格常数相对变化量** $\Delta a/a$，也要包括由于热涨落产生的**肖特基缺陷所引起的晶体体积的增大**。

而 X 射线衍射测定的晶格常数相对变化量 $\Delta a/a$，只是热膨胀引起的晶格常数相对变化量。因此一般地，当温度不很高时，有关系式：$\dfrac{\Delta L}{L}>\dfrac{\Delta a}{a}$。

5-4　KCl 晶体生长时，在 KCl 溶液中加入适量的 $CaCl_2$ 溶液，生长的 KCl 晶体的质量密度比理论值小，是何原因?

答：Ca^{2+} 的半径为 0.99Å，K^+ 的半径为 1.33Å，两者相差较小，所以 Ca^{2+} 难以进入 KCl 晶体的间隙位置，只能取代 K^+ 并占据其位置。

但由于 Ca^{2+} 比 K^+ 高一价，为了保持电中性，占据 K^+ 的一个 Ca^{2+} 将引起相邻的一个 K^+ 变成空位。因此，**加入的 $CaCl_2$ 越多，K^+ 空位就越多**。同时，Ca 的原子量（40.08）与 K 的原子量（39.102）相近，无法弥补空位出现而造成的晶体质量减少，所以在 KCl 溶液中加入适量的 $CaCl_2$ 溶液引起 K^+ 空位，将导致 KCl 晶体的质量密度比理论值小。

5-5　试阐述刃位错和螺位错的区别与联系。

答：二者均属于晶体内的**线缺陷**，也即**位错**。不同之处有如下几点：

（1）刃位错的**位错线与滑移方向垂直**，对晶体的范性和强度有较大的影响；而螺位错的**位错线与滑移方向平行**，可以明显提高晶体的生长速度，是凝固的生长点。

（2）刃位错具有一个额外的**半原子面**，而螺位错则没有。

（3）刃位错的**滑移线**不一定是直线，也可以是**折线或曲线**；而螺位错的滑移线一定是

直线。

（4）刃位错的**滑移面只有一个**，故不能在其他面上进行滑移；而螺位错的滑移面不是唯一的。

（5）刃位错周围的点阵发生**弹性畸变**，既有切应变，又有正应变；而螺位错只有切应变而无正应变。

（6）在刃位错**滑移**时，**刃位错**上原子受力的方向与位错滑移方向**平行**。但螺位错滑移时，**螺位错**上原子受力的方向与滑移方向**垂直**。

5-6　对于面心立方密堆积（*ABCABC*…）和六角密堆积结构（*ABAB*…），其晶体滑移面分别属于哪个晶面族？简要说明理由。

答：晶体滑移面必定是原子密排面。这是因为密排面上的原子面密度最大，且面与面的间距也最大，故面与面之间原子的相互作用力最小，因此更容易在应力作用下沿着该面发生滑移。

对于面心立方密堆积，(111) 是密排面；对于六角密积，(001) 是密排面。因此，立方密堆积和六角密堆积晶体滑移面的晶面族分别为 {111} 和 {001}。

5-7　求体心立方，面心立方，六角密积等晶体结构的滑移方向、最小滑移矢量（也称单位位错柏氏矢量）和长度。

答：根据实验数据和理论推测可知，滑移方向是密排方向或比较密排的方向。因此，根据各晶体结构的特性，可得：

体心立方的滑移方向为 〈111〉，最小滑移矢量为 $\frac{a}{2}\langle 111\rangle$，其长度为 $\frac{1}{2}\sqrt{3}a$。

面心立方的滑移方向为 〈110〉，最小滑移矢量为 $\frac{a}{2}\langle 110\rangle$，其长度为 $\frac{1}{2}\sqrt{2}a$。

六角密堆积的滑移方向为 $\langle 11\bar{2}0\rangle$，最小滑移矢量为 $\frac{a}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle$，其长度为 a。

5-8　金属淬火后为什么变硬？

答：要提高金属的强度和硬度，通常采用**增加位错**的办法来实现。金属淬火就是增加位错的有效办法。将金属加热到一定高温，原子振动的幅度比常温时的幅度大得多，原子脱离正常格点的概率比常温时大得多，晶体中**产生大量的空位、填隙缺陷**。这些点缺陷容易形成位错。高温的晶体在适宜的液体中急冷，新产生的位错来不及恢复和消退，大部分被存留了下来。大量位错相互交织在一起，某一方向上的位错要发生滑移，会受到其他方向位错的**牵制**，使位错滑移的**阻力大大增加**。从宏观上看，就是金属的硬度增加。

5-9　位错能否终止于晶体内部？

答：位错本质上是晶体已滑移区和未滑移区的边界，因此位错不能中断于晶体内部。但位错可以在晶体表面**露头**，或终止于晶界和相界，或与其他位错**相交**，或自行**封闭成环**。

5-10　请列举点缺陷对晶体性质的影响。

答：点缺陷的存在对晶体的力学性质、电学性质、光学性质以及物理性质都相一定的影响，特别与晶体中**物质运输过程**有关的一些性质受点缺陷的影响最大。晶体的某些性质对即使浓度很低的缺陷也是极其敏感的，称之为**结构敏感性**。相关影响列举如下：

（1）**空位**缺陷的出现引起**晶体密度的减小**。由于肖特基缺陷产生时，伴随表面原子和**空位**的产生，所以肖特基缺陷，特别是离子晶体的肖特基缺陷将使晶体的质量密度有所减小。比如在 NiCl 晶体中掺入适量的 $CaCl_2$，则钙离子将占据格点位置。为了保持晶体的电中性，将出现一些（正离子）空位，使晶体体积膨胀，这就导致了晶体密度的改变。弗仑克尔缺陷不会引起离子晶体密度的变化。

（2）点缺陷使晶体的**电阻显著增大**。由于点缺陷破坏了晶格中原子的规则排列，**对传导电子产生了附加的散射**，使电阻增大。例如，金属材料中的点缺陷引起的电阻升高可达10%～15%。因此，**研究电阻率**成为研究金属中点缺陷的一个简单灵敏的方法。

（3）点缺陷直接影响离子晶体的**导电性**、**光学性质**。**理想的离子晶体**的满价带与空导带之间有**很宽的禁带**，热激发几乎不可能把电子由满价带激发到空带上去，因而它是典型的**绝缘体**。但**实际上离子晶体都有一定的导电性**，其电阻明显地依赖于温度和晶体的纯度。许多实验都直接证实了离子晶体是**借助缺陷运动而导电的**。离子晶体中带电的点缺陷在电场作用下的导电现象称为**离子导电**。

（4）在晶体生长、半导体材料及电子陶瓷材料制备中，常常有目的地加入少量的外来杂质原子，让其形成**替代式杂质**，可以显著地改善材料的性能，如发光性能、介电常数、机械品质因数等。

（5）**非平衡点缺陷明显地影响晶体的力学性能**。非平衡点缺陷的产生主要有三种方式：①高温淬火；②塑性形变；③高能粒子辐照。通过这三种方式产生的大量非平衡点缺陷，能使晶体的力学性能发生很大的变化。例如使晶体的屈服应力得到提高。

（6）点缺陷引起**晶格振动频谱的改变**。在缺陷附近，原子间的**弹性恢复系数**发生改变，晶格振动的**频谱分布也发生改变**，形成一种局限于缺陷附近的振动模式（称为**局域模**）。

（7）由于高温时点缺陷的平衡浓度急剧增加，点缺陷无疑会对高温下进行的过程，如扩散、高温塑性变形和断裂、表面钝化、腐蚀等产生重要影响。

（8）包括杂质原子、点阵空位、填隙原子、碳、氧玷污及重金属离子玷污是常见的材料点缺陷，这些点缺陷导致器件的**低压击穿**、**微等离子击穿和饱和压降的增大**，严重影响器件的成品率和可靠性。

（9）点缺陷将改变晶格的自由能。

（10）点缺陷通过对**声子的散射**影响晶体的导热性，引起晶体**比热反常**。

➢ 计算题

5-11　假设把一个钠原子从晶体内部移到表面上所需要的总能量为 1eV，试计算室温（300K）时，肖特基缺陷的相对浓度。已知钠原子量为 23，玻尔兹曼常数 $k_B=1.38\times10^{-23}$J/K。

解：设 N 为单位晶体体积内的钠原子数。则在温度 T 时，肖特基缺陷的平衡数目 n 可写成

$$n=Ne^{-u_s/(k_BT)}$$

由题意知，肖特基缺陷形成能 $u_s=1\text{eV}=1.6\times10^{-19}\text{J}$。

因此，相对浓度为

$$\frac{n}{N}=\mathrm{e}^{-u_s/(k_BT)}=\mathrm{e}^{-\frac{1.6\times10^{-19}}{1.38\times10^{-23}\times300}}=1.643\times10^{-17}$$

5-12　在晶体铜中形成一个肖特基缺陷的能量为 1.2eV，若形成一个填隙原子的能量为 4eV，试分别计算 1300K 时的肖特基缺陷和填隙原子的相对浓度，并对两者进行比较（铜的熔点是 1360K）。

解：由于 1300K 低于铜的熔点，因此此时铜依旧为固态，故热缺陷是存在的。

肖特基缺陷的相对浓度：

$$\frac{n_1}{N}=\mathrm{e}^{-u_1/(k_BT)}=\mathrm{e}^{-\frac{1.2\times1.6\times10^{-19}}{1.38\times10^{-23}\times1300}}=2.25\times10^{-5}$$

填隙原子的相对浓度：

$$\frac{n_2}{N}=\mathrm{e}^{-u_2/(k_BT)}=\mathrm{e}^{-\frac{4\times1.6\times10^{-19}}{1.38\times10^{-23}\times1300}}=3.2\times10^{-16}$$

很显然，两者差了 11 个数量级。由此印证了对同种晶体，在相同温度下肖特基缺陷要比弗仑克尔缺陷更容易生成。

5-13　在离子晶体中，由于电中性的要求，肖特基缺陷多成对地产生，令 n 代表正负离子空位的对数，u 是产生一对缺陷所需的能量，N 是原有正、负离子对的数目，在理论上可推出缺陷的相对浓度为

$$\frac{n}{N}=B\mathrm{e}^{-\frac{u}{2k_BT}}$$

请回答下列问题：

（1）试用热力学平衡条件证明上式。

（2）试求有肖特基缺陷后体积的变化 $\frac{\Delta V}{V}$，V 为原有的体积。

（3）考虑 $N\gg n$ 的情况。在 800℃时，用 X 射线测定食盐的离子间距，再由此时测定的密度 ρ 算得氯化钠的式量为 58.430±0.016，而用化学方法所测定的式量是 58.454，求在 800℃时缺陷相对浓度 n/N 与 u 的值。

解：（1）证明如下：

已知热平衡条件下正负离子空位的对数为 n。而晶体在初始状态下的正负离子对数为 N。根据统计物理，达到平衡后的微观状态数：

$$W=W_1W_0=W_1'W_1''W_0$$

其中，W_0 为晶格振动所决定的微观状态数。不妨认为正离子、负离子是完全相同的，正离子空位、负离子空位也是完全相同的。则从 N 个正离子中取出 n 个转移到表面后形成 n 个空位与（$N+n$）个正离子格点的可能方式数为

$$W_1'=\frac{(N+n)!}{N!\ n!}$$

同理，从 N 个负离子中取出 n 个转移到表面后形成 n 个空位与（$N+n$）个正离子格点的可能方式数为

$$W_1''=\frac{(N+n)!}{N!\ n!}$$

已知产生一对缺陷所需的能量为 u，则自由能变化量为

$$\Delta F=nu-T\Delta S=nu-2k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{(N+n)!}{n!\ N!}$$

结合热力学平衡条件与斯特林公式，得

$$\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial n}\right]_T=u-2k_{\mathrm{B}}T\frac{\partial}{\partial n}[\ln(N+n)!\ -\ln N!\ -\ln n!]$$

$$=u-2k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{N+n}{n}$$

$$=0$$

不难解得，平衡数目为

$$n=(N+n)\mathrm{e}^{-u/(2k_{\mathrm{B}}T)}$$

整理可得

$$n=\frac{N\mathrm{e}^{-u/(2k_{\mathrm{B}}T)}}{1-\mathrm{e}^{-u/(2k_{\mathrm{B}}T)}}$$

记常数 $B=\dfrac{1}{1-\mathrm{e}^{-u/(2k_{\mathrm{B}}T)}}$，则可知相对浓度

$$\frac{n}{N}=B\mathrm{e}^{-\frac{u}{2k_{\mathrm{B}}T}}$$

若加上条件 $N\gg n$，则可以写为 $n=N\mathrm{e}^{-u/(2k_{\mathrm{B}}T)}$。

注：许多教材常将空位平衡数目的统计与肖特基缺陷等同起来，即忽略晶体表面新原子的生成对格点的增加（在本题中体现为 $W_1'=\dfrac{N!}{(N-n)!\ n!}$），但并不影响结果的正确性，因为两种方法都不可避免地在 $N\gg n$ 条件下运用了近似。另一方面，由于一个肖特基缺陷的产生是一个空位伴随着一个表面原子的产生，因此三者的数目也是一样的，只要能严谨地统计出其中一种的数目即可。

（2）每产生一对肖特基缺陷，同时便在晶体表面填了两个新的原子，增加了体积，也就减少了密度，在肖特基缺陷中所增加的体积为

$$\Delta V=2na^3$$

式中：a 为正负离子间的距离。

而晶体原来的体积是

$$V=2Na^3$$

因此，体积变化为

$$\Delta V/V=\frac{n}{N}=B\mathrm{e}^{-u/(2k_{\mathrm{B}}T)}$$

（3）因为 X 射线测点阵常数时，其值 a 不随有无缺陷而改变；而用化学方法测密度则是真实的，即每单位体积的质量 m/V，当晶体总质量 m 不改变时，晶体的实际体积 V 将随缺陷数目的改变而变化，即用化学方法测得密度 ρ 将由于缺陷的数目增加而变化。

设 NaCl 式量为 M，实际质量为 m，每个分子占体积为 $2a^3$，则有

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

考虑 X 射线与化学方法的差异，不难得到

$$V\Delta M+M\Delta V=0$$

又因$\frac{\Delta V}{V}=\frac{n}{N}$，故

$$\frac{n}{N}=-\frac{\mathrm{d}M}{M}=\frac{58.454-58.430}{58.454}\approx 4.1\times10^{-4}$$

因此相对浓度 n/N 数量级是 10^{-4}。

在 $N\gg n$ 时，有 $n=N\mathrm{e}^{-u/2k_\mathrm{B}T}$，可以反解得

$$\begin{aligned}u&=2k_\mathrm{B}T\ln\frac{N}{n}\\&=2\times1.38\times10^{-23}\times(800+273.15)\times\ln\frac{1}{4.1\times10^{-4}}\mathrm{J}\\&=2.310\times10^{-19}\mathrm{J}\\&=1.444\mathrm{eV}\end{aligned}$$

5-14　由 600℃ 降温到 300℃ 时，锗晶体中的空位的相对浓度降低了 6 个数量级。试求锗晶体中的空位形成能 ΔH_S（用 J/mol 表示）。

解： 由空位平衡数目公式：

$$n_1\approx N\mathrm{e}^{-u_1/(k_\mathrm{B}T)}$$

式中：u_1 为**单个空位形成时所需能量**。

不妨记空位的相对浓度为 C_s，在 $N\gg n$ 时可以认为

$$C_\mathrm{s}(T)\approx\frac{n_1}{N}=\mathrm{e}^{-u_1/(k_\mathrm{B}T)}$$

因此不难推出

$$\frac{C_\mathrm{s}(T_1)}{C_\mathrm{s}(T_2)}=\mathrm{e}^{\frac{u_1}{k_\mathrm{B}}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)}$$

式中，$T_1=(600+273.15)\mathrm{K}=873.15\mathrm{K}$，$T_2=(300+273.15)\mathrm{K}=573.15\mathrm{K}$，结合玻尔兹曼常数 $k_\mathrm{B}=1.38\times10^{-23}\mathrm{J/mol}$，代入可以解得 u_1。但这里先不着急计算，为了保证一定的计算精确度，再结合阿伏伽德罗常数 $N_\mathrm{A}=6.02\times10^{23}\mathrm{mol}^{-1}$ 可以一步到位求出

$$\Delta H_\mathrm{S}=N_\mathrm{A}u_1=6.02\times10^{23}\times\frac{\ln10^6}{\frac{1}{573.15}-\frac{1}{873.15}}\times1.38\times10^{-23}\mathrm{J/mol}\approx191.460\mathrm{kJ/mol}$$

注： 本题改编自 2008 年某大学考研材料科学基础题。首先原题为“锗晶体中的**空位平衡浓度**降低了 6 个数量级”，在本章“知识回顾”部分并没有严格论证**热缺陷的相对浓度**与**平衡浓度**是不是一回事，因此不宜混为一谈。

命题人公布的标准答案是运用肖特基缺陷的平衡浓度公式（严格推导过程见清华大学出版社《材料科学基础（修订版）》第 4 章 4.2 节 P203～206）：

$$\overline{C_\mathrm{S}}=\mathrm{e}^{-\frac{\Delta G_\mathrm{S}}{RT}}=\mathrm{e}^{-\frac{\Delta G_\mathrm{S}}{k_\mathrm{B}N_\mathrm{A}T}}$$

求得空位生成自由焓 $\Delta G_S \approx 191.432\text{kJ/mol}$（计算过程中的舍入导致一些误差的存在）。事实上将自由焓公式 $\Delta G_S = \Delta H_S - T\Delta S_f$ 代入上述平衡浓度公式，会发现

$$\overline{C_S} = e^{\frac{\Delta S_f}{k_B N_A}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_S}{k_B N_A T}} = C_0 e^{-\frac{\Delta H_S}{k_B N_A T}}$$

视 C_0 为常数，则最终会得到 $\Delta H_S = \Delta G_S \approx 191.432\text{kJ/mol}$，**与改编题的结果 ΔH_S 相差不大**。此题很好地展现了学科之间的互通性。正所谓“条条大路通罗马”，针对同一研究对象，即使研究出发点不同，通过严谨的论证，往往都能得到科学的结论。

5-15　铁-碳合金是面心立方结构，晶体常数为 3.61Å，设碳占的比重为 1.7%。试计算当碳是填隙式或替代式渗入时，合金的密度各等于多少？

解： C 的原子量 12g，含量为 1.7%；Fe 的原子量 55.85g，含量为 98.3%。

不妨研究 100g 合金。则 C 和 Fe 的物质的量为

$$n(\text{C}) = \frac{1.7}{12} = 0.1415(\text{mol})$$

$$n(\text{Fe}) = \frac{98.3}{55.85} = 1.76(\text{mol})$$

（1）如果 C 是替代式溶入，因此 100g 合金的总物质的量为 1.9015mol，不难求出 C 和 Fe 的物质的量浓度为

$$\gamma(\text{C}) = \frac{0.1415}{1.9015} = 0.0744$$

$$\gamma(\text{Fe}) = \frac{1.76}{1.9015} = 0.9255$$

考虑面心立方结构，可求得替代式的合金密度：

$$\rho = \frac{4[\gamma(\text{C})M(\text{C}) + \gamma(\text{Fe})M(\text{Fe})]}{N_A a^3}$$

$$= \frac{4 \times (0.9255 \times 55.85 + 0.0745 \times 12)}{(3.61 \times 10^{-8})^3 \times 6.02 \times 10^{23}}$$

$$= 7.43(\text{g/cm}^3)$$

（2）如果 C 填隙溶入铁，考虑面心立方结构，可求得填隙式的合金密度：

$$\rho = \frac{4\left[\frac{n(\text{C})}{n(\text{Fe})}M(\text{C}) + M(\text{Fe})\right]}{N_A a^3}$$

$$= \frac{4 \times \left(55.85 + \frac{0.1415}{1.76} \times 12\right)}{(3.61 \times 10^{-8})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} = 8.025(\text{g/cm}^3)$$

显然，C 以不同的方式存在于 Fe 中，其密度的差别较大。因此，可以用实验的方法确定碳原子在合金中的存在方式。

5-16　若在 NaCl 晶格中缺少一个 Cl^- 而留下一个带正电的负离子空位，则此空位俘获一个电子后形成缺陷称为 F 心。这个被俘获的电子所处能级比导带低 2.65eV，试问该 F 心吸收的波长是多少？含有很多这种 F 心的 NaCl 晶体是什么颜色的？

解： 这个被俘获的电子从低能量能级要向导带跃迁，需要吸收光子的能量 $E = 2.65\text{eV}$。

由普朗克量子化公式 $E=h\nu=\frac{hc}{\lambda}$ 可知，F 心吸收的波长为

$$\lambda=\frac{hc}{E}=\frac{6.63\times10^{-34}\times3.0\times10^{8}}{2.65\times1.60\times10^{-19}}\times10^{9}=469.1(\text{nm})$$

通过对照光谱表可知，该波长位于蓝光波段，因此含有很多这种 F 心的 NaCl 晶体是蓝色的。

注： 可见光的大致波长范围可以适当地了解一下，建立感性认识：

紫外光： ＜400nm；紫光：400～450nm；蓝光：450～480nm；青光：480～500nm；绿光：500～540nm；黄光：540～580nm；橙光：580～620nm；红光：620～750nm；**红外光：** ＞750nm。

5-17 在外力作用下，简立方晶体的（001）晶面沿着［100］方向发生相对滑移。当滑移量为 x 时，势能函数为

$$U=U_0-A\cos\frac{2\pi x}{a}$$

试用弹性理论证明：临界切应力为

$$\tau_m=\frac{G}{2\pi}$$

式中：G 为晶体的切变模量。

证明： 简立方（001）晶面上最密原子排列晶向是［110］。不妨取［110］为 x 轴，当（001），面沿着 x 方向发生相对滑移时，其回复力为

$$F=\frac{\partial U}{\partial x}=-\frac{2\pi}{a}A\sin\frac{2\pi x}{a}$$

假设滑移面积为 S，则外加的切应力为

$$\tau=-\frac{F}{S}=\frac{2\pi}{aS}A\sin\frac{2\pi x}{a}=\tau_m\sin\frac{2\pi x}{a}$$

式中：$\tau_m=\frac{2\pi}{aS}$，称为最大切应力。

当 $x\ll a$ 时，有

$$\tau=\tau_m\sin\frac{2\pi x}{a}\approx\tau_m\cdot2\pi\cdot\frac{x}{a}\propto\frac{x}{a}$$

上式说明应力与应变成正比，晶体做弹性形变。由弹性理论知，其比例系数为切变模量：

$$G=2\pi\tau_m$$

故临界切应力 $\tau_m=\frac{G}{2\pi}$。当外加切应力大于这个值时，晶体将发生范性形变。

值得一提的是，临界切应力的实验值要比晶面刚性滑移理论预期值小 3～4 个数量级，这表明要使晶体中晶面相对滑移所需的切应力**并不像理论预期的那么大**。因此泰勒等提出滑移机制新假设，认为滑移过程中并非是整体的相对运动，而是**借助位错在滑移面上的运动来实现的**。与整个晶面相比，位错线只涉及数目很少的原子，这些原子由于**晶格畸变**而处于较高的能量状态，容易发生相对运动。**位错在滑移面上的运动等价于滑移面上原子的相继运动**。按照这个模型计算出来的临界切应力与实际晶体的实验值一致。

第六章　金 属 电 子 论

➢ 学习目标

通过本章的教学，使学生了解金属自由电子气的经典理论与量子理论，掌握费米面、态密度、费米半径、功函数、接触电势、电子亲和势及弛豫等物理概念；在此基础上，熟练掌握电子热容的计算方法，掌握弛豫时间近似得出的玻尔兹曼方程和电导率公式，深入理解金属导热与导电的微观机制，揭示出金属导热与导电等宏观性质的物理实质。

本章重点难点：金属自由电子气的量子理论、费米能级、电子热容等内容，以及玻尔兹曼方程及金属导电的微观机制。

➢ 学习内容概述

一、固体中电子能量的理论的三个发展阶段：经典电子论、量子电子论和固体能带论

经典电子论：代表人物特鲁德（Drude）和洛仑兹，亦称**特鲁德模型**。

经典电子论的**要点：在没有外场作用下，金属中的自由电子沿着各个方向运动的几率相同，故不产生电流。当外加电场后，自由电子定向漂移形成电流，自由电子定向漂移中与正离子发生碰撞，使电子漂移受阻，因而产生电阻。**

尽管通过后续学习可知，特鲁德模型具有一定的不完善性，但它依然是一个比较成功的电子理论，时至今日依然是唯象理解金属导电性的有益工具。其中涉及的很多概念也为后续模型所沿用，因此有必要详细阐述个中原理。

1. 特鲁德模型对金属结构的解释——**葡萄干模型**

当金属原子聚集在一起形成金属晶体时，原来孤立原子**封闭壳层内**的电子（称为**芯电子**）仍然被紧紧地束缚在原子核附近，芯电子和原子核一起被称为**原子实**（或**离子实**）。原子实在三维空间内周期性排布构成晶格。

原来在孤立原子**封闭壳层外**的电子（称为**价电子**）由于受到原子核束缚较弱，因此可在金属体内原子实外部空间**自由运动**。模型示意图如图 6-1 所示。

从孤立原子结构图中可知，一个原子序数为 Z_a 的金属元素原子，有 Z 个价电子和和（Z_a-Z）个芯电子。金属晶体形成后，价电子脱离原子在金属中自由运动，这时亦称它们为**传导电子**。特鲁德称其为**自由电子气系统**，可以用经典的分子动力学处理。这是一个很重要的近似，将金属看成是由三维空间中周期性分布的原子实和晶格中自由移动的电子气两部分组成。这一模型也被形象地称为**葡萄干模型**。

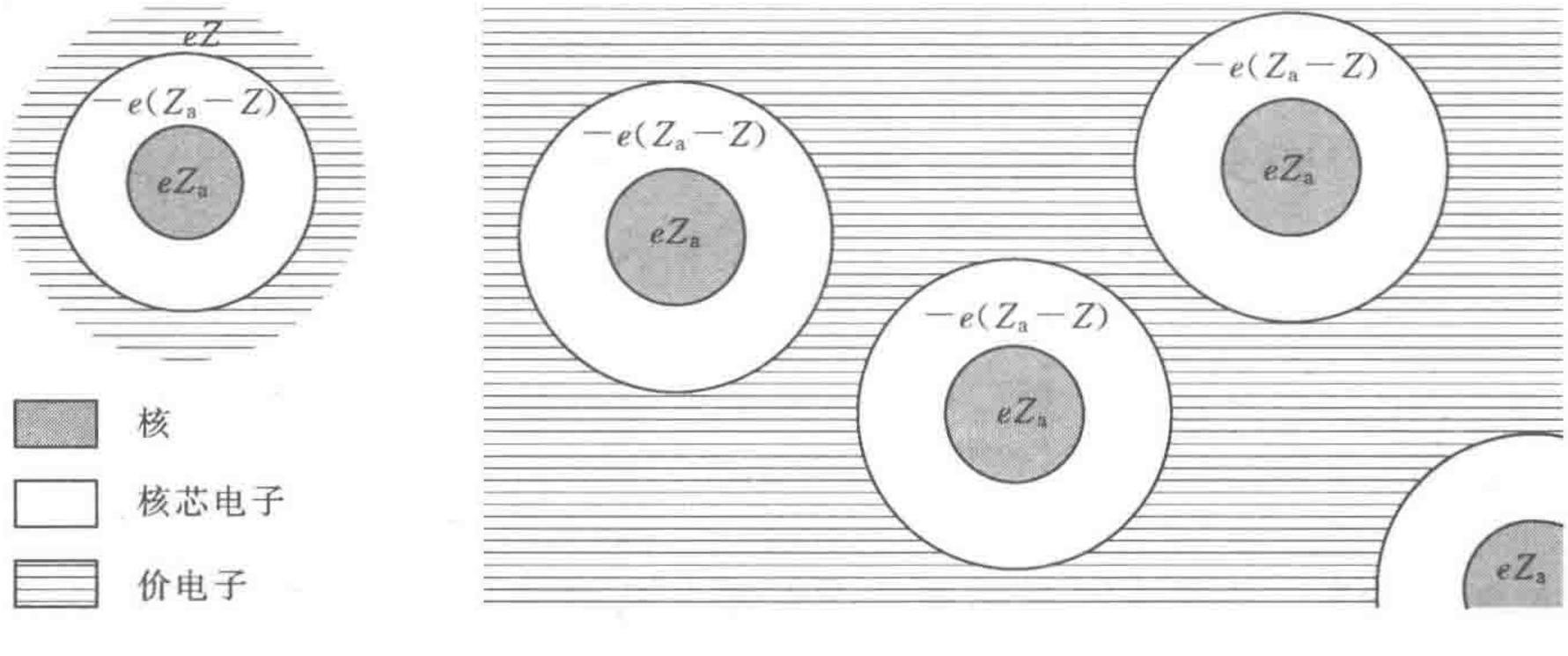


图 6-1　孤立原子与金属晶体中的原子结构示意图

2. 特鲁德模型的基本假设

（1）**自由电子近似：**除了电子和原子实的碰撞以外，电子与原子实之间的**库仑吸引相互作用**完全**被忽略**（因为带正电的原子实**分布均匀**）。且因为金属晶体**存在表面势垒**，电子自由运动的范围仅限于**金属内部**。当无外加电场时，每个电子做匀速直线运动；当**存在外加电场**时，每个电子的运动**服从牛顿定律**。

（2）**独立电子近似：忽略**电子与电子之间的**库仑排斥相互作用**，即将金属中的自由电子看作是**彼此独立运动的、完全相同的粒子**。在独立、自由电子近似中，**总能量全部是动能，势能可以被忽略**。

（3）**碰撞假设：**碰撞是运动电子由于**撞到**不可穿透的**原子实而反弹**，速度被突然改变的瞬时事件。与理想气体理论不同的是，特鲁德模型**忽略了电子之间的碰撞**。假设电子和周围环境达到热平衡仅仅是通过碰撞实现的，碰撞前后电子的速度毫无关联，方向随机。则在温度为 T 的金属中，把单原子理想气体的内能公式直接用于金属中的电子气体上，得到单个电子的平均能量：

$$\varepsilon=\frac{m\bar{v}^2}{2}=\frac{3k_{\mathrm{B}}T}{2}$$

（4）**弛豫时间近似**。一个电子与原子实发生两次碰撞之间的时间间隔 τ 称为**弛豫时间**（或**平均自由时间**），则单位时间内电子发生碰撞的几率是 $\frac{1}{\tau}$。它意味着，在任意时刻选定一个电子，在前后两次碰撞之间平均而言，电子将有 $\frac{1}{\tau}$ 时间的行程，称为**平均自由程** $\bar{l}=v_0\tau$。特鲁德进一步假设，**弛豫时间与电子位置和速度无关**，在无限小的时间间隔 $\mathrm{d}t$ 以内，一个电子碰撞的次数为 $\frac{\mathrm{d}t}{\tau}$。

注：值得一提的是，特鲁德模型假定**金属电子气**类似于**理想气体**，与声子、光子等同**属于玻色子**，遵从经典的**麦克斯韦-玻尔兹曼统计分布，不遵从**泡利不相容原理。这局限了应用特鲁德模型解决问题的范围，也反映了传统统计理论在一些问题面前会遇到困难，故需要进一步发展。

3. 特鲁德模型的应用实例

（1）计算出金属的直流电导率，成功解释了**欧姆定律**。应用特鲁德模型可以推导出直

流电流密度 j 和外电场 E 的关系满足 $j=\sigma E$，其中电导率 $\sigma=\dfrac{ne^2\tau}{m_e}$，正是欧姆定律。

（2）计算出热导率 κ 和电导率 σ 之间的比例关系，可得到与著名的魏德曼-弗兰兹定律形式一致的公式：

$$\frac{\kappa}{\sigma T}=\frac{3k_B^2}{2e^2}$$

实验证明在常温下 $\dfrac{\kappa}{\sigma T}$ 是一个普适于所有金属的常数，称为**洛伦兹常数**。而根据上述公式计算的结果与洛伦兹常数的数量级相同，但还是相差 2 倍左右。

（3）估算金属电子的弛豫时间和平均自由程，说明特鲁德模型的自洽性。根据能量均分定理 $\dfrac{1}{2}mv_0^2=\dfrac{3}{2}k_BT$ 以及平均自由程公式 $\bar{l}=v_0\tau$，结合数量级在 $10^{-15}\sim10^{-14}$s 的弛豫时间 τ，可以求得平均自由程在 0.1～1nm 范围内，与金属原子间隔一致。这与特鲁德的**碰撞假设**自洽。

注：在物理学中，理论上的自洽并不等于理论本身是正确的。

4. 特鲁德模型遇到的根本性困难

（1）根据经典统计的能量均分定理，N 个价电子的电子气有 $3N$ 个自由度，它们对热容的贡献为 $\dfrac{3k_BN}{2}$，但对大多数金属，实验值仅为这个理论值的 1%，且在低温区与实验不符合。

（2）如上所述，根据模型算出的电子的平均自由程在 0.1～1nm 范围内，而实验测得金属的电子平均程在 10nm 以上。

（3）经典电子论认为自由电子的顺磁磁化率和温度成比例，但实验证实，自由电子的顺磁磁化率**与温度几乎无关**。

为解决这些困难，在**费米-狄拉克统计理论**建立以后，经典电子论发展成为索末菲（Sommerfield）的**量子自由电子论**。

二、金属自由电子气的量子理论

1. 自由电子的状态描述——波函数、能级及波矢

根据索末菲模型的基本假设，可将一个复杂的强关联的**多体问题**，转化为**在平均势场中运动的单电子问题**。

其中，正离子提供电荷以满足**整个系统是电中性的**；每个电子所具有的状态就是**一定深度的方势阱**中运动的粒子所具存的能态，称为**单电子本征态**。在求得单电子能级的基础上，利用**泡利不相容原理**，将 N 个电子填充到这些能级中，**获得 N 电子系统的基态**。另外，遵从**费米—狄拉克分布**的自由电子在运动过程中被认为存在一定的**散射机制**。

考虑温度 $T=0$K 时，含有 N 个自由电子的边长为 L 的立方体金属系统。电子在金属中的势能取值

$$V(\boldsymbol{r})=\begin{cases}0, & \text{在金属内部}\\ \infty, & \text{在金属外部}\end{cases}$$

单电子的运动状态用波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 描述。求解定态薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r})$$

容易求得电子波函数和相应的能量为

$$\psi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}=\frac{1}{\sqrt{L^3}}e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}},\quad E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}$$

不难证明，电子具有确定的动量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ 和相应的电子速度 $\boldsymbol{v}=\frac{\boldsymbol{p}}{m}=\frac{\hbar\boldsymbol{k}}{m}$，这个速度就是波的群速度，也就是说，**金属中电子的自由运动速度与波的群速度一致**。

结合周期性边界条件，单个电子波函数表示的是**行进的平面波**。

$$\left.\begin{aligned}\psi(x+L,y,z)&=\psi(x,y,z)\\ \psi(x,y+L,z)&=\psi(x,y,z)\\ \psi(x,y,z+L)&=\psi(x,y,z)\end{aligned}\right\}$$

可以求得波矢为

$$\begin{cases}k_x=\dfrac{2\pi}{L}n_x, & n_x=0,\pm1,\pm2,\cdots\\ k_y=\dfrac{2\pi}{L}n_y, & n_y=0,\pm1,\pm2,\cdots\\ k_z=\dfrac{2\pi}{L}n_z, & n_z=0,\pm1,\pm2,\cdots\end{cases}$$

可见，边界条件的引入，只允许波矢 $\boldsymbol{k}$ 取分立值。当 $L\to\infty$ 时，金属中电子的**行进平面波状态**自然过渡到**无限空间的平面波状态**。波矢从由上式确定的**分立取值**过渡到**连续变化的取值**。

于是可以进一步得到波函数 $\psi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i(k_xx+k_yy+k_zz)}$ 以及能量 $E=\frac{\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$。这表面，一组 n_x，n_y，n_z 的取值就给出了电子的一个状态和对应的能量值，这个能量值对应着一个能级。**对于同一个能量值，有多种不同的组合取值，即同一个能量值有多个状态与之对应**。多个状态对应同一个能级，则该能级称为**简并能级**。

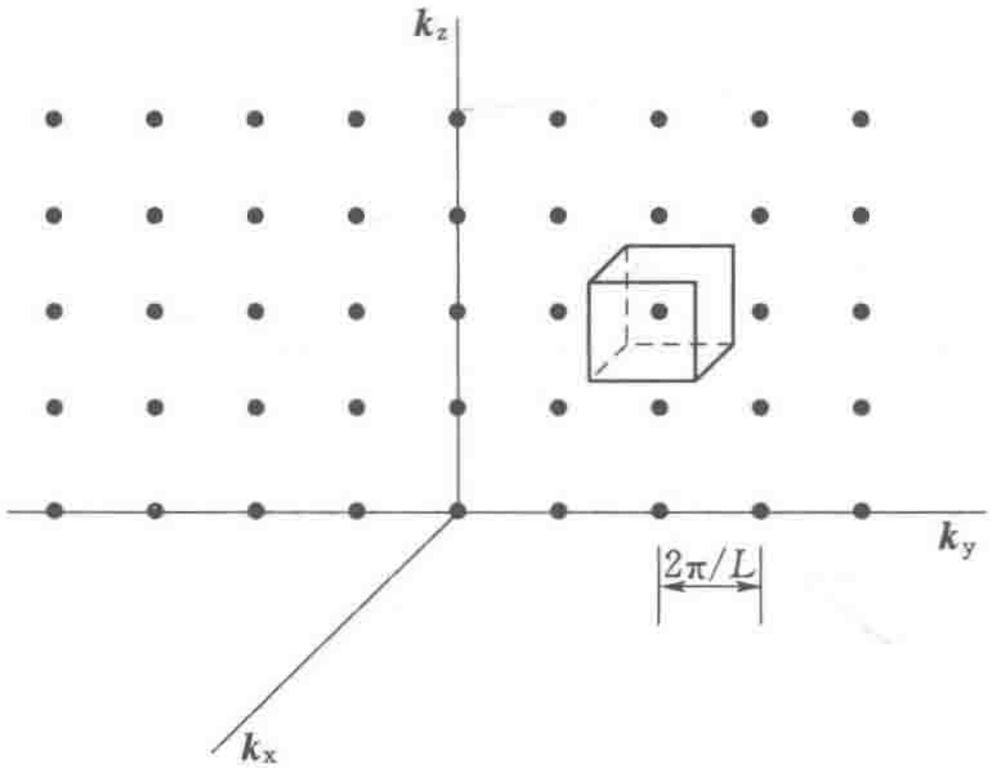


图 6-2　状态代表点在 k 空间的分布

在波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的**行波状态**下，**电子具有确定的动量和速度**；由于平面波的波矢 $\boldsymbol{k}$ 的量子化，因此单电子的本征能量、动量和速度**均取分立值**，即**量子化**。

2. 金属中自由电子的态密度

我们把波矢看作是空间矢量，相应的空间称为**波矢空间**（也称 $\boldsymbol{k}$ **空间**），如图 6-2 所示。在以 k_x，k_y，k_z 为坐标轴的 $\boldsymbol{k}$ 空间中，许可的取值（或状态）用分立点表示，每个点在 $\boldsymbol{k}$ 空间占据的体积相等，为

$$\Delta\boldsymbol{k}=\Delta k_x\Delta k_y\Delta k_z=\frac{8\pi^3}{V}$$

根据量子力学原理，电子在分立能级上的分布规则：

（1）电子在能级上的填充遵守泡利不相容原理。

（2）$T=0\mathrm{K}$，电子从最低能级开始填充（**能量最低原理**）；每个能级可以填 2 个电子（**自旋参量**）；能量相同的电子态数目称为**简并度**。

（3）电子填充的最高能级称为**费米能级** E_F。

定义**能态密度** $g(E)$（也称**能量态密度**）为：在单位体积、单位能量间隔内允许存在的量子态数目。

而在 $\boldsymbol{k}$ 到 $\boldsymbol{k}+\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 的球壳体积元中，电子状态（含自旋态）的数目：

$$\mathrm{d}Z=\frac{V}{4\pi^3}\cdot 4\pi k^2\,\mathrm{d}k$$

再利用关系式 $\mathrm{d}k=\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\frac{\mathrm{d}E}{2\sqrt{E}}$，因此可求得能态密度：

$$g(E)=\frac{\mathrm{d}Z}{V\mathrm{d}E}=4\pi\frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\sqrt{E}$$

注：在相当一部分教材中，能态密度被定义为“单位能量间隔内的电子状态数”，即 $g(E)=\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}E}$。事实上这与通过等能面体积元法（参考第四章中的频谱密度求法）求得的能态密度定义相通。当然，本书出于与陆栋教材一致的考虑，仍旧采用 $g(E)=\frac{\mathrm{d}Z}{V\mathrm{d}E}$ 的计算方法。从物理思想上两者并没有对错之分。

3. 费米-狄拉克分布函数

由统计物理知，具有能量为 E 的状态被电子占据的**几率**用费米-狄拉克分布函数表示为

$$f(E)=\frac{1}{\mathrm{e}^{(E-E_F)/(k_BT)}+1}$$

式中：E_F 为**费米能级**，它的意义是在体积不变的条件下，系统增加一个电子所需的自由能。

在有限温度下，能量介于 $E\sim E+\mathrm{d}E$ 间各状态拥有的电子数：

$$\mathrm{d}N=f(E)\mathrm{d}Z=\frac{V\mathrm{g}(E)\mathrm{d}E}{\mathrm{e}^{(E-E_F)/(k_BT)}+1}$$

系统总的电子数：

$$N=\int_0^\infty f(E)N(E)\mathrm{d}E$$

4. $T=0\mathrm{K}$ 时（电子处于基态下）的费米能——费米球、费米面、费米波矢

根据泡利不相容原理，$\boldsymbol{k}$ 空间内每个允许的 $\boldsymbol{k}$ 态上只可容纳两个自旋方向相反的电子。因此含有 N 个电子的电子气系统，它的最低能量状态（也称**基态**）对应于 $\boldsymbol{k}$ 空间中具有最低能量的 $\frac{N}{2}$ 个状态点。在 $T=0\mathrm{K}$ 时，N 个电子的**基态**是从能量最低的状态点**由低到高依次填充**得到。

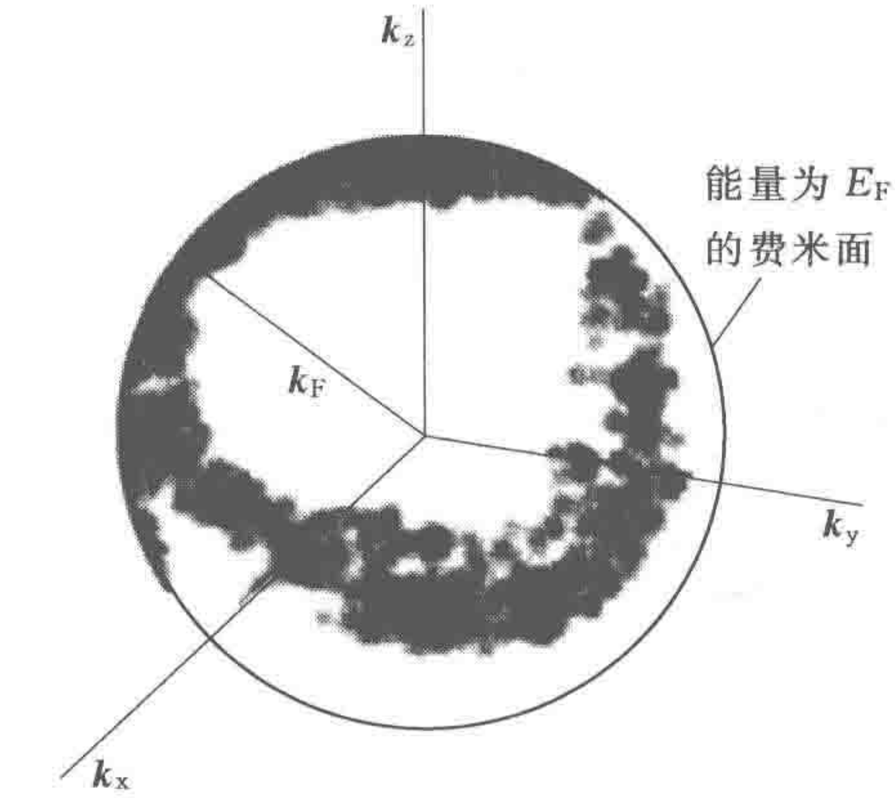


图 6-3　N 个自由电子的基态

由于单电子能级 $E(\boldsymbol{k})=\dfrac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}\propto\boldsymbol{k}^2$，且 N 的数目很大，因此这些具有最低能量的$\dfrac{N}{2}$个状态点占据区域最后形成一个球，一般称为**费米球**，其半径称为**费米波矢** k_F，如图 6-3 所示。

在基态时，费米球内的所有状态都被电子占据，而球外的状态全部未被电子占据。在 $\boldsymbol{k}$ 空间中将占据态与未占据态分隔的界面，称为**费米面**。费米面是近代金属理论的重要基本概念，一般来讲，它不是球形。

定义单位体积中的平均电子数为**电子数密度** n，且电子数 $N=\dfrac{1}{2}\dfrac{V}{(2\pi)^3}\cdot\dfrac{4}{3}\pi k_F^3$，不难解得 $T=0\mathrm{K}$ 时费米波矢：

$$k_F=(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

而处于费米面上单电子态的能量（称为**费米能级** E_F）在基态下的表达式为

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

这样还可以依次推出相应的费米动量、费米速度和费米温度：

$$p_F=\hbar k_F,\quad v_F=\frac{\hbar k_F}{m},\quad T_F=\frac{E_F}{k_B}$$

另外可以推出重要的物理量——费米面的能态密度 $g(E_F)$ 满足：

$$g(E_F)=\frac{mk_F}{(\hbar\pi)^2}=\frac{3n}{2E_F}$$

还有基态单电子平均能量：

$$\overline{E}_0=\frac{\int_0^{E_F}E\mathrm{d}N}{N}=\frac{3\hbar^2 k_F^2}{10m}=\frac{3}{5}E_F^0$$

该式说明：

(1) $T=0\mathrm{K}$ 时，电子填充的最高能级 E_F 与电子数密度 n 有关。

(2) $T=0\mathrm{K}$ 时，**电子仍具有相当大的平均能量**。

(3) **在经典统计中，当 $T=0\mathrm{K}$ 时，所有的电子的能量都等于零；而量子统计指出，当 $T=0\mathrm{K}$ 时，电子的费米能量不是零，而是几个电子伏特**。这是因为，电子遵从**泡利不相容原理**，每个能级只能容纳自旋相反的两个电子，所以即使 $T=0\mathrm{K}$，**电子也不可能全部填充在最低的能级上**。

5. $T\neq0\mathrm{K}$（低温状态）时的费米能

当 $T\neq0\mathrm{K}$ 时，自由电子气体的状态称为**热激发态**。由于热激发能近似等于 k_BT，这个能量仅有费米能 E_F^0 的几百分之一，**因此仅有费米面内约 k_BT 能量范围内的电子由于获得能量而可能跃迁到费米面以外的空状态**上去。此时电子的分布与基态情况不同。下图

6-4 为费米分布 $f(E)-E$ 曲线，图 6-5 为费米面与激发态的示意图。

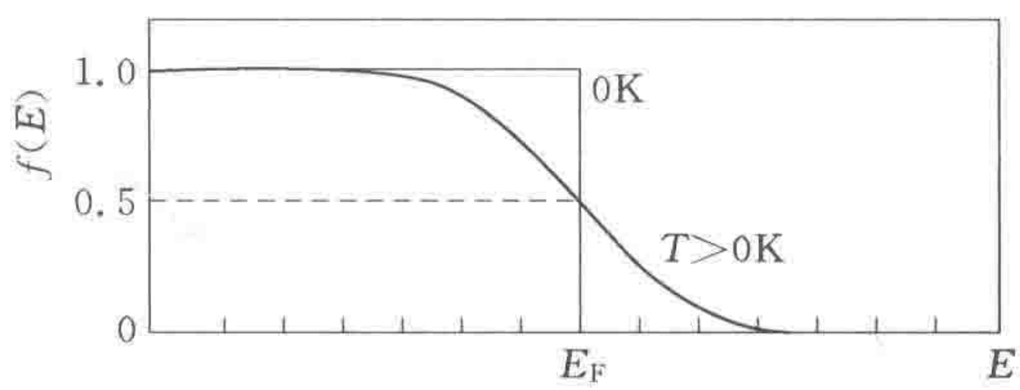
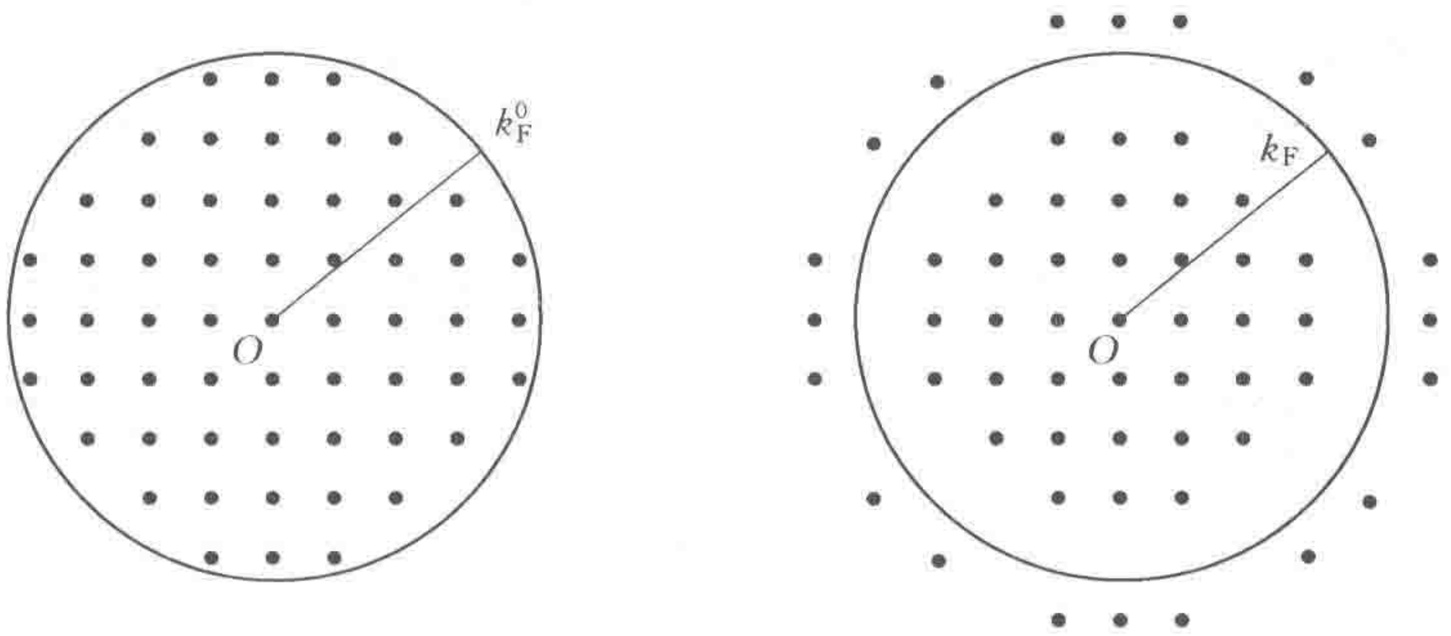


图 6-4　费米分布曲线

根据相关计算，可以得出 $T\neq 0\mathrm{K}$ 时费米能的公式：

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

这个公式说明：



(a) $T=0\mathrm{K}$　　(b) $T\neq 0\mathrm{K}$

图 6-5　费米面和激发态（· 为电子占据的一个状态）

(1) 当 $T>0\mathrm{K}$ 时，E_F 比 E_F^0 小，且随温度的升高而减小。由图 6-4 可知 E_F 是 $f(E)=\frac{1}{2}$ 时的能级。**温度升高时，激发到高能级的电子不断增加**，因此，E_F 下降是可以理解的。

(2) 上文提到，热激发能 $k_B T$ 仅有费米能 E_F^0 的几百分之一，很显然 $k_B T/E_F^0 \ll 1$，且 $\left(\frac{k_B T}{E_F^0}\right)^2$ 为二级小量，所以虽然 E_F 小于 E_F^0，但相差很小。有时为了讨论方便，也不去刻意区分 E_F 和 E_F^0。

(3) 实验证明 E_F 随温度的微小变化往往对金属的物理性质有重要影响。

综上，**对于金属而言，由于 $T\ll T_F=\frac{E_F}{k_B}$ 总是成立的，因此，只有费米面以内约 $k_B T$ 能量范围的一小部分电子可以被激发到高能态，而离费米面较远的电子则仍保持原来（$T=0\mathrm{K}$）的状态（即基态），我们称这部分电子被“冷冻”下来。**

因此，虽然金属中有大量的自由电子，但是**决定金属许多性质的并不是其全部的自由电子，而只是在费米面附近的那一小部分**。正因为这样，对金属费米面的了解就显得尤为重要。

该结论推翻了经典电子论的观点，是金属性质研究中最基本最重要的出发点。

三、电子气的比热

应用上面的讨论方法，可以推出每个电子的平均能量：

$$\overline{E}_0 = \frac{\int_0^\infty Ef(E)Vg(E)\mathrm{d}E}{N} = \frac{3}{5}E_F^0\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right)^2\right]$$

因此金属电子的摩尔定容热容可以写为

$$C_{V,m}^e = \left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2}Nk_B\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right) = \gamma T$$

常温下，晶格振动对摩尔热容量的贡献的量级为 J/(mol·K²)，而电子比热的量级为 mJ/(mol·K²)。**电子比热与晶格振动比热相比小很多**，这是因为尽管金属中有大量的自由电子，但**只有费米面附近 k_BT 能量范围的电子才能受热激发而跃迁至较高的能级。所以电子的热容很小。**

而上文提到特鲁德模型预测的金属电子摩尔定容热容为 $C_{V,m}^e = \frac{3}{2}k_BN$，**是与温度无关的常数**，导致模型与实验结果偏差过大。而索末菲模型在低温下求得的电子摩尔定容热容很小（**量子理论值比经典值小很多**），这就很成功地解释了为什么室温下电子对金属热容的影响很难观察到。

联系第四章，可以得出金属的摩尔定容热容：

$$C_{V,m} = C_{V,m}^e + C_{V,m}^a = \gamma T + bT^3$$

四、玻尔兹曼方程

金属中的电子，在外场作用下会产生附加运动。如**在外加电场中，产生电流；在外加温度场中，产生热流**。这种由外场引起的电荷或能量从一个区域到另一个区域的迁移现象称为**输运现象**。

玻尔兹曼方程是经典牛顿理学运动模型和能态跃迁的量子力学模型相结合的产物，又称玻尔兹曼分布方程。它是分布函数中所采取的一种方程，即非平衡分布函数 $f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)$ 所满足的方程。分布函数的变化源自两方面：一是外界条件引起的统计分布函数在 $\boldsymbol{k}$ 空间的“漂移”，即**漂移项**；二是由于晶格原子的振动等原因，电子不断发生从一个状态 $\boldsymbol{k}$ 到另一个状态 $\boldsymbol{k}'$ 的跃迁，这种电子态的变化称为**散射**，可用跃迁几率函数 $\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$ 描述，即**碰撞项**。再结合弛豫时间近似得到玻尔兹曼方程：

$$-\frac{e}{h}(\boldsymbol{E}+\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})\cdot\frac{\partial f}{\partial k} = -\frac{f-f_0}{\tau}$$

五、霍尔效应

当电流垂直于外磁场方向通过导体时，在**垂直于电流和磁场方向**该导体两侧产生**电势差**，这一现象称为**霍尔效应**，如图 6-6 所示。如果载流子是**电子**，电子的密度为 n，则霍尔系数 $R_H = -\frac{1}{ne} < 0$；如果载流子是**空穴**，空穴的密度为 p，在相同条件下，霍尔系数是 $R_H = \frac{1}{pe} >$

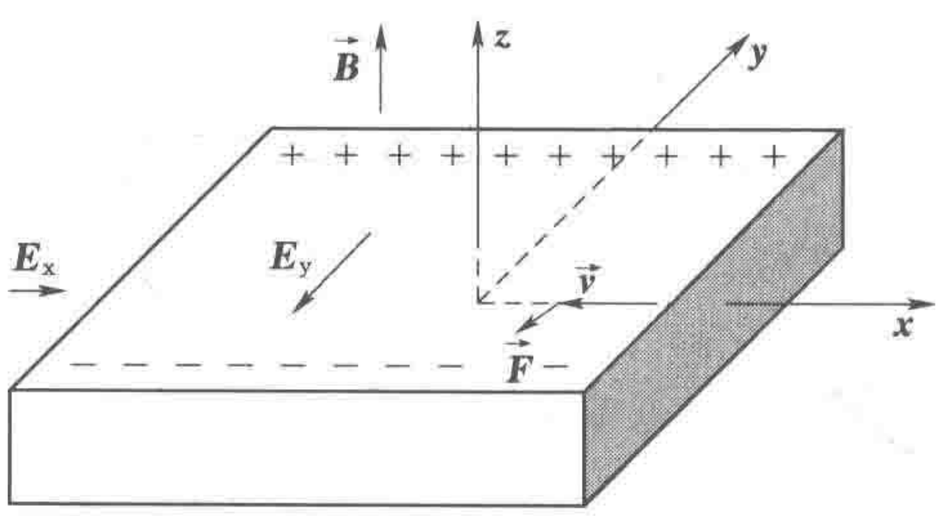


图 6-6　霍尔效应示意图

0。因此，测量材料的霍尔系数可以判断该材料的载流子是电子还是空穴。

六、功函数与电子亲和势

1. 功函数的物理图像

尽管在金属内部电子受到的净吸引力为0，但在金属表面处，由于正离子的均匀分布被破坏，**电子将在金属表面处受到净吸引力，阻碍它逸出金属表面**。显然，**只有在外界提供足够的能量时，**电子才会脱离金属表面逸出，**形成电子发射**。

根据量子电子论，金属的自由电子处于一个恒定的势阱中，费米能级为 E_F，真空能级为 E_∞，如图6-7所示。绝大多数电子的能量在 E_F 以下，那么这些电子要逸出金属表面，至少需要从外界得到能量 $\phi=E_\infty-E_F$，这里的 ϕ 称为**逸出功**或**功函数**。其中，真空能级是指电子处在离开金属表面足够远的某一点上的静止能量，此时电子受到的静电力可以忽略（大约离开表面10nm以上即可）。

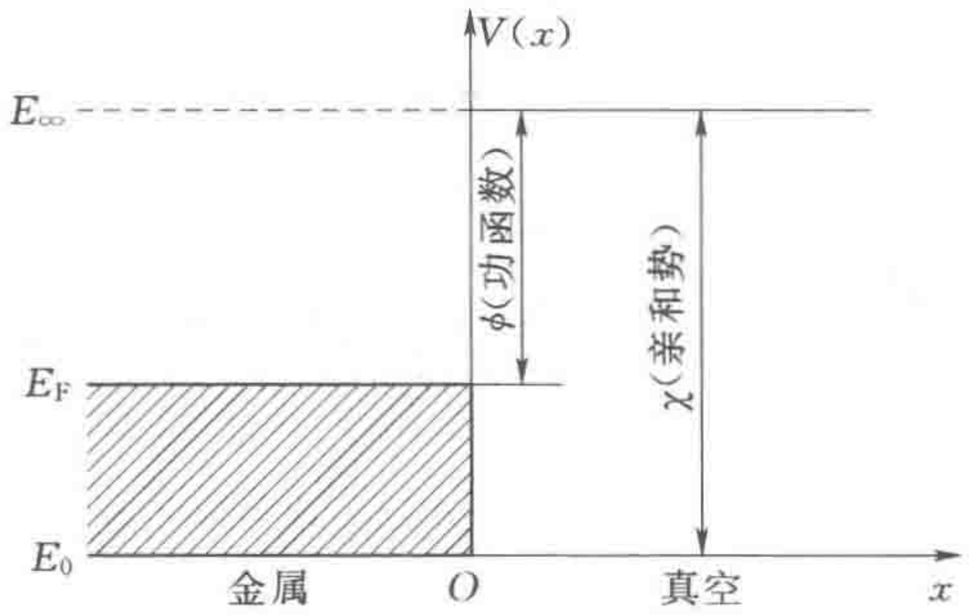


图6-7　一个电子在金属表面的势能

2. 电子亲和势 χ

电子亲和势指**电子在真空无穷远处势能 E_∞ 与电子在金属内部的势能 E_0 之差，即** $\chi=E_\infty-E_0$。对于自由电子模型，金属内部势能定义为常数。

3. 接触电势差

两种不同的导体相互接触时，在它们之间产生的电势差叫做接触电势差。两个导体依靠产生接触电势差**补偿原来他们之间费米能级的差异**，从而使电子达到统计平衡。

七、自由电子气模型的局限性与能带理论导论

例如，自由电子气模型无法理解低温下固体比热主要来自电子的事实；不能解释为什么二价金属（Be，Zn等）甚至三价金属（Al，In等）尽管电子密度大，但电导率却比一价金属的小；无法解释金属的电导率随温度的变化，除非人为地假定弛豫时间依赖于温度；魏德曼-弗兰兹定律实际上仅在高温（室温）和低温（几开氏度）下成立，在中间温度时洛伦兹常数依赖于温度；一些材料的电导率 σ 表现出各向异性，即依赖于样品与电场的相对取向，等等。

自由电子气模型更无法回答一些基本问题。例如，不能解释为什么固体有绝缘体、半导体和导体的区别；传导电子的数目由什么因素决定？为什么有些元素的费米面不是球形？为什么同种元素的单质在不同晶型下导电性会不同，等等。

自由电子气模型的种种困难，究其原因，是由于**模型本身过于简单**。在自由电子气模型的三个近似中，**独立电子近似是一个较好的近似**，它可以**把多电子问题简化为单电子问题**。在后面讨论**能带理论基本假设**中，**通常将其他电子对某一个电子的作用看作平均场，即单电子近似**。由于这种处理问题的方法与独立电子近似相同，因此独立电子近似与单电子近似往往不加以严格区别。对于输运现象，只有涉及具体的散射机制问题时，才超出弛

豫时间近似。

实际上，自由电子气模型的主要问题在于**对原子实与电子的相互作用**的处理上进行了**较粗糙的简化近似**。进一步发展的固体能带理论在**保留独立电子近似**的基础上，重点**考虑了原子实产生的随空间坐标 r 周期性变化的势场 $V(r)$ 对电子运动的影响**，可以使我们对金属及其整个固体性质的了解前进了一大步。

注：本章的特点就是模型和概念非常之多，所以也是各类问答题、名词解释题的重要来源。因此，学习内容概述部分的每一个知识点都尽可能扩充并详细解释。虽然没有以思考题的形式呈现，但建议读者回顾知识点时一定要细致！

➢ 思考题

6-1 根据晶格热振动与金属电子论，试阐述在 $T=0\mathrm{K}$ 时，价电子与晶格是否存在能量交换？为什么？

答：根据晶格热振动理论可知，在 $T>0\mathrm{K}$ 时，晶格的振动形成格波，格波的能量子称为声子，价电子与晶格交换能量，实际是**价电子与声子交换能量**。由于声子服从玻尔兹曼-麦克斯韦统计分布，可以推知频率为 ω_i 的格波的平均声子数：

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/(k_B T)} - 1}$$

而在 $T=0\mathrm{K}$ 时，晶格的振动停止，**任何频率的格波的声子全都消失**。因此，在绝对零度下，价电子与晶格不再交换能量。

6-2 试阐述晶体膨胀时，费米能级将如何变化？

答：费米能级的表达式为：$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$，其中 n 是单位体积内的价电子数目。晶体膨胀时，**体积变大，电子数目不变，因此 n 变小**，故费米能级降低。

6-3 价电子的浓度越大，为什么其平均动能就越大？

答：根据金属电子论，在绝对零度时，电子不可能都处于最低能级上，而是从低能级向高能级逐渐排布，在费米球中均匀分布，电子遵从费米-狄拉克量子统计分布，电子的填充满足泡利不相容原理。

又由电子的平均动能 $\overline{E}$ 正比于费米能 E_F^0：$\overline{E} = \frac{3}{5}E_F^0$，而费米能又正比与电子浓度 $n^{\frac{2}{3}}$：$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$，所以价电子的浓度越大，价电子的平均动能越大。

6-4 一定温度下，为什么对比热和电导有贡献的仅是费米面附近的电子？

答：根据索末菲模型，对比热有贡献的电子是其能态可以变化的电子，即**费米面附近的电子**。在 $T>0\mathrm{K}$ 时，费米球内部离费米面较远的状态全被电子占据，这些电子从格波获取的能量**不足以使其跃迁**到费米面附近或以外的空状态上。因此，**能够发生能态跃迁的电子仅是费米能以内能量离 E_F 约 $k_B T$ 范围的能级上的电子，这些电子吸收声子后能跃迁到费米面附近或以外约 $k_B T$ 能量范围的空状态上**。

对电导有贡献的电子，即是对电流有贡献的电子，它们是能态能够发生变化的电子。

外加电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 后，有以下公式：$f=f_0+\frac{\partial f_0}{\partial E}e\tau(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\varepsilon})$，不难看出，加电场后电子分布发生了偏移。偏移项$\frac{\partial f_0}{\partial E}e\tau(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\varepsilon})$部分才对电流和电导有贡献，而这偏移部分就是能态发生变化的电子产生的。而能态能够发生变化的电子仅是费米面附近的电子。

综上所述，只有费米面附近的电子对比热和电导有贡献。

6-5　金属电子服从费米-狄拉克统计 $f(E)=\frac{1}{e^{(E-E_F)/(k_BT)}+1}$，$-\frac{\partial f}{\partial E}$函数有什么特性？它对 $T\neq0$K 时电子能级的分布以及电子态在 k 空间的分布有什么影响？

答：$-\frac{\partial f}{\partial E}$具有 δ 函数的性质，除了在附近 E_F 有一峰值其他各处$-\frac{\partial f}{\partial E}$可视为零，并且 $\int_{-\infty}^{\infty}\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)\mathrm{d}E=0$。这使得只有在费米面附近 k_BT 能量范围内 $f(E)$ 的值才有明显变化，从而**只有能量处于 E_F 附近的那一部分电子对金属的电导等性质才有影响**。

6-6　在常温下，两导体间存在接触电势差，请问从一种金属跑到另一种金属的电子，其能量一定要达到或超过费米能与逸出功之和吗？

答：电子的能量如果达到或超过费米能与逸出功之和，该电子将成为脱离金属的**热发射电子**。在常温下，两金属接触后，从一种金属跑到另一种金属的电子，其能量通常远低于费米能与逸出功之和。

假设接触前金属 1 和 2 的价电子的费米能分别为 E_{F1} 和 E_{F2}，且 $E_{F1}>E_{F2}$，接触平衡后电势分别为 V_1 和 V_2。则两金属接触后，金属 1 中能量高于 E_F-eV_1 的电子将跑到金属 2 中。由于 $V_1>0$，所以在常温下，两金属接触后，从金属 1 跑到金属 2 的电子，其能量只小于等于金属 1 的费米能 E_F。

6-7　两块同种金属，温度不同，接触后，温度未达到相等前，是否存在电势差？为什么？

答：两块同种金属，温度分别为 T_1 和 T_2，且 $T_1>T_2$。在这种情况下，温度为 T_1 的金属高于 E_F^0 的电子数目，多于温度为 T_2 的金属高于 E_F^0 的电子数目。两块金属接触后，由电子浓度差，温度为 T_1 的金属高于 E_F^0 的部分电子将流向温度为 T_2 的金属。温度未达到相等前，这种流动一直持续。期间，温度为 T_1 的金属失去电子，带正电；而温度为 T_2 的金属得到电子，带负电，二者出现电势差。

6-8　如果不存在碰撞机制，在外电场下，金属中电子的分布函数如何变化？

答：如果不存在碰撞机制，当有外电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 后，电子波矢的时间变化率：

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{\hbar}e\boldsymbol{\varepsilon}$$

上式说明，不论电子的波矢取何值，所有价电子在波矢空间的漂移速度都相同。因此，如果没有外电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 时，电子的分布是一个费米球。当有外电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 后，费米球将沿与电场相反的方向**匀速刚性漂移**，电子分布函数永远达不到某稳定分布。

6-9　何为电导率？试说明价电子的浓度与电导率大小之间的关系。

答：电导率（σ）：是金属导电能力的量度。导电能力取决于单位时间内通过截面积的

电子数。根据特鲁德模型，电导率公式为：$\sigma=\frac{ne^2\tau}{m_c}$，其中 n 即为价电子浓度。因此很显然电导率与电子浓度成正比。

不妨再用索末菲模型解释。根据量子电子论，对导电有贡献的只有费米面附近的电子。**费米球越大，对导电有贡献的电子数目就越多**。而费米球的大小取决于费米波矢：$k_F=(3n\pi^2)^{\frac{1}{3}}$。由此可见，电子浓度 n 越高，**费米球越大，对导电有贡献的电子数目就越多**，该金属的电导率就越高。

6－10　磁场与电场，哪一种场对电子分布函数的影响大？为什么？

答：磁场与电场相比较，电场对电子分布函数的影响大。因为**电场对电子的作用力对电子做功**，而磁场对电子的作用是洛伦兹力，只改变电子运动方向，并**不对电子做功**。也就是说，**当只有磁场情况下，非磁性金属中价电子的分布函数不会改变**。但在磁场与电场同时存在的情况下，由于产生了附加霍尔电场，磁场对非磁性金属电子的分布函数的影响就显现出来。但与电场相比，磁场对电子分布函数的影响要弱得多。

6－11　为什么说电导大的金属热导系数也大？

答：以立方晶系金属为例。电导与电流的关系是

$$j_x=\sigma\varepsilon_x$$

可见，电场强度 ε_x 一定，电导 σ 大，电流密度 j_x 就大。因此电导 σ 可视为金属通流能力的量度。

另外，热导系数与热能流密度的关系是：

$$q_x=-k\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$$

可见，当温度梯度一定时，热导系数 k 大，热能流密度 q_x 就大。热导系数 k 成为金属传输热能流能力的量度。

通流能力取决于单位时间内通过截面积的电子数，而传输热能流能力取决于单位时间内通过截面积的电子数目。也就是说，两者传输能量的机制是相同的。因此，电导大的金属热导系数也大。

注：本题也可以用特鲁德模型导出的 $\frac{\kappa}{\sigma T}=\frac{3k_B^2}{2e^2}$ 或更精确的魏德曼-弗兰兹定律解释。在同一温度条件下，洛伦兹常数的存在说明电导率和热导率成正比。

6－12　弛豫时间的物理意义是什么？它与哪些因素有关？

答：弛豫时间是指电子在两次碰撞之间的平均自由时间，它的引入被用来描述**晶格对电子漂移运动的阻碍能力**。弛豫时间的大小与温度、电子质量、电子浓度、电子电量以及金属电导率有关。

6－13　简述晶格散射的机制以及处理思想。

答：由于原子热振动导致原子偏离格点振动，对**理想的周期性势场产生了微扰**，从而引起电子的跃迁。这种散射机制称为**晶格散射**。

要处理晶格散射，一般首先写出**微扰哈密顿量**，然后利用**含时微扰论**计算单位时间内的散射概率。在弹性近似下，**跃迁只在等能面进行**。

➢ 计算题

6－14　分别导出一维、二维自由电子气的单位体积能态密度 $g(E)$。假设自由气体都被限制在边长为 L 的 n 维立方体内。

注：上文提到，不同教材对“能态密度”的定义和计算公式可能有所不同。在本章中，我们用字母符号区分两者，并且都会明确指出是“能态密度 $N(E)$”还是“单位体积能态密度 $g(E)$”。两者在本质上并无冲突。

解：（1）一维自由电子气被限制在长度为 L 的一维晶体内。

由单个电子满足的薛定谔方程：

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

易解得电子的平面波函数：

$$\varphi(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$$

且电子能量为

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

结合周期性边界条件：

$$\varphi(x)=\varphi(x+L)$$

可求得 $k=k_x=\frac{2\pi}{L}n$（n 为整数）。

因此，在波矢空间内，每个状态占有的体积为$\frac{2\pi}{L}$，单位体积的状态数目为$\frac{L}{2\pi}$。

故在 $\boldsymbol{k}\sim(\boldsymbol{k}+\mathrm{d}\boldsymbol{k})$ 的体积元之内，考虑电子自旋以及两个方向的 $\mathrm{d}\boldsymbol{k}$，电子态数目为

$$\mathrm{d}Z=2\cdot\frac{L}{2\pi}\cdot2\mathrm{d}k=\frac{2L}{\pi}\mathrm{d}k$$

又由能量公式可知

$$\mathrm{d}k=\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\frac{\mathrm{d}E}{2\sqrt{E}}$$

因此，能态密度为

$$N(E)=\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}E}=\frac{L\sqrt{2m}}{\pi\hbar}E^{-\frac{1}{2}}$$

故单位体积能态密度为

$$g(E)=\frac{N(E)}{L}=\frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar}E^{-\frac{1}{2}}$$

（2）二维自由电子气被限制在边长为 L，面积 $S=L^2$ 的二维正方晶格中。

由单个电子满足的薛定谔方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi(\boldsymbol{r})=E\varphi(\boldsymbol{r})$$

易解得电子的平面波函数为

$$\varphi(x)=\frac{1}{\sqrt{S}}e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}=\frac{1}{\sqrt{S}}e^{i(k_x x+k_y y)}$$

且电子能量：

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2)$$

结合周期性边界条件：

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

易解得

$$\begin{cases}k_x=\dfrac{2\pi}{L}n_x\\ k_y=\dfrac{2\pi}{L}n_y\end{cases}\quad(n_x,n_y\text{ 为整数})$$

因此，在波矢空间内，每个状态占有的体积为$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$，单位体积的状态数目为$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2$。

考虑电子自旋，在 $\boldsymbol{k}\sim(\boldsymbol{k}+\mathrm{d}\boldsymbol{k})$ 的体积元之内，电子态的数目为

$$\mathrm{d}Z=2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 2\pi k\mathrm{d}k=\frac{L^2 k}{\pi}\mathrm{d}k$$

再结合 $\mathrm{d}k=\dfrac{\sqrt{2m}}{\hbar}\dfrac{\mathrm{d}E}{2\sqrt{E}}$，不难求出因此单位体积能态密度为

$$g(E)=\frac{m}{\pi\hbar^2}$$

6－15　若二维电子气的面密度为 n_s，证明它的化学势为

$$\mu(T)=k_B T\ln(e^{\pi\hbar^2 n_s/(mk_B T)}-1)$$

证明：根据金属电子论，该电子气中的电子总数为

$$N=\int_0^\infty Sf(E)g(E)\mathrm{d}E$$

由习题 6－14（2）中的结论，二维电子气的能态密度为

$$g(E)=\frac{m}{\pi\hbar}$$

因此，面密度为

$$\begin{aligned}n_s&=\frac{m}{\pi\hbar^2}\int_0^\infty\frac{1}{e^{(E-\mu)/(k_B T)}+1}=\frac{m}{\pi\hbar^2}\int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^\infty\frac{1}{e^x+1}\mathrm{d}x\\&=-\frac{m}{\pi\hbar^2}\int_{-\frac{\mu}{k_B T}}^\infty\frac{\mathrm{d}(e^{-x}+1)}{e^{-x}+1}=-\frac{m}{\pi\hbar^2}\ln(1+e^{-x})\Big|_{-\frac{\mu}{k_B T}}^\infty\\&=\frac{m}{\pi\hbar^2}\ln(1+e^{\frac{\mu}{k_B T}})\end{aligned}$$

直接解得

$$\mu(T)=k_B T\ln(e^{\pi\hbar^2 n_s/(mk_B T)}-1)$$

6-16　He^3 是费米子，液体 He^3 在绝对零度附近的密度为 $0.081g/cm^3$。计算它的费米能 E_F 和费米温度 T_F。

解： 密度公式 $\rho=\frac{Nm_0}{V}=n'm_0$，其中 n' 为单位体积的原子数，m_0 为单原子的质量。

因此，费米能为

$$E_F=\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}=\frac{(1.0546\times10^{-34}\,J\cdot s)^2}{2\times9.11\times10^{-31}\,kg}\times\left(3\pi^2\times2\times\frac{0.081g/cm^3\times6.02\times10^{23}}{3g}\right)^{\frac{2}{3}}$$

$$=5.99\times10^{-19}J=3.74eV$$

费米温度为

$$T_F=\frac{E_F}{k_B}=\frac{5.99\times10^{-19}}{1.38\times10^{-23}}=4.34\times10^4(K)$$

6-17　金属钾在低温下的摩尔电子比热的实验值为 $C_{V,m}^e=2.08T\cdot mJ/(mol\cdot K)$，试用自由电子气模型求它的费米能 E_F。

解： 金属电子的摩尔定容热容可以写为

$$C_{V,m}^e=\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right)_V=\frac{\pi^2}{2}Nk_B\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)$$

取 N 为 1mol 金属中的原子数，对任意符合题意的低温 T（单位为 K），其费米能级为

$$E_F=\frac{\frac{\pi^2}{2}k_B^2T}{C_{V,m}^e}$$

$$=\frac{6.02\times10^{23}\cdot\frac{\pi^2}{2}\cdot(1.38\times10^{-23}J/K)^2\cdot T}{2.08\times10^{-3}J/mol\cdot K}=2.72\times10^{-19}TJ/K=1.7eV\cdot T/K$$

6-18　钠是体心立方结构，晶格常数 $a=4.28Å$，试用自由电子模型计算钠的霍尔系数（用 SI 单位制）。

解： 由于霍尔系数　　$R=-\frac{1}{ne}$

且钠是体心立方结构，一个体心立方晶格里有两个原子。

故电子浓度：

$$n=\frac{2}{a^3}=\frac{2}{(4.28\times10^{-8})^3}cm^{-3}=2.55\times10^{22}cm^{-3}=2.55\times10^{28}m^{-3}$$

由 SI 单位制：

$$R_H=-\frac{1}{ne}=\frac{-1}{2.55\times10^{28}\times1.6\times10^{-19}}=-2.45\times10^{-10}(m^3/C)$$

6-19　在低温下金属钾的摩尔定容热容的实验结果可写为

$$C=(2.08T+2.57T^3)mJ/(mol\cdot K)$$

若 1mol 钾有 $N=6\times10^{23}$ 个电子，试求钾的费米温度 T_F 和德拜温度 Θ_D。

解： 在低温下，电子气的摩尔热容贡献为

$$C_V^e=\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right)_V=\frac{\pi^2}{2}Nk_B\left(\frac{T}{T_F^0}\right)=\gamma T$$

对比实验测得的钾的定容热容，不难发现：$\gamma=2.08\times10^{-3}\mathrm{J/(mol\cdot K^2)}$。

钾的 $Z=1$，因此费米温度为

$$T_F^0=\frac{\pi^2 NZk_B}{2\gamma}=\frac{\pi^2\times6\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}\times1\times1.38\times10^{23}\mathrm{J/K}}{2\times2.08\times10^{-3}\mathrm{J/(mol\cdot K^2)}}=1.96\times10^4\mathrm{K}$$

在低温下，晶格振动的摩尔热容贡献为

$$C_V^a=\frac{12}{5}Nk_B\pi^4\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3=bT^3$$

对比实验测得的钾的定容热容，不难发现：$b=2.57\times10^{-3}\mathrm{J/(mol\cdot K^4)}$。

因此，德拜温度为

$$\Theta_D=\sqrt[3]{\frac{12\pi^4 Nk_B}{5b}}=\sqrt[3]{\frac{12\pi^4\times6\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}\times1.38\times10^{-23}\mathrm{J/K}}{5\times2.57\times10^{-3}\mathrm{J/(mol\cdot K^4)}}}=91.0\mathrm{K}$$

6-20　设阻尼项为$-m^*v/\tau$，试证明：当$\boldsymbol{E}=(E_x,E_y,E_z)$，$\boldsymbol{B}=(0,0,B)$时电导率公式为

$$\begin{pmatrix}J_x\\J_y\\J_z\end{pmatrix}=\frac{\sigma}{1+(\omega_c\tau)^2}\begin{pmatrix}1&\omega_c\tau&0\\\omega_c\tau&-1&0\\0&0&1+(\omega_c\tau)^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_x\\E_y\\E_z\end{pmatrix}$$

式中，$\sigma=ne^2\tau/m^*$，$\omega_c=eB/m^*$。

证明：电子在电磁场中的运动方程

$$m^*\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}+\frac{1}{\tau}\right)\boldsymbol{v}=-e(\boldsymbol{E}+\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})$$

因此，在平面上方程可以写为

$$\begin{cases}m^*\left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}+\dfrac{1}{\tau}\right)v_x=-e(E_x+Bv_y)\\[2ex]m^*\left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}+\dfrac{1}{\tau}\right)v_y=-e(E_y-Bv_x)\end{cases}$$

整理得：

$$\begin{cases}v_x=-\dfrac{e\tau}{m^*}E_x-\omega_c\tau v_y\\[2ex]v_y=-\dfrac{e\tau}{m^*}E_y+\omega_c\tau v_x\end{cases}$$

式中，$\omega_c=eB/m^*$。

在方向上，由于电子分速度 v_z 与 $\boldsymbol{B}=(0,0,B)$ 平行，因此运动方程写为

$$m^*\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}+\frac{1}{\tau}\right)v_z=-eE_z$$

在恒定电场的定态情况下，$\dfrac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}\tau}=0$，因此电子分速度 v_z 可以写为

$$v_z=\frac{-\tau eE_z}{m^*}$$

将上面求出的电子分速度分别代入电流密度分量为

$$J_x=-nev_x,\ J_y=-nev_y,\ J_z=-nev_z$$

结合 $\sigma=ne^2\tau/m^*$ 化简，即得

$$\begin{pmatrix}J_x\\J_y\\J_z\end{pmatrix}=\frac{\sigma}{1+(\omega_c\tau)^2}\begin{pmatrix}1&-\omega_c\tau&0\\\omega_c\tau&-1&0\\0&0&1+(\omega_c\tau)^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_x\\E_y\\E_z\end{pmatrix}$$

6-21　已知电子漂移速度 v 的方程 $m^*\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}+\frac{1}{\tau}\right)\boldsymbol{v}=-e\boldsymbol{E}$。

试证明：在电场变化规律 $\varepsilon=\varepsilon_0 e^{i\omega t}$ 的交变电场中，频率为 ω 的电导率为

$$\sigma(\omega)=\sigma(0)\frac{1+i\omega t}{1+(\omega t)^2}$$

式中，$\sigma(0)=\dfrac{ne^2\tau}{m^*}$。

证明：将 $\varepsilon=\varepsilon_0 e^{i\omega t}$ 代入电子漂移方程

$$m^*\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}+\frac{1}{\tau}\right)v=-e\varepsilon_0 e^{i\omega t}$$

设上式特解为 $v=Ae^{i\omega t}$。代入上方程，可以解得 A：

$$i\omega A+\frac{A}{\tau}=-\frac{e\varepsilon_0}{m^*}$$

$$A=-\frac{e\tau\varepsilon_0}{m^*(1+i\omega t)}$$

当电子达到稳定时，可以认为 $t\to\infty$，故可求出电子漂移速度：

$$v=-\frac{e\tau\varepsilon_0}{m^*(1+i\omega t)}e^{i\omega t}$$

代入电流密度：

$$J=-nev=\frac{ne^2\tau\varepsilon_0 e^{i\omega t}}{m^*(1+i\omega t)}=\sigma(\omega)\varepsilon$$

令 $\sigma(0)=\dfrac{ne^2\tau}{m^*}$，可以化简得

$$\sigma(\omega)=\sigma(0)\left[\frac{1-i\omega t}{1+(\omega t)^2}\right]$$

6-22　在低温下实验测出某绝缘晶体的比热容与温度的关系 $C_V/T^{\frac{3}{2}}-T^{\frac{3}{2}}$ 为一直线，斜率为 B，截距为 A，如图 6-8 所示。

(1) 写出低温下 C_V 与 T 的关系。

(2) 若已知直线的斜率部分来源于声子对比热容的贡献，求 B 与德拜温度 Θ_D 的关系。

(3) 设截距部分来源于某玻色子对比热容的贡献，试估计该准粒子的色散关系 $\omega=q^{\mu}$

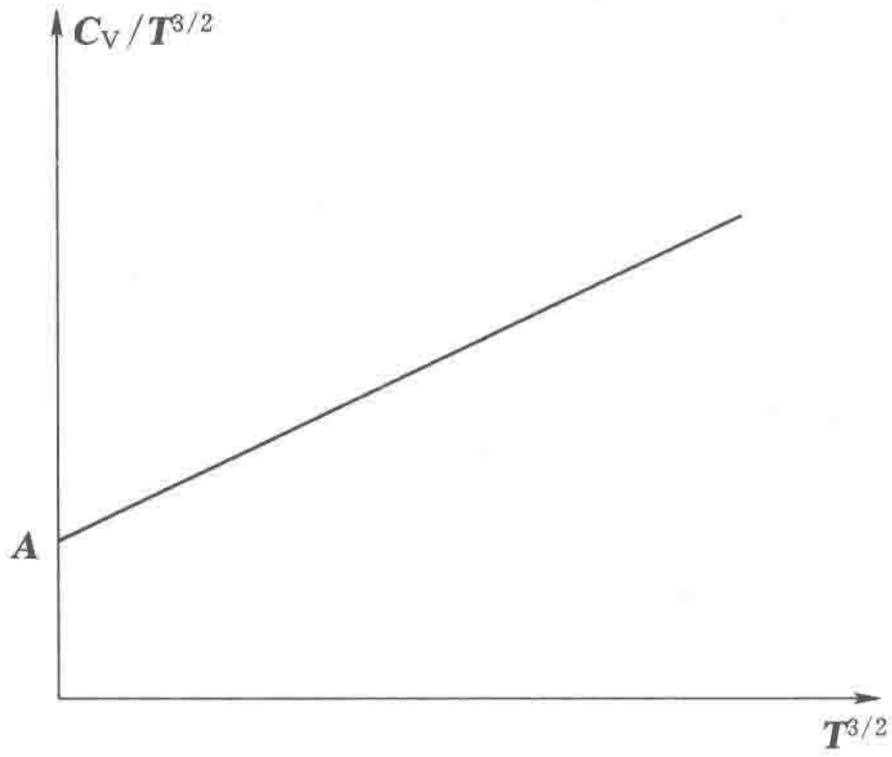


图 6-8　习题 6-23 图

中的 μ 是多少?

解: (1) 已知比热容与温度的关系 $C_v/T^{\frac{3}{2}}-T^{\frac{3}{2}}$ 为一直线，斜率为 B，截距为 A，故

$$C_v/T^{\frac{3}{2}}=BT^{\frac{3}{2}}+A$$

即

$$C_v=BT^3+AT^{\frac{3}{2}}$$

(2) 由于直线的斜率部分 BT^3 来源于声子对比热容的贡献，故根据德拜模型，在低温下：

$$BT^3\approx C_v=\frac{12\pi^4 NK_B}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

故：

$$B\approx\frac{12\pi^4 NK_B}{5}\frac{1}{\Theta_D^3}$$

(3) 由于直线的斜率部分 BT^3 来源于某玻色子对比热容的贡献，故 $AT^{\frac{3}{2}}$ 来自声子对比热容的贡献。

如第四章相关题结论，在 d 维晶格中，设 $\omega\propto q^{\mu}$，则 $C_v\propto T^{\frac{d}{\mu}}$ 对应 $AT^{\frac{3}{2}}$。

对于三维晶格，$d=3$，很显然 $\mu=2$。

第七章　周期场中的电子态

➢ 学习目标

通过本章学习，了解晶体能带理论的基本假设和处理问题的基本思路；进一步理解布里渊区、费米面、费米速度、费米温度和费米半径等基本概念；深入理解布洛赫定理及其推论的证明、准经典运动的特点及其使用的条件；掌握晶体能带的基本特征、近自由电子近似、紧束缚近似方法及其结论、准经典运动下平均速度、加速度和有效质量张量的计算方法，并通过周期势场中近自由电子近似、单电子布洛赫波的多种求解方法、准经典运动下平均速度、加速度和有效质量张量的学习与练习，具有进一步研究与探索固体电子理论的能力。在此基础上，深入理解导体、半导体及绝缘体的能带理论解释。

本章重点难点：布洛赫定理与布洛赫波、晶体能带的基本特征、自由电子近似、紧束缚近似、能态密度、布里渊区，以及对于给定的周期势场，如何计算其能带结构及电子的有效质量等。

➢ 学习内容概述

一、能带理论

能带理论是讨论晶体（包括金属、绝缘体和半导体的晶体）中电子的状态及其运动的一种重要的近似理论。

根据第六章金属电子论可知，晶体可以视为由**价电子**和**原子实（或称离子实）**组成的复杂多体系统，其中原子实是由内层结合能高的**芯电子和原子核**构成。电子在离子规则排列的晶格空间内运动，一方面要受晶格的作用，另一方面电子与电子之间也有相互作用，同时位于格点的原子实也在不停地运动。

要了解晶体中的电子状态，必须写出晶体中存在着相互作用的所有离子和电子系统的**薛定谔方程**。这显然是一个复杂的多体问题，无法直接求解。因此需要**作一些近似处理**，将多粒子问题简化为**单电子在周期场中运动**的问题。晶体中其他所有电荷的影响均可用此单电子的周期势场来概括。所以，能带理论其实是一个近似理论。

1. 能带理论的 3 个基本近似

（1）**绝热近似**：由于电子运动速度远大于原子实的**运动速度**（基于两者质量差别很大），**研究电子运动的时候可以近似的认为原子实固定在其瞬时格点位置上**，而研究原子实的运动时则不需要考虑空间中电子的分布。这种**将电子的运动和原子实的运动分离为独立的两部分（退耦过程）**的近似就是**绝热近似**，也称为**玻恩-奥本海默近似**。通过绝热近

似，可以**将一个多粒子体系问题简化为多电子问题**。

（2）**单电子近似**：多电子体系依然是个庞大的体系，无法直接求解薛定谔方程。因此需要进一步简化。近似认为，无论单个电子在晶体中所受**原子实**的相互作用和**其余电子**的相互作用形式如何，都**设想单个电子都在固定的正离子势场和其他电子所形成的平均势场中运动**，从而**把多电子问题简化为单电子问题**。这就是**单电子近似**，又称**哈特里-福克自洽场近似**。

（3）**周期势场近似**：在一般的温度下，晶格振动的幅度不大，晶格势场对周期性的偏离很小，可以近似认为所有原子实都处于平衡位置。**假设所有电子及原子实产生的场具有晶格周期性，这就是周期势场近似**。

2. 电子共有化和能带的形成

当大量的原子相互接近而形成晶体时，由于原子离得很近，**每个电子不仅受自身原子核的作用，还受相邻原子核的作用**，它的轨道和能量都将有相应的变化。这样任一电子就不再单纯地属于某个原子，而为各原子所共有，这一特性称为**“电子共有化”**。不同轨道的电子共有化程度不同。很明显，**离原子核越远的电子受其他原子的影响越大，共有化程度也越高**。

量子力学可以证明，晶体中电子共有化的结果，使原来每个原子中所具有的能量相同的电子能级，**因各原子的相互影响而分裂成为一系列和原来能级很接近的新能级**，这些新能级基本上连成一片而形成一个带，称为**能带**。

3. 能带理论的两个重要模型

一种是**晶体势场的周期起伏比较弱**（大多数金属），可以看成是**对自由电子的微扰**，称为**近自由电子近似**；另一种是晶体势场的**周期起伏很大**（惰性元素晶体），晶体中的电子**比较紧地束缚于某一原子附近，周期势场可以看作是对原子势场的微扰，称为紧束缚近似**。

注：固体能带论的问题**实际上仍是一个周期场中波的传播问题**。与晶格振动不同的是，这里的波**是德布罗意波而不是弹性波**。这里涉及的方程是一个**标量方程**，不像晶格振动，常常涉及张量方程。

二、布洛赫定理

1. 周期性势场

设晶体中的原子规则排列成晶格，晶格具有周期性，因而势场 $V(\boldsymbol{r})$ 也具有周期性：$V(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)$，其中格矢 $\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$。

2. 电子的波动方程

在上述周期性势场中运动的电子，其波动方程即薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r})$$

周期性势场与波动方程合称为能带理论基本方程。

3. 电子的波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 与布洛赫定理

$\psi(\boldsymbol{r})$ 是上述定态薛定谔方程的**本征函数**，形式为

$$\psi(\boldsymbol{r})=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}u_{\mathrm{k}}(\boldsymbol{r})$$

式中：$\boldsymbol{k}$ 为**波矢**，是用以表征电子状态的量子数。波幅 $u_{\mathrm{k}}(\boldsymbol{r})$ 为具有晶格周期性的函数，即满足

$$u_{\mathrm{k}}(\boldsymbol{r})=u_{\mathrm{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_{\mathrm{l}})$$

这说明，**周期性势场中电子的波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 是一个周期性调幅的平面波**。该结论称为**布洛赫定理**。$\psi(\boldsymbol{r})$ 也被称为**布洛赫函数**。

$\psi(\boldsymbol{r})$ 是平面波与周期函数的乘积，即被周期势场调幅了的平面波。布洛赫函数的**平面波因子描述晶体电子共有化运动**，即电子可以在晶体内自由运动，而**周期函数的因子描述电子在原胞中的运动，这取决于原胞中电子的势场**。

显然可以进一步推出：

$$\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_{\mathrm{l}})=\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_{\mathrm{l}}}\psi(\boldsymbol{r})$$

上式表明，当平移晶格矢量 $\boldsymbol{R}_{\mathrm{l}}$ 时，波函数只增加了位相因子 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_{\mathrm{l}}}$。**布洛赫定理是由晶体的平移对称性导出的，凡是周期结构中的波都具有布洛赫波函数的形式**。

4. 波矢 $\boldsymbol{k}$ 的取值与物理含义

波矢 $\boldsymbol{k}$ 的物理意义是：**原胞之间电子波函数相位的变化**。波矢的取值由周期性边界条件（即**玻恩-卡门边界条件**）来定，利用布洛赫定理可得

$$\boldsymbol{k}=\frac{l_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{l_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{l_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3$$

波矢 $\boldsymbol{k}$ 代表空间中均匀的状态点，其密度为 $\frac{V}{(2\pi)^3}$，其取值**限定在第一布里渊区**内，取值总数与晶体的原胞数 N 相同。

三、近自由电子近似

1. 模型

（1）电子在一个周期性势场中自由运动（单电子模型）。

（2）关于势场的假定：周期性势场随距离的变化很小，可用量子力学中的**微扰法**来处理。即

$$V(x)=V_0+\sum_n V_{\mathrm{n}}\mathrm{e}^{\frac{2\mathrm{i}\pi nx}{a}}$$

由于势场随距离的变化很小，即**弱周期性势场中电子受到的作用和恒定势场时差不多**，因此称为**近自由电子近似**。在处理过程中，可把自由电子的波函数作为**零级近似波函数**。

2. 零级近似的波动方程、波函数与能量

以一维为例。考虑一根长为 L 的一维晶体，具有 N 个原胞，则有 $L=Na$。薛定谔方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)\psi=0$$

可解出波函数 $\psi_{\mathrm{k}}^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$，且 ψ_{k}^0 与 $\psi_{\mathrm{k}'}^0$ 满足**正交归一化条件**。

能量本征值 $E_k^0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+V_0$，且波矢 $k=\frac{2\pi}{L}n$，$n=0,\pm1,\pm2,\cdots$。

显然，零级近似下的解为自由电子，能量本征值 E_k^0 作为 k 的函数，**具有抛物线形式**，所以称为近自由电子近似。

3. 考虑到微扰后的波动方程、波函数与能量（非简并）

根据微扰论，系统哈密顿量为

$$H=H_0+H'$$

其中 $$H_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V_0,\ H'=V'(x)=\sum_n{}'V_n e^{\frac{i2\pi nx}{a}}$$

因此，波函数 $\psi_k=\psi_k^0+\psi_k^{(1)}+\cdots$。

其中 $$\psi_k^0=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx},\ \psi_k^{(1)}=\sum_{k'}{}'\frac{H'_{k'k}}{E_k^0-E_{k'}^0}\psi_{k'}^0$$

即为

$$\psi_k=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}u(x)$$

其中 $$u(x)=1+\sum_n{}'\frac{2m}{\hbar^2}\frac{V_n^*e^{-\frac{i2\pi nx}{a}}}{k^2-\left(k-\frac{2\pi}{a}n\right)^2}$$

该波函数代表波矢为 k 的前进的平面波，以及被周期性势场所散射的波的叠加，另外，系统能量为

$$E_k=E_k^0+E_k^{(1)}+E_k^{(2)}+\cdots$$

其中 $$E_k^{(1)}=H'_{kk},\quad E_k^{(2)}=\sum_{k'}\frac{|H'_{kk'}|^2}{E_k^0-E_{k'}^0}$$

即 $$E_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+V_0+\sum_n\frac{2m}{\hbar^2}\frac{|V_n|^2}{k^2-\left(k-\frac{2\pi}{a}n\right)^2}$$

在一般情况下，由各原子所产生的散射波的位相之间没有什么关系，**散射波振幅很小，且可以彼此相互抵消，周期性势场对于前进的平面波影响不大**，这正是非简并微扰论适用的情况。

从另一个角度看，当 $k=\frac{n\pi}{a}$ 时，$k'=k-\frac{2\pi}{a}n=-\frac{n\pi}{a}$，两个状态具有相同的能量，$E_{k'}^0=E_k^0$ **属于能量的简并状态**。因而非简并微扰论不再适用，而应利用简并情况下的微扰论进行处理。

4. 简并情况下的波函数和能量

在 k' 和 k 态的简并情况下，例如 $k=\frac{n\pi}{a}$ 和 $k'=-\frac{n\pi}{a}$ 时，波函数为

$$\psi^0=A\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}+B\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik'x}$$

显然，零级近似波函数是一种前进波和反射波迭加而成的驻波。这两种波的振幅相同，位相也相同，只是方向相反。其原因是，$k=\frac{n\pi}{a}$ 时，原子实对电子波的衍射作用强烈

到如此程度，以至于沿任何一个方向前进都不可能。

综上，$k=\frac{n\pi}{a}$即$n\lambda=2a$，正好满足布拉格条件，$2d\sin\theta=n\lambda$。显然在$d\to a$，$\theta\to\frac{\pi}{2}$时电子遭到全反射，具有这种波长的电子不能在晶体中运动，此时电子速度$v=0$，没有动能只有势能。

能量为

$$E_{\pm}=T_{\mathrm{n}}+V_0\pm|V_{\mathrm{n}}|+T_{\mathrm{n}}\left(1\pm\frac{2T_{\mathrm{n}}}{|V_{\mathrm{n}}|}\right)\Delta^2$$

在$k=\frac{n\pi}{a}$和$k'=-\frac{n\pi}{a}$附近能量表达式为

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\left[E_{\mathrm{k}}^0+E_{\mathrm{k}'}^0\pm\sqrt{(E_{\mathrm{k}}^0-E_{\mathrm{k}'}^0)^2+4|V_{\mathrm{n}}|^2}\right]$$

在$k=\frac{n\pi}{a}$处，由于周期性微扰势场的作用，动能将从原来的E_{k}^0增加或减少，即有两个能量$E_{\mathrm{k}}^0+|V_{\mathrm{n}}|$和$E_{\mathrm{k}}^0-|V_{\mathrm{n}}|$，这两个能量之间的能量范围的值是不允许的，这个能量范围称为**禁带，其宽度为**$2|V_{\mathrm{n}}|$。各带的间隔直接对应于$E(k)$图线在$k=\frac{n\pi}{a}$处的间断值$2|V_1|$，$2|V_2|$，$2|V_3|$，…。**周期场的变化越剧烈**，各傅里叶系数也越大，**能量间隔也将越宽**。

周期场中电子的能级形成能带是能带论最基本的结果之一。我们将看到，正是这个结论，提供了导体和非导体的理论解释。各能带之间的间隔称为“带隙”或“禁带”。在带隙中不存在能级。

5. 准连续能级和能带

根据前述讨论，k只能取一些分立值$k=\frac{2\pi}{Na}l$，对应每一个l应有一个能级。当N很大时，k的取值是十分密集的，相应的能级也同样十分密集，因此称为**准连续能级**。最重要的特点是**准连续的能级分裂为一系列由允许带和禁带组成的能带**。

6. 能带中的量子态数目

由于每个k值在$\boldsymbol{k}$空间所占线度为$\frac{2\pi}{Na}$，各能带所对应的k值范围是$\frac{2\pi}{a}$，所以每个能带所包含的k值数目为$\frac{2\pi}{a}\Big/\frac{2\pi}{Na}=N$，等于正格子中原胞的数目，计入自旋，每个能带中包含有$2N$个量子态。

7. 简约波矢与能带的关系

在一维$E(k)$-k关系曲线中，可以通过平移把线段a由$[\pi/a,2\pi/a]$移至$[-\pi/a,0]$，成为线段a'，从而可以把第二布里渊区中的$E-k$关系曲线a，用简约布里渊区中的a'来表示。

同理其他布里渊区的线段也可以做相应的移动。在一维情况下，我们可以把这种移动表示为$k=\frac{2\pi}{a}m+\boldsymbol{k}$，其中$m$为整数。其中$k$为任一布里渊区中的波矢，$\boldsymbol{k}$为简约布里渊

区中的相应波矢，称为**简约波矢**。从而可把布洛赫函数 $\psi_k(x)=e^{ikx}u(x)$ 表示为 $\psi_k(x)=e^{ikx}\left[e^{i\frac{2\pi}{a}mx}u(x)\right]$。由于 $e^{i\frac{2\pi}{a}mx}$ 是一个周期函数，所以中括号内的函数仍为一周期函数。

因此，每一个能带中的各状态对应于在 $\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right]$ 间不同的简约波矢 $\boldsymbol{k}$，而一个简约波矢 $\boldsymbol{k}$ 则对应能量高低不同的一系列状态，分别属于能带 1，2，3，…。所以一般地标志一个状态需要标明：①它属于哪一个能带；②它的简约波矢 $\boldsymbol{k}$ 等于什么？

8. 能带的简约区、扩展区和周期区图

描述固体能带结构有三种图式：

（1）简约区图：将不同能带平移适当的倒格矢进入到第一布里渊区内表示（在简约布里渊区内画出所有能带）。

（2）扩展区图：在不同的布里渊区画出不同的能带。

（3）周期区图：在每一个布里渊区周期性地画出所有能带（强调任一特定的波矢 $\boldsymbol{k}$ 的能量可以用和它相差 K_h 的波矢来描述）。

每个布里渊区中波矢 $\boldsymbol{k}$ 可取 N 个值，而能带序号越小，能带宽度越小，故能带序号越小，能态密度越大。

四、紧束缚近似

紧束缚近似是 1928 年由布洛赫提出来的，它适用于描写晶体内层电子及绝缘材料的价电子形成的能带。

1. 模型

当晶体中原子的间距较大，**原子实对电子有相当强的束缚作用**。当电子距某个原子实较近时，电子的运动主要受该原子势场的影响，这时电子的行为与孤立原子中电子的行为相似。这时，**可将孤立原子看成零级近似**，将其他原子势场的影响看成小的微扰。此方法称为**紧束缚近似**。

2. 势场

设想晶体中的原子间距比较远，每个原子势场对电子有较强的束缚作用。因此将晶体中电子的势能表示为：$U(\boldsymbol{r})=V_0(\boldsymbol{r})+V'(\boldsymbol{r})$。其中 $V_0(\boldsymbol{r})$ 是电子附近的离子实作为孤立原子时的势场，这是基本的势场；$V'(\boldsymbol{r})$ 是其他离子实和电子的总势场；作为微扰，$V'(\boldsymbol{r})<0$，否则不能结合成晶体。

3. 薛定谔方程及其解

薛定谔方程可写为

$$\hat{H}_0\psi_k+\hat{H}'\psi_k=E\psi_k$$

式中，$\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_0(\boldsymbol{r})$，$\hat{H}'=V'(\boldsymbol{r})$。

根据原子轨道线性组合法，波函数 $\psi_k(\boldsymbol{r})=C_0e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}\sum_l e^{-i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_l)}\varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_l)$

能量为

$$E=E_0-\alpha-\gamma\sum_l e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_l}$$

4. 应用（以简单立方晶格为例）

现在以简立方晶格为例说明上式的应用。简立方晶格中每个原子有 6 个最近邻 $(\pm a,0,0)$，$(0,\pm a,0)$，$(0,0,\pm a)$，**代入上式，得**

$$E=E_0-\alpha-\gamma(e^{ik_x a}+e^{-ik_x a}+e^{ik_y a}+e^{-ik_y a}+e^{ik_z a}+e^{-ik_z a})$$
$$=E_0-\alpha-2\gamma(\cos k_x a+\cos k_y a+\cos k_z a)$$

(1) 能带宽度：设能带底位于 $k_x=k_y=k_z=0$，得简立方晶格能带底的能量为

$$E_{min}=E_0-\alpha-6\gamma$$

则在能带顶 $k_x=k_y=k_z=\pm\frac{\pi}{a}$，能量为 $E_{max}=E_0-\alpha+6\gamma$。

因此能带（允许带）宽度为

$$E_{max}-E_{min}=(E_0-\alpha+6\gamma)-(E_0-\alpha-6\gamma)=12\gamma$$

显然能带宽度决定于最近邻原子数（**配位数**）和 γ 的数值，γ 取决于波函数交迭的程度，交迭越大，γ 值越大，能带就越宽。

对于外层轨道的电子，波函数交迭的程度大，γ 值就大，从而能带也就比较宽；反之，对于内层电子，波函数交迭程度小，γ 值也小，能带也就比较窄。

(2) 在能带极值附近 E 的表达式：在能带极小值附近，即 $k_x=k_y=k_z=0$ 附近。将能带用泰勒级数展开，只保留到的二次项。得

$$E=E_0-\alpha-2\gamma\left[1-\frac{(k_x a)^2}{2!}+1-\frac{(k_y a)^2}{2!}+1-\frac{(k_z a)^2}{2!}\right]$$
$$=E_0-\alpha-2\gamma\left[3-\frac{1}{2}a^2(k_x^2+k_y^2+k_z^2)\right]$$
$$=E_0-\alpha-6\gamma+a^2k^2\gamma$$
$$=E_{min}+\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}$$

式中：$E_{min}=E_0-\alpha-6\gamma$ 为能带底能量；$m^*=\frac{\hbar^2}{2a^2\gamma}$ 为在能带底电子的有效质量。

由此可见，**外层电子：轨道重叠多→电子波函数交迭大→γ 大→m^* 小→电子较自由；内层电子：轨道重叠少→电子波函数交迭小→γ 小→m^* 大→电子不那么自由。**

同理，可得出能带极大值附近 E 的近似表达式为

$$E=E_0-\alpha+6\gamma+\frac{\hbar^2}{2m^*}(\Delta k)^2=E_{max}+\frac{\hbar^2}{2m^*}(\Delta k)^2$$

式中：$m^*=-\frac{\hbar^2}{2a^2\gamma}$ 为能带顶附近的有效质量。

可见，m^* **在能带底为正，在能带顶为负。**

五、电子的准经典运动

1. 晶体中电子准经典运动的两个基本公式

$$\begin{cases}\boldsymbol{v}=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\boldsymbol{k})\\ \frac{d\boldsymbol{k}}{dt}=\frac{1}{\hbar}\boldsymbol{F}\end{cases}$$

式中：$\boldsymbol{v}=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\boldsymbol{k})$ 为布洛赫电子的平均速度。

2. 晶体中电子由外加力场所产生的加速度和有效质量

加速度为

$$\boldsymbol{a}=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}_\alpha}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial k_\alpha}E(\boldsymbol{k})\right]$$

$$=\frac{1}{\hbar}\sum_\beta\frac{\partial k_\beta}{\partial t}\frac{\partial}{\partial k_\beta}\left[\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_\alpha}\right]=\frac{1}{\hbar^2}\sum_\beta F_\beta\frac{\partial^2}{\partial k_\beta\partial k_\alpha}E(\boldsymbol{k})$$

写成矩阵形式为

$$\begin{pmatrix}\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}t}\\ \frac{\mathrm{d}v_y}{\mathrm{d}t}\\ \frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t}\end{pmatrix}=\frac{1}{\hbar}\begin{pmatrix}\frac{\partial^2E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2E}{\partial k_x\partial k_y} & \frac{\partial^2E}{\partial k_x\partial k_z}\\ \frac{\partial^2E}{\partial k_y\partial k_z} & \frac{\partial^2E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2E}{\partial k_y\partial k_z}\\ \frac{\partial^2E}{\partial k_z\partial k_x} & \frac{\partial^2E}{\partial k_z\partial k_y} & \frac{\partial^2E}{\partial k_z^2}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}F_x\\ F_y\\ F_z\end{pmatrix}$$

可得到有效质量张量，其分量分别为

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2E}{\partial k_\alpha\partial k_\beta}$$

若选 k_x、k_y、k_z 沿张量主轴方向，则张量非主对角线上的元素均为零，则有效质量张量为

$$\begin{pmatrix}m_{xx}^* & 0 & 0\\ 0 & m_{yy}^* & 0\\ 0 & 0 & m_{zz}^*\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2E}{\partial k_x^2}} & 0 & 0\\ 0 & \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2E}{\partial k_y^2}} & 0\\ 0 & 0 & \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2E}{\partial k_z^2}}\end{pmatrix}$$

(1) 有效质量与惯性质量的比较： $m^*=\frac{\hbar^2}{\mathrm{d}^2E/\mathrm{d}k^2}$ 并不是电子的惯性质量，只不过在外力与加速度的关系上，相当于质量的作用，因此称之为**有效质量**。

(2) 有效质量与晶体内部势场的关系： 晶体中的电子在外力作用下运动时，不仅受到外场作用，同时还要受到内部势场的作用。要想找出内部势场的具体形式，从而求出加速度，有一定困难。

引入有效质量后使问题变得简单了，它直接把外力和电子的加速度联系起来。内部势场的作用，则由有效质量加以概括。这样处理后，晶体电子所受的外力和加速度的关系与牛顿第二定律类似，可以方便地描述电子运动的规律。

(3) 动量交换对有效质量的影响： 晶体中的电子在外力作用下，同时还受到晶体内部原子、电子的作用。这种作用主要通过布拉格反射的形式表现出来。电子和晶格之间要交换动量。

有效质量 $m^*>0$ 时，说明电子从外力场获得的动量大于电子交给晶格的动量；$m^*<0$ 时，说明电子从外场得到的动量少于它交给晶格的动量。在拐点处，电子从外场得到的动量等于它交给晶格的动量。

六、导体、半导体及绝缘体的能带解释

能带理论首次对导体、绝缘体和半导体的区别提出了一个理论上的解释，这是能带论发展初期的一个重大成就，此后逐步发展了有关导体、绝缘体和半导体的现代理论。

1. 重要名词

满带：各能级都被电子完全充满的能带（一个晶体可以有多个满带）。

价带：半导体（$T=0$K）或绝缘体被电子填充的最高能带。

导带：对导电有贡献的部分填充电子的最高能带。

空带：能带中所有电子状态均未被电子占据。

允带：每一个原子能级在晶体中分裂成一个能带，由于能带中任一能级上都可有电子存在，所以**能带叫做允带**。

禁带：在**相邻的能带之间**可以有一定的**能量间隔**，在这间隔中，电子不能处于稳定状态，这实际上形成了一个禁区，称为**禁带**。

空穴：价带中未被电子占据的空的状态称为空穴，可视作带正电。由于空穴的导电而产生的导电性称为空穴导电性。

载流子：电子和空穴统称为载流子。

2. 导体、半导体及绝缘体的能带解释

（1）在**绝缘体**中，电子恰好填满较低的一系列能带，**较高的各能带全是空的**。由于**满带电子不导电**，所以尽管电子很多，却不导电。绝缘体中能量最高的满带称为**价带**。

（2）**在 $T=0$K 时，半导体的能带填充情况与绝缘体相同**，其区别仅在于半导体的满带与其上方最近邻的空带之间的禁带宽度比绝缘体小得多。

当 $T>0$K 时，**满带中的电子可被热激发到原来空着的最近邻允带中**，使这两个能带都成为部分填充带，较高的能带（原空带）中为电子导电，称为导带；较低的能带（原满带）中可理解为**空穴导电**，称为价带。

如在本征半导体中掺入Ⅲ族元素，可增加价带中的空穴浓度（p 型半导体）。如掺入Ⅴ族元素，可增加导带中的电子浓度（n 型半导体），都可提高半导体的电导率。

（3）在**导体**中，除去一系列满带外，**在其上边最近邻的允许带中，还部分填充着电子**，该能带中的电子可以导电，称为导带。

有些晶体，其最高能带本应是满带，但却有金属性质。这是由于晶体中各不相同晶向上格点的周期不同，从而使这些方向上禁带出现的位置不同，因而**不同方向上的能带相互重叠**。

若一个方向上的空带与另一个方向上的满带发生重叠，形成最高能带，则该能带成为部分填充带。例如上节所讲的立方晶格的 $k_{[100]}$ 和 $k_{[111]}$ 方向。

3. 半金属的能带

在金属和半导体之间还存在一种中间情况，**一些晶体的导带底和价带顶具有相同能量**

或发生轻微交叠。在此情形下，通常在导带中存在一定数量电子的同时，在价带中还存在一定数量的空穴。这类晶体导带电子的密度比普通金属要少几个数量级，因而称为半金属。如 Bi，其电子密度 $3\times10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$，比典型金属小 10^5 倍。其电阻率比大多数金属高 10～100 倍。这类物质还有 As、Sb 等。

七、费米面的构造法

(1) 画出布里渊区的广延区图形。

(2) 画出自由电子费米面（费米面的广**延区图**）。

$$\eta N=\int_0^{k_\mathrm{F}} Z(\boldsymbol{k})\mathrm{d}\boldsymbol{k}=\int_0^{k_\mathrm{F}}\frac{2N}{A^*}2\pi k\mathrm{d}k=\frac{2N}{A^*}\pi k_\mathrm{F}^2$$

其中费米波矢 $k_\mathrm{F}=\left(\dfrac{A^*}{2\pi}\eta\right)^{\frac{1}{2}}$。

(3) 将落在各个布里渊区的费米球片段平移适当的倒格矢**进入简约布里渊区中等价部位**。

(4) 对自由电子费米面加以修正，即**费米面同布里渊区边界垂直相交以及尖角处要钝化**（费米面的简约区图）。

➢ 思考题

7-1 简述布洛赫电子论的三个基本近似。比起金属电子论，布洛赫电子论的改进之处在哪？

答：三个基本近似分别是：

(1) **绝热近似：**由于电子和原子实之间的质量差异很大，电子的运动速度远远大于离子实的运动。因此在处理固体中电子的运动时，可以近似认为原子实固定在格点上不动。

(2) **单电子近似：**固体中的原子实和其他电子的影响可以用一个平均场代替，这样系统中的电子将存在一系列定态，进一步假设定态分布满足费米-狄拉克统计。最终使得多电子问题简化为解单电子的波动方程问题。

(3) **周期场近似：**无论单个电子与原子实间的相互作用以及单个电子与其他电子间的相互作用如何，都假定电子所处势场是周期性势场。

简而言之，通过绝热近似，将包含原子实和电子的复杂多体问题，转化为多电子问题。再通过单电子近似，将多电子问题转化为单电子问题。进一步，使用周期场近似，将单个电子在晶体中的运动，近似看作电子在“由原子实与其他电子的平均电荷分布所形成的势场”中的运动。

比起金属电子论，布洛赫电子论多考虑了电子和原子实间的相互作用以及电子与电子间的相互作用，使模型更切合真实情况。

7-2 波矢空间与倒格空间有何关系？为什么说波矢空间内的状态点是准连续的？

答：波矢空间与倒格空间处于统一空间（$\boldsymbol{k}$ 空间），倒格空间的基矢分别为 $\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$，而波矢空间的基矢分别为 $\dfrac{\boldsymbol{b}_1}{N_1}$，$\dfrac{\boldsymbol{b}_2}{N_2}$，$\dfrac{\boldsymbol{b}_3}{N_3}$，其中 N_1、N_2、N_3 分别是沿正格子基矢 $\boldsymbol{a}_1$，

$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 方向晶体的原胞数目。另外，在简易布里渊区中，电子的波矢数目等于晶体的原胞数目：$N=N_1N_2N_3$。

由第二章相关知识，倒格空间中一个倒格点对应的体积为 $\Omega^*=\boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{b}_2\times\boldsymbol{b}_3)$，波矢空间中一个波矢点对应的体积为 $\frac{\boldsymbol{b}_1}{N_1}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{b}_2}{N_2}\times\frac{\boldsymbol{b}_3}{N_3}\right)=\frac{\Omega^*}{N}$，显然后者是前者的 $\frac{1}{N}$。由于 N 是晶体的原胞数目，数目巨大，所以一个波矢点对应的体积与一个倒格点对应的体积相比是极其微小，波矢点处于倒格空间中是稠密分布的。因此，可把波矢空间内的状态点看成是准连续。

7-3　一个能带有 N 个准连续能级的原因是什么？一个能带最多可以容纳的电子数是多少？应用上两问的结论，求一维简单晶格中一个能级可以包含的电子数。

答：若晶体内的总原胞数为 N，每个能带对应的波矢空间等于一个倒格原胞区间 $\frac{2\pi}{a}$。而在一维情况下，一个波矢对应的区间为 $\frac{2\pi}{L}=\frac{2\pi}{Na}$，所以一个能带包含 N 个不同的波矢状态。由泡利原理可知，N 个原胞内原子的价电子不能处于同一能级，要劈裂为 N 个准连续的能级并构成一个能带。

考虑电子的自旋状态，每个能带包含 $2N$ 个量子态，即一个能带最多容纳 $2N$ 个电子。由电子能量 $E(\boldsymbol{k})$ 的公式：

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

可知 $E(\boldsymbol{k})$ 是波矢 $\boldsymbol{k}$ 的偶函数，所以一条能带上有 $\frac{N}{2}$ 个能级。因此一个能级上包含 4 个电子。

7-4　按照近自由电子近似，禁带形成的直接原因是什么？按紧束缚近似呢？本质原因又是什么？

答：在近自由电子近似下，电子的波函数是平面波，因此其传播类似于 X 射线在晶体中的传播。对于在倒格子矢量 $\boldsymbol{K}_h$ 中垂面及其附近的波矢 $\boldsymbol{k}$，即布里渊区界面附近的波矢 $\boldsymbol{k}$，由于电子在边界受到强烈散射，波矢 $\boldsymbol{k}$ 接近布拉格反射条件，反射波与入射波干涉形成驻波，从而在晶体中形成电子的两种分布状态。主要分布于原子周围的电子能量较均匀分布时降低，主要分布于原子之间的电子能量升高，因而出现禁带。

在紧束缚近似下，当原子相互接近时，原子的电子云发生交叠，原孤立原子的能级由于原子间的相互作用而形成一个能带。当能带的宽度小于孤立原子的相邻能级间隔时，就出现禁带。

从本质上看，禁带的形成是电子在周期性势场中运动的必然，这也是能带理论的最基本结果之一。禁带宽度由周期性势场的傅立叶系数 V_n 决定，大小恰好是 $2|V_n|$。

7-5　试说明电子波矢 $\boldsymbol{k}$ 满足 $\boldsymbol{K}_n\left(\boldsymbol{k}+\frac{\boldsymbol{K}_n}{2}\right)=0$ 时的物理意义及应用。

答：当电子的波矢 $\boldsymbol{k}$ 满足关系式 $\boldsymbol{K}_n\left(\boldsymbol{k}+\frac{\boldsymbol{K}_n}{2}\right)=0$ 时，可知 $\boldsymbol{k}+\frac{\boldsymbol{K}_n}{2}$ 与 $\boldsymbol{K}_n$ 垂直，且 $\boldsymbol{k}$ 的末端落在倒格矢的中垂面上。此时，$\boldsymbol{k}$ 很大且其末端落在了布里渊区边界上，$\boldsymbol{k}$ 垂直于布

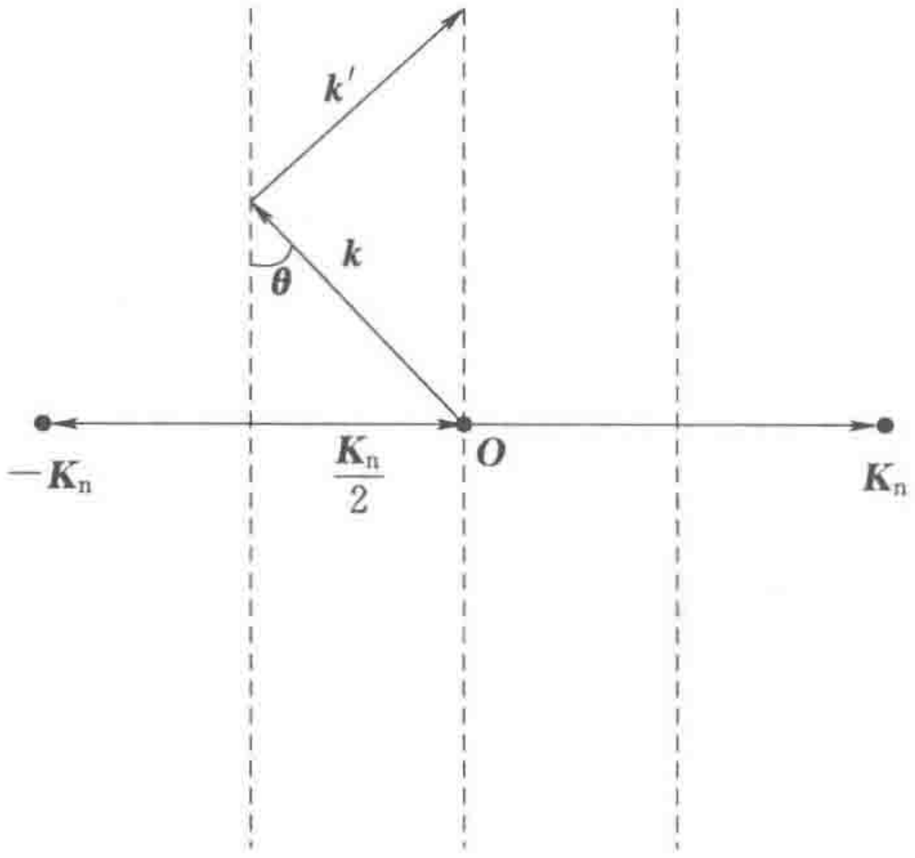


图 7-1　电子波矢与布里渊区边界

里渊区边界的分量的模等于$\frac{K_n}{2}$，如图 7-1 所示。

布里渊区边界平行且垂直于 K_n 的晶面族对波矢为 k 的电子具有强烈的散射作用，也就是电子的布拉格反射。不难由图 7-1 推出布拉格反射公式：

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

倒格矢 K_h 与波矢量 K_n 间也存在整数倍关系，因此可以得出布里渊区边界条件：

$$K_h\left(k+\frac{K_h}{2}\right)=0$$

上述边界条件是画晶体布里渊区的重要工具。

7-6　在布里渊区边界上的电子，其能带有何特点？

答：电子的能带依赖于波矢的方向。在任一方向上的布里渊区边界上，近自由电子的能带一般会出现禁带，若电子所处的边界与第 n 个倒格矢 K_n 正交，则禁带的宽度 $E_g=2|V_n|$，其中 V_n 是周期性势场的傅里叶级数的系数。不论何种电子，在布里渊区边界上，其等能面在垂直于布里渊区边界的方向上的梯度为零，即**电子的等能面与布里渊区边界垂直正交**。

7-7　运用题 7-6 的结论证明：对于波矢 k 落在布里渊区边界的电子，若其速度不为 0，则它的速度方向必与布里渊区界面平行。并给出该结论的本质原因。

答：根据电子的平均速度公式：

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

将电子的波矢 k 分成平行于布里渊区边界的分量 $k_{//}$，和垂直于布里渊区边界的分量 $k_\perp$。由此写出得到速度分量的表达式：

$$v_{//}=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k_{//}}$$

$$v_\perp=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k_\perp}$$

由题 7-6 可知，等能面在布里渊区边界上与界面垂直。因此在布里渊区边界上恒有 $\frac{\partial E}{\partial k_\perp}=0$。因此，若电子的速度不为 0，则该速度在垂直于界面的分量 $v_\perp=0$，即速度方向必与布里渊区界面平行。

从本质上看，这一结论是晶格对电子产生布拉格反射的结果。在垂直于界面的方向上，电子的入射分波与晶格的反射分波干涉形成了驻波，对应的速度分量为零。

7-8　近自由电子能带的图像有什么特点？用三种绘制方法，在波矢空间内画出近自由电子的能带。

答：根据禁带上下的电子能量表达式：

$$E_+ = T_n + |V_n| + \left(1 + \frac{2T_n}{|V_n|}\right)\frac{\hbar^2}{2m}\left(k - \frac{n\pi}{a}\right)^2$$

$$E_- = T_n - |V_n| - \left(\frac{2T_n}{|V_n|} - 1\right)\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a} - k\right)^2$$

可以绘制出 $E(\boldsymbol{k})$-$\boldsymbol{k}$ 图像，见图 7-2。

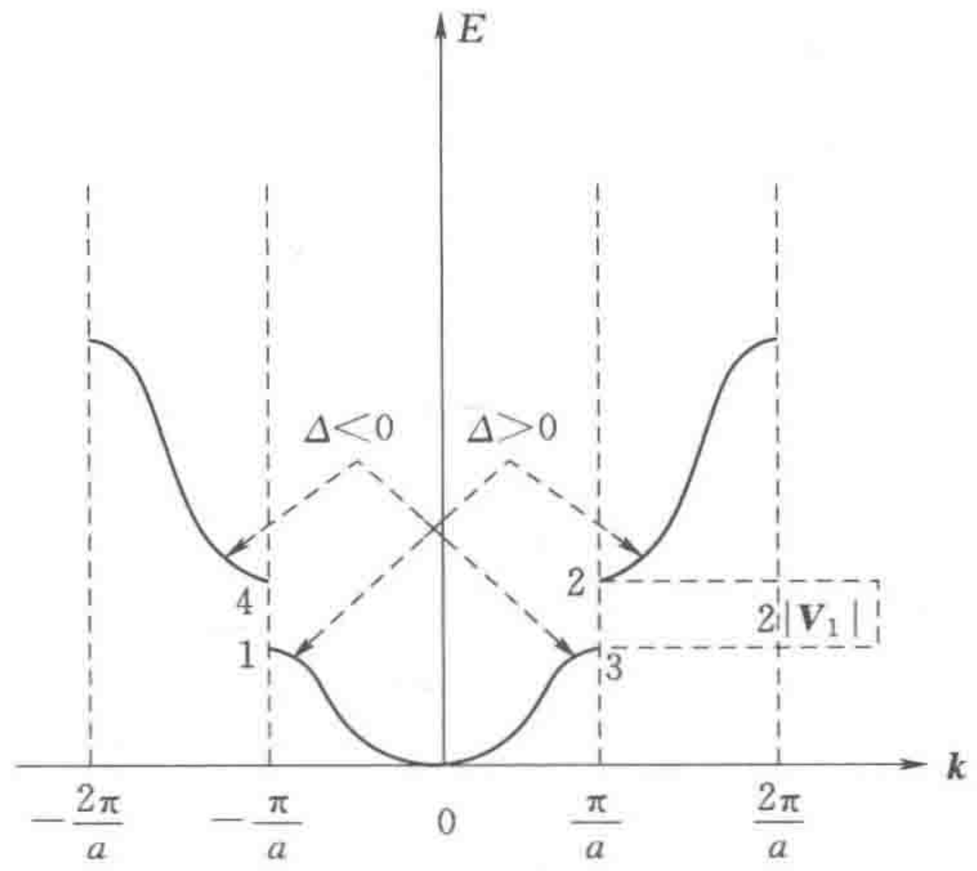


图 7-2　$E(\boldsymbol{k})$-$\boldsymbol{k}$ 图像

从图 7-2 中不难看出：

（1）在 $|\boldsymbol{k}| = \frac{n\pi}{a}$ 处（即布里渊区边界处），电子能量出现禁带，其宽度为 $2|V_n|$。

（2）在布里渊区附近，能带低的电子能量 $E(\boldsymbol{k})$ 与波矢 $\boldsymbol{k}$ 的函数图像是向上弯曲的抛物线；能带顶的 $E(\boldsymbol{k})$ 图像是向下弯曲的抛物线。

（3）当 $|\boldsymbol{k}|$ 远离 $\frac{n\pi}{a}$ 时，电子能量与自由电子能量相近。

常用的三种绘制方法有：周期性表示、简约布里渊区表示和抛物线型表示（扩展型表示）。这三种表示方法是完全等价的，如图 7-3 所示。

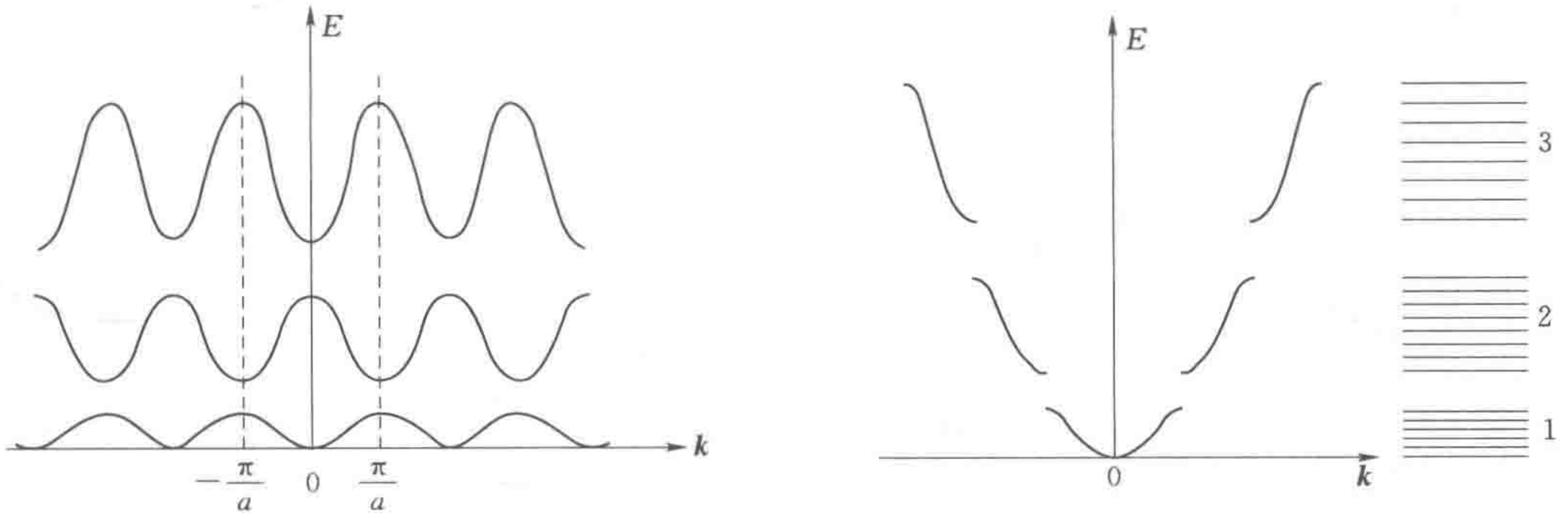


图 7-3　三种绘制能带的方法

由于晶体中电子的波函数按晶格周期调幅，因此电子能量在波矢空间内具有倒格的周期性 $[E(\boldsymbol{k}) = E(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_h)]$。周期性表示可以体现电子能量的周期性变化。

简约布里渊区取 $\boldsymbol{k} \in \left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ 的区间部分，也即第一布里渊区。事实上，通过平移一个倒格子周期 $\frac{2\pi}{a}$，可以将 $\boldsymbol{k} \in \left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ 以外的能带移入简约布里渊区并完全重合。

将相邻禁带间的能带编号，则电子的能量分为 1,2,3,…若干准连续的能带。要标志电子的一个状态，必须指出简约波矢 $\boldsymbol{k}$ 及其所处的能带编号 h。抛物线型表示可以清晰地展现出不同编号的禁带和允带间的差异。不难看出，能带序号越大，能带宽度越大，能态密度越小。

7-9 试根据一维周期性势场的周期特性（周期为 a），写出其势函数 $V(x)$ 的傅里叶级数。

答： 周期势函数 $V(x)$ 的傅里叶展开通式为

$$V(x)=\sum_n V_n e^{i\lambda_n x}$$

上式必须满足势场的周期性，即

$$V(x+a)=V(x)$$

又由

$$V(x+a)=\sum_n V_n e^{i\lambda_n(x+a)}=\sum_n V_n e^{i\lambda_n x}\cdot e^{i\lambda_n a}$$

对比 $V(x)$ 的展开式，显然有 $e^{i\lambda_n a}=1$。因此，λ_n 必为倒格矢，且 $\lambda_n=\frac{2\pi}{a}n$。

代入 $V(x)$ 的傅里叶展开通式，得解

$$V(x)=\sum_n V_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$$

7-10 紧束缚近似模型下，电子的能量是正值还是负值？内层电子的能带与外层电子的能带相比较，哪一个宽？

答： 在紧束缚近似模型下，电子在离子实附近的几率 $|\Psi_k(\boldsymbol{r})|^2$ 大，偏离离子实的几率 $|\Psi_k(\boldsymbol{r})|^2$ 小。而电子在离子实附近的行为与其在孤立原子附近的行为相近。因此，紧束缚近似中电子的能量与在孤立原子中的能量相近。孤立原子中电子的能量是一负值，所以在紧束缚近似中，电子的能量也是负值。

针对内外层电子的能带宽度，不妨以 s 态电子为例。其 $E(\boldsymbol{k})$ 函数可以写为

$$E(\boldsymbol{k})=E_0-\alpha-\gamma\sum_{k_1}e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}_1}$$

很显然，紧束缚近似模型电子能带的宽度取决于积分 γ 的大小，γ 的表达式：

$$\gamma=\int_V\varphi^*(\boldsymbol{r})[V(\boldsymbol{r})-v(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{k}_1)]\varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{k}_1)\mathrm{d}\tau$$

不难看出，γ 的大小又取决于 $\varphi(\boldsymbol{r})$ 与相邻格点的 $\varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{k}_1)$ 的交迭程度。紧束缚模型下，内层电子的 $\varphi(\boldsymbol{r})$ 与 $\varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{k}_1)$ 交叠程度小，外层电子的 $\varphi(\boldsymbol{r})$ 与 $\varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{k}_1)$ 交迭程度大。因此，紧束缚近似模型下，外层电子的能带更宽。

7-11 简述周期性势场中的电子，其有效质量 m^* 与真实质量 m 间的差异。引入 m^* 对研究晶体中电子的问题有什么作用？

答： 晶体中的电子除受外场力的作用外，还和晶格相互作用。设外场力为 $\boldsymbol{F}$，晶格对电子的作用力为 $\boldsymbol{F}_c$，则电子的加速度：

$$\boldsymbol{a}=\frac{\boldsymbol{F}+\boldsymbol{F}_c}{m}$$

但 $\boldsymbol{F}_c$ 的具体形式是难以得知的。因此我们引入有效质量 m^*，令 m^* 满足

$$\boldsymbol{a}=\frac{\boldsymbol{F}}{m^*}$$

很显然，晶格对电子的作用越弱，有效质量 m^* 与真实质量 m 的差别就越小。反之，晶格对电子的作用越强，有效质量 m^* 与真实质量 m 的差别就越大。举例说明，当电子的

波矢落在布里渊区边界上时，与布里渊区边界平行的晶面族对电子的散射作用最强烈。因此在布里渊区边界处有效质量 m^* 与真实质量 m **的差异显著**。

有效质量 m^* 的引入，在考虑了晶格对电子的作用影响的前提下，使得晶体中电子准经典运动的加速度与外力直接联系起来，便于处理外力作用下晶体电子的动力学问题。

7－12　运用习题 7－11 的结论，说明电子的有效质量 m^* 变为∞的物理意义。

答：根据习题 7－11 中的公式 $a=\frac{F}{m^*}$，不难看出，当电子的有效质量 m^* 变为∞时，电子的加速度 $a=0$，此时外场力与晶格作用力大小相等，方向相反。

7－13　结合紧束缚近似的结果，分析内层电子和价电子有效质量 m^* 的大小。如何理解它们之间的差别？

答：由习题 7－10 的结论，内层电子的定域性较强，波函数的交迭程度较低，从而能带较窄，能量随波矢 k 的变化较小，因此有效质量较大。而对价电子，其波函数交迭程度较大，从而能带较宽，能量随波矢 k 的变化较剧烈，因此有效质量较小。

7－14　从空穴概念入手，分析在半导体材料外加一电场后，空穴向什么方向漂移？并论证满带中的电子能在外加电场条件下永远漂移下去。

答：空穴是对半导体满带顶附近的空状态 k 所作的假想等效粒子模型。这种“粒子”带正电荷 q，具有正的有效质量 m^*，速度为 $v(k)$，可以较好地反映不全满满带在外加场作用下的变化。故正电性的空穴在外加电场条件下，加速度与电场 ε 同方向，因此空穴将沿电场方向漂移下去。

由电子平均速度 $v(k)$ 是波矢 k 的奇函数可知，在不加电场时，满带中的电子对称分布使总电流为 0。在外加电场 ε 下，电子受力 $-e\varepsilon$，故有

$$\frac{dk}{dt}=-\frac{1}{\hbar}e\varepsilon$$

上式表明，所有电子都以相同速度在波矢空间内漂移。当电子漂移到布里渊区边界时，它会立即跳到相对的布里渊区边界，始终保持整体能态分布不变。因此，满带中的电子能在外加电场条件下永远漂移下去以保持能态分布的均匀。

7－15　布洛赫电子的费米面与哪些因素有关？确定费米面有何意义？简述由德·哈斯-范·阿尔芬效应测量金属费米面的原理。

答：假设固体中有 N 个电子。将电子视为自由电子，N 个电子在 k 空间填充半径为 k_F 的球（费米球），且 $k_F=(3n\pi^2)^{\frac{1}{3}}$。其中 $n=\frac{N}{V}$ 为电子数密度。

费米面指费米球的表面。由上述公式可知，布洛赫电子的费米面与晶体的种类及其电子数目有关。

由于费米面的形状直接与金属的输运性质（如导电、导热）相关，并且直接决定金属的平衡态性质和光学性质，所以确定费米面对研究晶体的性质及预测晶体的物理行为都有很重要的作用。

➢ 计算题

7－16　一维周期性势场中电子的波函数 $\varphi_k(x)$ 应当满足布洛赫定理。若晶格常数是

a，电子的波函数为

（1）$\varphi_k(x)=\sin\frac{x}{a}\pi$。

（2）$\varphi_k(x)=i\cos\frac{3x}{a}\pi$。

（3）$\varphi_k(x)=\sum_{l=-\infty}^{+\infty}f(x-la)$（$f$ 是某个确定的函数）。

试分别求第一布里渊区内电子处于各状态下的波矢。

注： 波矢 $\boldsymbol{k}$ 本身具有矢量的意义。但在一维周期性势场中研究问题时，通常只需求出 $\boldsymbol{k}$ 的模长（记为 k）即可，而不必用矢量表示。之后的一维问题也同理。

解： 由布洛赫定理

$$\varphi_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)=e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_n}\varphi_k(\boldsymbol{r})$$

可知，在一维周期性势场中运动的电子波函数满足

$$\varphi_k(x+a)=e^{ika}\varphi_k(x)$$

（1）依题意，$\varphi_k(x)=\sin\frac{x}{a}\pi$ 为布洛赫波函数，则 $\varphi_k(x)$ 满足

$$\varphi_k(x+a)=e^{ika}\varphi_k(x)$$

计算可知

$$\varphi_k(x+a)=\sin\left(\frac{x}{a}\pi+\pi\right)=-\sin\frac{x}{a}\pi=-\varphi_k(x)$$

很显然

$$e^{ika}=-1$$

故

$$k=\pm\frac{\pi}{a},\pm\frac{3\pi}{a},\pm\frac{5\pi}{a},\cdots$$

又因为在第一布里渊区内，波矢 $k\in\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right]$，故 $k=\frac{\pi}{a}$。

即波函数为 $\varphi_k(x)=\sin\frac{x}{a}\pi$ 的电子在第一布里渊区内的波矢为 $\frac{\pi}{a}$。

（2）依题意，$\varphi_k(x)=i\cos\frac{3x}{a}\pi$ 为布洛赫波函数，则 $\varphi_k(x)$ 满足

$$\varphi_k(x+a)=e^{ika}\varphi_k(x)$$

计算可知

$$\varphi_k(x+a)=i\cos\left(\frac{3\pi}{a}x+3\pi\right)=i\cos\left(\frac{3\pi}{a}x+\pi\right)=-i\cos\frac{3x}{a}\pi=-\varphi_k(x)$$

很显然

$$e^{ika}=-1$$

故

$$k=\pm\frac{\pi}{a},\pm\frac{3\pi}{a},\pm\frac{5\pi}{a},\cdots$$

又因为在第一布里渊区内，波矢 $k\in\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right]$，故 $k=\frac{\pi}{a}$。

即波函数为 $\varphi_k(x)=i\cos\frac{3x}{a}\pi$ 的电子在第一布里渊区内的波矢为 $\frac{\pi}{a}$。

(3) 依题意，$\varphi_k(x)=\sum_{l=-\infty}^{+\infty}f(x-la)$ 为布洛赫波函数，则 $\varphi_k(x)$ 满足

$$\varphi_k(x+a)=e^{ika}\varphi_k(x)$$

计算可知

$$\varphi_k(x+a)=\sum_{l=-\infty}^{+\infty}f(x+a-la)=\sum_{l=-\infty}^{+\infty}f(x-(l-1)a)=\sum_{l=-\infty}^{+\infty}f(x-l'a)=\varphi_k(x)$$

很显然

$$e^{ika}=1$$

故

$$k=0,\pm\frac{2\pi}{a},\pm\frac{4\pi}{a},\cdots$$

又因为在第一布里渊区内，波矢 $k\in\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right]$，故 $k=0$。

即波函数为 $\varphi_k(x)=\sum_{l=-\infty}^{+\infty}f(x-la)$ 的电子在第一布里渊区内的波矢为 0。

7-17　电子在周期场中的势能为

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

且 $a=4b$，ω 是常数。

(1) 试画出此势能曲线，并求此势能的平均值。

(2) 用近自由电子模型处理习题 7-17，并求此晶体的第一以及第二个禁带宽度。

(3) 如果每个原胞中含有 4 个电子，试判断该晶体是金属还是非金属。

解：(1) 根据 $V(x)=\begin{cases}\frac{1}{2}m\omega^2[b^2-(x-na)^2], & na-b\leqslant x\leqslant na+b\\ 0, & (n-1)a+b\leqslant x\leqslant na-b\end{cases}$ 不难得知，$V(x)$ 为周期函数，且周期 $L=na+b-[(n-1)a+b]=a=4b$。

当 $n=0$ 时，

$$V(x)=\begin{cases}\frac{1}{2}m\omega^2[b^2-(x-na)^2], & -b\leqslant x\leqslant b\\ 0, & -3b\leqslant x\leqslant -b\end{cases}$$

以 $[-3b,b]$ 的势能曲线为一个周期进行平移，可以得到势能曲线，见图 7-4。

势能平均值

$$\overline{V}=\frac{1}{L}\int_{-2b}^{2b}V(x)\mathrm{d}x=\frac{1}{4b}\int_{-b}^{b}\frac{1}{2}m\omega^2(b^2-x^2)\mathrm{d}x=\frac{m\omega^2}{8b}\left(b^2x-\frac{x^3}{3}\right)\Big|_{-b}^{b}$$

$$=\frac{m\omega^2}{8b}\cdot\frac{4b^3}{3}=\frac{1}{6}m\omega^2b^2$$

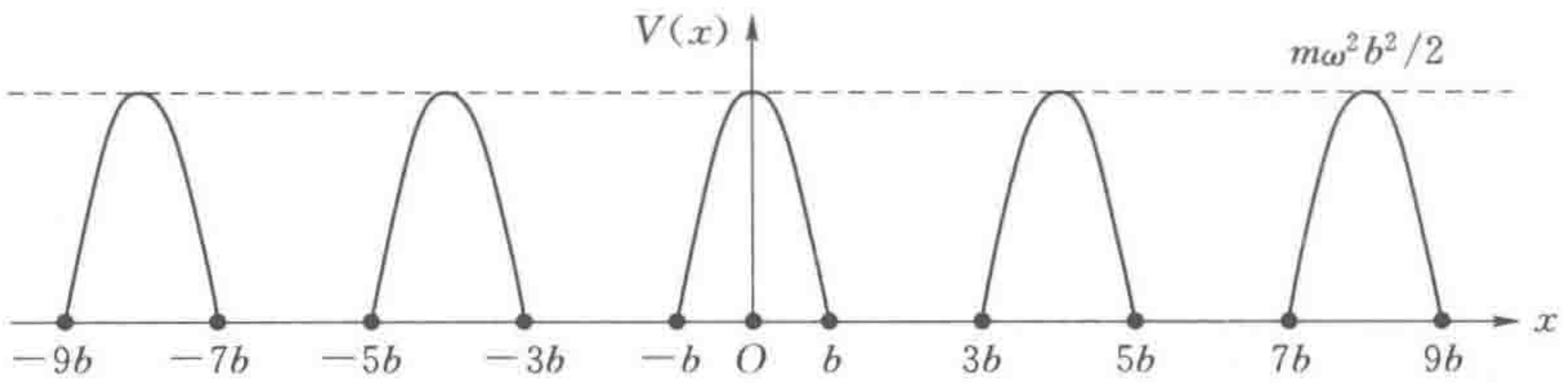


图 7-4　题 7-17 的势能曲线

(2) 由近自由电子近似，可将周期势能 $V(x)$ 直接写成傅里叶展开形式：

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

V_0 为平均势场，通常取 0。而傅里叶展开项系数：

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

在 $[-b, b]$ 区间上有

$$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2(b^2-x^2)$$

因此

$$\begin{aligned}V_1&=\frac{1}{4b}\int_{-b}^{b}\frac{1}{2}m\omega^2(b^2-x^2)e^{-i\frac{2\pi}{a}x}dx\\&=\frac{m\omega^2}{8b}\left[\int_{-b}^{b}b^2\left(\cos\frac{2\pi}{a}x+i\sin\frac{2\pi}{a}x\right)dx-\int_{-b}^{b}x^2\left(\cos\frac{2\pi}{a}x+i\sin\frac{2\pi}{a}x\right)dx\right]\\&=\frac{m\omega^2}{8b}\left(\int_{-b}^{b}b^2\cos\frac{2\pi}{a}x\,dx-\int_{-b}^{b}x^2\cos\frac{2\pi}{a}x\,dx\right)\\&=\frac{m\omega^2}{8b}\left[\frac{b^2}{2\pi}\sin\frac{2\pi}{a}\Big|_{-b}^{b}-\int_{-b}^{b}\frac{a}{2\pi}x^2\,d\left(\sin\frac{2\pi}{a}x\right)\right]\\&=\frac{m\omega^2}{8b}\left[\frac{4b^3}{\pi}-\int_{-b}^{b}\frac{a}{2\pi}x^2\,d\left(\sin\frac{2\pi}{a}x\right)\right]\end{aligned}$$

对上式的积分项使用分部积分公式：

$$\int_a^b f(x)g'(x)dx=f(x)g(x)\Big|_a^b-\int_a^b g(x)f'(x)dx$$

得

$$\begin{aligned}\int_{-b}^{b}\frac{a}{2\pi}x^2\,d\left(\sin\frac{2\pi}{a}x\right)&=\frac{a}{2\pi}\left(x^2\sin\frac{2\pi}{a}x\Big|_{-b}^{b}-\int_{-b}^{b}\sin\frac{2\pi}{a}x\,dx^2\right)\\&=\frac{4b^3}{\pi}-\frac{2a}{2\pi}\int_{-b}^{b}x\sin\frac{2\pi}{a}x\,dx\\&=\frac{4b^3}{\pi}+\frac{a}{\pi}\cdot\frac{a}{2\pi}\int_{-b}^{b}x\,d\left(\cos\frac{2\pi}{a}x\right)\\&=\frac{4b^3}{\pi}+\frac{a^2}{2\pi^2}\left(x\cos\frac{2\pi}{a}x\Big|_{-b}^{b}-\int_{-b}^{b}\cos\frac{2\pi}{a}x\,dx\right)\\&=\frac{4b^3}{\pi}+\frac{a^2}{2\pi^2}\left(-\frac{a}{2\pi}\sin\frac{2\pi}{a}\Big|_{-b}^{b}\right)\end{aligned}$$

$$= \frac{4b^3}{\pi} - \frac{2a^3}{4\pi^3}$$

$$= \frac{4b^3}{\pi} - \frac{32b^3}{\pi^3}$$

代入 V_1 的计算公式：

$$V_1 = \frac{m\omega^2}{8b}\left(\frac{4b^3}{\pi} - \frac{4b^3}{\pi} + \frac{32b^3}{\pi^3}\right) = \frac{4m\omega^2 b^2}{\pi^3}$$

故第一禁带宽度为

$$E_{g1} = 2|V_1| = \frac{8m\omega^2 b^2}{\pi^3}$$

同理

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

故第二禁带宽度为

$$E_{g2} = 2|V_2| = \frac{m\omega^2 b^2}{\pi^2}$$

（3）设晶体中的原胞数目是 N，则一条能带能容纳的电子数是 $2N$。现在晶体中一共有 $4N$ 个电子，恰好可以填满两条最低能带。又因为第二能带和第三能带之间存在能隙，且第二禁带宽度 $E_{g2} \neq 0$。因此，在绝对零度下，前两条能带是满带，第二条能带是空带。由于空带和满带均不导电，因此该晶体是非金属。

7－18　已知一维情形下，电子能带 $E(k)$ 可用 $E(k)$ 表示，写成

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

式中 a 是晶格常数。试求

(1) 能带的宽度。

(2) 电子在波矢 k 状态时的速度。

(3) 能带底部和顶部电子的有效质量。

解：（1）电子能带：

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

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

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

$E(k)$ 对 k 求一阶导数，有

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2}{ma^2}\left(a\sin ka - \frac{a}{4}\sin 2ka\right) = 0$$

得到

$$\sin ka - \frac{1}{2}\sin ka \cdot \cos ka = 0$$

由于余弦函数值域为 $[-1,1]$，故

$$\sin ka=0$$

故

$$k=\frac{n\pi}{a},\quad \text{其中 } n\in Z$$

$E(k)$ 对 k 求二阶导数，有

$$\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}=\frac{\hbar^2}{ma^2}\left(a^2\cos ka-\frac{a^2}{2}\cos 2ka\right)=\frac{\hbar^2}{m}\left(\cos ka-\frac{1}{2}\cos 2ka\right)$$

当 n 为奇数时，

$$\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}=\frac{\hbar^2}{m}\left(\cos n\pi-\frac{1}{2}\cos 2n\pi\right)=-\frac{3\hbar^2}{2m}<0$$

故此时 $E(k)$ 取极大值。

当 n 为偶数时，

$$\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}=\frac{\hbar^2}{m}\left(\cos n\pi-\frac{1}{2}\cos 2n\pi\right)=\frac{\hbar^2}{2m}>0$$

故此时 $E(k)$ 取极小值。

所以，当 n 为奇数时，$E(k)$ 取极大值：

$$E_{\max}=\frac{\hbar^2}{ma^2}\left(\frac{7}{8}-\cos n\pi+\frac{1}{8}\cos 2n\pi\right)=\frac{2\hbar^2}{ma^2}$$

当 n 为偶数时，$E(k)$ 取极小值：

$$E_{\min}=\frac{\hbar^2}{ma^2}\left(\frac{7}{8}-1+\frac{1}{8}\right)=0$$

因此，能带宽度：

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

注：1）在 $E(\boldsymbol{k})$ 表达式较简单的情况下，求极值也可以不化简 $E(\boldsymbol{k})$，直接求 $\mathrm{d}E/\mathrm{d}k$。但当 $E(\boldsymbol{k})$ 表达式复杂（如包含 k_x，k_y，k_z）时，要优先将 $E(\boldsymbol{k})$ 变形化简。

2）用 $\mathrm{d}E/\mathrm{d}k$ 得到 $\sin ka=0$ 后，可以将 k 限定在第一布里渊区内，得到极值点 $k=0$ 和 $k=\frac{\pi}{a}$，这样计算过程会大大简化。另一方面，上述解法得到极值点 $k=\frac{n\pi}{a}$，也反映了“布洛赫波函数满足 $\psi_{k+K_h}(\boldsymbol{r})=\psi_k(\boldsymbol{r})$，能量 $E(\boldsymbol{k})=E(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)$，描述同一电子状态”这一物理本质，在本题中 $|\boldsymbol{K}_h|=\frac{2\pi}{a}$。

（2）电子在波矢 $\boldsymbol{k}$ 的状态时的速度满足以下方程：

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

对于一维情况，

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

（3）电子的有效质量可以直接用公式求解，也可以对含三角函数项的 $E(k)$ 进行泰勒展开后求解。由于是一维问题，优先采用直接求解方法。

由有效质量公式，能带底部电子波矢为0，故其有效质量为

$$m^*_{底}\big|_{k=0}=\left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\right)_{k=0}=\left[\frac{\hbar^2}{\frac{\hbar^2}{ma}\left(a\cos ka-\frac{2a}{4}\cos 2ka\right)}\right]\Bigg|_{k=0}=2m>0$$

同理，能带顶部电子波矢为$\frac{\pi}{2}$，故其有效质量为

$$m^*_{顶}\big|_{k=\frac{\pi}{2}}=\left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\right)_{k=\frac{\pi}{2}}=\left[\frac{\hbar^2}{\frac{\hbar^2}{ma}\left(a\cos ka-\frac{2a}{4}\cos 2ka\right)}\right]\Bigg|_{k=\frac{\pi}{2}}=-\frac{2}{3}m<0$$

注：值得一提的是，由于（1）中所阐述的能量与波矢关系$E(\boldsymbol{k})=E(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_h)$，能带顶部电子的波矢也可以取，计算结果是一样的。

7-19　用紧束缚方法处理面心立方晶体的s态电子，若只计最近邻的相互作用，试导出其能带为

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

并求能带底部电子的有效质量。

注：在本章紧束缚近似相关习题中，除题干已经给定了条件或公式，统一采用以下方程形式：

$$E(\boldsymbol{k})=E_0-\alpha-\gamma\sum_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_n}$$

在运用紧束缚近似求s态能级$E(\boldsymbol{k})$、禁带宽度、有效质量、动量等的问题中，计算重点在求和项$\gamma\sum_{k_1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_n}$上，而与$E_0$，$\alpha$，$\gamma$关系不大。

解：对于面心立方，与原点最近邻的格点坐标为

$$\left(\pm\frac{a}{2},\pm\frac{a}{2},0\right)、\left(0,\pm\frac{a}{2},\pm\frac{a}{2}\right)、\left(\pm\frac{a}{2},0,\pm\frac{a}{2}\right)$$

由紧束缚近似只考虑最近邻原子的作用，则有

$$\begin{aligned}E(\boldsymbol{k})&=E_0-A-J\sum_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_n}\\&=E_0-A-J\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x+k_y)}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x+k_y)}+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x-k_y)}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x-k_y)}\right.\\&\quad+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x+k_z)}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x+k_z)}+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x-k_z)}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x-k_z)}+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_y+k_z)}\\&\quad\left.+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_y+k_z)}+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_y-k_z)}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_y-k_z)}\right]\\&=E_0-A-2J\left[\cos\frac{a}{2}(k_x+k_y)+\cos\frac{a}{2}(k_x-k_y)+\cos\frac{a}{2}(k_x+k_z)\right.\\&\quad\left.+\cos\frac{a}{2}(k_x-k_z)+\cos\frac{a}{2}(k_y+k_z)+\cos\frac{a}{2}(k_y-k_z)\right]\\&=E_0-A-4J\left[\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2}+\cos\frac{k_y a}{2}\cos\frac{k_z a}{2}+\cos\frac{k_z a}{2}\cos\frac{k_x a}{2}\right]\end{aligned}$$

显然：当$k_x=k_y=k_z=0$时，$E_{\min}(\boldsymbol{k})=E_0-A-12J$。

能带底部电子的有效质量m^*可由$E(\boldsymbol{k})$的泰勒级数展开求得

$$E(\boldsymbol{k})=E_0-A-4J\left\{\left[1-\frac{(k_x a)^2}{8}\right]\cdot\left[1-\frac{(k_y a)^2}{8!}\right]\right.$$

$$+\left[1-\frac{(k_y a)^2}{8!}\right]\cdot\left[1-\frac{(k_z a)^2}{8!}\right]$$

$$+\left[1-\frac{(k_z a)^2}{8}\right]\cdot\left[1-\frac{(k_x a)^2}{8}\right]\Big\}$$

$$=E_0-A-4J\left[3-\frac{a^2}{4}(k_x^2+k_y^2+k_z^2)\right]$$

$$=E_0-A-12J+a^2Jk^2$$

令 $a^2Jk^2=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m^*}$，得能带底部电子的有效质量：

$$m^*=\frac{\hbar^2}{2Ja^2}$$

7-20　晶格常数为 a 的二维正方晶格的周期性势场可表示为

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

(1) 试由近自由电子近似，计算布里渊区边界点 $\left(\dfrac{\pi}{a},\dfrac{\pi}{a}\right)$ 处的能隙。

(2) 试证明：二维正方晶格只在布里渊区顶角处有能隙。

解：(1) 二维正方晶格中每个原子有 4 个最近邻原子，其坐标为 $(\pm a,0)$，$(0,\pm a)$。代入紧束缚近似，得到

$$E(\boldsymbol{k})=E_0-\alpha-\gamma(e^{ik_x a}+e^{-ik_x a}+e^{ik_y a}+e^{-ik_y a})$$

$$=E_0-\alpha-2\gamma(\cos k_x a+\cos k_y a)$$

当 $k_x=k_y=0$ 时 $E(\boldsymbol{k})$ 取极小值，即能带底部的情况

$$E_{\min}=E_0-\alpha-4\gamma$$

能带顶部极大值 $k_x=k_y=k_z=\pm\dfrac{\pi}{2}$，

$$E_{\max}=E_0-\alpha+4\gamma$$

故能带宽度为

$$\Delta E=E_{\max}-E_{\min}=(E_0-\alpha+4\gamma)-(E_0-\alpha-4\gamma)=8\gamma$$

(2) 本小题给出两种解法。

解法 1：已知周期势场 $V(x,y)=-4U\cos\left(\dfrac{2\pi}{a}x\right)\cos\left(\dfrac{2\pi}{a}y\right)$

将其展开为傅里叶级数形式：

$$V(x,y)=\sum_{m,n}V_{mn}e^{i\frac{2\pi}{a}(mx+ny)}=V_{00}+\sum_{m,n}{}'V_{mn}e^{i\frac{2\pi}{a}(mx+ny)}$$

设 $V_{00}=0$，则

$$V_{mn}=\frac{1}{S}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}V(x,y)e^{-i\frac{2\pi}{a}(mx+ny)}\,dx\,dy$$

由于该晶格为二维正方格子，有 $S=a^2$。

在边界 $\left(\dfrac{\pi}{a},\dfrac{\pi}{a}\right)$ 处，取 $m=n=1$，则

$$V_{11}=-\frac{4U}{a^2}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\cos\frac{2\pi}{a}x\cos\frac{2\pi}{a}y\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(x+y)}\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

$$=-\frac{4U}{a^2}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\cos\frac{2\pi}{a}x\cos\frac{2\pi}{a}y\cdot\cos\frac{2\pi}{a}x\cos\frac{2\pi}{a}y\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

$$=-\frac{4U}{a^2}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\cos^2\frac{2\pi}{a}x\,\mathrm{d}x\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\cos^2\frac{2\pi}{a}y\,\mathrm{d}y$$

$$=-\frac{4U}{a^2}\cdot\frac{a}{2}\cdot\frac{a}{2}$$

$$=-U$$

因此，布里渊区边界点$\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)$处的能隙为

$$E_g'=2|V_{11}|=2U$$

解法 2：对于二维正方晶格，其倒格子矢量为

$$\boldsymbol{K}_h=\frac{2\pi}{a}(m\boldsymbol{i}+n\boldsymbol{j})$$

在四个第一布里渊区顶点处，$m=\pm1$，$n=\pm1$。

将晶体势场$V(x,y)$作傅里叶展开：

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

$$=-U(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}x}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}x})(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}y}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}y})$$

$$=-U[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(x+y)}+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(x-y)}+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(-x+y)}+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(-x-y)}]$$

将上式与$V(x,y)$傅里叶级数展开的一般形式对比：

$$V(x,y)=\sum_{m,n}V_{mn}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(mx+ny)}=\sum_{m,n}{}'V_{mn}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(mx+ny)}$$

不难发现，$V(x,y)$展开式的傅里叶级数系数$V_{mm}=-U$，且$m=\pm1$，$n=\pm1$。因此，只有在$\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)$和$\left(\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a}\right)$和$\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)$和$\left(-\frac{\pi}{a},-\frac{\pi}{a}\right)$四个布里渊区顶角处有能隙，且$V_{11}=-U$。

因此，可求得能隙：

$$E_g'=2|V_{11}|=2U$$

(3) 证明：着重研究一般条件下$V(x,y)$的傅里叶展开分量V_{mn}为

$$V_{mn}=\frac{1}{S}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}V(xy)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(mx+ny)}\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

$$=-\frac{4U}{a^2}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}\cos\frac{2\pi}{a}x\cdot\cos\frac{2\pi}{a}y\cdot\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(mx+ny)}\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

$$=-\frac{U}{a^2}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}x}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}x})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}mx}\,\mathrm{d}x\cdot\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}y}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}y})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}ny}\,\mathrm{d}y$$

$$=-U\left[\frac{1}{a}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}x(1-m)}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}x(1+m)})\mathrm{d}x\right]\cdot\left[\frac{1}{a}\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}y(1-n)}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}y(1+n)})\mathrm{d}y\right]$$

$$=-U(\delta_{1,m}+\delta_{-1,m})(\delta_{1,n}+\delta_{-1,n})$$

上式表明：只有当 $m=\pm1$ 且 $n=\pm1$ 时，积分才不为 0。即在布里渊区顶角处才有傅里叶展开分量。由此证明了只在布里渊区顶角处有能隙。

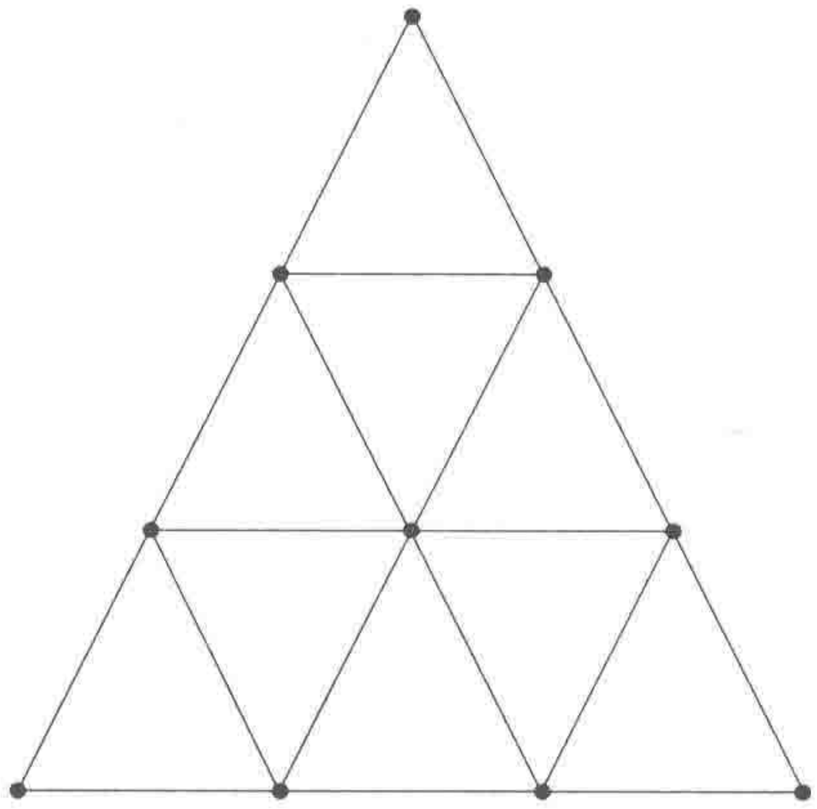


图 7-5　二维正三角形晶格

7-21　图 7-5 示为二维正三角形晶格，相邻原子间距为 a，只计入最近邻相互作用，试用紧束缚近似计算：

(1) s 态电子能带 $E(\boldsymbol{k})$。

(2) 带中电子的速度 $v(\boldsymbol{k})$。

(3) 能带极值附近的有效质量 m^*。

解：(1) 在二维三角晶格中，原点周围 6 个最近邻结点的坐标为

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

由紧束缚近似法，将上述坐标代入 s 电子的能带，得

$$E(\boldsymbol{k})=E_0-\alpha-\gamma\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_n}$$

$$=E_0-\alpha-\gamma\left[e^{ik_x a}+e^{-ik_x a}+e^{i\left(\frac{a}{2}k_x+\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right)}+e^{-i\left(\frac{a}{2}k_x+\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right)}+e^{i\left(\frac{a}{2}k_x-\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right)}+e^{-i\left(\frac{a}{2}k_x-\frac{\sqrt{3}}{2}ak_y\right)}\right]$$

$$=E_0-\alpha-2\gamma\left[\cos k_x a+\cos\left(\frac{k_x a}{2}+\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)-\cos\left(\frac{k_x a}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\right]$$

$$=E_0-\alpha-2\gamma\left[\cos k_x a+2\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right]$$

(2) 带中电子的速度为

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

$$=\frac{1}{\hbar}\left[\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_x}i+\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_y}\boldsymbol{j}\right]$$

$$=\frac{2\gamma a}{\hbar}\left[\left(\sin k_x a+\sin\frac{k_x a}{2}\cos\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\boldsymbol{i}+\left(\sqrt{3}\cos\frac{k_x a}{2}\sin\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\boldsymbol{j}\right]$$

(3) 对于 $E(\boldsymbol{k})$，若 $\begin{cases}\dfrac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_x}=0\\[2ex]\dfrac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_y}=0\end{cases}$，则 $E(\boldsymbol{k})$ 存在极值。

由

$$\begin{cases}\dfrac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_x}=2\gamma a\left(\sin k_x a+\sin\dfrac{k_x a}{2}\cos\dfrac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)=0\\[2ex]\dfrac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_y}=2\sqrt{3}\gamma a\left(\cos\dfrac{k_x a}{2}\sin\dfrac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)=0\end{cases}$$

求得

$$\begin{cases}k_x=\dfrac{2\pi}{3a}\\[2ex]k_y=\dfrac{2\pi}{\sqrt{3}a}\end{cases}\quad\text{或}\quad\begin{cases}k_x=\dfrac{4\pi}{3a}\\[2ex]k_y=0\end{cases}$$

即当 k_x、k_y 取上述两组值时，E 有极大值；则在能带底部，即 $\begin{cases}k_x=0\\k_y=0\end{cases}$ 处，有

$$E(\boldsymbol{k})=E_0-\alpha-2\gamma\left(\cos k_x a+2\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)$$

$$=E_0-\alpha-2\gamma\left\{\left[1-\frac{(k_x a)^2}{2!}\right]+2\left[1-\frac{(k_x a)^2}{8}\right]\cdot\left[1-\frac{3(k_y a)^2}{8}\right]\right\}$$

$$=E_0-\alpha-2\gamma\left[3-\frac{3k_x^2a^2}{4}-\frac{3k_y^2a^2}{4}\right]$$

$$=E_{\min}+\gamma\left[\frac{3k_x^2a^2}{2}+\frac{3k_y^2a^2}{2}\right]$$

令 $\frac{\hbar^2k^2}{2m_{底}^*}=\frac{3\gamma k^2a^2}{2}\Rightarrow m_{底}^*=\frac{\hbar^2}{3\gamma a^2}>0$，即为能带底部电子的有效质量。

同理，$E(\boldsymbol{k})$ 在 $\left(\frac{2\pi}{3a},\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)$ 或 $\left(\frac{4\pi}{3a},0\right)$ 处取得极大值，$E_{\max}=E_0-\alpha+3\gamma$。

以 $E(\boldsymbol{k})$ 在 $\left(\frac{4\pi}{3a},0\right)$ 为例求能带顶部的 $m_{顶}^*$。

$$E(\boldsymbol{k})=E_0-\alpha-2\gamma\left(\cos k_x a+2\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)$$

$$=E_0-\alpha-2\gamma\left[\cos\left(\frac{4\pi}{3a}+\Delta k_x\right)a+2\cos\left(\frac{4\pi}{3a}+\Delta k_x\right)\frac{a}{2}\cos\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta k_y a\right]$$

$$=E_0-\alpha-2\gamma\left\{-\frac{1}{2}\cos\Delta k_x a+\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta k_x a+2\left[-\frac{1}{2}\cos\frac{\Delta k_x a}{2}-\frac{\sqrt{3}\Delta k_x a}{4}\right]\cdot\left[1-\frac{3(\Delta k_y a)^2}{8}\right]\right\}$$

$$=E_0-\alpha+3\gamma-\frac{3}{4}a^2(\Delta k_x^2+\Delta k_y^2)$$

令 $\frac{\hbar^2k^2}{2m_{顶}^*}=-\frac{3}{4}a^2(\Delta k)^2\Rightarrow m_{顶}^*=-\frac{2\hbar^2}{3\gamma a^2}<0$，即为能带顶部电子的有效质量。

7-22　三维简单晶格，晶面间距为 a，试求

(1) 用紧束缚近似求出原子 s 态能级对应的能带 $E(\boldsymbol{k})$ 函数及其能带的宽度。

(2) 求其在能带底部电子的有效质量。

解：(1) 简立方原子配位数为 6，其坐标分别为 $(\pm a,0,0)$、$(0,\pm a,0)$、$(0,0,\pm a)$。故有

$$E(\boldsymbol{k})=E_0-\alpha-\gamma\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_n}$$

$$=E_0-\alpha-\gamma(e^{ik_x a}+e^{-ik_x a}+e^{ik_y a}+e^{-ik_y a}+e^{ik_z a}+e^{-ik_z a})$$

$$=E_0-\alpha-2\gamma(\cos k_x a+\cos k_y a+\cos k_z a)$$

显然，当 $k_x=k_y=k_z=0$ 时，

$$E_{\min}=E_0-\alpha-6\gamma$$

显然，当 $k_x=k_y=k_z=\pm\frac{\pi}{a}$ 时，

$$E_{\max}=E_0-\alpha+6\gamma$$

故能带宽度为

$$\Delta E=E_{\max}-E_{\min}=12\gamma$$

（2）在能带底部附近，由余弦函数的泰勒公式可得

$$\begin{aligned}E(\boldsymbol{k})&=E_0-\alpha-2\gamma(\cos k_x a+\cos k_y a+\cos k_z a)\\&=E_0-\alpha-2\gamma\left[1-\frac{(k_x a)^2}{2}+1-\frac{(k_y a)^2}{2}+1-\frac{(k_z a)^2}{2}\right]\\&=E_0-\alpha-6\gamma+2\gamma\left[\frac{(k_x a)^2}{2}+\frac{(k_y a)^2}{2}+\frac{(k_z a)^2}{2}\right]\\&=E_0-\alpha-6\gamma+k^2a^2\gamma\end{aligned}$$

令 $k^2a^2\gamma=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m^*}\Rightarrow m^*=\dfrac{\hbar^2}{2a^2\gamma}>0$，即为能带底部电子的有效质量。

7-23　有一个一维单原子链，间距为 a，总长度为 Na。

（1）用紧束缚近似求出原子 s 态能级对应的能带结构 $E(\boldsymbol{k})$。

（2）求出其能带宽度，并将 $E(\boldsymbol{k})$ 用能带底部极小值 $E_{\min}$ 和 ka 改写。

（3）分别求出能带底部和能带顶部电子的有效质量。

注：一维情形下，本题中的 $E(\boldsymbol{k})$ 等价于 $E(k)$。

解：（1）一维正方晶格中每个原子有 2 个最近邻原子，其坐标为（$\pm a$,0），且有 $k=k_x$。

代入紧束缚近似，得

$$\begin{aligned}E(\boldsymbol{k})&=E_0-\alpha-\gamma\sum_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_n}\\&=E_0-\alpha-\gamma(\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_x a}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_x a})\\&=E_0-\alpha-2\gamma\cos ka\end{aligned}$$

（2）不妨取第一布里渊区研究：

当 $k=0$ 时，可求出 $E(k)$ 极小值，即能带底部的色散关系为

$$E_{\min}=E_0-\alpha-2\gamma$$

当 $k=\dfrac{\pi}{2}$ 时，可求出 $E(k)$ 极大值，即能带顶部的色散关系为

$$E_{\max}=E_0-\alpha+2\gamma$$

因此，能带宽度为

$$\Delta E=E_{\max}-E_{\min}=(E_0-\alpha+2\gamma)-(E_0-\alpha-2\gamma)=4\gamma$$

由（1）可知，

$$E(k)=E_0-\alpha-2\gamma\cos ka$$

已知能带底部极小值为

$$E_{\min}=E_0-\alpha-2\gamma$$

故可将 $E(k)$ 写为

$$\begin{aligned}E(k)&=E_0-\alpha-2\gamma-2\gamma(\cos ka-1)\\&=E_{\min}+4\gamma\left(\sin\frac{ka}{2}\right)^2\end{aligned}$$

（3）有效质量的计算公式为

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E/\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{2a^2\gamma \cos ka}$$

由（2）可知，当 $k=0$ 时，对应能带底部。故能带底部的有效质量为

$$m_1^* = \frac{\hbar^2}{2a^2\gamma \cos ka}\bigg|_{k=0} = \frac{\hbar^2}{2a^2\gamma} > 0$$

当 $k=\frac{\pi}{2}$ 时，对应能带顶部。故能带顶部的有效质量为

$$m_2^* = \frac{\hbar^2}{2a^2\gamma \cos ka}\bigg|_{k=\frac{\pi}{2}} = -\frac{\hbar^2}{2a^2\gamma} < 0$$

7-24　有一、二维正方晶格，原子间距为 a。

（1）用紧束缚近似求出原子 s 态能级对应的能带 $E(k)$ 函数。

（2）求出其能带宽度。

解：（1）二维正方晶格中每个原子有 4 个最近邻原子，其坐标为（$\pm a$,0），（0,$\pm a$）。代入紧束缚近似，得到

$$\begin{aligned} E(\boldsymbol{k}) &= E_0 - \alpha - \gamma(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}) \\ &= E_0 - \alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a) \end{aligned}$$

（2）能带底部极小值（$k_x = k_y = k_z = 0$）为

$$E_{\min} = E_0 - \alpha - 4\gamma$$

能带顶部极大值$\left(k_x = k_y = k_z = \pm\frac{\pi}{2}\right)$为

$$E_{\max} = E_0 - \alpha + 4\gamma$$

故能带宽度为

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = (E_0 - \alpha + 4\gamma) - (E_0 - \alpha - 4\gamma) = 8\gamma$$

7-25　设晶格常数为 a 的一维晶格，导带极小值附近的能量 $E_c(k)$ 为

$$E_c(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{3m} + \frac{\hbar^2 (k-k_0)^2}{m}$$

价带极大值附近的能量 $E_v(k)$ 为

$$E_v(k) = \frac{\hbar^2 k_0^2}{6m} - \frac{3\hbar^2 k^2}{m}$$

式中，m 为电子质量，$k_0 = \pi/a$。试求出：

（1）禁带宽度。

（2）导带底和价带顶电子有效质量。

（3）导带底电子跃迁到价带顶时准动量的改变量。

解：依题意，价带顶的色散关系：$E_v(k) = \frac{\hbar^2 k_0^2}{6m} - \frac{3\hbar^2 k^2}{m}$，导带底的色散关系：

$$E_c(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{3m} + \frac{\hbar^2 (k-k_0)^2}{m}$$

式中，$k_0 = \frac{\pi}{a}$。

（1）由导带底$\frac{dE_c}{dk} = 0$，可得 $k_c = \frac{3}{4}k_0 = \frac{3}{4}\frac{\pi}{a}$。

代入导带底能量公式，得

$$E_{\mathrm{cmin}}=\frac{\hbar^2}{4m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

由价带顶$\frac{\mathrm{d}E_{\mathrm{v}}}{\mathrm{d}k}=0$，可得$k_{\mathrm{v}}=0$。

代入价带顶能量公式，得

$$E_{\mathrm{vmax}}=\frac{\hbar^2}{6m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

因此，禁带宽度为

$$E_{\mathrm{g}}=E_{\mathrm{cmin}}-E_{\mathrm{gmax}}=\frac{\hbar^2}{12m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

（2）导带底$\frac{1}{m_{\mathrm{e}}^*}=\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}\right)_{k_{\mathrm{c}}}=\frac{8}{3m}$，故$m_{\mathrm{ec}}^*=\frac{3m}{8}$，价带顶$\frac{1}{m_{\mathrm{e}}^*}=\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}k^2}\right)_{k_{\mathrm{v}}}=-\frac{6}{m}$，故$m_{\mathrm{ev}}^*=-\frac{m}{6}$。

（3）导带底电子跃迁到价带顶时准动量的改变量为

$$\Delta p=\hbar k_{\mathrm{c}}-\hbar k_{\mathrm{v}}=\hbar\,\frac{3}{4}\left(\frac{\pi}{a}\right)$$

7－26　试求体心立方的能带和有效质量。

解：体心立方的每个格点有八个最邻近点，其坐标为$\left(\pm\frac{a}{2},\pm\frac{a}{2},\pm\frac{a}{2}\right)$。

如晶格常数为a，运用紧束缚近似，可以得到

$$E(\boldsymbol{k})=E_0-\alpha-8\gamma\cos\frac{k_{\mathrm{x}}a}{2}\cos\frac{k_{\mathrm{y}}a}{2}\cos\frac{k_{\mathrm{z}}a}{2}$$

由上式可明显看出，晶体能带系由原子能级展宽而成。其极小值位于倒空间的原点：

$$E_{\mathrm{min}}=E(0)=E_0-\alpha-8\gamma$$

而最大值则在k空间中相互对称的六个点$\left(\pm\frac{2\pi}{a},0,0\right)$、$\left(0,\pm\frac{2\pi}{a},0\right)$与$\left(0,0,\pm\frac{2\pi}{a}\right)$，分别位于第一布里渊区的六个端点（$H$点），能量为

$$E_{\mathrm{max}}=E(H)=E_0-\alpha+8\gamma$$

故能带宽度为

$$\Delta E=E_{\mathrm{max}}-E_{\mathrm{min}}=(E_0-\alpha+8\gamma)-(E_0-\alpha-8\gamma)=16\gamma$$

可见，能带宽度既决定于晶体结构（配位数），也决定于不同原子间相互耦合的程度。

在这里，能带极值附近的色散关系是值得注意的。当$k=0$时，利用泰勒级数展开得

$$E(\boldsymbol{k})=E_{\mathrm{min}}+\gamma a^2(k_{\mathrm{x}}^2+k_{\mathrm{y}}^2+k_{\mathrm{z}}^2)$$

上式可写成$E(\boldsymbol{k})=E_{\mathrm{min}}+\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}$，式中$m^*=\frac{\hbar^2}{2a^2\gamma}>0$。

同样在能带极大值，例如$\left(\frac{2\pi}{a},0,0\right)$附近，令$k_{\mathrm{x}}=\frac{2\pi}{a}+\delta k_{\mathrm{x}}$，$k_{\mathrm{y}}=\delta k_{\mathrm{y}}$，$k_{\mathrm{z}}=\delta k_{\mathrm{z}}$，则有

$$E(\boldsymbol{k})=E_{\mathrm{max}}-\gamma a^2(\delta k_{\mathrm{x}}^2+\delta k_{\mathrm{y}}^2+\delta k_{\mathrm{z}}^2)$$

令

$$(\delta k)^2=\delta k_x^2+\delta k_y^2+\delta k_z^2$$

得

$$E(\boldsymbol{k})=E_{max}-\frac{\hbar^2}{2m'^*}(\delta k)^2$$

式中，$m'^*=-\dfrac{\hbar^2}{2a^2\gamma}<0$。

7-27　自由粒子的平面波 $e^{ik_a x}$ 遇到势垒发生反射，可作为一维情况散射的模型。若在 $x<0$ 的区域，粒子势能为 0；在 $x\geqslant 0$ 区的区域，粒子势能为 $V_0(V_0>0)$。已知粒子的反射波为 $R\cdot e^{-ik_a x}$，透射波为 $T\cdot e^{ik_b x}$，试求反射粒子流的强度 $|R|^2$。

解：依题意，粒子势能表达式为 $V=\begin{cases}0 & ,\ x<0\\ V_0>0, & x\geqslant 0\end{cases}$

一维定态薛定谔方程：

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

即

$$\varphi''+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\varphi=0$$

(1) 当 $x>0$ 时，由 $K_a^2=\dfrac{2mE}{\hbar^2}$，可知粒子势能 $V=0$。

因此，薛定谔方程可以写为

$$\varphi''+K_a^2\varphi=0$$

其试探解为

$$\varphi=Ae^{ik_a x}+Re^{-ik_a x}$$

其中的 $Re^{-ik_a x}$ 项代表了反射波。

(2) 当 $x\geqslant 0$ 处时，$V=V_0$，透射波为 $Te^{ik_b x}$。

现说明 $E>V_0$（不考虑势垒贯穿）的情况。

令 $K_b^2=\dfrac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)$，则薛定谔方程可以写为

$$\varphi''+K_b^2\varphi=0$$

其试探解为

$$\varphi=Te^{ik_b x}+Be^{-ik_b x}$$

由于在 $0\leqslant x<\infty$ 区域，势能 V 无变化，故无反射波，即 $B=0$。

又由入射条件可知，$A=1$。

所以
$$\varphi=\begin{cases}e^{ik_a x}+Re^{-ik_a x}, & x<0\\ Te^{ik_b x}, & x>0\end{cases}$$

由 φ 和 φ' 在 $x=0$ 处连续，可得方程组为

$$\begin{cases}1+R=T\\ ik_a-ik_aR=ik_bT\end{cases}\Rightarrow R=\frac{k_a-k_b}{k_a+k_b},\quad T=\frac{2k_a}{k_a+k_b}$$

取近似，可得

$$|R|^2=\left(\frac{k_a-k_b}{k_a+k_b}\right)^2=\frac{\left(1-\frac{k_b}{k_a}\right)^2}{\left(1+\frac{k_b}{k_a}\right)^2}=\left[\frac{1-\sqrt{1-\frac{V_0}{E}}}{1+\sqrt{1-\frac{V_0}{E}}}\right]^2$$

当 $E\gg V_0$ 时，

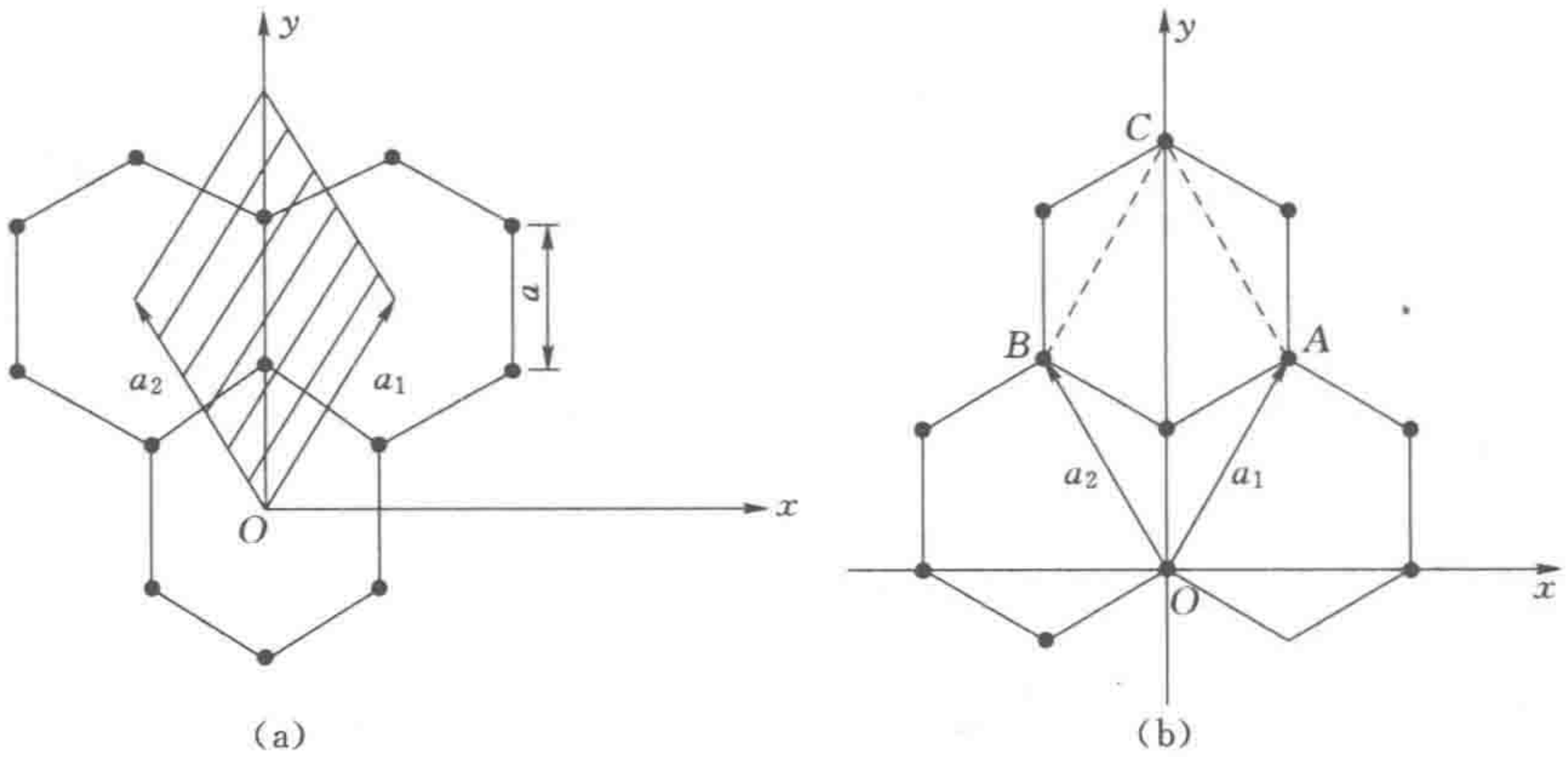
$$|R|^2=\left(\frac{1}{4}\frac{V_0}{E}\right)^2=\frac{1}{16}\frac{V_0^2}{E^2}\ll 1$$

当 $E=V_0$ 时，$|R|^2=1$，此时入射的平面波粒子流强度等于反射粒子流强度。

7-28　如图 7-6（a）和（b）所示，二维六方格子是复式格子。已知原胞中的原子属于同一元素：

（1）若六角形的边长为 a，写出该六角晶格的原胞基矢、倒格子基矢和结构因子。

（2）若六角形两个对边的间距是 a，试画出此晶体的第一、第二布里渊区。



（a）　　（b）

图 7-6　二维六方格子

解：（1）图 7-6（a）的阴影部分代表该晶体的一个原胞。尽管原胞内的两个原子属于同种元素，但由于原子各自的周围环境不同，故两个原子不等价，因此二维六方格子是复式格子。

由几何关系可得，原胞基矢 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_2$：

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{3}{2}a\boldsymbol{j}$$

$$\boldsymbol{a}_2=-\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{3}{2}a\boldsymbol{j}$$

由正倒格矢点积的关系：

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}=\begin{cases}2\pi, & i=j\\ 0, & i\neq j\end{cases}$$

可设$\begin{cases}\boldsymbol{b}_1=m_1\boldsymbol{i}+n_1\boldsymbol{j}\\ \boldsymbol{b}_2=m_2\boldsymbol{i}+n_2\boldsymbol{j}\end{cases}$，代入上述关系，列出二元一次方程组，解出倒格子基矢 $\boldsymbol{b}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_2$：

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\boldsymbol{i}+\frac{1}{3}\boldsymbol{j}\right)$$

$$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{a}\left(-\frac{\sqrt{3}}{3}\boldsymbol{i}+\frac{1}{3}\boldsymbol{j}\right)$$

因此，倒格矢可以写为

$$\boldsymbol{K}_h=x\boldsymbol{b}_1+y\boldsymbol{b}_2$$

而在图 7－6（a）的阴影面积中，两个格点的位矢 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 分别为

$$\boldsymbol{r}_1=\frac{1}{3}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2)=a\boldsymbol{j}$$

$$\boldsymbol{r}_2=\frac{2}{3}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2)=2a\boldsymbol{j}$$

所以，晶体的结构因子为

$$\begin{aligned}S(\boldsymbol{K}_h)&=\sum_{j=1}^{2}e^{-i\boldsymbol{K}_h\boldsymbol{r}_j}\\&=e^{-i(x\boldsymbol{b}_1+y\boldsymbol{b}_2)a\boldsymbol{j}}+e^{-i(x\boldsymbol{b}_1+y\boldsymbol{b}_2)2a\boldsymbol{j}}\\&=e^{-i\pi(x+y)}\left(e^{-i\frac{\pi}{3}(x+y)}+e^{i\frac{\pi}{3}(x+y)}\right)\\&=2e^{-i\pi(x+y)}\cos\frac{\pi}{3}(x+y)\end{aligned}$$

（2）同（1）理，由几何关系可以得到正格矢为

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{1}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{j}$$

$$\boldsymbol{a}_2=-\frac{1}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{j}$$

这里介绍另一种求二维晶体倒格子的计算方法：

构造 $\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{k}$，显然 $\boldsymbol{a}_3$ 垂直于 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{a}_2$ 所在平面。

因此，$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ 和 $\boldsymbol{a}_3$ 构成的原胞体积为

$$\Omega=\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)=\frac{\sqrt{3}a^2}{2}$$

根据第二章的相关公式，可以求出倒格子基矢为

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

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

在图 7－7 中的倒易空间内选取倒格点 O 为原点，原点最近邻的倒格矢有 6 个，分别是

$$\pm b_1,\quad \pm b_2,\quad \pm(b_1+b_2)$$

则第一布里渊区是这 6 个倒格矢中垂面所围成的正六边形，标记为Ⅰ；第二布里渊区是图中

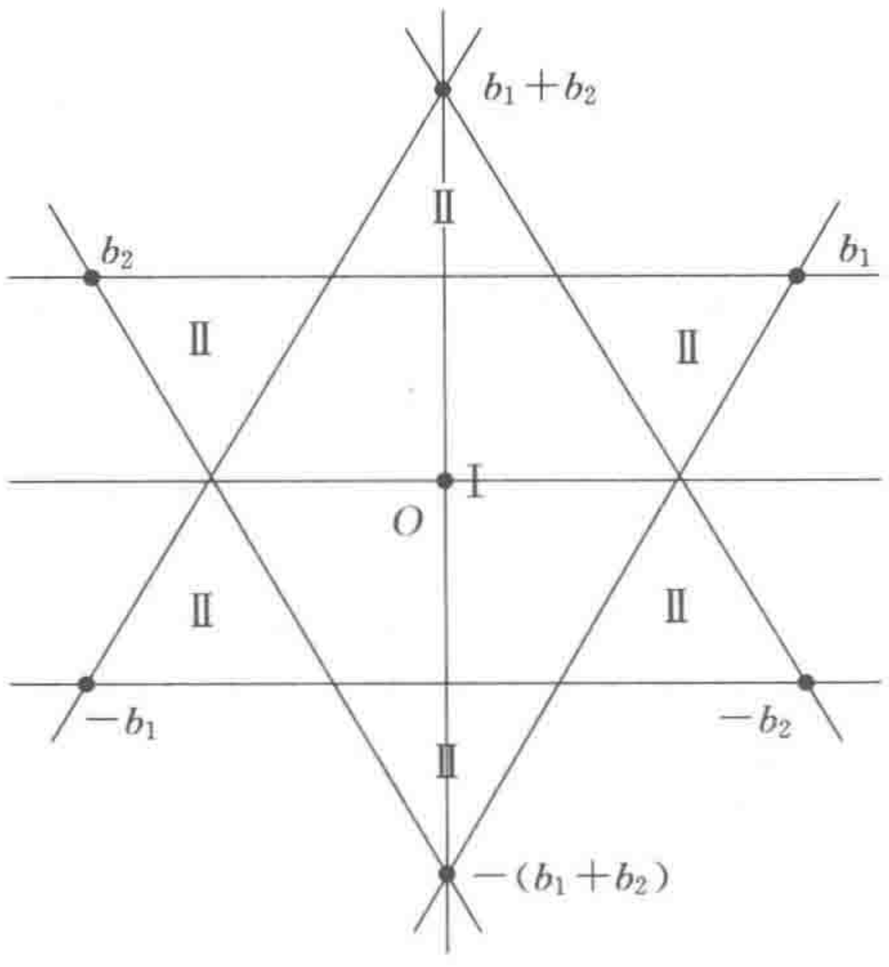


图 7－7　二维六方晶格的第一、第二布里渊区

标有Ⅱ的六个正三角形。

7-29　设因为晶体由 N 个同元素双原子分子构成，晶体总长度为 Na，其中 a 为相邻分子间的距离。每个分子内的两原子的间距为 $2b$，且 $a>2b$。模型如图 7-8 所示。

若势能可以表示为 δ 函数之和，即

$$V(x)=-V_0\sum_{n=0}^{N-1}[\delta(x-na+b)+\delta(x-na-b)]$$

式中：V_0 是大于 0 的常数。

（1）若 V_0 很小，试计算第一布里渊区边界上的能隙。

（2）若每个原子只有一个价电子，试说明晶体是否为导体？当 $b=\frac{a}{4}$ 时，情况将发生什么变化？



图 7-8　习题 7-29 图

解：（1）由于 V_0 很小，因此周期性势场的起伏很小，可以使用近自由电子近似。

在近自由电子近似下，其布里渊区界面上的第 m 个禁带宽度 $\Delta E=2|V_m|$，其中 V_m 是 $V(x)$ 作傅里叶展开的第 m 项展开系数：

$$V(x)=\sum_n V_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$$

式中：

$$\begin{aligned}V_m&=\frac{1}{Na}\int_0^{Na}V(x)e^{-i\frac{2\pi}{a}mx}dx\\&=-\frac{V_0}{Na}\int_0^{Na}\sum_{n=0}^{N-1}[\delta(x-na+b)+\delta(x-na-b)]\cdot e^{-i\frac{2\pi}{a}mx}dx\\&=-\frac{V_0}{Na}\sum_{n=0}^{N-1}\int_0^{Na}[\delta(x-na+b)\cdot e^{-i\frac{2\pi}{a}mx}+\delta(x-na-b)\cdot e^{-i\frac{2\pi}{a}mx}]dx\\&=-\frac{V_0}{Na}\cdot N[e^{-i\frac{2\pi}{a}m(na-b)}+e^{-i\frac{2\pi}{a}m(na+b)}]\\&=-\frac{2V_0}{a}\cos\frac{2\pi mb}{a}\end{aligned}$$

在第一布里渊区边界，$m=1$，故能隙（即禁带宽度）为

$$\Delta E=2|V_1|\frac{4V_0}{a}\left|\cos\frac{2\pi b}{a}\right|$$

（2）当 $a>4b$ 时，由于晶体中有 N 个原胞，每个原胞有两个原子，且已知每个原子有一个价电子，共有 $2N$ 个价电子。又因为晶体的能带所能容纳的价电子数最多为 $2N$ 个，故价电子恰好填满低能带，此时晶体只有满带和空带，而无部分填充的导带。因此，晶体可能为绝缘体；若满带顶部电子在一定温度下可以激发到空带底部，则此晶体为本征半导体。

当 $a=4b$ 时，各原子间的距离相等，晶体相当于一维单原子链，可以看成有 $2N$ 个原胞，可容纳 $4N$ 个价电子。而晶体共有 $2N$ 个价电子，此时晶体必然有部分填充的导带，因此晶体为导体。

7-30　试证明：在函数组成的一维周期势场 $V(x)=V_0\sum_{l=-\infty}^{+\infty}\delta(x-la)$ 中，单电子能量由 Kronig-Penney 关系决定：

$$\cos ka=\frac{mV_0}{\hbar^2 k}\sin ka+\cos ka,\quad k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$$

证明：根据函数的性质，当 $b>0$ 且 $b\to 0$ 时，$V_0\to\infty$，且可以令 $bV_0=\gamma$，其中 γ 为一常数，故一维周期势场 $V(x)=V_0\sum_{l=-\infty}^{+\infty}\delta(x-la)$ 可以写为

$$V(x)=\gamma\sum_{l=-\infty}^{+\infty}\delta(x-la)$$

其图像如图 7-9 所示。

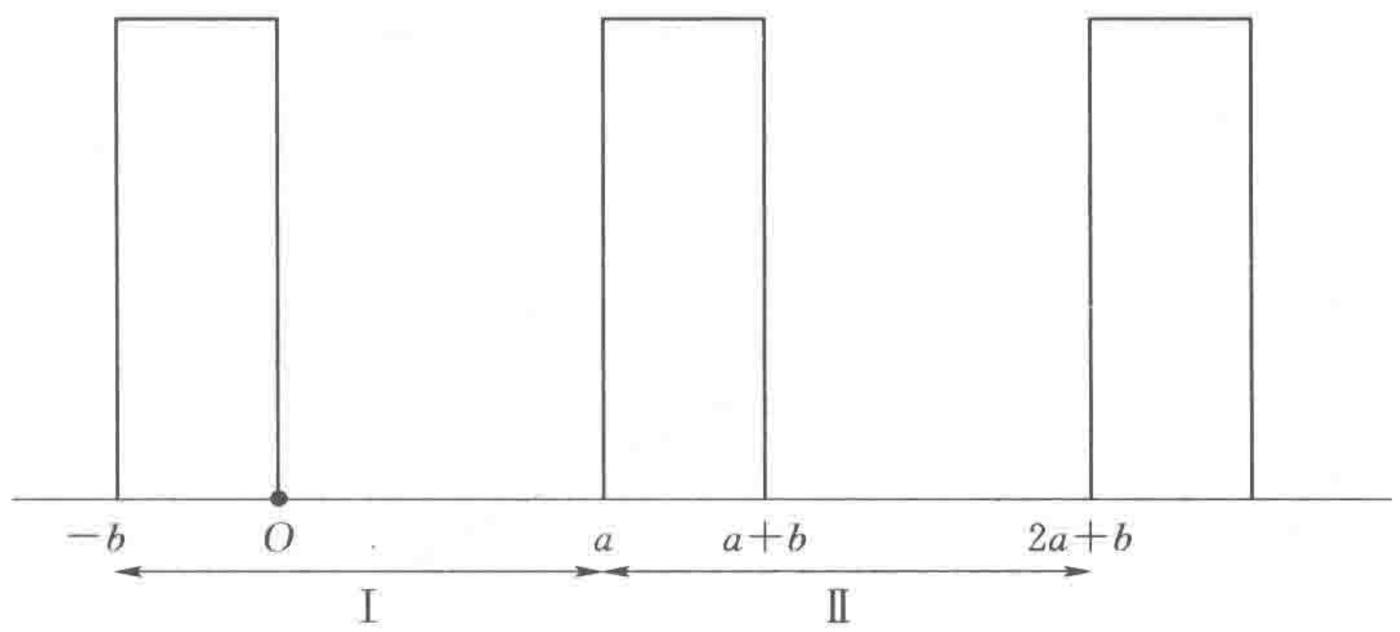


图 7-9　习题 7-30 的周期势场图像

在Ⅰ区域（$-b<x<a$）中，不难写出电子波函数：

$$\psi(x)=\begin{cases}Ae^{ikx}+Be^{-ikx} & (0<x<a)\\ Ce^{ik'x}+De^{-ik'x} & (-b<x<0)\end{cases}$$

当 $E>V_0$ 时，$k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$，$k'=\frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$。

由于在 $x=0$ 处，波函数 $\psi(x)$ 及其导函数 $\psi'(x)$ 连续，可得

$$\begin{cases}A+B=C+D\\ \frac{k}{k'}(A-B)=C-D\end{cases}$$

用 A、B 表示 C 和 D，得

$$C=\frac{1}{2}\left[\left(1+\frac{k}{k'}\right)A+\left(1-\frac{k}{k'}\right)\right]B$$

$$D=\frac{1}{2}\left[\left(1-\frac{k}{k'}\right)A+\left(1+\frac{k}{k'}\right)\right]B$$

在区域Ⅱ（$a<x<2a+b$）中，不难写出电子波函数：

$$\psi(x)=e^{ik(a+b)}\psi(x-a-b)$$

同样的，在区域Ⅰ和Ⅱ的交界处（$x=a$），ψ 及 ψ' 必须连续。仅取 $\psi_+(0)=\psi_-(0)$，即有

$$Ae^{ika}+Be^{-ika}=e^{ik(a+b)}(Ce^{-ik'b}-De^{ik'b})$$

代入C，D得

$$\begin{cases}\left\{e^{ika}-\frac{1}{2}e^{ik(a+b)}\left[\left(1+\frac{k}{k'}\right)e^{-ik'b}+\left(1-\frac{k}{k'}\right)e^{ik'b}\right]\right\}A+\left\{e^{-ika}-\frac{1}{2}e^{ik(a+b)}\left[\left(1-\frac{k}{k'}\right)e^{-ik'b}+\left(1+\frac{k}{k'}\right)e^{ik'b}\right]\right\}B=0\\ \left\{e^{ika}-\frac{1}{2}e^{ik(a+b)}\left[\left(1+\frac{k}{k'}\right)e^{-ik'b}+\left(1-\frac{k}{k'}\right)e^{ik'b}\right]\right\}A-\left\{e^{-ika}+\frac{1}{2}e^{ik(a+b)}\left[\left(\frac{k}{k'}-1\right)e^{-ik'b}-\left(\frac{k}{k'}+1\right)e^{ik'b}\right]\right\}B=0\end{cases}$$

上方程组有解的条件为行列式为零，得

$$(k+k')^2\cos(k'b+ka)-(k-k')\cos(k'b-ka)=4kk'\cos k(a+b)$$

化简得

$$\cos ka\cos k'b-\frac{(k^2+k'^2)}{2kk'}\sin ka\sin k'b=\cos k(a+b)$$

因此，由方程组对能量本正值的限制可知，有解的条件是

$$\left|\cos ka\cos k'b-\frac{k^2+k'^2}{2kk'}\sin ka\sin k'b\right|\leqslant 1$$

若 $E<V_0$，只需把 k' 代换为 $k''=\frac{i\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$ 再重复上述计算过程，可以得

$$\left|\cos ka\cos k''b-\frac{k^2+k''^2}{2kk''}\sin ka\sin k''b\right|=\left|\cos k(a+b)\right|\leqslant 1$$

当 $b\to 0$ 时，$V_0\to\infty$，故

$$k''=\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}\approx\frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar}$$

再运用相关近似公式化简上述限制条件，得

$$\cos ka=\frac{mV_0}{\hbar^2k}\sin ka+\cos ka,\quad k^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$$

7-31 设一维晶体晶格常数为 a，系统的哈密顿量 $H=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)$，其中 $V(x)=-\sum_l V_0\delta(x-la)$。若已知孤立原子的势和波函数为

$$V(x)=-\sum_{n=1}^{N}V_0\delta(x-na),\quad \varphi_a=\alpha^{\frac{1}{2}}e^{-\alpha|x-la|},\quad E_\alpha=-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}$$

试用紧束缚近似，求：

(1) s态电子的能带公式。

(2) 能带宽度。

(3) 带底有效质量。

解：(1) 势能 $V(x)=-\sum_{n=1}^{N}V_0\delta(x-na)$，则孤立原子中s态电子的波函数为

$$\varphi_s^{at}(x-na)=\alpha^{\frac{1}{2}}e^{-\alpha|x-na|}$$

根据紧束缚近似，有

$$E(\boldsymbol{k})=E_0-C_s-J_s\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_n}$$

其中，$E_0=\varphi_s^{at}$。

取等号格点 $n'a=x_0$，则有

$$C_s = -\int_{Na} \varphi_s^{at^*}(x-n'a)\left[-\sum_{n=1}^{N} V_0\delta(x-na)+V_0\delta(x-n'a)\right]\varphi_s^{at}(x-n'a)\mathrm{d}x$$

$$= -\int_{Na} \varphi_s^{at^*}(x-n'a)\left[-\sum_{n\neq n'}^{N} V_0\delta(x-na)\varphi_s^{at}(x-n'a)\right]\mathrm{d}x$$

$$= 0$$

同理，可求得

$$J_s = -\int_{Na} \varphi_s^{at^*}(x-n'a)[-\sum V_0\delta(x-na)+V_0\delta(x-n'a-a)]\varphi_s^{at}(x-n'a-a)\mathrm{d}x$$

$$= -\int_{Na} \varphi_s^{at^*}(x-n'a)\left[-\sum_{n\neq n'}^{N} V_0\delta(x-na)\varphi_s^{at}(x-n'a-a)\right]\mathrm{d}x$$

$$= -\alpha\int_{Na} \mathrm{e}^{-\alpha|x-n'a|}[-V_0\delta(x-n'a)]\mathrm{e}^{-\alpha|x-n'a-a|}\,\mathrm{d}x$$

$$= \alpha V_0\mathrm{e}^{-\alpha a}$$

上式积分只取了右边的最近邻，事实上取左边最近邻结果也相同。

由于一维晶体中一个原子最近邻原子的坐标为，故有

$$\sum_n \mathrm{e}^{\mathrm{i}kR_n} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}ka}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka} = 2\cos ka$$

综上所述，电子能带的色散关系为

$$E(k) = \varphi_s^{at} - 2V_0\alpha\mathrm{e}^{-\alpha a}\cos ka$$

（2）不妨取第一布里渊区的波矢，$k\in\left(-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right]$，当 $k=\frac{\pi}{a}$ 时，$E(k)$ 取最大值：

$$E\left(\frac{\pi}{a}\right) = \varphi_s^{at}+2V_0\alpha\mathrm{e}^{-\alpha a}$$

当 $k=0$ 时，$E(k)$ 取最小值：

$$E(0) = \varphi_s^{at}-2V_0\alpha\mathrm{e}^{-\alpha a}$$

因此能带宽度为

$$E\left(\frac{\pi}{a}\right)-E(0) = 4V_0\alpha\mathrm{e}^{-\alpha a}$$

（3）对于一维晶格而言，直接用有效质量公式，能带顶部电子波矢为，故带顶有效质量：

$$m_1^* = \frac{\hbar^2}{\dfrac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\bigg|_{k=\frac{\pi}{a}} = \frac{\hbar^2}{2k^2V_0\alpha\mathrm{e}^{-\alpha a}\cos ka}\bigg|_{k=\frac{\pi}{a}} = -\frac{\hbar^2}{2k^2V_0\alpha\mathrm{e}^{-\alpha a}} < 0$$

同理，带底有效质量为

$$m_2^* = \frac{\hbar^2}{\dfrac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\bigg|_{k=0} = \frac{\hbar^2}{2k^2V_0\alpha\mathrm{e}^{-\alpha a}\cos ka}\bigg|_{k=0} = \frac{\hbar^2}{2k^2V_0\alpha\mathrm{e}^{-\alpha a}} > 0$$

7-32　考虑一维金属电子气，其费米波矢为 k_F，满足自由电子能谱 $E(k)=\frac{\hbar^2}{2m}k^2$。如果一维晶格由电子-声子相互作用而产生的周期形变 $\Delta\cos 2k_F x$，其弹性能可表示为 E_{elas}

$=\frac{1}{2}c\Delta^2\langle\cos^2 2k_F x\rangle=\frac{1}{4}c\Delta^2$，**该形变同时使电子处在一个周期势** $V(x)=2A\Delta\cos 2k_F x$ **中。这种效应被称为一维金属的** Peierls **失稳效应。**

试计算：

（1）**在该周期势作用下电子在** k_F **附近的能谱。**

（2）**对系统的电子能量和形变能求导，求出系统的最低能量所对应的形变。**

（3）**在** $\hbar^2 k_F \pi c/4mA^2 \gg 1$ **时，形变** Δ **的表达式为** $\Delta=-2\hbar^2 k_F^2/mA\mathrm{e}^{-\hbar k_F \pi c/4mA^2}$。

解：（1）考虑一个一维金属，在绝对零度下，该金属中的电子充满所有导带轨道直到波矢 k_F，而对于线性金属，在波矢 $k=2k_F$ 的周期性静态点阵下是不稳定的。这种形变会在费米面上产生能隙，使能隙下面的能量降低，形变继续增大，直到被弹性能的增加所限制。

假定使一个传导电子感受到的点阵位势与形变成比例：

$$V(x)=2A\Delta\cos 2k_F x$$

由近自由电子近似，不难求出

$$E(k)=\frac{\hbar^2}{2m}(k^2-2kk_F)\pm\left[\left(\frac{\hbar^2 k_F k}{m}\right)^2+A^2\Delta^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

（2）根据固体理论相关资料，平衡形变 Δ 由 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Delta}(E+E_{\mathrm{elas}})=0$ 确定，定义 $x_k=\frac{\hbar^2 k^2}{m}$，$x_F=\frac{\hbar^2 k_F^2}{m}$。将 $E(k)$ 对 Δ 求导，得

$$\frac{\mathrm{d}E(k)}{\mathrm{d}\Delta}=\frac{\Delta}{(x_F x_k+A^2\Delta^2)^{\frac{1}{2}}}$$

已知单位长度中轨道数目为$\frac{1}{\pi}$，可得

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}E_{\mathrm{elas}}}{\mathrm{d}\Delta}&=\frac{2}{\pi}\int_0^{k_F}\mathrm{d}k\,\frac{\mathrm{d}E(k)}{\mathrm{d}\Delta}\\&=\frac{2A^2\Delta}{\pi}\int_0^{k_F}\frac{\mathrm{d}k}{(x_F x_k+A^2\Delta^2)^{\frac{1}{2}}}\\&=\frac{k_F}{x_F}\int_0^{x_F}\frac{\mathrm{d}x}{(x^2+A^2\Delta^2)^{\frac{1}{2}}}\\&=\frac{k_F}{x_F}\mathrm{sh}^{-1}\left(\frac{x_F}{A\Delta}\right)\end{aligned}$$

加以整理，平衡方程化为

$$\frac{1}{2}c\Delta+(2A^2 mA/\pi\hbar^2 k_F)\mathrm{sh}^{-1}\left(\frac{\hbar^2 k_F^2}{mA\Delta}\right)=0$$

解得能量极小的 Δ 为

$$\Delta=\frac{\hbar^2 k_F^2}{mA}\mathrm{sh}\left(\frac{-\hbar^2 k_F^2 \pi c}{4mA^2}\right)$$

（3）由于$\frac{\hbar^2 k_F^2 \pi c}{4mA^2}\gg 1$，结合双曲正弦函数 $y=\mathrm{sh}x$ 当 $x\to-\infty$的近似公式，可得

$$\Delta \approx \frac{2\hbar^2 k_F^2}{Am} e^{-\hbar k_F \pi c/4mA^2}$$

7-33　由紧束缚近似，可以证明：晶格常数为 a 的简单一维晶体中，第 l 格位上 s 电子的概率幅函数 $C_l(t)$ 满足方程

$$i\hbar \dot{C}_l(t) = AC_l(t) - BC_{l-1}(t) - BC_{l+1}(t)$$

式中，$A=E_0-\alpha$，$B=\gamma$，E_0 是孤立原子 s 轨道的能量，α 是晶场劈裂，γ 是最近邻交叠积分。

假定一维晶链中原子总数为 N，试求：

(1) 电子的能量与波矢关系 $E(k)$。

(2) 能带宽度和带顶空穴及带底电子的有效质量。

(3) 设 $A=0$，求能带电子的态密度 $N(E)$。

(4) 假定原子有一个价电子，试求 $T=0$ 时的费米能级 E_F^0。

解：(1) 设第 n 个格点上电子的概率幅为

$$C_n = C_0 e^{i\left(kna - \frac{E}{\hbar}t\right)}$$

因此第 $n-1$ 和第 $n+1$ 个格点上电子的概率幅为

$$C_{n-1} = C_0 e^{i\left[k(n-1)a - \frac{E}{\hbar}t\right]}$$

$$C_{n+1} = C_0 e^{i\left[k(n+1)a - \frac{E}{\hbar}t\right]}$$

将以上三式代入 $i\hbar \dot{C}_l(t) = AC_l(t) - BC_{l-1}(t) - BC_{l+1}(t)$ 得

$$i\hbar\left(-i\frac{E}{\hbar}\right) = A - Be^{-ika} - Be^{ika}$$

运用欧拉公式，可化简得

$$E(k) = A - 2B\cos ka$$

即为电子能量色散关系。

(2) 不妨取第一布里渊区的波矢，即 $k \in \left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$。

当 $k=0$ 时，对应电子能带底，$E(k)$ 取最小值：

$$E(0) = A - 2B$$

当 $k=\frac{\pi}{a}$ 时，对应电子能带顶，$E(k)$ 取最小值：

$$E\left(\frac{\pi}{a}\right) = A + 2B$$

故能带宽度为

$$E\left(\frac{\pi}{a}\right) - E(0) = 4B$$

当 $k=0$ 时，能带底电子能量的有效质量为

$$m_1^* = \left.\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\right|_{k=0} = \frac{\hbar^2}{2Ba^2} > 0$$

当 $k=\frac{\pi}{a}$ 时，能带顶电子能量的有效质量为

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\bigg|_{k=\frac{\pi}{a}} = -\frac{\hbar^2}{2Ba^2} < 0$$

能带顶空穴的有效质量为

$$m^{*\prime} = \frac{\hbar^2}{2Ba^2} > 0$$

(3) 在 $E\sim(E+\mathrm{d}E)$ 能量区间内，总波矢数为

$$\mathrm{d}Z = 2\frac{Na}{2\pi}\cdot 2\mathrm{d}k$$

$$= \frac{2Na}{\pi}\cdot\frac{1}{\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}}\cdot\mathrm{d}E$$

$$= \frac{2Na}{\pi}\cdot\frac{1}{2Ba\sin ka}\mathrm{d}E$$

$$= \frac{2N}{\pi}\frac{1}{\sqrt{4B^2-(A-E)^2}}\mathrm{d}E$$

当 $A=0$ 时能态密度为

$$N(E) = \frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}E} = \frac{2N}{\pi}\frac{1}{\sqrt{4B^2-E^2}}$$

(4) 不妨设晶体有 N 个电子，在绝对零度时都分布在费米能及以下。因此，可得

$$N = \int_0^{E_\mathrm{F}} N(E)\mathrm{d}E = \int_0^{E_\mathrm{F}} \frac{N}{\pi B}\frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{E}{2B}\right)^2}}\mathrm{d}E$$

整理可得

$$\frac{2}{\pi}\left[\sin^{-1}\left(\frac{E_\mathrm{F}^0}{2B}\right)\right] = 1$$

易得

$$E_\mathrm{F}^0 = 2B$$

7-34 某晶体中电子的等能面是椭球面 $E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{k_1^2}{m_1}+\frac{k_2^2}{m_2}+\frac{k_3^2}{m_3}\right)$，而外加磁场 $\boldsymbol{B}$ 相对于椭球主轴方向余弦为 $\cos\alpha$，$\cos\beta$，$\cos\gamma$。

(1) 求单位体积能态密度 $g(E)$。

(2) 建立电子与 k_1，k_2，k_3 相关的运动方程，并证明电子绕磁场回转频率为

$$\omega = \frac{qB}{m^*}$$

其中

$$m^* = \left[\frac{m_1 m_2 m_3}{m_1\alpha^2+m_2\beta^2+m_3\gamma^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

解：(1) 依题意，$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{k_1^2}{m_1}+\frac{k_2^2}{m_2}+\frac{k_3^2}{m_3}\right)$，可以化为椭球方程形式：

$$\frac{k_1^2}{\frac{2m_1E}{\hbar^2}}+\frac{k_2^2}{\frac{2m_2E}{\hbar^2}}+\frac{k_3^2}{\frac{2m_3E}{\hbar^2}}=1$$

因此等能面围成的椭球体积：

$$\tau=\frac{8\pi}{3\hbar^3}\sqrt{2m_1m_2m_3}E^{\frac{3}{2}}\,\mathrm{d}E$$

故体积元：

$$\mathrm{d}\tau=\frac{4\pi}{\hbar^3}\sqrt{2m_1m_2m_3}E^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}E$$

考虑电子自旋，故在能量区间 $E\to(E+\mathrm{d}E)$ 内，电子总状态数目为

$$\mathrm{d}Z=2\,\frac{V_c}{(2\pi)^3}\mathrm{d}\tau=\frac{V_c}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m_1m_2m_3}E^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}E$$

因此，电子能态密度为

$$N(E)=\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}E}=\frac{V_c}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m_1m_2m_3}E^{\frac{1}{2}}$$

单位体积电子能态密度为

$$g(E)=\frac{N(E)}{V_c}=\frac{\sqrt{2m_1m_2m_3}}{\pi^2\hbar^3}E^{\frac{1}{2}}$$

(2) 依题意，$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{k_1^2}{m_1}+\frac{k_2^2}{m_2}+\frac{k_3^2}{m_3}\right)$，故可求出电子速度为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})&=\frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathrm{k}}E(\boldsymbol{k})\\&=\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E}{\partial k_1}\boldsymbol{i}+\frac{\partial E}{\partial k_2}\boldsymbol{j}+\frac{\partial E}{\partial k_3}\boldsymbol{k}\right)\\&=\frac{\hbar k_1}{m_1}\boldsymbol{i}+\frac{\hbar k_2}{m_2}\boldsymbol{j}+\frac{\hbar k_3}{m_3}\boldsymbol{k}\end{aligned}$$

由于外加磁场 B 相对于椭球主轴方向余弦为 $\cos\alpha$，$\cos\beta$，$\cos\gamma$，故

$$\boldsymbol{B}=B(\alpha\boldsymbol{i}+\beta\boldsymbol{j}+\gamma\boldsymbol{k})$$

代入电子运动方程：

$$\hbar\,\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t}=-q\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}$$

可以得到

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t}=-qB\left[\frac{k_1}{m_1}\boldsymbol{i}+\frac{k_2}{m_2}\boldsymbol{j}+\frac{k_3}{m_3}\boldsymbol{k}\times(\alpha\boldsymbol{i}+\beta\boldsymbol{j}+\gamma\boldsymbol{k})\right]$$

可得到电子的运动方程：

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}k_1}{\mathrm{d}t}=-qB\left(\dfrac{k_2}{m_2}\gamma-\dfrac{k_3}{m_3}\beta\right)\\[2ex]\dfrac{\mathrm{d}k_2}{\mathrm{d}t}=-qB\left(\dfrac{k_3}{m_3}\alpha-\dfrac{k_1}{m_1}\gamma\right)\\[2ex]\dfrac{\mathrm{d}k_3}{\mathrm{d}t}=-qB\left(\dfrac{k_1}{m_1}\beta-\dfrac{k_2}{m_2}\alpha\right)\end{cases}$$

（3）给出试探解：

$$\begin{cases} k_1 = k_1^0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \\ k_2 = k_2^0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \\ k_3 = k_3^0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \end{cases}$$

代入准运动方程，得到以下关于 k_1^0，k_2^0，k_3^0 的线性方程组：

$$\begin{cases} i\omega k_1^0 + \dfrac{qB\gamma}{m_2} k_2^0 - \dfrac{qB\beta}{m_3} k_3^0 = 0 \\ i\omega k_2^0 + \dfrac{qB\gamma}{m_3} k_3^0 - \dfrac{qB\gamma}{m_1} k_1^0 = 0 \\ i\omega k_3^0 + \dfrac{qB\beta}{m_1} k_1^0 - \dfrac{qB\alpha}{m_2} k_2^0 = 0 \end{cases}$$

由系数行列式为零：

$$\begin{vmatrix} i\omega & \dfrac{qB\gamma}{m_2} & -\dfrac{qB\gamma}{m_3} \\ -\dfrac{qB\gamma}{m_1} & i\omega & \dfrac{qB\alpha}{m_3} \\ \dfrac{qB\beta}{m_1} & -\dfrac{qB\alpha}{m_2} & i\omega \end{vmatrix} = 0$$

即

$$i\omega \left\{ -\omega^2 + \frac{(qB)^2}{m_2 m_3}\alpha^2 + \frac{(qB)^2}{m_1 m_2}\gamma^2 + \frac{(qB)^2}{m_1 m_3}\beta^2 \right\} = 0$$

很显然，$\omega = 0$ 无意义。故有

$$\omega = qB\left(\frac{1}{m_2 m_3}\alpha^2 + \frac{1}{m_1 m_2}\gamma^2 + \frac{1}{m_1 m_3}\beta^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

记 $m^* = \left[\dfrac{m_1 m_2 m_3}{m_1\alpha^2 + m_2\beta^2 + m_3\gamma^2}\right]^{\frac{1}{2}}$，故电子绕磁场回转频率为

$$\omega = \frac{qB}{m^*}$$

7-35　根据 $k = \pm\dfrac{\pi}{a}$ 状态简并微扰结果，求出与 E_- 及 E_+ 相应的波函数 ψ_- 及 ψ_+，并说明它们的特性，说明它们都代表驻波，并比较两个电子云分布 $|\psi|^2$，说明能隙的来源（假设 $V_\mathrm{n} = V_\mathrm{n}^*$）。

解： 令 $k = +\dfrac{\pi}{a}$，$k' = -\dfrac{\pi}{a}$，简并微扰波函数为 $\psi = A\psi_\mathrm{k}^0(x) + B\psi_\mathrm{k}^0(x)$。

$$\begin{cases} [E^0(k) - E]A + V_\mathrm{n}^* B = 0 \\ V_\mathrm{n} A + [E^0(k') - E]B = 0 \end{cases}$$

取 $E = E_+$ 代入上式，由于其中 $E_+ = E^0(k) + |V_\mathrm{n}|$，$V_\mathrm{n} < 0$，从上式得到 $A = -B$，于是

$$\psi_+ = A[\psi_\mathrm{k}^0(x) - \psi_{\mathrm{k}'}^0(x)] = \frac{A}{\sqrt{L}}[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{n\pi}{a}x} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{n\pi}{a}x}] = \frac{2A}{\sqrt{L}}\sin\frac{n\pi}{a}x$$

取 $E=E_-$，由于 $E_-=E^0(k)-|V_n|$，则 $|V_n|A=-V_nB$，得到 $A=B$。

$$\psi_-=A[\psi_k^0(x)-\psi_{k'}^0(x)]=\frac{A}{\sqrt{L}}[e^{i\frac{n\pi}{a}x}-e^{-i\frac{n\pi}{a}x}]=\frac{2A}{\sqrt{L}}\cos\frac{n\pi}{a}x$$

在驻波状态下，电子的平均速度 $v(k)$ 为零。产生驻波的原因：电子波矢 $k=\frac{n\pi}{a}$ 时，即电子波的波长 $\lambda=\frac{2\pi}{k}=\frac{2a}{n}$，恰好满足布拉格发射条件，这时电子波发生全反射，并与反射波形成驻波由于两驻波的电子分布不同，所以对应不同的能量，如图 7-10 所示。

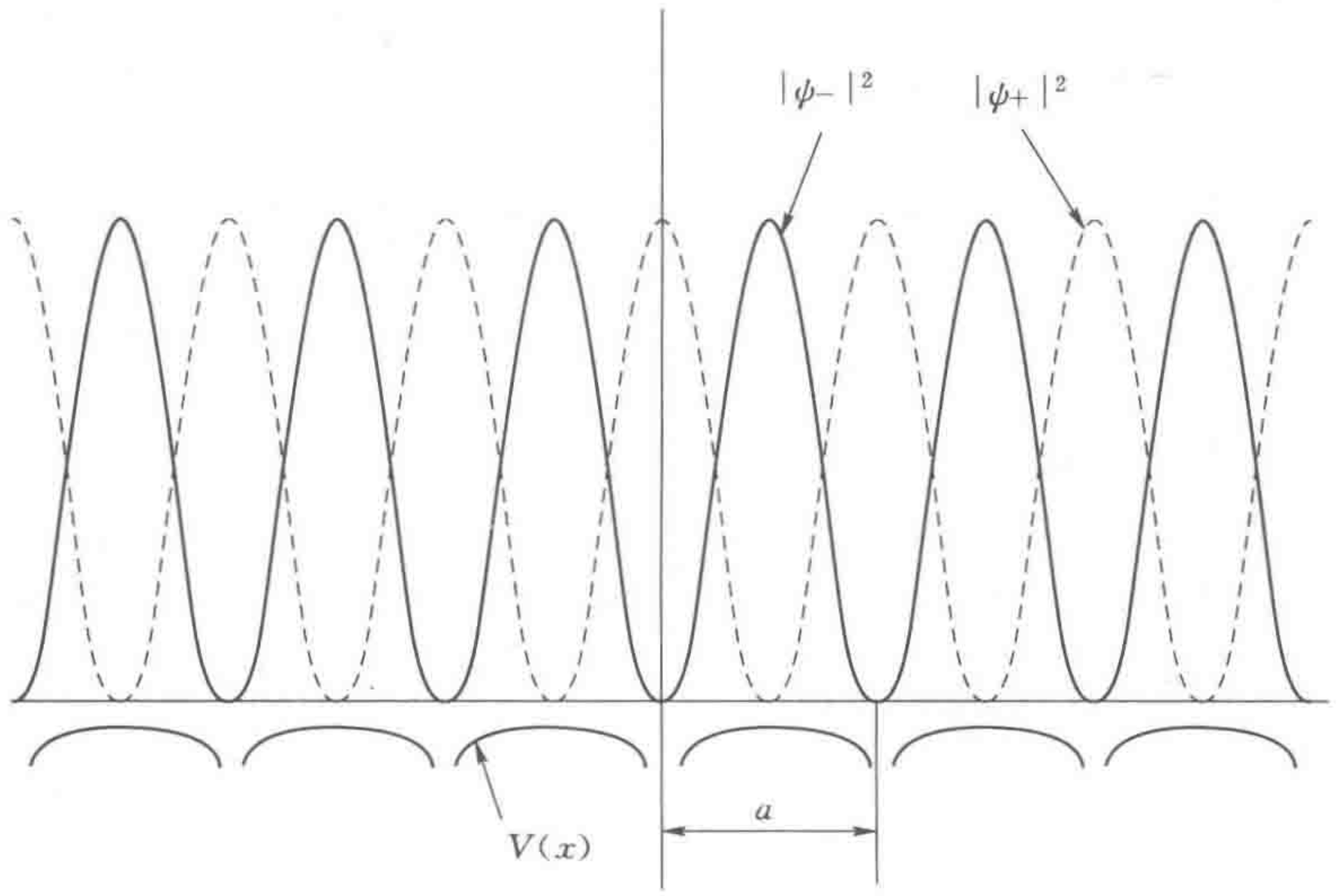


图 7-10　波函数图像

7-36　有一个一维单原子链，间距为 a，总长度为 Na。求解以下问题：

(1) 用紧束缚近似求出原子 s 态能级对应的能带 $E(k)$ 函数。

(2) 求出其能态密度函数 $N(E)$ 的表达式。

(3) 如果每个原子 s 态只有一个电子，求等于 $T=0$K 的费米能级 E_F^0 及 E_F^0 处的能态密度 $N(E_F^0)$。

解：(1) 由上面相关题，能带函数：

$$E(k)=E_0-J_0-J_1(e^{ika}+e^{-ika})=E_0-J_0-2J_1\cos ka$$

(2) 根据能态密度计算公式：

$$N(E)=2\cdot\frac{L}{2\pi}\cdot 2\left|\frac{dk}{dE}\right|=\frac{2Na}{\pi}\cdot\frac{1}{2J_1 a\sin ka}=\frac{N}{\pi J_1\sin ka}$$

(3) 根据总电子数为 N，得

$$N=\int_0^{k_F^0}2\rho(k)\cdot 2dk=2\cdot\frac{Na}{2\pi}\cdot 2k_F^0=\frac{2Nak_F^0}{\pi}$$

故有 $k_F^0=\frac{\pi}{2a}$。

将费米波矢代入 E，得费米能级和能态密度为

$$E_F^0=E(k_F^0)=E-2J_1\cos\frac{\pi}{2a}\cdot a=E_s$$

$$N(E_F^0)=\frac{N}{\pi J_1 \sin\frac{\pi}{2a}\cdot a}=\frac{N}{\pi J_1}$$

7-37　实验测得晶格常数为 a 的金属铜的费米面全部在第一布里渊区中近似为球面，只在〈111〉方向上伸出 8 个“颈”，与第一布里渊区的正六边形边界相截成半径为 ρ 的圆。其中一个正六边形边界面是倒格矢 $\boldsymbol{K}_h=\frac{2\pi}{a}(i+j+k)$ 的垂直平分面，与此倒格矢相应的周期势的傅里叶系数为 $V(\boldsymbol{K}_h)$。用自由电子模型处理在第一布里渊区内费米球的大小，用二重简并的近自由电子近似处理第一布里渊区正六边形边界面上的电子的能态。试求：

（1）费米波矢 k_F。

（2）详尽地运用近自由电子近似，求出圆周上任意一点的电子能量和周期势的傅里叶系数 $V(\boldsymbol{K}_h)$ 的关系。

（3）周期势的傅里叶系数 $V(\boldsymbol{K}_h)$ 与半径 ρ 的关系。

提示：晶体中每个铜原子只贡献一个自由电子，无论费米面的形状如何，费米面上任何一点的能量都等于费米能。

解：（1）铜具有面心立方结构，每个晶胞的体积为 a^3，其中包含 4 个铜原子，每个铜原子提供一个自由电子，则铜的自由电子密度 $n=\frac{4}{a^3}$。从而费米球的半径为

$$k_F=(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}=\left(\frac{12\pi^2}{a^3}\right)^{\frac{1}{3}}=1.563\,\frac{\pi}{a}$$

（2）晶体的单电子哈密顿量为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})$$

其中，$V(\boldsymbol{r})$ 为周期势，作傅里叶展开有

$$V(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{K}'_h}V(\boldsymbol{K}'_h)e^{i\boldsymbol{K}'_h\cdot\boldsymbol{r}}=V(0)+\sum_{\boldsymbol{K}'_h\neq\boldsymbol{0}}V(\boldsymbol{K}'_h)e^{i\boldsymbol{K}'_h\cdot\boldsymbol{r}}$$

可以取适当势能零点使 $V(0)=0$，这样 $\hat{H}$ 可以看作以下两式之和：

$$\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

$$\hat{H}'=\sum_{\boldsymbol{K}'_h\neq\boldsymbol{0}}V(\boldsymbol{K}'_h)e^{i\boldsymbol{K}'_h\cdot\boldsymbol{r}}$$

在近自由电子近似下，$\hat{H}'$ 可以看作微扰。

零级近似方程：

$$\hat{H}_0\varphi_{\boldsymbol{k}}^0(\boldsymbol{r})=E_{\boldsymbol{k}}^0\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

即得

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_{\boldsymbol{k}}^0(\boldsymbol{r})=E_{\boldsymbol{k}}^0\varphi_{\boldsymbol{k}}^0(\boldsymbol{r})$$

方程相应的本征值 $E_{\boldsymbol{k}}^0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$，相应的归一化本征函数 $\varphi_{\boldsymbol{k}}^0(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$，其中 V 是晶

体体积。

第一布里渊区界面上波矢为 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_{\mathrm{h}}$ 的电子态具有相同的能量，则有

$$\varphi^{0}(\boldsymbol{r})=A\varphi_{\mathbf{k}}^{0}(\boldsymbol{r})+B\varphi_{\mathbf{k}'}^{0}(\boldsymbol{r})=A\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+B\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$$

代入单电子薛定谔方程，得

$$(\hat{H}+\hat{H}')\left(A\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+B\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\right)=E\left(A\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+B\frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\right)$$

考虑零级近似，得

$$(E_{\mathbf{k}}^{0}-E+\hat{H}')A\varphi_{\mathbf{k}}^{0}(\boldsymbol{r})+(E_{\mathbf{k}'}^{0}-E+\hat{H}')B\varphi_{\mathbf{k}'}^{0}(\boldsymbol{r})=0$$

将上方程分别左乘和，并对全空间积分，由于矩阵元：

$$H'_{\mathbf{kk}}=H'_{\mathbf{k}'\mathbf{k}'}=\int\varphi_{\mathbf{k}}^{0*}(\boldsymbol{r})\,\hat{H}'\varphi_{\mathbf{k}}^{0}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\int\varphi_{\mathbf{k}'}^{0*}(\boldsymbol{r})\,\hat{H}'\varphi_{\mathbf{k}'}^{0}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$=\int\varphi_{\mathbf{k}}^{0*}(\boldsymbol{r})[V(\boldsymbol{r})-V(0)]\varphi_{\mathbf{k}'}^{0}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$=V(0)-V(0)=0$$

以及

$$H'_{\mathbf{kk}'}=H'_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}=\int\varphi_{\mathbf{k}}^{0*}(\boldsymbol{r})\,\hat{H}'\varphi_{\mathbf{k}'}^{0}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\frac{1}{V}\int V(\boldsymbol{K}'_{\mathrm{h}})\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{K}'_{\mathrm{h}})\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

再使用以下关系：

$$\frac{1}{V}\int V(\boldsymbol{K}'_{\mathrm{h}})\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{K}'_{\mathrm{h}})\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\begin{cases}V(\boldsymbol{K}'_{\mathrm{h}}), & \text{若 } \boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{K}'_{\mathrm{h}}\\ 0, & \text{若 } \boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'\neq\boldsymbol{K}'_{\mathrm{h}}\end{cases}$$

得到以下线性方程组：

$$\begin{cases}(E-E_{\mathbf{k}}^{0})A-V(\boldsymbol{K}_{\mathrm{h}})B=0\\ -V^{*}(\boldsymbol{K}_{\mathrm{h}})A+(E-E_{\mathbf{k}'}^{0})B=0\end{cases}$$

该线性方程组有非零解的条件是其系数行列式为零，即

$$\begin{vmatrix}E-E_{\mathbf{k}}^{0} & -V(\boldsymbol{K}_{\mathrm{h}})\\ -V^{*}(\boldsymbol{K}_{\mathrm{h}}) & E-E_{\mathbf{k}'}^{0}\end{vmatrix}=0$$

解得能量本征值：

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\{(E_{\mathbf{k}}^{0}+E_{\mathbf{k}'}^{0})\pm[(E_{\mathbf{k}}^{0}-E_{\mathbf{k}'}^{0})^{2}+4|V(\boldsymbol{K}_{\mathrm{h}})|^{2}]^{\frac{1}{2}}\}$$

代入 $E_{\mathbf{k}}^{0}=\frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m}$ 以及 $k\cdot\boldsymbol{K}_{\mathrm{h}}=\frac{|\boldsymbol{K}_{\mathrm{h}}|^{2}}{2}$，得到

$$E_{\pm}=\frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m}\pm|V(\boldsymbol{K}_{\mathrm{h}})|$$

面心立方结构的第一布里渊区是一个截角八面体。由布里渊区界面方程 $k\cdot\boldsymbol{K}_{\mathrm{h}}=\frac{|\boldsymbol{K}_{\mathrm{h}}|^{2}}{2}$，可得与倒格矢 $\boldsymbol{K}_{\mathrm{h}}=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})$ 正交的布里渊区界面方程 $k_{\mathrm{x}}+k_{\mathrm{y}}+k_{\mathrm{z}}=\frac{3\pi}{a}$。

从倒格子空间原点到该平面的距离为 $d=\frac{\sqrt{3}\pi}{a}$，则圆周上任意一点所代表的电子态的

波矢 $\boldsymbol{k}$ 满足 $|\boldsymbol{k}^2|=\frac{3\pi^2}{a^2}+\rho^2$，而铜的费米面全部在第一布里渊区，因此圆周上任意一点的电子能量（费米能）为

$$E_F=E_-(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2}{2m}\left[3\left(\frac{\pi}{a}\right)^2+\rho^2\right]-|V(\boldsymbol{K}_h)|$$

（3）将 $E_F=\frac{\hbar^2k_F^2}{2m}$ 以及（1）中的 $k_F=1.563\frac{\pi}{a}$ 代入（2）的能量方程，得到

$$|V(\boldsymbol{K}_h)|=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\rho^2+0.556\left(\frac{\pi}{a}\right)^2\right]$$

附录A 常用物理常数表

物理常数与符号	数值与单位	物理常数与符号	数值与单位
阿伏伽德罗常数 N_A	$6.022\times10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$	绝对零度 0K	−273.15℃
玻尔兹曼常数 k_B	$1.381\times10^{-23}\,\mathrm{J/K}$	300K 下的 k_BT	0.0258eV
玻尔半径 a_0	$5.292\times10^{-11}\,\mathrm{m}$	电子荷质比 e/m_e	$1.759\times10^{11}\,\mathrm{C/kg}$
一电子伏特 1eV	$1.602\times10^{-19}\,\mathrm{J}$	原子质量单位 amu	$1.661\times10^{-27}\,\mathrm{kg}$
电子静止质量 m_e	$9.110\times10^{-31}\,\mathrm{kg}$	真空光速 c	$2.998\times10^{8}\,\mathrm{m/s}$
基本电荷 e	$1.602\times10^{-19}\,\mathrm{C}$	真空介电常数 ε_0	$8.854\times10^{-12}\,\mathrm{F/s}$
氢原子基态电离能 E_H	13.595eV	真空磁导率 μ_0	$4\pi\times10^{-7}\,\mathrm{H/s}$
普朗克常数 h	$6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$	质子静止质量 m_p	$1.673\times10^{-27}\,\mathrm{kg}$
$\hbar=\dfrac{h}{2\pi}$	$1.055\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$		
普适气体常数 R	$8.3144\,\mathrm{J/(mol\cdot K)}$	中子静止质量 m_n	$1.675\times10^{-27}\,\mathrm{kg}$
法拉第常数 F	$9.648\times10^{4}\,\mathrm{C/mol}$	标准大气压 p^{Θ}	101325Pa

附录B 参 考 符 号 表

本表按章的顺序罗列各个符号的物理意义。大多数符号所指的物理意义是固定的，所以在不同章中依然可以沿用。一部分符号在不同的章中表达的物理意义不一样，会在各章的表格中再度出现。

第一章

符　　号	物理意义	符　　号	物理意义
$\boldsymbol{R}_n$、$\boldsymbol{R}_l$	正格矢	$[l_1 l_2 l_3]$	晶向指数
$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$	原胞基矢	a	晶格常数
Ω、V'	原胞体积	a，b，c，α，β，γ	晶胞六要素
V	晶胞体积	C_n	n 度旋转轴
$\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$	晶胞基矢	d_{hkl}	晶面间距
(hkl)	密勒指数	ρ	致密度或密度

第二章

符　　号	物理意义	符　　号	物理意义
$\boldsymbol{K}_h$	倒格矢	θ	衍射角
$\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$ 或 $\boldsymbol{a}^*$，$\boldsymbol{b}^*$，$\boldsymbol{c}^*$	倒格子基矢	n	衍射级数
Ω^*	倒格子（原胞）体积	Δ	光程差
$\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{k}$	单位矢量	F_{hkl}、$F(hkl)$	几何结构因子
$\boldsymbol{k}$	波矢	f_j	各原子的散射因子
λ	波长	I_{hkl}	衍射强度

第三章

符　　号	物理意义	符　　号	物理意义
U	晶体内能	$\boldsymbol{r}$	粒子间距
E_b	晶体结合能	r_0	粒子间的平衡间距
A、I_1	第一电离能	$f(r)$	两原子间相互作用力
B、E_{A1}	电子亲和能	β	晶体结构参数
χ	负电性	N	晶体内的原胞数
$u(r)$	两原子间相互作用势能	P_m	抗张强度
B_m	体弹性模量	r_M/r_X	正负离子的半径比
p	压力	M	马德隆常数

附录B 参考符号表

第四章

符　　号	物理意义	符　　号	物理意义
x	振动位移	v_{p}	相速度
x_{n}	偏移平衡位置的位移	v_{g}	群速度
x_{nk}	两原子的相对振动位移	μ	约化质量
δr	原子间距的小量	ω_0	光学模
β	弹性恢复力系数	ω_{A}	声学模
T	温度	$Q_{\mathrm{q}}(t)$	简正坐标
m，M	原子质量	H	哈密顿量
ω	（角）频率	$\hbar\omega_{\mathrm{i}}$	声子能量
A	振幅	$\hbar\boldsymbol{q}$	声子准动量
$\boldsymbol{q}$	波矢	$\overline{n}_{\mathrm{i}}$、$\langle n_{\mathrm{i}}\rangle$	声子的平均数目
$\overline{\varepsilon}_{\mathrm{i}}$	声子平均能量	$C_{\mathrm{V,m}}$	晶体摩尔定容比热
$\rho(\omega)$	频谱密度或模式密度	ω_{E}	爱因斯坦频率
S_{ω}	等频面	Θ_{E}	爱因斯坦温度
ω_{D}	德拜频率	Θ_{D}	德拜温度
F	晶体的自由能	γ	格林艾森常数
α_{V}	热膨胀系数	ξ	黎曼函数

第五章

符　　号	物理意义	符　　号	物理意义
$\boldsymbol{b}$	柏氏矢量	u_1、u_2、u_{F}、u_{s}	统称为缺陷形成能
S	熵	W	微观状态数
ΔF	系统的自由能变	N'	间隙位置数目
n	热缺陷数目	D	扩散系数
N	晶体内原子数	Q	扩散激活能
τ_{m}	临界切应力	G	切变模量

第六章和第七章

符　　号	物理意义	符　　号	物理意义
ε	单个电子的平均能量	$g(E)$	能态密度
τ	弛豫时间	E_{F}	费米能级
$\overline{l}$	平均自由程	$f(E)$	费米-狄拉克分布函数
σ	电导率	k_{F}	费米波矢
κ	热导率	$\overline{E}_0$	单电子平均能量
j	直流电流密度	$C_{\mathrm{V,m}}^{\mathrm{e}}$	电子对固体比热的贡献
$\boldsymbol{E}$、$\boldsymbol{\varepsilon}$	外加电场	$f(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}, t)$	非平衡分布函数
$\psi(\boldsymbol{r})$	电子波函数	$\Theta(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')$	跃迁几率函数

续表

符　　号	物理意义	符　　号	物理意义
$V(\boldsymbol{r})$	势场势能	R_{H}	霍耳系数
$E(\boldsymbol{k})$	能量本征值	$\boldsymbol{B}$	磁感应强度
$\boldsymbol{p}$	电子动量	ϕ	功函数或逸出功
k_{x}，k_{y}，k_z	波矢分量	χ	电子亲和势
$u_{\mathrm{k}}(\boldsymbol{r})$	周期性波幅	m^*	有效质量

参 考 文 献

[1] 陆栋，蒋平，徐至中. 固体物理学. 上海：上海科学技术出版社，2003.

[2] 黄昆编著. 韩汝琦改编. 固体物理学. 北京：高等教育出版社，1998.

[3] KITTEL 著. 固体物理导论. 8 版. 项金钟，吴兴惠译. 北京：化学工业出版社，2011.

[4] 顾秉林，王喜坤. 固体物理学. 北京：清华大学出版社，1989.

[5] 文尚胜，彭俊彪. 固体物理简明教程. 广州：华南理工大学出版社，2007.

[6] 王矜奉. 固体物理教程. 8 版. 济南：山东大学出版社，2013.

[7] 陈长乐. 固体物理学. 2 版. 北京：科学出版社，2007.

[8] 王矜奉，范希会，张承琚. 固体物理概念题和习题指导. 5 版. 济南：山东大学出版社，2014.

[9] 徐至中. 固体物理学习题解答. 上海：上海科学技术文献出版社，1989.

[10] 陈长乐. 固体物理学习题解答. 北京：科学出版社，2008.

[11] 李延龄，吕华平. 固体物理学习题解答. 北京：高等教育出版社，2012.

[12] 朗道，栗弗席兹. 统计物理学 I. 5 版. 束仁贵，束莼译，郑伟谋校. 北京：高等教育出版社，2011.

[13] 胡安，章维益. 固体物理学. 2 版. 北京：高等教育出版社，2011.

[14] 黄波，聂承昌. 固体物理学问题和习题. 北京：国防工业出版社，1988.

[15] 陈金富. 固体物理学学习参考书. 北京：高等教育出版社，1986.

[16] 张永德，林洪生，章世玲. 物理学大题典⑦—固体物理及物理量测量. 北京：科学出版社，2005.

[17] 潘金生，仝健民，田民波. 材料科学基础. 修订版. 北京：清华大学出版社，2011.

[18] 胡赓祥，蔡珣，戎咏华. 材料科学基础. 3 版. 上海：上海交通大学出版社，2010.

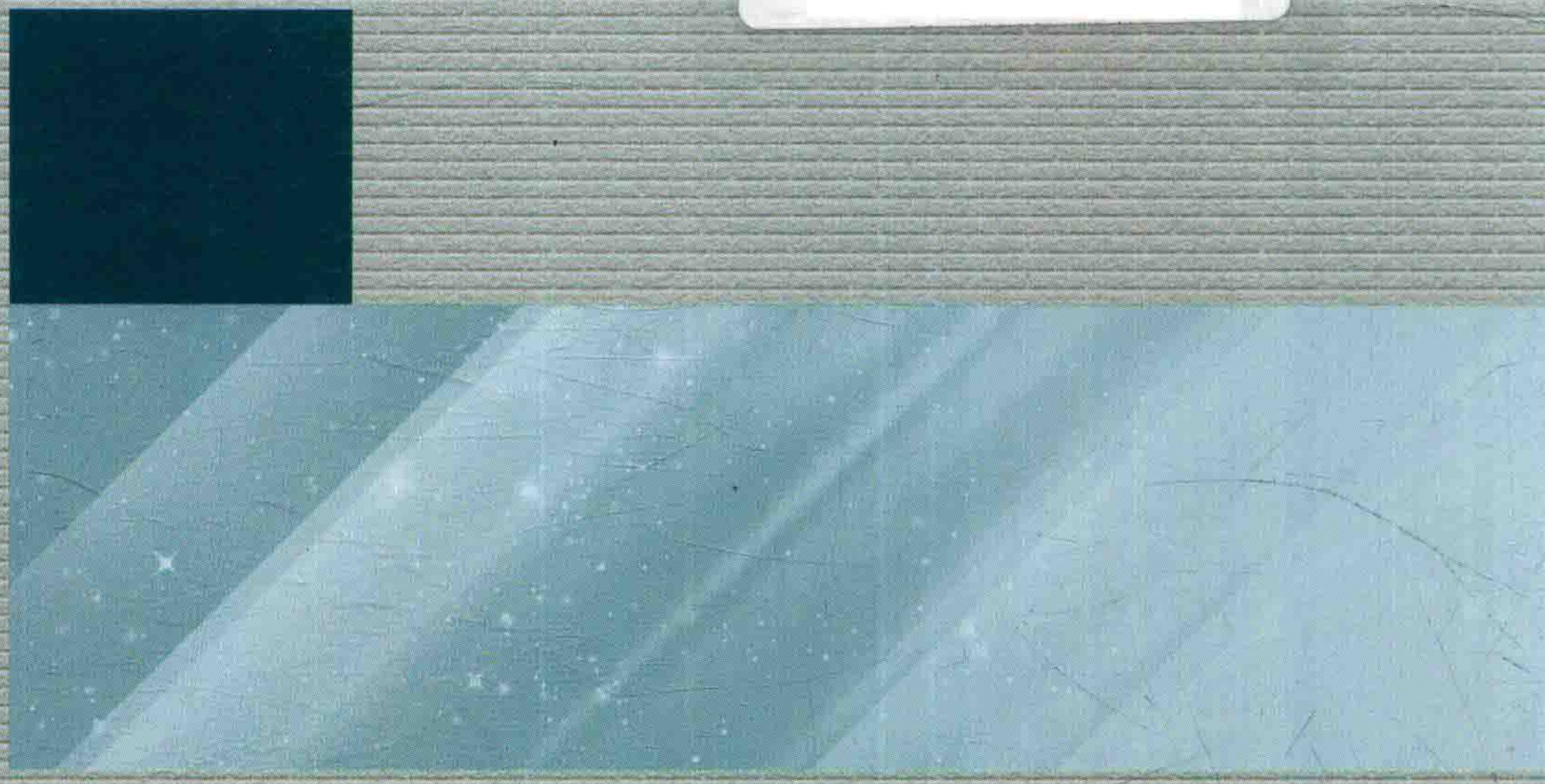
[19] 范群成，田民波. 材料科学基础考研试题汇编 2007—2009. 北京：机械工业出版社，2014.

[20] CALLISTER W D，RETHWISCH D G 著. 材料科学与工程基础. 4 版. 郭富，马立民译. 北京：化学工业出版社，2014.

[21] 周世勋. 量子力学. 5 版. 上海：上海科学技术出版社，2013.

[22] 刘恩科，朱秉升，罗晋升. 半导体物理学. 7 版. 北京：电子工业出版社，2011.

责任编辑　曾佳



微信号：Waterpub-Pro

唯一官方微信服务平台

销售分类：力学

ISBN 978-7-5170-5813-7

9 787517 058137 >

定价：28.00 元