

# 《固体物理学》知识梳理

## 目录

<b>1</b>	<b>晶体结构</b>	<b>2</b>
1.1	固体的分类 . . . . .	2
1.2	晶体的描述 . . . . .	2
1.3	倒格子及其性质 . . . . .	6
1.4	晶体结构的测定 . . . . .	8
<b>2</b>	<b>晶体结合</b>	<b>9</b>
2.1	概述 . . . . .	9
2.2	分类 . . . . .	11
2.3	电负性 . . . . .	12
<b>3</b>	<b>晶格振动与晶体热性质</b>	<b>13</b>
3.1	晶格振动理论 . . . . .	13
3.2	晶体的热学性质 . . . . .	19
<b>4</b>	<b>量子能带论</b>	<b>24</b>
4.1	基本假设 . . . . .	24
4.2	求解概述 . . . . .	25
4.3	求解方法 . . . . .	28
4.4	布洛赫电子的准经典运动 . . . . .	32
4.5	固体导电性的能带解释 . . . . .	35
<b>5</b>	<b>金属电子论</b>	<b>35</b>
5.1	金属的电导和热导 . . . . .	35
5.2	金属的费米面 . . . . .	40
5.3	功函数和接触电势 . . . . .	41
<b>6</b>	<b>补充内容</b>	<b>41</b>

# 1 晶体结构

## 1.1 固体的分类

**晶体**：长程有序 (指微米量级)，周期性排列，具有旋转不变性 ( $O(3)$ )，平移不变性 ( $O(3)$  特征标取整数)，因而仅具有一次、二次、三次、四次、六次对称轴；由于晶体内结合键能够同时断裂，从而具有固定熔点。此外，晶体还可分为单晶体和由于晶界而具有不同晶粒结构的多晶体，若晶粒的线度为纳米量级，称为微晶。

**准晶体**：长程有序，仅有旋转不变性，不具有平移不变性，因而可以具有五次或六次以上的对称轴。由于准晶体的发现，“晶体”更为广义的定义是：有明确衍射图案的固体。

**非晶体**：短程有序 (指纳米量级)，非周期性排列；由于结合键能是变化的，最弱的键在更低温度下断裂，因此没有固定熔点。

## 1.2 晶体的描述

**布拉菲格子**：根据晶体的平移对称性，将晶体当中的原子、离子、分子的重复单元数学抽象为空间点阵，这些点组成的空间网格定义为晶格，也称为布拉菲格子。布拉菲格子中的每个格点，其周围情况完全相同，相互等价。这也是判断点阵是否为布拉菲格子的重要依据。例如，根据钙钛矿结构  $ABO_3$  中三个氧元素相互不等价，从而必定不是布拉菲格子；石墨烯结构两种碳不等价，也不是布拉菲格子；而平面密排列每个点周围情况完全一样，从而是布拉菲格子。根据这个定义，从群论的角度就可以穷举出所有可能的情况：三维空间中总共有 14 种布拉菲格子，而二维空间中总共有 5 种。

★ 关于群的知识，详见李新征《群论及其在凝聚态物理中的应用》的第三章，这里仅使用当中的结论。

将某格点作为原点，选择一组指向其他格点的矢量  $\{\vec{a}_i\}$ ，确保其线性无关并且组合系数为整数。这组矢量称为基矢，与格矢  $\vec{R}_n$  的关系为：

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (n_i \in \mathbb{Z})$$

**基元**：布拉菲格子仅仅给出了晶体结构的数学抽象，还需要引入基元进行物理内容上的填充，即描述布拉菲格子当中，每个格点所代表的重复单元的具体物理

内容。

晶体结构 = 布拉菲格子 (数学抽象) + 基元 (物理内容)

由此, 产生了两种看待晶体结构的方式: (1) 用一种布拉菲格子 (简单格子) 构成晶格, 再在格点上搭建复杂的基元 (2) 用多种布拉菲格子 (复式格子) 构成晶格, 从而基元可以简单到包含一个原子。

不难想见, 方法 (2) 的复式格子需要将格矢改写为:

$$\vec{R}_n^{(j)} = \vec{t}_j + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (n_i \in \mathbb{Z})$$

其中  $\vec{t}_j$  充当基元当中描述不同原子相对位置的矢量。

对于准晶而言, 由于不满足平移对称性, 不能用一种基元填满整个空间!

**原胞**: 是将整个晶格划分为只含一个布拉菲格点的周期重复单元 (注意, 一个布拉菲格点包含着基元的结构), 又称固体物理学原胞或初基原胞。原胞通常取平行六面体, 由此选取基矢量  $\vec{a}_i$ , 从而原胞体积可表示为

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

当然, 原胞的选取是任意的。例如做邻近格点的中垂面形成的 *Wigner-Seitz* 原胞, 这种取法不仅反映了晶体的平移对称性, 还体现了与相应布拉菲格子完全相同的对称性, 是一种对称性原胞, 不依赖于基矢的选择。

**晶胞**: 有时为了更加直观地体现出晶体的宏观对称性, 且尽可能出现正交的基, 取一个包含若干个原胞的平行六面体作为最小重复单元, 称为晶胞, 或结晶学原胞、单胞; 其边长称为晶格常数。利用 X 射线分析晶体结构时, 往往采用晶胞, 而非原胞! 在晶胞内选取  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  作为轴矢, 格点表示为:

$$\vec{R}_n = l\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c} \quad (l, m, p \in \mathbb{Q})$$

★ 注意“基矢”和“轴矢”的区别: 前者指原胞中的基矢量; 后者指晶胞中的基矢量, 通常而言其模长也作为晶格常数。

**晶体的对称性**: 根据群论, 考虑宏观对称性, 晶体的点对称元素包括 8 类: 旋转轴 (1, 2, 3, 4, 6)、镜面  $m$ 、对称中心  $i$  以及其组合  $\bar{4}$ , 从而可以得到 32 种晶体点群。这表明, 三维布拉菲格子共有 14 种, 根据其轴矢 (晶格常数) 以及之间的夹角, 又可划分为七大晶系, 详见李书 p129 的表格。如果继续考虑微观对称元素

(平移 + 滑移面 or 螺旋面) 的作用, 将会得到 230 种空间群。对于二维晶格, 具有 10 种晶体点群, 17 种空间群, 4 大晶系, 5 种布拉菲格子, 详见朱书 p280 图。

★ 作为实例, 下面仅仅列出立方晶系 (sc & bcc & fcc) 和六角晶系 (sh) 及其复式格子 (hcp) 这两大类简单且常见的晶系的一些性质, 这部分内容需要熟练掌握, 以此应对更为复杂的情况。

### (1) 简单立方 (sc)

每一层由相同位置的正方堆积组成, 形成 AAA... 的结构。其原胞与晶胞相同, 为边长为  $a$  的立方单元, 故基矢量为:

$$\vec{a}_1 = a(1, 0, 0) \quad \vec{a}_2 = a(0, 1, 0) \quad \vec{a}_3 = a(0, 0, 1)$$

从而体积均为  $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = a^3$ , 每个晶胞有 1 个格点, 格点的配位数是 6, W-S 原胞也为立方单元。通常钋 Po 具有这样的晶体结构。

具有代表性的是  $CsCl$  结构, 配位数为 8, 其基元为:

$$Cs^+ \quad (0, 0, 0) \quad Cl^- \quad \frac{a}{2}(1, 1, 1)$$

此外, 钙钛矿结构也十分常见, 其由 Ca, Ti 以及三个不同的 O 作为基元, 根据 sc 结构组成, 其中 Ti 和 O 的配位数为 6, Ca 的配位数为 12. 注意: 许多晶胞看似像 bcc 或 fcc 的结构, 分析其基元, 往往都是 sc 结构组成的。

### (2) 体心立方 (bcc)

在正方堆积组成的平面上, 按空隙的位置进行第二层的正方堆积, 形成 ABAB... 的结构。基矢量为立方单元的顶点到三个最近邻体心的矢量:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-1, 1, 1) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1, -1, 1) \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1, 1, -1)$$

从而原胞体积为  $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{1}{2}a^3$ , 即每个晶胞有 2 个格点, 格点的配位数是 8, W-S 原胞为截角八面体。通常碱金属具有这样的晶体结构。

### (3) 面心立方 (fcc)

在密排堆积组成的平面上, 有两种类型的空隙, 按其中一种进行第二层的密排堆积, 再按另一种进行第三层的密排堆积, 形成 ABCABC... 的结构。基矢量为立方单元的顶点到三个最近邻面心的矢量:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(0, 1, 1) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1, 0, 1) \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1, 1, 0)$$

从而原胞体积为  $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{1}{4}a^3$ , 即每个晶胞有 4 个格点, 格点的配位数是 12, W-S 原胞为菱形十二面体。通常 Al, Au, Ag, Cu 等具有这样的晶体结构。

具有代表性的是  $NaCl$  结构, 配位数为 6, 其基元为:

$$Na^+ \quad (0, 0, 0) \quad Cl^- \quad \frac{a}{2}(1, 0, 0)$$

此外, 金刚石和闪锌矿结构也比较常见, 配位数为 4, 其基元为:

$$C(Zn) \quad (0, 0, 0) \quad C(S) \quad \frac{a}{4}(1, 1, 1)$$

#### (4) 简单六角 (sh)+ 密排六角 (hcp)

在密排堆积组成的平面上, 有两种类型的空隙, 按其中一种进行第二层的密排堆积, 形成  $ABAB\dots$  的结构, 此为六角角复式格子 ( $hcp$ ). 而简单六角格子 ( $sh$ ) 则每一层都由相同位置的密排堆积组成, 形成  $AAA\dots$  的结构。设六边形边长为  $a$ , 高为  $c$ , 则基矢量为:

$$\vec{a}_1 = a(1, 0, 0) \quad \vec{a}_2 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \quad \vec{a}_3 = c(0, 0, 1)$$

从而原胞体积为  $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$ , 晶胞的体积为  $\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2c$ , 即每个晶胞有 3 个格点, 格点的配位数是 6, W-S 原胞为六角棱柱。通常 Mg, Ti, Zn, Be, Cd 等具有这样的晶体结构。

具有代表性的是 Mg 的六角密排结构 ( $hcp$ ), 其基元为:

$$Mg \quad (0, 0, 0) \quad Mg \quad \left(0, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{c}{2}\right)$$

★ 并且注意,  $hcp$  结构通常有  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$  的约束关系, 证明详见“补充内容”。

**配位数**: 即最近邻的个数, 注意上述当中格点配位数和原子配位数的区别。由于受到对称性的约束, 对于晶体而言, 配位数只能取 12、8、6、4、3、2, 证明略。对于离子晶体, 粗略地, 原子半径的相对大小基本决定了配位数的大小。设两种原子半径分别为  $R$  和  $r$ , 当  $R = r$  时, 由于密排能量最低, 因而此时配位数为 12; 当满足  $2\sqrt{3}R = 2r + 2R \Rightarrow r \approx 0.73R$ , 此时配位数为 8; 当满足  $\sqrt{2}(R+r) = 2R \Rightarrow r \approx 0.41R$ , 此时配位数为 6... 显然, 当  $R$  相对于  $r$  越大时, 存在的空隙越大, 导致结构不稳定, 从而配位数减少。

为了描述晶体的各向异性, 引入以下概念:

**晶列与晶向**：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。结合晶胞轴矢系数的最小公倍数  $[m, n, p]$ ，可以定量描述晶向，这组数称为晶向指数。由于晶格的对称性，一些晶向在物理上完全等价，统一记为  $\langle m, n, p \rangle$ 。

**晶面**：取不共线的三个格点组成的平面，称为晶面。以原胞基矢作为坐标轴，取截距倒数的最小公倍数  $(h_1, h_2, h_3)$  进行描述，称为晶面指数。以晶胞轴矢作为坐标轴，取截距倒数的最小公倍数  $(h, k, l)$  进行描述，称为密勒指数。也可以将  $h, k, l$  理解为晶面切割轴矢的份数。此外，利用晶体的对称性，有些密勒指数可以统一记为  $\{h, k, l\}$ 。

★ 在没有说明的情况下，默认在晶胞中讨论。此外，需要注意在同一情况下，密勒指数的最小公倍数并不代表距原点最近的晶面，而晶面指数可以做到这一点。例如 *fcc* 的密勒指数  $(2, 0, 0)$  却比  $(1, 0, 0)$  更接近原点，晶面指数  $(1, 1, 0)$  则等价于密勒指数  $(2, 0, 0)$  作为最接近原点的晶面。

**面间距**：通常根据密勒指数  $(h, k, l)$  进行计算，将截距向晶面法向量方向做投影，即得到  $(h, k, l)$  晶面到原点的间距  $d_{hkl}$ 。如果晶格基矢是正交的，利用其方向余弦平方和为 1 的性质，不难得到：

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

**解理面**：当面间距过大，晶体往往在这些面发生劈裂，从而影响和决定晶体的宏观形貌。例如 Ge, Si 往往解理面是  $(1, 1, 1)$ 。

### 1.3 倒格子及其性质

**倒格子**：根据晶格系统的周期性，其某点  $\vec{r}$  处的物理量  $\Gamma(\vec{r})$  具有如下性质

$$\Gamma(\vec{r}) = \Gamma(\vec{r} + \vec{R}_n)$$

由于具有周期性，可以尝试对上式两边都进行傅里叶展开：

$$\sum_h \Gamma(\vec{G}_h) e^{i\vec{G}_h \cdot \vec{r}} = \sum_h \Gamma(\vec{G}_h) e^{i\vec{G}_h \cdot (\vec{r} + \vec{R}_n)} \Rightarrow \vec{G}_h \cdot \vec{R}_n = 2\pi\mu \quad (\mu \in \mathbb{Z})$$

上式中  $\Gamma(\vec{G}_h)$  的形式如下:

$$\Gamma(\vec{G}_h) = \frac{1}{V} \int_{cell} \Gamma(\vec{r}) e^{-i\vec{G}_h \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \frac{1}{V} \int_{cell} \Gamma(\vec{r} + \vec{R}_n) e^{-i\vec{G}_h \cdot (\vec{r} + \vec{R}_n)} d\vec{r}$$

其中  $\vec{G}_h$  称为倒格矢, 显然倒格矢也有同正格矢  $\vec{R}_n$  类似的性质:

$$\boxed{\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}} \quad \vec{G}_h = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3 \quad (h_i \in \mathbb{Z})$$

由此导出正格矢基矢和倒格子基矢的关系:

$$\boxed{\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\Omega}}$$

注意上式  $i, j, k$  轮换对称的次序。倒空间相当于动量空间, 倒格空间就是实空间平移性在动量空间的体现, 便于处理与波矢、动量相关的周期性问题, 如衍射问题。此外, 也可以利用 *comb* 函数描述晶格点阵, 从而利用傅里叶变换以及泊松求和公式, 引入倒格矢, 详见胡书。

根据以上的定义, 可以得到倒格子的一些基本性质:

- (1) 正格子与倒格子的定义与其基矢的性质是相互等价的, 即满足充要性。
- (2) 倒格子原胞的体积  $\Omega^*$  反比于正格子原胞的体积  $\Omega$

$$\Omega^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)] = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

注意上式仅适用于三维空间的“原胞”, 对于晶胞关系还需具体问题具体分析。

- (3) 正格子也可看作倒格子的倒格子, 从而有:

$$\vec{a}_i = 2\pi \frac{\vec{b}_j \times \vec{b}_k}{\Omega^*}$$

- (4) 倒格矢  $\vec{G}_h = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$  与晶面族  $(h_1, h_2, h_3)$  垂直, 晶面  $(h_1, h_2, h_3)$  到过原点的晶面的面间距  $d$  为:

$$\boxed{d_{h_1h_2h_3} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{h_1h_2h_3}|}}$$

上式是在“依原胞定义的倒空间”中对晶面指数的讨论, 如果“依晶胞定义的倒空间”对密勒指数进行讨论, 则可以得到  $d_{hkl}$  和  $\vec{G}_{hkl}$  的关系。详见“补充内容”。

- (5) sc 倒格子仍为 sc, 而 fcc 倒格子为 bcc, 且 bcc 倒格子为 fcc.

★ 对于二维或一维的倒格矢，仍可根据  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  进行构造，由于维度的降低使得满足条件的倒格矢的方向极容易确定，因而仅需利用  $|\vec{b}_i| = \frac{2\pi}{|\vec{a}_i|}$  确定其长度即可。另一种方法就是设  $z$  方向的单位矢量，进而又化归为三维问题。

**布里渊区**：在倒格子中，以某一倒格点为原点，做所有倒格矢  $\vec{G}_h$  的垂直平分面，从而将倒空间分割为许多小的多面体，距离原点最近的多面体称为第一布里渊区 (简约区)，由近及远，可以陆续定义第二、第三布里渊区等。其中，第一布里渊区即为倒格子的 W-S 原胞，并且其他布里渊区通过平移，均可与第一布里渊区重合。

$$\vec{k} \cdot \vec{G}_h = \frac{1}{2}G_h^2$$

上式为布里渊区的界面方程，可以理解为  $\vec{k} \cdot \vec{G}_h = |\vec{k}| \cos\theta |\vec{G}_h| = \frac{1}{2}|\vec{G}_h| \cdot |\vec{G}_h| = \frac{1}{2}G_h^2$ 。其中核心在于  $|\vec{k}| \cos\theta = \frac{1}{2}|\vec{G}_h|$ ，即波矢  $\vec{k}$  在倒格矢的垂直平分面上。可以根据界面方程，确定各个布里渊区的面方程。

## 1.4 晶体结构的测定

由于晶格常数与 X 射线的波长相近，测定晶体结构通常采用 X 射线衍射的方法，即光子与原子核外电子发生散射的效应，本节仅讨论弹性散射，即不改变光子的波矢： $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$ 。晶体衍射通常要分为三个层次：布拉菲格子、基元、原子核外电子；分别对应：劳厄方程、几何结构因子、原子散射因子。对于非弹性散射，通常是对晶格振动进行的测定；此外，电子衍射和中子衍射可以为 X 射线衍射的不足进行补充。

**劳厄方程**：分析晶体实空间衍射的光程差，根据相长干涉的条件以及正格子与倒格子的关系，得到：

$$\vec{k}_0 - \vec{k} = \vec{G}$$

称为劳厄方程，表明出射波矢与入射波矢之差必须是一个倒格矢。事实上，不难证明劳厄方程与布拉格定律  $2d \sin\theta = n\lambda$  以及界面方程  $\vec{k} \cdot \vec{G} = \frac{1}{2}G^2$  是等价的。从而，凡波矢落在布里渊区界面上的 X 射线，均为相长干涉。

由弹性散射假设  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$ ，劳厄方程可以理解为：在倒空间中，以波矢大小  $|\vec{k}|$  为半径，作过某倒格点的球面，则处在球面上的其他倒格点到球心的波矢，即满足相长干涉，称为厄瓦尔构图。

**原子散射因子**: 根据相位差以及劳厄方程, 考虑多个电子的散射波叠加:

$$f(s) = \sum_i e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i} = \sum_i e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_i} = \int e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \rho(\vec{r}) d\tau$$

其中  $f(s)$  称为原子散射因子,  $\rho(\vec{r})$  为电子云密度, 最后一个等号是根据量子理论导出的。

**几何结构因子**: 结合原子散射因子, 根据基元中的原子位置  $\vec{t}_j$ , 将各个原子的散射波叠加, 定义几何结构因子  $F(\vec{G})$ :

$$F(\vec{G}) = \sum_{j=0}^n e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{t}_j} f_j(s) = \sum_{j=0}^n e^{i\vec{G} \cdot \vec{t}_j} f_j(s)$$

上式考虑到了劳厄方程给出的衍射极大值条件, 同时对于衍射光强有:

$$I \propto N^2 |F(\vec{G})|^2$$

当  $F(\vec{G}) = 0$  意味着消光现象, 即在劳厄方程所允许的衍射极大方向也不会出现衍射线, 可以理解为几何结构对衍射光的影响。

需要注意, 分析几何结构因子时, 需要利用晶体的对称性, 所以应该选取晶胞进行计算, 从而  $\vec{G}$  是依轴矢的倒格矢! 这会带来一些问题, 例如“虚假的倒格点”、“假消光”的问题, 详见“补充内容”。

**电子衍射**: 穿透深度小, 用于晶体表面结构和薄膜的研究。

**中子衍射**: 入射强度低, 需要大晶体, 且长时间的照射, 通常测定晶格振动。由于中子具有磁矩, 可用于磁性材料晶体结构的研究。

## 2 晶体结合

### 2.1 概述

**晶体结合能**: 定义为自由原子能与结合成晶体后的能量之差  $E_b = E_N - E_0$ , 来源于电磁相互作用以及统计关联的交换力。数量级大致从 0.01~10eV 变化。

两原子间势能通常表示为

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

其中  $A, B, m, n > 0$ , 且注意正号代表排斥, 负号代表吸引。考虑到  $U(r)$  必然存在物理上的稳定位置  $r_0$ , 满足  $U'(r_0) = 0, U''(r_0) > 0$ , 从而有  $n > m$ , 即斥力为短程力, 引力为长程力。

类似地, 考虑  $N$  个原子的相互作用势能, 设  $r_{ij} = a_{ij}r$ , 这里  $r$  为最近邻原子的间距,  $a_{ij}$  取决于晶体结构, 则可以表示为:

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

上式考虑到  $u(r_{ij}) = u(r_{ji})$  因而必须加上系数  $\frac{1}{2}$ . 此外, 如果假设每个原子受到其他原子相互作用都是相同的, 即  $u = u_1 = \dots = u_N = \sum_{i \neq 1}^N u(r_{i1})$ , 那么有:

$$U(r) = \frac{1}{2} N u$$

当原子整体形成稳定的晶体时, 要满足:

$$F(r_0) = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_b = U(r_0)$$

其中  $r_0$  称为晶格常数,  $F$  为结合力,  $E_b$  为结合能。

关于晶格能的测定, 可通常测量晶格常数  $a$  和体积弹性模量  $K$  得到!

**体积弹性模量**: 等温压缩系数  $\kappa$  和体积弹性模量  $K$  的关系为:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad K = \frac{1}{\kappa} = V \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T$$

一般情况下, 体积变化不大, 默认为晶体平衡时的体积  $V_0$  从而:

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

**抗张强度**: 即晶体所能负载的最大张力  $p_m$ , 超过此之值晶体就会断裂。由此就要找到晶体中原子间距为多少时, 吸引力最大:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = 0 \Rightarrow V_m \quad p_m = -\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V_m}$$

## 2.2 分类

**晶体结合的分类**: 通常将晶体分为五类: 离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体、氢键晶体。事实上, 除了以上这种严格的区分, 大多数晶体都是混合型的。

可以利用“3+2”巧记这五类晶体: “3”即根据原子核对电子的束缚能力, 由强到弱对应离子晶体、共价晶体和金属晶体。“2”表示由分子间作用形成的晶体, 即分子晶体和氢键晶体。

(1) 离子晶体: 由于某一原子对电子吸引能力强, 价电子被完全转移, 体系靠库仑力维持稳定, 从而形成正负离子相间排列的结构, 通常由金属阳离子与卤族阴离子组成。在离子晶体中, 离子电子壳层由于失去价电子, 从而近似呈球对称, 即离子键的无方向性, 并且可以当作点电荷处理来计算结合能。需要注意, 离子晶体皆为复式格子, 并且为了满足正负离子交错排布, 配位数不超过 8。

$$U(r) = -\frac{N}{2} \left( \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} a - \frac{B}{r^n} \right) \quad a = \sum_i^N \pm \frac{1}{a_i} \quad B = \sum_i^N \frac{b}{a_i^n}$$

上式为离子晶体的相互作用势能, 利用到了之前的近似条件。其中,  $a$  为马德隆常数, 求和时, 对于同种离子取负号, 异种离子取正号。以  $NaCl$  中的  $Na^+$  为中心:

$$a = - \sum_{j,k,l=-\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^{j+k+l}}{\sqrt{j^2 + k^2 + l^2}} \approx 1.747565$$

考虑稳定时的晶体间距  $r_0$ , 可以得到结合能:

$$E_b = |U(r_0)| = \frac{Naq^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

此外, 由于正负离子结合牢固, 离子键能较大, 从而熔点高、硬度大; 满壳层的离子构型使得晶体没有可移动的电子, 因而没有导电性; 离子本身被束缚在晶格上, 因而不导热; 由于正负离子相间排列, 故受外界作用, 质地脆。

(2) 共价晶体: 由于两原子对电子吸引能力相近, 价电子在两原子间被共用, 具有方向性和饱和性, 共价晶体只能按照某种特殊的结构排列, 常见的有金刚石、氮化硅、氧化硅等。在共价晶体中, 共用电子对 (自旋相反) 形成共价键, 根据量子理论 (交换力、轨道杂化等) 可以解释共价键的本质。共价键通常还分为“头碰头”的  $\sigma$  键以及“肩并肩”的  $\pi$  键。

此外，由于共价键比离子键具有更高的结合能，非常稳定，因而共价晶体具有硬度大、熔点高等性质；由于所有的价电子都参与成键，不能自由运动，因而低温时导电率很低，温度增加或加入杂质时导电率增加，如半导体。

(3) 金属晶体：由于金属离子对电子束缚能力弱，价电子完全“公有化”，从而形成电子云的海洋，因而金属键无饱和性且无方向性。

此外，金属结合比离子结合和共价键结合都弱，因而熔点较低，但仍为强结合。由于电子非局域化的性质，具有良好的导电性、导热性，富有延展性和可塑性。

(4) 分子晶体：与之前三种结合不同，分子晶体的原子价电子状态并没有发生改变，仅涉及分子间的范德瓦尔斯力。根据非极性分子和极性分子的相互作用，可以分为极性分子之间固有偶极矩产生的取向力（静电力）；非极性分子之间的色散力（伦敦力）；以及极性分子与非极性分子之间的诱导力（德拜力）。

分子之间的相互作用通常利用 L-J 势表达，其结合能为

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

其中吸引力可由偶极子在电场中的能量  $U = -\vec{E} \cdot \vec{p}_2 \propto -\frac{p_1}{r^3} \frac{p_2}{r^3} \propto -\frac{p_1^2}{r^6}$  得到。排斥力由实验数据拟合得到。分子键无饱和性且无方向性，故稀有气体可组成 fcc 结构。

此外，范德瓦尔斯力非常弱，因而分子晶体的熔点低；又因为参与分子键的电子是局域化的，故不导电。

(5) 氢键晶体：当氢原子的电子与其他原子形成共价键，氢原子核（质子）会对其他分子的电子产生库仑吸引，从而形成氢键。从冰的结构可知，氢键有饱和性和方向性。此外，可将氢键和分子键统称为物理键。

注意，实际晶体并不存在绝对的界限，可能具有多种结合形式的复杂结合。例如石墨的层间为分子结合，层内为共价结合以及类金属键。

## 2.3 电负性

原子核对电子的束缚能力可以由电负性  $x$  来刻画：

$$x = 0.18(\text{电离能} + \text{亲和能})$$

电离能是指，使原子失去一个电子所必需的能量。亲和能意为，使中性原子获得一个电子成为负离子时所释放的能量。

除了电负性，还可通过“差分电荷”研究原子、离子和分子之间的结合。  
差分电荷：成键后的电荷密度与对应的点的原子电荷密度之差。

### 3 晶格振动与晶体热性质

#### 3.1 晶格振动理论

讨论振动问题，通常采用简谐近似，即将势能展开到二次项，并设平衡位置势能为 0，从而系统的哈密顿量可以写作：

$$H = T + V = \frac{1}{2}\dot{q}^T\dot{q} + \frac{1}{2}q^T A q$$

其中  $q$  为表示广义坐标的列向量，其元素由原子质量  $m_i$  和位移  $u_i$  组成  $q_i = \sqrt{m_i}u_i$ 。对于三维问题的  $N$  原子问题， $q$  就有  $3N$  个元素。矩阵  $A$  表示势能的二次型，其元素可以写为  $A_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0$ 。可以引入正交变换  $Q$ ，满足  $Q^T Q = I$ ，使得矩阵  $A$  进行对角化，并引入新的广义坐标列向量  $x = Qq$ ，以及对角矩阵  $M = Q A Q^T$ ，从而使得哈密顿量中不出现交叉项：

$$H = \frac{1}{2}\dot{q}^T Q^T Q \dot{q} + \frac{1}{2}q^T Q^T Q A Q^T Q q = \frac{1}{2}\dot{x}^T \dot{x} + \frac{1}{2}x^T M x$$

这组新的坐标  $x$  被称为简正坐标，如果将之看作“真实运动的原子坐标”，那么相当于将原本耦合的振动进行解耦，成为相互独立的振子。

当然，以上过程略显 *general*，也可以通过原子链的微分方程以及平面波试解和色散关系，实现解耦的过程，详见“补充内容”。

**格波**：连续介质的波动方程：

$$\frac{\partial^2 u(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 u(\vec{r}, t)$$

适用于波长很长的情况，即不用考虑振动原子的性质。但当波长与原子尺度可以比拟的时候，之前线性的色散关系就要发生改变，这便是格波引入的动机！

通常，格波在形式上是平面波，但只在格点处振动，相邻两格点相位差相等；每个原子振动幅度和频率也都相同。此外，“只在格点处振动”这一性质带来许多有趣的问题，例如无法区分相差倒格矢的波矢，因而一个布里渊区就包含了所有信息，这一点似乎与“*Nyquist* 采样定理”也有联系。

**声子**：如果将简正坐标的处理方法过渡到量子力学，应用量子力学的谐振子模型，相当于对格波进行量子化，被称为声子。晶体总能量为：

$$E = \sum_{i=1}^{SNP} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{SNP} \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

其中声子的产生和湮灭使得能量变化  $\hbar\omega$ ，因而这也称为声子的能量；而声子的准动量为  $\hbar\vec{k}$ 。由此可看出声子似乎具有粒子的属性，被称为“准粒子”或“元激发”，事实上，这种思想方法的源头来自于“量子场论”当中！

声子是固体晶格振动的量子化，故不能离开固体而存在。由于晶格具有“离散”的平移对称性，得到的是准动量守恒，即动量相差一个倒格矢的声子是等价的。此外，声子为玻色子，因而通常粒子数不守恒，且低温下可以发生玻色-爱因斯坦凝聚。

### 1. 一维单原子链

首先研究最简单的模型，设在一维单原子链中，晶格常数为  $a$ ，有  $N$  个原胞。考虑两原子相互作用势能  $\phi$ ，再考虑第  $n$  个原子受晶格中其他原子的相互作用之和  $U_n$ 。利用简谐近似  $u_n$  展开到二阶项，再利用最近邻近近似只考虑原子最近邻的两个原子对其造成的影响，从而列出方程（具体过程见“补充内容”）：

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

利用平面波试探求解方程，设  $u_n = Ae^{i(qx - \omega t)}$ （为了与电子区分，声子波矢通常记为  $\vec{q}$ ，电子为  $\vec{k}$ ），由于格波使  $x$  的取值只能取晶格常数  $a$  的整数倍，因而  $x = na$ ，故可写为  $u_n = Ae^{i(nqa - \omega t)}$  的形式。

代入得到色散关系  $\omega(q)$ ：

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{2\beta}{m}(1 - \cos qa)} = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

利用色散关系，格波的性质可以表示为  $\omega(q + G) = \omega(q)$ ，进而可以将  $q$  限制在简约区，即  $q \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ ，并且色散关系也具有偶函数的性质  $\omega^*(q) = \omega(-q)$ 。此外，要求晶体稳定，不会随时间而无限增大， $\omega$  必须为实数，从而要满足  $\beta > 0$ 。关于色散关系群速度和相速度的讨论，见“补充内容”。

**玻恩-卡门条件**：对于有限大的晶体，原子链两头仅有一个最近邻，环境与其他原子不同，从而运动方程不同，给求解带来麻烦。将两头原子相接构成链，有：

$$u_{N+n} = u_n \Rightarrow Naq = 2\pi l \quad l \in \mathbb{Z}$$

从而使得每个原子运动方程的形式均相同，且和实验吻合较好。再考虑到之前将波矢  $q$  限制在简约区，从而有：

$$q \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right) \Rightarrow q = \frac{2\pi l}{Na} = \frac{l}{N}b \quad l \in \left[-\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\right)$$

注意区间的开与闭！由此  $q$  在简约区的取值个数为原胞数  $N$ ，由于  $N$  很大，因而  $q$  的取值可以看作是准连续的。

格波基矢正交性是一个有趣的问题，相关的证明见“补充内容”。

## 2. 一维双原子链

对于双原子链，一个原胞内有两个原子。最一般的形式是两原子质量不同即  $m_1$  和  $m_2$ ，且受力也有  $\beta_1$  和  $\beta_2$  的区分，但这样讨论起来过于复杂，因而大部分书要么将质量  $m$  设为相同，要么将受力  $\beta$  设为相同，**这里讨论的是质量  $m$  相同的情况**，对于更加一般的讨论，详见“补充内容”。

晶格常数和原胞数与之前一致，两原子间距为  $d$ ，并且满足  $d < a/2$ 。设  $u_n^1$  为第  $n$  个原胞第一个原子的位移， $u_n^2$  为第  $n$  个原胞第二个原子的位移，考虑最近邻，得到运动方程：

$$\begin{cases} m\ddot{u}_n^1 = -\beta_2(u_n^1 - u_n^2) - \beta_1(u_n^1 - u_{n-1}^2) \\ m\ddot{u}_n^2 = -\beta_2(u_n^2 - u_n^1) - \beta_1(u_n^2 - u_{n+1}^1) \end{cases}$$

书写时，注意运动方程的正负号和顺序！求解时，与之前一样，代入

$$u_n^1 = Ae^{i(nqa-\omega t)} \quad u_n^2 = Be^{i(nqa-\omega t)}$$

详细求解过程见“补充内容”，求解色散关系为：

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{\beta_1 + \beta_2}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos(qa)}}$$

即具有两种色散关系，频率较低的色散关系与之前单原子链的类似，称为声学支，记为  $\omega_A$ ；频率较高的，称为光学支，记为  $\omega_O$ 。色散关系的个数不会影响  $q$  的取值，因而与单原子的讨论完全类似。

**声学支与光学支**：对于本模型来说，通过色散关系反代回运动方程，得到：

$$\frac{B}{A} = \pm \frac{\beta_2 + \beta_1 e^{iaq}}{|\beta_2 + \beta_1 e^{iaq}|}$$

其中声学支对应正号，光学支对应负号，考虑长波条件  $q = 0$  以及短波极限  $q = \frac{\pi}{a}$  两种情况，其结果均表明声学支  $A = B$ ，即两原子相对位置不变；光学支  $A = -B$ ，即两原子质心不变。这也是两原子质量相同模型的特色所在。

此外，这里对格波的种类进行小结：从色散关系分为声学支  $A$  和光学支  $O$ 、从振动方向分为横波  $T$  和纵波  $L$ 、从波长大小分为短波和长波。一共 8 种组合。光学支通常频率在红外区，具有吸收反射等与光子互动的过程，这也是其称为光学支的原因；此外，在离子晶体中，长光学支分为纵波和横波两种，对应的量子化称为“极化声子”和“电磁声子”，详见第四节。

★ 相邻两原胞的相位差为  $\delta = qa$ ，长波下  $q = 0$ ，故  $\delta = 0$ ，即两原胞内部原子整体运动的相位相同；短波下  $q = \frac{\pi}{a}$ ，从而  $\delta = \pi$ ，即两原胞内原子整体互差半个波长。至于原胞内部原子的相对运动，声学支：相对位置不变而整体运动；光学支：整体的质心不变而相对位置变化。

### 3. 任意维晶格振动与声子谱测量

设在  $S$  维空间中，每个维度下，原胞数为  $N_i$ ，从而总原胞数为  $N = \prod_i N_i$ ；每个原胞内，有  $P$  个原子，那么就可以列出  $SPN$  个运动方程。但考虑到晶格的周期性，结果与原胞的位置无关，从而使得方程的数量减少到  $SP$  个，进而解出  $SP$  个色散关系。具体来说：系统具有  $SPN$  个自由度，因而原则上具有  $SPN$  个振动模式， $SP$  个色散关系（其中有  $S$  个声学支， $S(P-1)$  个光学支）

注意，晶格振动均利用原胞来描述和研究，为了与材料晶体学的范式区分，快速做出反应，需要专注于原胞的观点。例如提到金刚石能够立即反应出  $fcc$  晶胞，有 4 个原胞，每个原胞有 2 个原子，而振动模式数仅与原胞内原子数有关，故振动模式为  $6N$ 。

**波矢密度**：以  $S = 3$  为例，经过玻恩-卡门边条之后，波矢  $\vec{q}$  也限制在简约区当中，并且可有  $N$  个取值。在简约区当中，一个波矢取值所对应的体积为：

$$\frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \left( \frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} \right) = \frac{(2\pi)^3}{N\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

其中,  $\Omega$  为原胞的体积,  $V$  为晶体的体积。由此得到波矢密度:

$$\rho = \frac{1}{\frac{(2\pi)^3}{V}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad \Omega^* \cdot \rho = N$$

上述第二式表明, 简约区的体积乘以波矢密度, 正是波矢在简约区可以取值的数目, 即总原胞数。

**声子谱与测量**: 色散关系  $\omega(q)$  也称为声子谱, 承载着物质重要的信息。测量获得声子谱之后, 可以得到模式密度, 进而利用统计的方法计算物质的各种物理量, 例如热容、比热、热导、电导等。这套思路在研究电子时也同样适用, 即测量物质的能带  $E(\vec{k})$ , 进而得到物质的各种信息, 详见后文。

测量的方法主要是其他粒子 (中子、光子) 与声子发生相互作用, 由于需要声子动量发生变化, 因而为非弹性散射。所满足的能量守恒和准动量守恒:

$$\hbar\omega = \hbar\omega' \pm \hbar\omega_q \quad \hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' \pm \hbar\vec{q} + \hbar\vec{G}$$

由于声子是由相对坐标描述的, 仅在  $q = 0$  的时候才具有动量, 因而在描述与其他粒子进行交换动量的时候, 必须引入  $q = 0$  的声子作为动量交换的媒介。

对于中子散射而言, 利用三轴中子谱仪基于单晶布拉格衍射发出单色中子束, 经样品散射后, 进入分析仪测量中子束的动量, 最后探测器测量中子束的强度。中子的能量 (0.02-0.04eV) 与声子 (0.01eV) 同一数量级, 且波长 ( $2 \times 10^{-10}m$ ) 也正好与晶格常数同一数量级。由此中子散射是测声子谱最常用的方法, 且能够测量整个布里渊区的声子谱。

对于光子散射而言, 分为与长声学支的布里渊散射和与长光学支的拉曼散射。之所以是长波, 是因为光子的色散关系  $\omega = ck$  中, 速度  $c$  过大, 导致斜率过大, 与声子色散关系仅能在  $q \rightarrow 0$  处相交, 从而对应长波, 也正是如此, 仅能测量声子谱的长波部分, 准动量守恒中也满足  $\vec{G} = 0$ 。根据散射过程中吸收还是发射声子, 分为反斯托克斯散射以及斯托克斯散射。

#### 4. 离子晶体长光学波

在长光学支运动模式下, 同种离子位移相同, 异种位移相反, 由于这种极化效应, 长光学波又称为极化波。具体来说, 对于长光学支的纵波, 称为“极化声子”, 这是由于离子运动产生的退极化场  $E = -\frac{P}{\epsilon_0}$  与波节面垂直, 使得回复力增强, 进而使得纵波的频率大; 对于长光学支的横波, 称为“电磁声子”, 这是由于电磁波也是横波, 两者能够发生耦合, 形成“极化激元”, 并且退极化场平行于薄层面, 薄层厚度  $\frac{\lambda}{2}$  远小于晶体线度, 由  $E = \frac{ne}{d}$ , 进而退极化场  $E = 0$ 。

对于长光学波的宏观运动，利用一下方程描述：

$$\boxed{M\ddot{\mathbf{u}}_+ = -\beta(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + Q\mathbf{E}_{eff} \quad M\ddot{\mathbf{u}}_- = -\beta(\mathbf{u}_- - \mathbf{u}_+) - Q\mathbf{E}_{eff}}$$

设离子电量为  $Q$ ，其中  $\mathbf{u}_+$  为质量  $M$  的正离子的位移， $\mathbf{u}_-$  为质量  $m$  的负离子的位移，由于离子键各向同性，故  $\beta$  取同一值；退极化场的存在会提供额外回复力，并考虑有效电场  $\mathbf{E}_{eff} = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}$ ，来表述这种回复力。

**黄昆方程**：令  $\mu = \frac{Mm}{M+m}$  及  $\mathbf{u} = \mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$ ，将运动方程相加、相减，整理得到：

$$\mu\ddot{\mathbf{u}} = -\beta\mathbf{u} + Q\mathbf{E}_{eff}$$

并考虑离子的相对位移在晶体中引起的极化  $\mathbf{P}$ ：

$$\mathbf{P} = n_0(Q\mathbf{u} + \alpha\mathbf{E}_{eff})$$

定义：

$$\mathbf{W} = \sqrt{\rho}\mathbf{u} = \sqrt{\frac{\mu}{\Omega}}\mathbf{u}$$

整理得到黄昆方程：

$$\boxed{\ddot{\mathbf{W}} = b_{11}\mathbf{W} + b_{12}\mathbf{E} \quad \mathbf{P} = b_{21}\mathbf{W} + b_{22}\mathbf{E}}$$

前者代表振动方程，后者代表极化方程。为了确定各个  $b_{ij}$  系数，可以通过测量静电场 ( $\ddot{\mathbf{W}} = 0$ ) 下的相对介电常数  $\epsilon_r(0)$ ，高频电场 ( $\mathbf{W} = 0$ ) 下相对介电常数  $\epsilon_r(\infty)$ ，以及无宏观电场 ( $\mathbf{E} = 0$ ) 下的固有频率  $\omega_0$  得到。具体关系为：

$$b_{11} = -\omega_0^2 \quad b_{12} = b_{21} = \sqrt{[\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)]\epsilon_0} \cdot \omega_0 \quad b_{22} = [\epsilon_r(\infty) - 1]\epsilon_0$$

**LST 关系**：利用黄昆方程，可以量化的描述  $\omega_L$  和  $\omega_T$  的大小关系。将矢量分为纵波和横波进行考虑： $\mathbf{W} = \mathbf{W}_L + \mathbf{W}_T$ ,  $\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_T$ ,  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_L + \mathbf{E}_T$  利用电动力学和矢量分析的数学方法，得到：

$$\boxed{\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon_r(0)}{\epsilon_r(\infty)}}$$

一般而言，离子位移跟不上高频变化的电场，因而  $\epsilon_r(0) > \epsilon_r(\infty)$ ，故纵光学波的频率大于横光学波的频率。

## 3.2 晶体的热学性质

### 1. 晶格热容

固体热容通常包括晶格热容 (声子热容) 和电子热容, 本章讨论晶格热容。大体思路是从色散关系出发, 求出模式密度, 进而按模式密度的分布对物理量进行积分, 得到宏观的物理量。注意不同模型的相互比较, 以及与实验的差别。

**模式密度**: 单位频率内的模式数, 称为模式密度:

$$g(\omega) = \frac{dn}{d\omega}$$

在  $s$  维空间中, 如果从热统的观点出发, 基于  $\oint pdq = nh$ , 将  $dn$  写为相空间中的体积元, 并将位形空间提出来, 留下动量空间, 如果可将色散关系  $\omega(q)$  在  $q$  空间的体积写为  $\omega$  的显式函数  $V_q(\omega)$ , 利用定义即可得到模式密度, 其中  $p_i$  为动量,  $q_i$  为波矢, 这里利用到了  $p = \hbar q$ :

$$g(\omega) = \frac{V_s \prod_{i=1}^s dp_i}{h^s d\omega} = \frac{V_s \hbar^s \prod_{i=1}^s dq_i}{h^s d\omega} = \frac{V_s}{(2\pi)^s} \frac{dV_q(\omega)}{d\omega}$$

由此, 可以得到:

$$dn = \frac{V_s}{(2\pi)^s} dV_q(\omega) \Rightarrow n = \frac{V_s}{(2\pi)^s} V_q(\omega)$$

即模式数等于波矢密度乘以波矢空间中对应的体积。这种理解方式有时候可以简化复杂的计算, 例如在热容模型中的计算, 或色散关系在  $q$  空间是椭圆或者椭圆的情形。

除了以上这种比较直接的方法, 更多用到的是给定色散关系  $\omega(q)$ , 利用  $dV_q = \int dS dq_n$  以及  $d\omega = |\nabla_q \omega(q)| dq_n$  得到:

$$g(\omega) = \frac{V_s}{(2\pi)^s} \frac{\oint dS}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

对于多个色散关系, 总的模式密度为各个模式密度的和:

$$g(\omega) = \sum_i g_i(\omega)$$

★ 需要注意, 对  $s = 1$  的各向同性空间,  $\oint dS = 2$ . 这一点可从  $s$  维空间球的表面积公式看出, 参见“热统梳理” p83.

**范霍夫奇点**：当出现  $|\nabla_q \omega(q)| = 0$  时，模式密度出现奇点。例如一维单原子链和一维双原子链的色散关系，就会出现范霍夫奇点。对于一维链，其模式密度是简单的：

$$g(\omega) = \frac{L}{2\pi} \frac{2}{|d\omega(q)/dq|} \propto \frac{1}{|d\omega(q)/dq|}$$

因而只要知晓  $\omega(q)$  的斜率随  $\omega$  的变化趋势，即可大致画出  $g(\omega)$ ，并且可知，当  $\omega(q)$  斜率为 0 时，一般来说，就对应着范霍夫奇点。绘图详见“补充内容”。

**爱因斯坦模型**：考虑色散关系  $\omega(q) = \omega_E$ 。由于与光学支色散关系的位置很接近，故通常利用爱因斯坦模型处理光学声子的近似。

默认在三维空间中讨论热容问题，设每个原胞内有  $P$  个原子，考虑谐振子量子化之后的能量，利用配分函数求得内能和热容：

$$U = 3PN \left( \frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1} \right) \Rightarrow C_V = 3NPk_B \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1)^2}$$

可以定义爱因斯坦温度  $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$ ，进而表示为：

$$C_V = 3NPk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2}$$

高温下  $\theta_E \ll T$ ，近似得到  $C_V = 3NPk_B$ ，符合实验；低温下  $\theta_E \gg T$ ，近似得到  $C_V = 3NPk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}}$ ，即指数下降，这与实验的  $T^3$  下降不符，主要原因是低温下难以激发出较高频率的声子  $\omega_E$ ，即频率的分布不应该是狄拉克函数，而是有一定的分布，这也就为德拜模型的提出创造了机会。

**德拜模型**：既然在低温下，频率较低，波长远大于原子间距，因而可以用弹性波的色散关系讨论热容问题。分别考虑纵波色散关系  $\omega_L(q) = c_L q$  以及横波色散关系  $\omega_T(q) = c_T q$ ，并假设存在德拜截止频率  $\omega_D$ 。由于色散关系相当于声学支的长波近似，因而处理声学支比较合适。此外注意，横波的自由度是 2，因而：

$$g(\omega) = g_L(\omega) + 2g_T(\omega) = \frac{9NP\omega^2}{\omega_D^3}$$

其中德拜频率可以直接利用波矢密度的观点得到：

$$3PN = \frac{V}{(2\pi)^3} \left( \frac{4}{3}\pi q^3 + 2 \frac{4}{3}\pi q^3 \right) = 3 \frac{V\omega_D^3}{6\pi^2 c^3} \Rightarrow \omega_D = \left( \frac{6\pi^2 c^3 PN}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

其中  $c$  为平均化的速度。由此得到：

$$C_V = \int_0^{\omega_D} g(\omega) k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2} d\omega$$

令  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ ,  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$  可写作：

$$C_V = 9NPk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

高温下  $\theta_D \ll T$ , 积分式分母  $e^x - 1 \approx x$ , 分子  $e^x \approx 1$ , 积分得到  $C_V = 3NPk_B$ , 符合实验；低温下  $\theta_D \gg T$ , 积分上限变为无穷大, 进而得到  $C_V = \frac{12}{5} NPk_B \pi^4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$ , 符合  $T^3$  律。然而, 德拜模型由于色散关系过于简单, 当处于中温区时, 不能很好的与实验相符, 可以将德拜温度  $\theta_D$  看作温度的函数, 进而与实验数据相吻合。

对于  $T^3$  律的理解, 可以从低温下  $\hbar\omega = \hbar cq = k_B T$ , 以及德拜温度与最大波矢的关系  $q_m = \frac{k_b \theta_D}{\hbar c}$  看出, 在倒空间可激发声子的最大数量为  $\frac{4}{3} \pi q_m^3$ , 低温下激发的为  $\frac{4}{3} \pi q^3$ , 得到：

$$\frac{\frac{4}{3} \pi q^3}{\frac{4}{3} \pi q_m^3} = \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

由于声子是玻色子, 通常粒子数不守恒, 故低温下从 0 开始填充, 进而体现  $T^3$  律；而电子热容却截然不同, 由于粒子数守恒, 倒空间中球体内层电子态几乎不随温度变化, 只有球表面附近的电子态对热容有贡献。

## 2. 非简谐效应

之前的讨论, 都是将势能展开到二阶, 即简谐近似, 然而简谐近似无法解释热传导、热膨胀等效应, 这些效应称为非简谐效应。

**格林艾森状态方程**：为了得到晶格的状态方程, 可先考虑系统自由能  $F(T, V)$ ：

$$F(T, V) = F^0(V) + F^V(T, V)$$

其中  $F^0(V) = U^0(V)$  为晶格基态的能量, 仅与体积有关； $F^V(T, V)$  为热振动带来的能量, 与体积、温度均有关。利用统计物理的方法  $F^V(T, V) = -k_B T \ln Z^V$  得到  $F^V(T, V)$  与色散关系  $\omega(q)$  的关系式, 再利用  $p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$  得到：

$$p = - \frac{dU^0(V)}{dV} - \frac{1}{V} \sum_{q,s} E_s \frac{d \ln \omega_s(q)}{d \ln V}$$

令  $\gamma$  为格林艾森常数:

$$\gamma = -\frac{d \ln \omega_j(q)}{d \ln V}$$

由于  $\omega_s(q)$  与体积  $V$  的关系很复杂, 格林艾森假设对于所有运动,  $\gamma$  均为一个常数。由于  $V$  增大时, 原子间作用力减少, 故频率  $\omega$  减小, 再考虑到  $\gamma$  定义式里的负号, 因而有  $\gamma > 0$ 。进入  $\gamma$  后, 方程可写为:

$$p = -\frac{dU^0(V)}{dV} + \gamma \frac{E}{V}$$

这便是格林艾森状态方程, 其中第一项称为冷压, 第二项为热压。

**热膨胀**: 利用格林艾森状态方程可以直接讨论热膨胀, 由于外压很小, 可以近似为  $p \approx 0$ , 进而得到:

$$\frac{dU^0(V)}{dV} = \gamma \frac{E}{V}$$

将  $\frac{dU^0(V)}{dV}$  在平衡体积  $V_0$  处进行展开, 一阶为 0, 二阶保留, 再结合  $K = V \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T$  得到:

$$\frac{dU^0(V)}{dV} = K \frac{V - V_0}{V_0} \Rightarrow \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\gamma E}{K V}$$

同时对温度微分, 得到:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\gamma C_V}{K V}$$

即格林艾森定律, 可以通过此关系测得  $\gamma$ 。

定量讨论, 设偏移平衡位置  $\delta$ , 根据玻尔兹曼统计有:

$$\bar{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-\frac{V}{k_B T}} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{V}{k_B T}} d\delta}$$

如果将  $V$  进行展开, 仅考虑二阶项, 势能完全对称, 从而分子为奇函数, 积分为 0, 即不存在热膨胀效应。而当考虑三阶项:

$$V(a + \delta) = f\delta^2 - g\delta^3 \Rightarrow \bar{\delta} = \frac{3}{4} \frac{g}{f^2} k_B T > 0$$

可见, 热膨胀确实是非简谐效应。

**热传导**：热传导可分为声子导热和电子导热，这里分析声子导热。将晶格振动视为声子气体，如果仅考虑简谐项，声子之间没有相互作用，无法达到热平衡，也无法形成声子气体的定向运动，产生热传导，由此热传导必须有非简谐项参与。

$$\mathbf{j}_Q = -K\nabla T$$

其中  $K$  为热导率，是热传导强弱的重要指标，利用分子动理论的方法可以得到：

$$K \sim \frac{1}{3}C_V v L$$

为了方便，一般认为平均速度  $v$  就是固体中的声速，通常为定值，因而热导率大小的主要矛盾就在热容  $C_V$  和平均自由程  $L$  上，热容随温度的变化之前已经讨论过了；而自由程的影响因素主要来源于 (1) 声子之间的散射 (2) 杂质、晶体尺寸对声子的散射。此外，非简谐的三阶项对应三声子过程，即两个声子碰撞产生另一个声子，或一个声子劈裂产生两个声子。

(1) 声子与声子的散射主要分为正常过程 (N 过程) 和倒逆过程 (U 过程)，满足：

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \quad \hbar\mathbf{q}_1 + \hbar\mathbf{q}_2 = \hbar(\mathbf{q}_3 + \mathbf{G})$$

对于 N 过程来说， $\mathbf{G} = 0$ ，此时三声子过程限制在一个布里渊区内进行，此过程对热平衡的建立起重要作用，如果只有 N 过程，热导率为无穷大。

对于 U 过程来说， $\mathbf{G} \neq 0$ ，此时散射过程要跑出第一布里渊区，又根据波矢的平移对称性，结果使得声子的方向发生了逆转，即大角度散射，准动量不守恒，并且声子波矢至少要大于  $\frac{\mathbf{G}}{4}$ ，才能发生，常在高温下发生，且对热阻有贡献。

(2) 考虑固体的缺陷后，对于总的平均自由程  $L$ ：

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{l_p} + \frac{1}{l_i} + \frac{1}{l}$$

其中  $l_p$  为声子 (晶格振动) 的平均自由程， $l$  为样品的长度， $l_i$  为杂质的影响。对于低温下的完美晶体， $l_i \rightarrow \infty, l_p \rightarrow \infty$ ，但样品长度  $l \rightarrow \text{finitiy}$ ，从而自由程在低温下趋向于有限值。

综上，在高温下，热容基本为常数，由于产生 U 过程，自由程随温度升高而减小，并且考虑杂质等的影响，热导率与温度成反比：

$$K \sim \frac{1}{T}$$

在低温下，自由程与声子数成反比，导致：

$$L \sim e^{\frac{\theta_D}{\alpha T}}$$

如果自由程对热导率的贡献极大，那么热导率也呈这个关系，即随温度升高而下降。但在更低的温度范围内，热容按  $T^3$  下降，自由程由于晶体尺寸效应不能无限制的增大而趋于定值，故：

$$K \sim T^3$$

## 4 量子能带论

### 4.1 基本假设

考虑  $N$  个带正电荷  $Ze$  的离子实，相应地有  $NZ$  个价电子，该系统的哈密顿量可写为：

$$\begin{aligned} \hat{H} &= - \sum_{i=1}^{NZ} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} - \sum_{i=1}^{NZ} \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{U}_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \hat{T}_n + \hat{U}_{nm}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) + \hat{U}_{en}(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \end{aligned}$$

哈密顿量由五部分组成：电子动能和电子间相互作用能、离子实动能和离子间相互作用能、电子与离子实之间的相互作用能。这是一个复杂的多体问题，必须简化，抓住主要矛盾才能进行求解：多粒子问题  $\rightarrow$  多电子问题  $\rightarrow$  单电子问题

这种简化的精神，概括为能带理论的基本假设：

(1) **绝热近似**：考虑到离子实的质量远大于电子的质量，电子运动速度极快，可以忽略离子实的动能  $\hat{T}_n$ ，并适当选择势能零点，使得  $\hat{U}_{nm} = 0$ ，即将离子实与价电子分开考虑，从而将多粒子问题转化为多电子问题。

(2) **平均场近似**：将电子与电子之间的相互作用（包括交换作用） $\hat{U}_{ee}$  利用一个平均场代替，再加上每个电子受到的周期性库仑作用  $\hat{U}_{en}$ ，从而得到平均等效的周期场  $\hat{U}(\vec{r})$ ，由此将多电子问题转化为单电子问题，因而也叫单电子近似。

(3) 周期场近似：即利用晶体的周期性对势场进行周期近似：

$$\hat{U}(\vec{r}) = \hat{U}(\vec{r} + \vec{R}_l)$$

这是一个严格的实空间周期的势场，对于有限大小的晶体，还应使用玻恩-卡门边界条件进行周期的扩充，从而满足严格的周期条件。

(4) 忽略相对论效应：求解单电子的薛定谔方程

$$\left[ \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + \hat{U}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

其中  $\hat{U}(\vec{r})$  即为平均场。当需要考虑相对论效应时，需要改写为狄拉克方程。

这种建立在单电子近似基础上的固体电子理论称为能带理论。

## 4.2 求解概述

**布洛赫定理**：在求解方程之前，需要深刻挖掘周期性势场  $\hat{U}(\vec{r}) = \hat{U}(\vec{r} + \vec{R}_l)$  的数学特性，通过引入平移算符  $\hat{T}(\vec{R}_l)$ ，根据对易关系和波函数归一化的特性，得到平移算符  $\hat{T}(\vec{R}_l)$  的本征值为  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}$ 。

因而波函数满足：

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

前面的  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}$  带来不同原胞间波函数的相位差。引入  $u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ ，使得  $u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}_l)$ ，具有与晶格相同的周期性，故也可将布洛赫定理写为：

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$$

可见在周期场中，电子的波函数兼具自由运动的平面波  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  和局域化的特性  $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ ，称为调幅平面波，也叫布洛赫波。

对于有限晶体，需要利用玻恩-卡门边界条件：设三个方向上原胞数为  $N_1, N_2, N_3$ ，根据  $\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_{N_1 N_2 N_3})$  得到  $\vec{k}$  的量子化形式：

$$\vec{k} = \frac{h_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \vec{b}_3 \quad h_i \in \left[ -\frac{N_i}{2}, \frac{N_i}{2} \right)$$

其中  $\frac{h_i}{N_i}$  作为平移算符本征值对应的量子数，通过  $\vec{k}$  表示电子的不同运动状态。 $\vec{k}$  被限制在简约区，故  $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{G}_l$  并不改变电子的运动状态。此外，类似于上一章

的晶格振动，可以定义波矢密度  $\rho = \frac{V}{(2\pi)^3}$ ，但考虑到电子波矢  $\vec{k}$  可以对应两个不同的自旋，因而分析电子态密度时，需要再乘以 2！

对于自由电子满足  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ，然而对于周期场当中的布洛赫电子的波函数，由于需要满足布洛赫定理，从而不是动量算符的本征函数，故  $\hbar\vec{k}$  被称作“准动量”或晶格动量，而非真实的动量。

**能带**：对势场和波函数进行傅里叶展开，以不同倒格矢作为矩阵的基底，得到无穷维矩阵形成的齐次线性方程组，进而得到无穷多个能量  $E$  与波矢  $\vec{k}$  的函数，即色散关系，这便是能带。最简单的例子是 Kronig-Penney 模型，即一维狄拉克梳势场。通常可以作为熟悉能带理论的 toy model，下面进行简单的过程展示：

傅里叶展开的关键在于准确找到有周期的函数结构，然后再用其周期的“频域”进行展开，例如具有实空间周期  $\vec{R}_n$  的函数，就得用  $\vec{G}_h$  展开。这里将具有晶格周期性的势能  $U(x)$  按倒格矢  $G$  展开，波函数  $\psi(x)$  当中具有晶格周期的函数  $u(x)$  也按倒格矢  $G$  展开，考虑到布洛赫定理，可将波函数  $\psi(x)$  按照相差倒格矢的波矢  $k$  展开：

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} \quad \psi(x) = e^{ikx} \sum_G C_G e^{iGx} = \sum_k C_k e^{ikx}$$

代入方程：

$$\left[ \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + U(x) \right] \psi(x) = E\psi(x)$$

提出  $e^{ikx}$ ，得到共同的傅里叶分量满足：

$$\sum_k \left[ \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_k + \sum_G U_G C_{k-G} \right] e^{ikx} = 0$$

将所有  $C_k$  看做一个列向量  $\vec{C}$ ，由此可将上式这个齐次线性方程组，写为矩阵形式  $H_{k,G}\vec{C} = 0$ ，若设  $U_0 = 0$ ，不难看出矩阵  $H_{k,G}$  的主对角线为  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E$ ，其余矩阵元均为  $U_G$ 。对于 Kronig-Penney 模型，利用泊松求和公式将势能展开为：

$$U(x) = - \sum_n \delta(x - na) = - \sum_G \frac{1}{a} e^{iGx} \Rightarrow U_G = -\frac{1}{a}$$

其中  $a$  为晶格常数。从而矩阵  $H_{k,G}$  除了主对角元，其余元素均为  $-\frac{1}{a}$ ，根据齐次方程组的解法，令矩阵的行列式为 0，从而解出无穷多个  $E(k)$  关系式出来，即能带！

通常将能带写为  $E_n(\vec{k})$ ，用  $n$  标定不同的能带；对于某条能带而言，其最大值与最小值之差称为能带宽度，简称带宽；其与邻近能带的间隙大小，称为能带间隙或禁带宽度，简称能隙。

**能带与布洛赫波的性质**：将布洛赫波函数  $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  代入薛定谔方程，整理得到：

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\nabla}{i} + \vec{k} \right)^2 + \hat{U}(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$$

从而可以推出以下结论，具体推导细节这里从略。

I. 能带的性质：

(i) 具有倒空间的周期平移性：

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G})$$

(ii) 如果考虑电子的自旋，则要区分时间反演和空间反演不变，分别对应：

$$E_{n,\uparrow}(\vec{k}) = E_{n,\downarrow}(-\vec{k}) \quad E_{n,\uparrow}(\vec{k}) = E_{n,\uparrow}(-\vec{k})$$

如果时间反演不变和空间反演不变同时满足，则有：

$$E_{n,\uparrow}(\vec{k}) = E_{n,\downarrow}(\vec{k}) \Rightarrow E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$$

相当于电子自旋不影响最后的结果。通常铁磁材料的时间反演对称性被破坏，铁电材料的空间反演对称性被破坏。

事实上，对于晶体所属点群操作  $\alpha$ ，都满足：

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\alpha\vec{k})$$

(iii) 综合考虑 (i) 和 (ii) 的性质，有：

$$\frac{d}{d\vec{k}} E(\vec{k} + \vec{G}) = -\frac{d}{d\vec{k}} E(-\vec{k})$$

取布里渊区边界  $\vec{k} = -\frac{\vec{G}}{2}$ ，从而得到：

$$\frac{d}{d\vec{k}} E\left(\frac{\vec{G}}{2}\right) = -\frac{d}{d\vec{k}} E\left(\frac{\vec{G}}{2}\right) \Rightarrow \frac{d}{d\vec{k}} E\left(\frac{\vec{G}}{2}\right) = 0$$

也就是说，等能面垂直于布里渊区的边界。这使得能带在快被占满时，等能面发生变形，进而导致能态密度变小，产生许多效应，而这些效应正是周期场对电子影响的体现！

II. 波函数的性质：

$$\psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) = \psi_{n,-\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$$

注意波函数的周期性不等于晶格的周期性，即  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \neq \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n)$ 。所有的性质都是对  $\vec{k}$  的操作！此外，周期性势场不是电子具有能带结构的必要条件！电子能带形成是由于结合成固体时，原子之间存在相互作用的结果，而与原子聚集状态是非晶还是晶体无关，即平移对称性并不是形成能带的必要条件。

★ 声子谱和电子谱的异同：

(1) 都是调幅平面波，但声子色散关系的数量是有限的，而电子是无限的。

(2) 声子的位置只取格矢  $\vec{R}_n$  的位置，从而与实际位置无关；而电子可以连续取值，因而与位置有关

(3) 在三维空间中，声子波函数为矢量，描述实际振动；而电子波函数为标量，即概率的波动。

### 4.3 求解方法

0. 平面波法——见 4.2 的“能带”部分

1. 近自由电子近似

核心思想：把自由电子看成是它的零级近似，将周期场的影响看成小的微扰：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + \bar{U} \quad \hat{H}' = \hat{U}(\vec{r}) - \bar{U}$$

为了简便，这里以一维情况进行讨论。首先分析零级近似的情况，设晶体总长  $L$ ，不难得到零级波函数和能量：

$$\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \bar{U}$$

(1) 非简并情况

一阶微扰下, 能量  $E_k^{(1)} = \langle k | H' | k \rangle = 0$ , 因而需要考虑二阶微扰:

$$E_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k' | H' | k \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} = \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m_e} [k^2 - (k + \frac{2\pi n}{a})^2]}$$

由此得到非简并微扰后的能量为:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \bar{U} + \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m_e} [k^2 - (k + \frac{2\pi n}{a})^2]}$$

其中  $V_n$  相当于傅里叶展开的系数:

$$V_n = \frac{1}{L} \int_0^L U(x) e^{-i\frac{2\pi n}{a}x} dx$$

对于波函数通常仅进行一阶微扰:

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k' \neq k} \frac{\langle k' | H' | k \rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0} \psi_{k'}^0 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \sum_{n \neq 0} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_e} [k^2 - (k + \frac{2\pi n}{a})^2]} e^{i\frac{2\pi n}{a}x}$$

由此可将总波函数写出:

$$\psi_k^n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left( 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_e} [k^2 - (k + \frac{2\pi n}{a})^2]} e^{i\frac{2\pi n}{a}x} \right) = e^{ikx} u_k^n(x)$$

不难证明  $u_k^n(x+a) = u_k^n(x)$ , 从而满足布洛赫波的数学形式。

此外当  $k^2 = (k + \frac{2\pi n}{a})^2$  满足时,  $k = -\frac{\pi n}{a}$ , 此时, 出现发散, 必须用简并微扰的方法进行讨论。

## (2) 简并情况

分析可知, 当  $k$  取  $\frac{\pi}{a}$  的整数倍时 (即  $k$  处于布里渊区的边界), 微扰项使得原本简并的能级发生分裂, 从而打开一个能隙。

具体做法是, 考虑两个相邻的布里渊边界态  $k = -\frac{n\pi}{a}(1-\varepsilon)$ ,  $k' = \frac{n\pi}{a}(1+\varepsilon)$ , 其中  $\varepsilon$  是小量, 将零级近似线性组合作为波函数:

$$\psi(x) = a\psi_k^0 + b\psi_{k'}^0$$

代入  $\hat{H}_0 |\psi\rangle + \hat{H}' |\psi\rangle = E |\psi\rangle$ , 并利用  $\hat{H}_0 |\psi_k^0\rangle = E_k^0 |\psi_k^0\rangle$  和  $\hat{H}_0 |\psi_{k'}^0\rangle = E_{k'}^0 |\psi_{k'}^0\rangle$  有:

$$a(E_k^0 - E + \hat{U}(\vec{r}) - \bar{U}) |\psi_k^0\rangle + b(E_{k'}^0 - E + \hat{U}(\vec{r}) - \bar{U}) |\psi_{k'}^0\rangle = 0$$

分别给两边左乘  $\langle \psi_k^0 |$  和  $\langle \psi_{k'}^0 |$ ，得到齐次二阶线性方程组组：

$$(E_k^0 - E)a + V_n^* b = 0 \quad V_n a + (E_{k'}^0 - E)b = 0$$

利用非零解的条件，得到能量为：

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left( E_k^0 + E_{k'}^0 \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2} \right)$$

在布里渊区边界有  $E_k^0 = E_{k'}^0$  从而：

$$E_{\pm} = E_k^0 \pm |V_n|$$

从而得到能隙的宽度 (禁带宽度)  $E_g$ ：

$$E_g = E_+ - E_- = 2|V_n|$$

近自由电子近似主要用于计算金属价电子，对内层电子不适用。

## 2. 紧束缚近似 (TBA)

核心思想：将孤立原子看作零级近似，而将其他原子势场的影响看作小微扰：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + \hat{U}_a(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad \hat{H}' = \hat{V}(\vec{r}) - \hat{U}_a(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

之前对波函数的展开，都是因为布洛赫函数当中具有实空间周期函数  $u(\vec{r})$ ，所以利用倒格矢展开；然而也可以利用布洛赫波函数倒空间的周期性  $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$ ，用正格矢展开，展开系数的函数称为 *Wannier* 函数。此外，*Wannier* 函数是以  $\vec{R}_l$  为中心的波包，因而具有定域特性；且不同能带不同格点的 *Wannier* 函数是正交的。

紧束缚当中的原子轨道线性组合法 (*LCAO*)，就是 *Wannier* 函数思想的一个应用。在这里，孤立原子轨道波函数  $\phi_j(\vec{r} - \vec{R}_l)$  对应于上述的 *Wannier* 函数，从而波函数展开为：

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

将波函数代入薛定谔方程，利用原子轨道波函数的正交性，再定义交叠积分：

$$-J = \int \phi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_l') [V(\vec{r}) - U(\vec{r} - \vec{R}_l)] \phi_j(\vec{r} - \vec{R}_l) d\vec{r}$$

这里  $J$  取负号的原因是  $V - U$  本身就是负的，因而为了  $J$  取正值，故采用了这样的定义。从而解得能带为：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_j - \sum_s J \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

通常  $s$  仅取最近邻的原子轨道波函数，并且当  $\vec{R}'_l = \vec{R}_l$  时，称为晶场劈裂  $J(0)$ ，从而能带公式通常写为：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_j - J(0) - \sum_{s \neq 0}^{near} J \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

注意，紧束缚的求和因子为  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$ ，而之前消光的求和因子为  $e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$ 。此外，由于  $s$  轨道的各向同性，交叠积分为一个常数，且只有一条能带  $E^s(\vec{k})$ ；而当考虑  $p$  轨道时，要分为  $p_x, p_y, p_z$  分别考虑，并且要顾及“头碰头”，“肩并肩”两种轨道重叠方式，因而有两种交叠积分，且最终有三条能带： $E^{p_x}(\vec{k}), E^{p_y}(\vec{k}), E^{p_z}(\vec{k})$ 。

紧束缚近似主要用于计算内层电子，还可以近似描述  $d$  电子等，是计算绝缘体、化合物和半导体的有效工具。此外，利用二次量子化的方法，可以将紧束缚应用于更多的凝聚态问题当中。

### 3. 其他近似方法

(1) 正交化平面波法 (OPW)：价电子在离子实附近做紧束缚近似，在远离处做平面波展开，组合起来得到：

$$\psi_k = \sum_k C_k e^{ikx} + \sum_c C_c \psi_c$$

其中第一项为平面波求和；对于第二项， $\psi_c = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \phi_c(\vec{r} - \vec{R}_l)$ ，并且规定波函数  $\psi_c$  与  $\psi_k$  正交，从而描述芯电子产生的斥力，进而改进计算能带的算法。

(2) 赝势法：借鉴 OPW 的方法，通过构造一个赝势和赝波函数的薛定谔方程，得到真实的能量。是 OPW 的一种推广，利用平滑的势能代替真实的势能。

(3) 糕模势和缀加平面波法：即设置一个临界半径  $r_c$  作为分界，用分段函数描述势能以及波函数，这便是此方法的核心思想。

**能态密度**：与模式密度类似，不过由于电子自旋的缘故，需要额外乘以 2 这个因子。对于  $s$  维空间，能态密度为：

$$g(E) = \frac{2V_s}{(2\pi)^s} \oint \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})|}$$

注意能态密度的波矢密度为  $\frac{2V_s}{(2\pi)^s}$ . 相关的性质和计算与模式密度完全一致, 故从略。特别地, 对于  $s$  维的自由电子气, 其能态密度:

$$g(E) \propto E^{\frac{s-2}{2}}$$

对于一条能带而言, 由于使用了玻恩-卡门边界条件, 在第一布里渊区, 将波矢的状态限制为原胞的总数  $N$ , 又由于电子自旋的自由度是 2, 进而一条能带上可以占据  $2N$  个电子。总的来说, 由于对称性, 只要分析第一布里渊区的能带就能完全描述所有的能带, 而第一布里渊区所蕴含的态就是  $2N$  个。

考虑一维体系, 每个原子核外仅有一个电子, 并且晶体结构的基元也仅仅是一个原子, 那么显然能带半满; 当这种体系发生某种相变, 使得基元变为两个原子, 由于体系总的核外电子数不变, 但由于缩并导致原胞数量  $N$  减半, 进而一条能带上能够占据的电子数变为  $N$ , 故此时能带为满带, 这种相变称为派尔斯相变。

**费米能量与费米面**: 在  $k$  空间, 根据泡利不相容原理, 电子会从最低能量基态开始逐渐向上填充, 在 0K 下, 填充完成之后的最高能量, 称为费米能量  $E_F$ 。而能量为费米能  $E_F$  的等能面称为费米面。

此外, 注意区分等能面  $E(\vec{k}) = Const.$  和色散关系  $E(\vec{k})$  的图像: 若体系是  $s$  维的, 等能面就是  $s$  维的  $k$  空间当中自由度为  $s-1$  的曲面; 色散关系则是  $k$  空间本身作为定义域, 能量作为值域的映射关系, 因而在  $s+1$  维空间才能完全绘出。比如自由电子气, 一维色散关系是抛物线, 二维是抛物面, 三维得在四维空间绘制, 故难以有对应的形象化图像; 而等能面则分别是对称点  $S^0$ , 圆  $S^1$ , 球  $S^2$ 。

#### 4.4 布洛赫电子的准经典运动

通常来说, 研究电子受晶格周期场作用时, 采用上述的量子能带论的方法; 而研究电子受外加场影响时, 采用准经典的方法进行。这是因为, 通常外加场能够满足  $\lambda \gg a$  和  $\hbar\omega \ll E_g$ , 即外场缓变, 并且频率远小于禁带宽度, 从而不发生跃迁。

##### 0. 有效质量与布洛赫电子速度

这里对电子的位置  $\vec{r}$  描述为波包中心位置, 因而电子速度就是波包的群速度  $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ , 并考虑  $E = \hbar\omega$ ; 再根据  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  的关系, 定义出准动量  $\hbar\vec{k}$ , 综上得到:

$$\vec{v}_g = \frac{\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})}{\hbar} \quad \vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = m^* \frac{d\vec{v}_g}{dt}$$

根据以上两式的关系，可导出有效质量的表达式：

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

由以上各式可知，分析布洛赫电子的运动，完全可以在倒空间内讨论。此外，布洛赫电子速度  $\vec{v}_g$  是由能带的梯度得到的，因而速度方向垂直于倒空间的等能面，故  $\vec{k}$  与  $\vec{v}_g$  可以不共线！并且，由于有效质量可以为各向异性的，且会随着  $E(\vec{k})$  而不断变化，因而外场也可以不与加速度共线。

利用  $E(\vec{k}), \vec{v}_g(\vec{k}), m^*(\vec{k})$  的一维图像能够更加形象化理解这些概念，详见“补充材料”。此外，通常而言，波函数交叠越小，电子局域化程度增强，能带更窄，进而有效质量大，对于  $d$  轨道、 $f$  轨道尤为明显，其实  $f$  轨道对应的电子，称为“重费米”体系。

### 1. 在恒定电场下的运动

**布洛赫振荡**：考虑电子在倒空间的运动，将  $\vec{F} = -e\vec{E}$  代入之前的式子，得到  $\vec{k}$  的速度恒定，当运动到布里渊区的边界时，受周期场散射作用，使得电子的运动呈周期性振荡（也可由  $v_g(\vec{k})$  的图像看出），其周期可由之前式子得到：

$$T_B = \frac{2\pi/a}{eE/\hbar} = \frac{2\pi\hbar}{eEa}$$

实验上为了观察到布洛赫振荡，需要使得周期  $T$  变小，使之能与电子的弛豫时间  $\tau$  近乎相等。由此可以增大电场  $E$  或增大晶格常数  $a$ （通常用超晶格实现）。

### 2. 在恒定磁场下的运动

**回旋共振**：由于磁场的洛伦兹力与速度方向垂直而不做功，故在倒空间中，电子被限制在一个等能面上运动，其运动轨迹为垂直于磁场平面与等能面的交线。和布洛赫振荡类似，运动也具有周期，将  $\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B}$  代入之前的式子得到：

$$T = \oint \frac{d\vec{k}}{|\dot{\vec{k}}|} = \frac{\hbar}{|eB|} \oint \frac{d\vec{k}}{|v_{\perp}(\vec{k})|} = \frac{\hbar^2}{|eB|} \oint \frac{d\vec{k}}{|\nabla_{\vec{k}} E_{\perp}(\vec{k})|}$$

从量子的朗道能级求出的回旋共振频率和经典情况是一致的，为了统一表达布洛赫电子，引入回旋共振的有效质量  $m^*$ ，从而：

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*}$$

由此可看出, 恒定磁场下, 在垂直于磁场的方向施加交变电场, 当电场频率达到  $\omega_c$  时, 载流子吸收电场达到极大, 由此可以测量材料的有效质量  $m^*$ , 并且通过出射电场偏振确定载流子是电子还是空穴。此外, 还可以通过改变磁场方向测得不同方向的极值轨道的截面来确定费米面的形状。

为了便于观察到回旋共振效应, 需要满足  $\omega_c \tau \gg 1$ , 即在低温下弛豫时间  $\tau$  大, 并且强磁场时共振频率  $\omega_c$  大, 从而电子旋转很多圈之后才会经历一次碰撞, 并且交变电场的频率接近微波, 实验上更容易实现。

考虑到趋肤效应, 电磁场仅在金属表面存在, 难以进入到金属当中。为此, *Azbel* 和 *Kaner* 提出将电场和磁场施加在平行于金属表面的方向, 进而电子每旋进一次, 都会回到金属表面吸收电场的能量, 从而产生回旋共振吸收。

**德哈斯-范阿尔芬效应**: 由量子的观点, 晶体在  $z$  方向施加磁场之后, 由于朗道能级而发生态的简并,  $k$  空间的态由之前的均匀分布, 在  $k_x k_y$  平面形成一系列圆环, 而在  $k_z$  方向上均匀, 因而形成类似于圆柱的结构。具体而言, 就是  $k_x k_y$  平面上, 连续的能量量子化后, 产生了简并现象:

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2 \rightarrow \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2$$

对于简并度  $D$  可以利用圆环面积和波矢密度进行估算:

$$D = \pi(k_{x2}^2 + k_{y2}^2 - k_{x1}^2 - k_{y1}^2) \frac{2L_x L_y}{(2\pi)^2} = \frac{eB}{\pi\hbar} L_x L_y$$

上式利用到了回旋频率  $\omega_c = \frac{eB}{m}$ . 可见磁场越大, 简并度越大。既然电子数不变, 而磁场若不断增大的话, 简并度的增加会使电子的占据朗道能级的状态呈现周期性变化。设费米面的极值截面积为  $S_F$ , 进而有:

$$\frac{1}{B_1} - \frac{1}{B_2} = \frac{2\pi e}{\hbar S_F}$$

考虑到磁化率  $\chi = \frac{\mu_0 M}{B}$ , 进而测出磁化率的振荡周期即可得到  $S_F$ , 进而可以测量费米面的形貌。

**霍尔效应**: 霍尔效应背后的坑特别的深, 这里仅仅介绍测量迁移率  $\mu$  的一种方法。考虑薄膜样品, 其宽度为  $W$ , 长度为  $L$ . 在  $x$  方向加电压, 测  $x$  方向的电阻为  $R_x$ ; 再在  $z$  方向加磁场  $B$ , 测量霍尔电阻  $R_{Hall}$ , 根据迁移率的定义, 不难得到:

$$\mu = \frac{R_{Hall} L}{B W R_x}$$

## 4.5 固体导电性的能带解释

布洛赫振荡也能够解释满带不导电、半满带导电的原理:在不加电场时,  $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$ ,  $\vec{v}_g(\vec{k}) = -\vec{v}_g(-\vec{k})$ , 这个结果可以理解为“偶函数的导数为奇函数”。加电场之后, 满带由于没有空余的态, 因而速度分布对称而抵消; 对于半满带, 电子在倒空间朝一个方向运动, 由于空余态的存在, 使得速度分布不均匀, 电子在外场下进行布洛赫振荡, 从而产生宏观电流。这一点也可以从玻尔兹曼方程出发推导。

当费米面落在能带(允带)中时, 由于前述的半满导电机制而在外场下产生宏观电流, 称之为**金属**。当费米面落在禁带中时, 相邻的两个能带中, 较低的称为价带, 且是满带, 而较高的称为导带, 且为空带; 当禁带宽度大于  $2eV$  左右时称为**绝缘体**, 小于时称为**半导体**。由于金属和绝缘体电子占据方式的差异, 导致金属的能态密度会骤然下降, 而绝缘体的能态密度会缓慢下降。具体来说, 是因为金属电子在半满的情况下电子就不再占据, 此时能态密度正处于高峰, 因而迅速下降极为明显; 绝缘体的满带相当于能态密度要经历整个能带而变化, 根据  $g(E) = \frac{dn}{dE}$  以及接近布里渊区边界的等能面劈裂, 故会缓慢下降。

关于金属和半导体导电机制的区别: 导电通常取决于迁移率和载流子数量, 金属主要靠载流子(电子)数量进行导电, 迁移率不高, 且随着温度升高, 原子热振动加剧, 电子受声子散射加大, 平均自由程减少, 进而电导下降。对于半导体, 由于热激发或掺杂, 使得价带和导带都为半满, 进而载流子为电子和空穴, 迁移率高, 并且随着温度升高, 电子跃迁概率指数上升, 因而随温度上升电导增大。

**能带理论局限性**: 根据能带理论的假设不难想见, 当假设条件被破坏时, 必然存在很多局限性。一方面是周期性的破坏, 例如对于非均匀结构、表面处的电子行为, 关于体性质的能带论是失效的; 或是对纳米尺度的材料, 非晶等, 需要利用其他非周期性的方法来进行研究。另一方面, 由于单电子近似, 因而忽略了电子与其他粒子的相互作用, 对过渡金属的电子行为和一些金属-绝缘体相变无法解释。

# 5 金属电子论

## 5.1 金属的电导和热导

### 1. 德鲁特模型

将金属中的自由电子看作理想气体, 并利用如下近似:

- (1) 自由电子近似: 除了碰撞, 忽略电子与离子之间的相互作用。
- (2) 独立电子近似: 忽略电子与电子之间的相互作用。
- (3) 碰撞假设: 电子碰撞后的速度仅与碰撞时的温度有关, 速度的方向是各向同性的。电子通过碰撞处于热平衡状态。
- (4) 弛豫时间近似: 电子两次碰撞之间的平均时间  $\tau$  称为弛豫时间, 电子在  $dt$  时间所受碰撞的概率正比于  $dt/\tau$ 。利用平均自由程  $l$  和方均根速率  $v_{rms}$  可将弛豫时间表示为  $v_{rms} \cdot \tau = l$
- (5) 经典粒子假设 (隐含假设): 默认电子是经典粒子, 满足 M.B. 分布和经典能量均分定理。

根据这些假设, 分析电子的动量变化。当电子受到碰撞时, 电子向各个方向运动, 从而对平均动量无贡献; 当未发生碰撞时, 电子受外力加速, 从而对平均动量有贡献, 由此:

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

忽略高阶小量之后, 得到:

$$m_e \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \vec{F}(t) - \frac{m_e \vec{v}(t)}{\tau}$$

**金属电导率**: 考虑  $\vec{F}(t) = -e\vec{E}$ , 并代入试解  $\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-i\omega t}$  得到:

$$\vec{v}_0 = \frac{e\vec{E}_0}{im_e(\omega + i/\tau)} \Rightarrow \vec{j}(\vec{r}, t) = -n_e e \vec{v}(\vec{r}, t) = -\frac{n_e e^2}{im_e(\omega + i/\tau)} \vec{E}_0$$

由金属的本构关系  $\vec{j} = \sigma \vec{E}_0$  可知:

$$\sigma(\omega) = -\frac{n_e e^2}{im_e(\omega + i/\tau)} \quad \boxed{\sigma(0) = \frac{n_e e^2}{m_e} \tau = \frac{n_e e^2 l}{m_e v_{rms}}}$$

从而导出金属电导率的表达式, 可见其仅与电子密度  $n_e$  和弛豫时间  $\tau$  有关。在室温下, 电导率  $\sigma = 10^{-6} \Omega \cdot cm$ , 弛豫时间  $\tau = 10^{-14} s$ , 平均自由程  $l = 1nm$ , 正好是原子的间距。

**金属热导率**: 根据分子动力学的理论分析, 并假设电子热容满足经典能量均分 (实际上电子热容与温度呈一次方关系), 则:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_e v_{rms} l = \frac{1}{3} C_e v_{rms}^2 \tau = \frac{1}{2} n_e k_B v_{rms}^2 \tau = \frac{1}{2} n_e k_B v_{rms} l$$

**维德曼-夫兰兹定律**：根据金属的电导率和热导率的比值，以及动能与温度的关系，不难得到：

$$\frac{1}{2}m_e v_{rms}^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T}$$

即在一定温度下，金属的电导率与热导率成正比，即维德曼-夫兰兹定律。虽然德鲁特模型似乎可以解释这一现象，但对定量的实验结果却差了一倍之多。

## 2. 索末菲模型

为了处理德鲁特模型当中残留的经典力学印记，索末菲模型利用量子理论，将金属视为囚禁电子的无限深势阱，结合 F.D. 分布，将电子的方均根速度修正为费米速度  $v_F$ ，电子能量修正为费米能级  $E_F$ ：

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3} \quad v_F = \frac{\hbar k_F}{m_e} \quad E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} = k_B T_F \quad \bar{E} = \frac{3}{5} E_F^0$$

这在  $T = 0K$  下得到的结果。对于  $T \neq 0K$  的情况，其相关物理量为：

$$E_F = E_F^0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad U = \frac{3}{5} N E_F^0 \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad C_e = N \frac{\pi^2 k_B^2 T}{2 E_F^0}$$

上面的详细推导参考统计物理的相关部分。相比统计物理更加数学化的做法，这里通常在倒空间，用能态密度以及“费米球”的概念来计算费米能。由于金属的费米温度都很高，满足  $T_F \gg T$ ，因而离费米面远的能量的电子都保持在  $T = 0K$  的状态，并且有  $E_F^0 \approx E_F$ 。

有了修正的电子热容，再将  $v_{rms}$  替换为  $v_F$ ，就可以得到修正维德曼-夫兰兹定律：

$$\boxed{\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B}{e} \right)^2 T}$$

从而定量上与实验基本符合，但在低温下，由于热传导与导电过程的弛豫时间  $\tau$  并不相等，从而导致低温下的计算结果与实验偏差过大。

对于  $s$  维空间的费米波矢，可写为：

$$\boxed{k_F = 4^{\frac{s-1}{2s}} \sqrt{\pi} \left[ n \left( \frac{s}{2}! \right) \right]^{\frac{1}{s}}}$$

具体过程，详见“补充内容”。

**马西森定则**: 金属的电阻分为与温度有关的本征电阻  $\rho_L$  以及与温度无关的剩余电阻  $\rho_0$ , 从而:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_L(T)$$

可以这样理解: 索末菲模型当中的电子与离子实的碰撞, 实际上是电子德布罗意波被不完美晶格的散射, 如晶格振动 (声子)、点缺陷或杂质原子等。在理想晶格则不发生散射, 如光通过透明的晶体一样, 这时晶体内电子的平均自由程无限大, 从而没有电阻。本征电阻  $\rho_L$  是电子与晶格振动散射的结果, 因而温度越高, 越偏离理想晶格, 从而电阻越大。剩余电阻  $\rho_0$  是自由电子与晶格中缺陷或杂质原子等散射产生的, 仅依赖于缺陷或杂质的浓度, 在低温下占主要贡献。

**自由电子气模型的局限性**: 自由电子气模型不仅简单, 而且对于一价金属的电子热容、泡利顺磁、维德曼-夫兰兹定律等符合的相当好; 同时自由电子忽略了电子与晶格的作用, 因而对一些实验结果无法解释: (1) 无法给出各向异性晶体的电导率, 例如石墨 (2) 对于贵金属的热容难以解释 (3) 无法解释导体、半导体、绝缘体产生的根源 (4) 默认金属费米面是球面, 然而实验表明, 通常情况下, 金属费米面都不是球面。

事实上, 自由电子气模型是在能带理论建立之前的, 不过由于国内大部分教材都是将金属电子论放在能带理论之后, 因而本套梳理也采用了这样的顺序。

### 3. 利用玻尔兹曼方程计算电导

玻尔兹曼方程常用于处理输运问题, 即由强度量的不均匀分布引起的广延量的流动。在金属导电问题当中, 与之对应的是电势的不均匀分布引起的电荷的流动; 因而需要计算的便是它们之间的关联量——电阻率  $\rho$ . 为了简洁, 这里仅仅给出电阻率与温度的关系所需要的推导, 对于一些细节做了省略。

设分布函数  $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ , 考虑到  $J_e = nqv$ , 从而电流  $\vec{J}_e$  可以表达为:

$$\vec{J}_e = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k}$$

因而关键是计算出  $f$  的表达式, 即可根据  $J_e = \sigma E$  给出电导率的表达式。为了求出  $f$ , 考虑其随时间的演化, 这归功于电子随电场的漂移和与其他粒子的碰撞:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{shift} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll}$$

对于漂移，假设空间各向同性，有  $\nabla_{\vec{k}}\vec{k} = \nabla_{\vec{r}}\vec{r} = Const.$ ，由连续性方程展开得到：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{shift} = -\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{k}}f - \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{r}}f$$

对于碰撞，考虑散射前后两个态  $\vec{k}$  和  $\vec{k}'$ ，设其单位时间跃迁概率为  $\theta(\vec{k}, \vec{k}')$ ，且不考虑自旋改变的情况，那么单位时间从  $k$  态流走的概率  $a$  为：

$$a = \frac{1}{(2\pi)^3} \int f(\vec{k})[1 - f(\vec{k}')] \theta(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}'$$

同理，也可得到单位时间流入  $k$  态的概率  $b$ ，并引入唯象的弛豫时间  $\tau(\vec{k})$ ，使用线性假设，用与平衡态分布  $f_0$  的差值描述碰撞带来的回复效果：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = b - a = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{k})}$$

考虑定态问题，即满足  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ ，并且仅考虑电场，不考虑温度场等分布，并利用  $\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{-e\vec{E}}{\hbar}$  得到：

$$\boxed{\frac{e}{\hbar}\vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}}f = \frac{f - f_0}{\tau(\vec{k})}}$$

弱场近似下，可将  $f$  展开为  $f \approx f_0 + f_1$ ，代入得到：

$$f_1 = -e\tau(\vec{k})\vec{E} \cdot \vec{v}(\vec{k}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \approx -e\tau(\vec{k})\vec{E} \cdot \vec{v}(\vec{k})\delta(E - E_F)$$

从而将  $f$  代入  $J_e$  当中，对比  $J_e = \sigma E$  可得电导率为：

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int \tau(\vec{k}_F) \frac{\vec{v}(\vec{k}_F)\vec{v}(\vec{k}_F)}{|\vec{v}(\vec{k}_F)|} dS_F \quad \rightarrow \quad \boxed{\sigma = \frac{ne^2\tau(\vec{k}_F)}{m^*}}$$

若考虑费米面为球面，得到上式电导率与弛豫时间正比的关系式，从而电阻率和弛豫时间成反比。到此为止，只需要搞清楚  $\frac{1}{\tau}$  与温度的关系，即可得到电阻率与温度的关系。设散射前后波矢的夹角为  $\eta$ ，并考虑弹性散射带来的细致平衡  $\theta(\vec{k}, \vec{k}') = \theta(\vec{k}', \vec{k})$ ，再利用几何关系，可以导出：

$$\boxed{\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \frac{2\pi}{(2\pi)^3} \int \theta(\vec{k}, \vec{k}', \eta)(1 - \cos(\eta))k_F^2 \sin(\eta) d\eta}$$

建立了  $\tau$  与  $\theta$  的关系之后, 下面只要得到  $\theta$  的表达式, 问题就解决了。由于电阻是由于非周期的势场引起的, 因而将非周期部分的势场当做微扰, 利用量子力学微扰的方法, 代入一维原子链的色散关系进行计算, 并且仅考虑 N 过程, 最终得到:

$$\theta(\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}) = \frac{\pi^2}{Nmc^2} \left| \hat{e} \cdot \frac{I_{kk'}}{|\vec{q}|} \right|^2 n(\vec{q}) \omega(\vec{q}) \delta_{\vec{k}' - \vec{k}_F, \pm \vec{q}} \delta[E(\vec{k}') - E(\vec{k})]$$

代入, 得到弛豫时间的表达式:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3}{(2\pi)^4} \frac{\pi^2}{Nmc^2} k_F^2 \left( \frac{dE}{dk} \right)_{k_F}^{-1} \int \left| \hat{e} \cdot \frac{I_{kk'}}{|\vec{k}'_F - \vec{k}_F|} \right|^2 n(\vec{k}'_F - \vec{k}_F) \omega(\vec{k}'_F - \vec{k}_F) (1 - \cos(\eta)) \sin(\eta) d\eta$$

其中  $\omega(q) = cq$ . 下面考虑高温和低温近似, 分析电阻与温度的关系:

在高温下, 由于  $T \gg 1$ :

$$n(\vec{k}_F - \vec{k}'_F) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(\vec{k}_F - \vec{k}'_F)}{k_B T}} + 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega(\vec{k}_F - \vec{k}'_F)}$$

进而电阻呈  $T$  律, 电导呈  $\frac{1}{T}$  律.

在低温下, 主要考虑小波矢的小角度散射, 即  $\eta \rightarrow 0$ :

$$1 - \cos(\eta) \rightarrow \frac{1}{2}\eta^2 \quad \sin(\eta) \rightarrow \eta \quad \omega = c |\vec{k}'_F - \vec{k}_F| \rightarrow ck_F \eta$$

注意这里最后一式将  $\eta$  与  $\omega$  联系起来, 令  $z = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ , 将  $\eta$  换元后, 可以提出  $T^5$  项, 即电阻呈  $T^5$  律, 电导呈  $\frac{1}{T^5}$  律. 其中  $T^3$  来自声子数量的贡献,  $T^2$  来自声子对电子散射的贡献, 由于电子-电子散射过小, 故忽略.

## 5.2 金属的费米面

前面假设金属的费米面呈球形, 而事实上由于周期势场的作用, 当费米面开始靠近布里渊区边界时, 会发生畸变, 从上一章等能面垂直于布里渊区边界的性质也可以想见这一点。为了绘制更加真实的费米面, 哈里森基于垂直关系, 发明了一套构图法, 可以简便的描绘出费米面的大体形貌。此外, 也可以利用费米波矢  $k_F$  和电子浓度  $n$ , 估算费米球的大小, 进而对不同类型的金属进行分析:

### 1. 碱金属

具有 bcc 结构，且核外仅一个电子，其第一布里渊区为正十二面体，从中心到边界的最短距离约为  $1.414\frac{\pi}{a}$ ，电子浓度为  $n = \frac{2}{a^3}$ 。对于三维空间的费米波矢  $k_F = (3n\pi^2)^{1/3} \approx 1.24\frac{\pi}{a}$ ，因而完全落在第一布里渊区，故非常接近自由电子。

## 2. 贵金属

以 Cu 为例，具有 fcc 结构，核外仅有一个在 4s 态上的电子，因而费米波矢  $k_F = (3n\pi^2)^{1/3} \approx 1.563\frac{\pi}{a}$ ，而第一布里渊区的内切球半径为  $1.732\frac{\pi}{a}$ ，看似完全落在第一布里渊区，实际上还是会在边界的方向上发生畸变。此外，由于 3d 电子的影响，贵金属的许多性质与碱金属不同。

## 3. 二价金属和三价金属

不难估算，其费米波矢都超过第一布里渊区，因而会发生严重的畸变，从而不能用自由电子气描述。

关于测量费米面的方法，见上一章磁场中准经典运动的部分，这里从略。

## 5.3 功函数和接触电势

功函数：设电子能量达到  $E_0$  时，电子脱离金属束缚，考虑到电子的费米能量  $E_F$ ，则功函数  $W = E_0 - E_F$ 。由于热激发可近似为 M.B. 分布，但速度  $v = \hbar\frac{k}{m}$ 、态密度等物理量需要采用量子力学的描述，进而由此得到热激发电流密度：

$$j = BT^2 e^{\frac{W}{k_B T}}$$

接触电势：两块金属由于费米能量的不同，接触后费米面高的会有电子流向费米面低的一侧，从而使得一侧带正电，一侧带负电，进而产生接触电势。

*P.S.* 关于半导体的理论部分，主要是基于在价带  $E_v$  和导带  $E_c$  的边界处进行自由电子近似的展开，并假设近似服从 M.B. 分布，讨论价带空穴和导带电子在电场下漂移和扩散的问题，从基本的  $pn$  结逐渐上升为复杂器件的过程，详见“补充内容”，这里从略。

## 6 补充内容

物理图像 + 经典习题 + 拓展内容

网盘链接：[https://pan.baidu.com/s/14\\_I\\_-VeFtXBiOquw9E1mLg](https://pan.baidu.com/s/14_I_-VeFtXBiOquw9E1mLg)

提取码：t51y

## 参考文献

- [1] 王拴虎老师《固体物理学》课程
- [2] 胡安, 章维益. 固体物理学 [M]. 高等教育出版社.2005
- [3] 朱林繁, 彭新华. 原子物理学 [M]. 中国科学技术大学出版社.2017
- [4] 陈长乐. 固体物理学 [M]. 科学出版社.2007
- [5] 黄昆. 固体物理学 [M]. 北京大学出版社.2014
- [6] 李新征. 群论及其在凝聚态物理中的应用 [M]. 北京大学出版社.2019