

固体物理复习 以及习题集

蔡家麒

@ 华中科技大学物理学院

<https://physcai.com>

Email: caidish@hust.edu.cn

更新于 2018 年 06 月

目录

	Page
0.1 为什么固体物理很重要?	3
0.2 学习建议	4
0.3 参考书目	4
1 金属电子论	5
1.1 自由电子气体理论	5
1.2 自由电子气体的热性质	7
1.2.1 作为温度函数的化学势	7
1.2.2 电子比热	8
1.3 自由电子气体的电磁性质	8
1.3.1 泡利顺磁性	8
1.3.2 电场中的自由电子气	9
1.3.3 光学性质	9
1.3.4 霍尔效应和磁电阻	10
1.3.5 热导率	10
1.4 金属自由电子气的局限性	10
1.5 习题	11
2 晶体学	13
2.1 晶体的结构	13
2.1.1 晶体的宏观几何特征	14
2.1.2 典型晶体结构	14
2.1.3 空间点阵	15
2.1.4 晶体周期性的数学描述	15
2.1.5 晶体的微观对称性及其对称操作	16
2.2 晶体衍射	17
2.2.1 实验现象	17
2.2.2 倒格子	18
2.2.3 倒格子中的衍射	19
2.2.4 晶体衍射的布里渊描述	19

2.2.5	布里渊区	20
2.2.6	一些常用的重要参数	20
2.3	晶体的结合	21
2.3.1	原子的电负性	21
2.3.2	晶体结合的种类	21
2.3.3	结合力的一般性质	22
2.4	离子晶体	23
2.4.1	离子晶体的形成	23
2.4.2	马德隆常数的计算	24
2.4.3	离子晶体的性质参数	24
2.5	分子晶体	24
2.5.1	分子晶体的形成以及分类	24
2.5.2	分子晶体的性质参数	25
2.6	共价晶体	25
2.7	金属晶体	25
2.8	习题	26
3	晶格振动	31
3.1	概论	31
3.2	简谐晶体的经典运动	31
3.2.1	例子, 一维单原子链	31
3.2.2	例子, 一维双原子链: 声学支与光学支	32
3.2.3	三维情况	33
3.3	简谐晶体的量子理论	33
3.3.1	声子与声子态密度	33
3.3.2	晶格比热	34
3.4	晶格振动谱的实验测定	34
3.5	非简谐效应	34
3.6	习题	36
4	能带理论	39
4.1	布洛赫定理与能带	40
4.2	弱周期势近似	41
4.3	紧束缚近似	41
4.4	能带结构的计算方法	41
4.4.1	费米面和态密度	41

4.5 习题	41
5 输运理论	46

0.1 为什么固体物理很重要?

固体物理是应用四大力学对一个具体的客体——固体进行解释的一门学科。由于其物理的丰富性，复杂体系中规律的简洁性，广泛的应用前景和理论内涵，固体物理已经成为绝大多数高校物理系学生的必修课之一。

固体物理学之上的发展，凝聚态物理，也成为了物理中最为庞大的分支。

为了阐述固体物理学的绝对重要意义，我们可以结合现在的物理学前沿来看。现在，物理学的前沿在我看来，主要有三点：

1. 物理学的几何描述，主要是规范，几何和拓扑。我们知道，物理学中最为宏大基本的标准模型是一个规范理论，规范场中最著名的 *Anderson - Higgs* 机制对粒子——希格斯粒子，其灵感率先来自于 *Anderson* 对固体中超导现象的研究。而拓扑更不必说，目前，拓扑绝缘体，外尔半金属的已经可以独立成为一个科目，具有广泛的前景和基础物理内涵。最重要的一类拓扑理论，*Chern - Simons* 理论，也来自于二维量子霍尔体系，这是一类典型的凝聚态体系。
2. 物理学中的关联，纠缠和相干。我们知道，很多固体都有强关联的性质，我们在物理学中第一次观测到强关联体系中的新物理就是来自于对凝聚态体系的研究，也开创了关联（或者说相互作用）如何导致各种不同的相和物态的研究。纠缠和相干作为传统量子信息的理论，目前也逐渐和凝聚态固体体系结合。对相干的研究的热潮也可以起源于基于超导的约瑟夫森结系统的量子超导干涉仪，这也是一个典型的固体体系。
3. 物理学中的控制，包括人工材料，人工格点体系，人工规范场等等控制技术。更不必说，他们的灵感和基石都多少借鉴于或基于固体系统。

我们看到，固体物理的研究并不仅仅是应用的，更是基础研究的。当今物理界的几个教父，其得意门生无一不押注于凝聚态系统，例如 Edward Witten 的学生文小刚，杨振宁的学生张首晟等等。因此固体物理作为凝聚态系统的基本课程和入门课程，无疑是关键的、重要的。

固体的对象是大量的宏观粒子组成的系综体系，主要包含：

$$H = H_i + H_e + H_{ee} + H_{ii} + H_{ie}$$

H_i 是背景晶格的哈密顿， H_e 是电子的哈密顿， H_{ee} 是电子的相互作用， H_{ie} 是电子和背景晶格的相互作用，我们将会在这门课中看到，通过一系列近似，将这—个非常复杂的哈密顿的物理

内容提取出来, 这样衍生出来的理论具有非常多的新奇的物理现象且难以直接从更基本的理论(例如标准模型)得到, 换一句话说, 固体物理难以使用还原论进行完美的复刻。

为什么这样一个大量粒子组成的体系, 很难用还原论解释? Anderson 在 More Is Different 一文中给出了一个他的解释:

将万物还原为简单基本定律的能力, 并不蕴含从这些定律出发重建整个宇宙的能力。

简单来说, 从一个更为第一层次(更接近基本定律, 相对来说, 更加定量化)的学科跃变到一个高一层次学科(更接近集体定律, 相对来说, 更加定性化, 或者, 包含很多基础定律容许的有效理论), 并不能简简单单的定论”谁更加基本“; 各个层级上都会演生出新的现象、新的方法、新的结论; 简单的来说, 还原论不是科学的全部, 多即不同。在这个层面上, 固体物理又表现出了更大的重要性。

0.2 学习建议

学习建议:

1. 总所周知, 传统的固体理论有五大块: 金属自由电子气, 晶体学, 能带论, 晶格振动, 输运; 配合现在时髦的前沿缺陷, 无序, 局域, 维度, 强关联. 我们选取的主要内容是传统固体理论内容. 而绝大部分的学校和教材采用以金属自由电子论作为固体物理的起步, 为什么? 第一是, 晶体学的内容冗长而复杂, 足够开一门课, 而自由电子理论不依赖模型的细节, 不依赖晶体学的几何知识, 能够迅速吸引同学们的好奇心. 所以我复习的时候, 依据惯例, 依然是讲金属的自由电子气体理论放在前面.
2. 在学习高级的物理课时, 一定要时时刻刻记住, 一个理论, 只有对应了物理实验之后才是物理实在的, 我们在学习任何一个内容都应该时时刻刻提醒自己这一点, 抛开虚假的、冗余的概念而回归物理本质。

0.3 参考书目

1. 固体物理学, 黄昆, 重排版
2. 固体物理基础, 阎守胜
3. 固体理论, 李正中

1 金属电子论

金属电子理论主要把金属简单的看成价电子组成的电子气体. 有两个基本假定:

1. 将离子实看成均匀的正电荷背景场. 由于正电荷均匀分布, 施加在电子上的电场为 0.
2. 忽略电子和电子之间的相互作用.

对于平衡态性质, 自由电子气只有一个独立的参量, 电子密度 n

$$n = N_A \frac{Z \rho_m}{A}$$

也可以把每个电子平均占据的体积等效为球, 球的半径 r_s 来表示电子密度的大小: $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$

1.1 自由电子气体理论

考虑温度等于 0, 体积为 $V = L^3$ 内的 N 格自由电子, 由于单电子近似, 各自满足各自的薛定谔方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = \varepsilon \psi(r)$$

由于凝胶近似, $V(r)$ 可以当作 0

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) = \varepsilon \psi(r)$$

具有典型的自由电子解:

$$\psi_{\vec{k}}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

其中 $\psi_{\vec{k}}(r)$ 也是动量本征态, 因而电子具有确定的动量:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$$

本征能量为:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

和经典的一致:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2$$

考虑从到金属表面层在总体积所占比例甚小, 同时边条件要便于操作, 常采用周期边条件:

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

得到解:

$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{L}n_x \\ k_y = \frac{2\pi}{L}n_y \\ k_z = \frac{2\pi}{L}n_z \end{cases}$$

在倒空间中, 我们有:

$$\Delta k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}$$

态密度为:

$$\frac{1}{\Delta k} = \frac{V}{8\pi^3}$$

现在我们考虑将电子填入这一系列能态中, $T=0$ 的无相互作用气体, 简单的可以使用泡利不相容原理决定基态. 在 k 空间中, 简单的填充成为一个球, 称作费米球, 填充面叫做费米面.

考虑到:

$$N = 2 \times \frac{V}{8\pi^3} \times \frac{4}{3}\pi k_F^3$$

$$k_F^3 = 3\pi^2 n$$

k_F 称作费米动量, 可见, 费米动量只是粒子数密度的函数.

电子的能量密度很好求, 是:

$$\frac{E}{V} = \frac{2}{V} \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2}{8\pi^3} \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Delta k = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d\vec{k} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^2}{10m}$$

而单电子的平均能量进而也可以求出, 为:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$$

现在讨论自由电子气体的态密度:

粒子数随着 k 变化的关系容易得到

$$dN = 2 \frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk$$

进而做一个变量代换:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3 \varepsilon)^{1/2}$$

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_F}$$

平均能量也可以通过这个来求出.

1.2 自由电子气体的热性质

在温度不等于 0, 体系的热性质有下面的费米狄拉克分布函数决定:

$$f_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}$$

表示电子占据本征态的概率, μ 是化学势, 由总粒子数决定.

1.2.1 作为温度函数的化学势

体系有两个主要约束, 一个是粒子束密度, 一个是内能, 写作:

$$u = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$n = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

下面我们考虑积分

$$I = \int_0^\infty H(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$= Q(\varepsilon) f(\varepsilon) + \int_0^\infty Q(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, Q(\varepsilon) = \int H(\varepsilon') d\varepsilon'$$

第一步使用了分部积分.

考虑泰勒展开:

$$Q(\varepsilon) \simeq Q(\mu) + (\varepsilon - \mu) Q'(\mu) + \frac{1}{2}(\varepsilon - \mu)^2 Q''(\mu) + \dots$$

不难计算:

$$I = Q(\mu) + \frac{\pi^2}{6} Q''(\mu) (k_B T)^2$$

利用这一个公式, 计算得到:

$$n = \underbrace{\int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon}_n + (\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} g'(\varepsilon_F) (k_B T)^2$$

容易算得

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)} (k_B T)^2 \simeq \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2$$

可见, 在室温下, 化学势和费米能相当接近.

1.2.2 电子比热

继续用上面的技巧求能量密度, 容易求得:

$$u - u_0 = \frac{\pi^2}{6} g(\varepsilon_F) (k_B T)^2$$

因此我们可以得到比热:

$$c_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 g(\varepsilon_F) T$$

和温度成正比. 在 10K 左右, 与晶格比热有着相当可以被测量.

1.3 自由电子气体的电磁性质

1.3.1 泡利顺磁性

首先考虑磁场对粒子自旋显式的相互作用, 考虑在磁场下翻转的粒子个数为:

$$n_c = \frac{1}{2} \mu_B B g(\varepsilon_F)$$

产生的总磁矩为:

$$M = 2\mu_B n_c = \mu_B^2 g(\varepsilon_F) B$$

进而电子的顺磁磁化率为:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \mu_0 \mu_B^2 g(\varepsilon_F)$$

这一磁化率称为泡利顺磁磁化率, 相应的理论称为泡利顺磁理论。之所以称之为泡利顺磁理论, 是因为该理论和经典理论的区别就在于泡利不相容原理。在金属中虽然有大量的自由电子, 由于泡利不相容原理, 实际上对顺磁有贡献的只有费米面附近的少量电子。

有限温度下, 考虑分布函数分为 $f(E \pm \mu_B H)$ 容易求得:

$$M = \frac{1}{2} \mu_B \int (f(\varepsilon - \mu_B H) - f(\varepsilon + \mu_B H)) g(\varepsilon) d\varepsilon$$

同样利用上面的技巧:

$$M = g(\mu) \mu_B^2 H \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]$$

可以求得磁化率和温度的关系.

1.3.2 电场中的自由电子气

考虑到费米球的存在, 电子的动量较高, 而金属电子的经典平均自由程约为 10nm 量级, r_s 则为 0.1nm, 因此准经典近似是一个很好的近似.

假定 t 时刻电子的平均动量为 $\vec{p}(t)$ 经过 dt 时间后电子会经受碰撞. 在此模型下:

$$\begin{aligned}\vec{p}(t+dt) &= \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) \left[\vec{p}(t) + \vec{F}(t) dt\right] \\ \rightarrow \frac{d\vec{p}}{dt} &= \vec{F}(t) - \frac{\vec{p}}{\tau} \\ m \frac{d\vec{v}_d(t)}{dt} &= \vec{F}(t) - m \frac{\vec{v}_d(t)}{\tau}\end{aligned}$$

一个直接的结论是, 金属的电导率为:

$$\begin{aligned}\vec{F} &= -e\vec{E} \\ \vec{v}_d &= -\frac{e\tau\vec{E}}{m} \\ \vec{J} &= \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E} \\ \sigma &= \frac{ne^2\tau}{m}\end{aligned}$$

因而可以测量电导率得出平均自由程.

考虑交变电场:

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}e^{-i\omega t} \\ \vec{v}_d &= \frac{-e\vec{E}\tau}{m(1-i\omega\tau)} \\ \sigma(\omega) &= \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1-i\omega\tau} = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau}\end{aligned}$$

1.3.3 光学性质

有了如上的交流电导率, 我们容易得到自由电子气的光学性能:

$$n_c = \left(\frac{\varepsilon_0 + \frac{i\sigma}{\omega}}{\varepsilon_0}\right)^{1/2}$$

可见, 如同我们在光学上学习的一样, 又有吸收又有反射透射.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{\omega\tau\sigma_0}{1+(\omega\tau)^2} + \frac{i\sigma_0}{1+(\omega\tau)^2}$$

1.3.4 霍尔效应和磁电阻

在电磁场都存在时, 我们考虑到:

$$\vec{F} = -e \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right)$$

得到:

$$\sigma E_x = J_x + \omega_c \tau J_y$$

$$\sigma E_y = -\omega_c \tau J_x$$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \omega_c = \frac{eB}{m}$$

从而

$$E_y = -\frac{B}{ne} J_x$$

得到霍尔系数:

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B_z} = -\frac{1}{ne}$$

磁场引起(欧姆)电阻的变化称为磁致电阻效应, 简称磁电阻效应, 在自由电子气中, 不存在磁电阻效应, 而真实体系, 这个效应往往很明显.

1.3.5 热导率

利用电子气的比热:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V v^2 \tau = \frac{\pi^2 k_B^2 n \tau}{3m} T$$

1.4 金属自由电子气的局限性

1. 电导率, 按照金属电子气模型, 金属的电导率正比于电子密度, 但事实上, 二价金属甚至三价金属, 尽管电子密度大, 电导率却比一价金属差。
2. 由金属电子气模型给出的霍尔系数对比实验测得的霍尔系数, 对一价碱金属, 实验和理论符合较好, 但对一价贵金属, 实验和理论却符合稍差, 对有些二、三价金属, 不仅数值相差甚远, 而且符号也不对。
3. 在金属自由电子气模型基础上, 得到的金属电阻与磁场无关, 意味着金属中没有磁电阻效应, 而实验上对所有的金属均观察到不为 0 的磁电阻效应。
4. 甚至连一些基本的问题都无法解释, 例如: 为什么有些元素是金属, 而有些是半导体? 同一种元素, 如碳, 为什么取石墨结构时是导体, 而取金刚石结构时为绝缘体? 等等。

1.5 习题

1. 试问绝对零度时价电子与晶格是否交换能量?

答: 不存在, 因为绝对零度不存在声子, 价电子和晶格无法通过任何能量载体交换能量.

2. 试问晶体膨胀时费米能级如何变化?

答: 晶体膨胀时, 体积变大, 电子数目不变, n 减小, 进而费米能级降低.

3. 试问为什么价电子的浓度越高电导率越高?

答: 因为价电子浓度越高, 费米球越大, 进而参与导电的电子数越多, 电导率越高.

4. 假设二维电子气的能态密度 $N(E) = \frac{m}{\pi\hbar^2}$, 试证明费米能为 $E_F = k_B T \ln \left(e^{\frac{\pi n \hbar^2}{m} T} - 1 \right)$, 其中 n 为单位面积的电子数.

简单的求得:

$$n = \int_0^\infty N(E) f(E) dE = \int_0^\infty \frac{m}{\pi\hbar^2} \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)}} dE = \frac{m}{\beta\pi\hbar^2} \ln(1 + e^{\beta\mu})$$

$$1 + e^{\beta\mu} = e^{\frac{\pi n \hbar^2 \beta}{m}} \rightarrow \mu = E_F = k_B T \ln \left[e^{\frac{\pi n \hbar^2 \beta}{m}} - 1 \right]$$

5. 试求一维金属中自由电子的能态密度、费米能级、电子平均动能以及一个电子对比热的贡献。

$$dN = 2 \times \frac{Na}{2\pi} 2dk = \frac{Na\sqrt{2m}}{\pi\hbar^2} \frac{dE}{\sqrt{E}}$$

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = E^{-1/2} \frac{Na\sqrt{2m}}{\pi\hbar^2}$$

$$N = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{2Na\sqrt{2mE_F}}{\pi\hbar}$$

$$E_F = \frac{(\pi\hbar)^2}{8ma^2}$$

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \int E f(E) g(E) dE = \frac{2a\sqrt{2m} \left(E_F^{3/2} + \frac{\pi^2}{8\sqrt{E_F}} (k_B T)^2 \right)}{3\pi\hbar}$$

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{2a\sqrt{2m}}{3\pi\hbar} \frac{\pi^2}{4\sqrt{E_F}} k_B^2 T$$

6. 试求二维金属中自由电子的能态密度、费米能级、电子平均动能以及一个电子对比热的

贡献。

$$dN = 2 \times \frac{A}{(2\pi)^2} 2\pi \frac{m}{\hbar^2} dE$$

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{mA}{\pi\hbar^2}$$

$$N = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{mS}{\pi\hbar^2} E_F$$

$$E_F = \frac{\pi\hbar^2 N}{mS}$$

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \int E f(E) g(E) dE = \frac{mS}{2\pi N\hbar^2} \left[E_F^2 + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \right]$$

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{mS\pi^2}{3N\hbar^2} k_B^2 T$$

7. 证明 $k_B T \ll E_F$ 时, 电子数目每增加一个, 则费米能变化为

$$\Delta E_F^0 = \frac{1}{g(E_F^0)}$$

其中 $g(E_F^0)$ 为费米能级处的能态密度。

$$N = \int g(E_F) dE \rightarrow \frac{dN}{dE} = g(E_F) \rightarrow \Delta E / \Delta N \sim \frac{1}{g(E_F)}$$

8. 每个原子占据的体积为 a^3 , 绝对零度时价电子的费米半径为 $k_F^0 = (6\pi^2)^{1/3}/a$ 试计算每个原子的价电子数目。

$$k_F^0 = (3\pi^2 n)^{1/3} = \left(\frac{6\pi^2}{a^3} \right)^{1/3}$$

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

两个价电子。

9. 已知银的原子量 107.87、质量密度 $10.5g/cm^3$ 、室温和低温时电阻率分别为 $1.16 \times 10^{-6} \Omega cm$ 和 $0.038 \times 10^{-6} \Omega cm$, 若将银看成具有球形费米面的单价金属, 试计算以下各量: 1) 费密能量和费密温度; 2) 费密球半径; 3) 费密速度; 4) 在室温以及低温时电子的平均自由程。

$$E_F = 8.82 \times 10^{-19} J$$

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} \sim 6.4 \times 10^4 K$$

$$k_F = \sqrt{\frac{2mE_F}{\hbar^2}} = 1.2 \times 10^{10} m^{-1}$$

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = 1.38 \times 10^6 m/s$$

2 晶体学

本节总共分为三大内容:

1. 晶体的几何结构, 以及对晶体几何结构的描述方法.
2. 晶体的实验特征.
3. 一般 (自然) 晶体的分类.

这都是原始晶体学内容, 值得注意的是, 在现俄罗斯 (前苏联), 有一门课是固体物理或者材料物理的前置课程, 叫做晶体学, 大约开 72 课时, 采用 56 理论课课时 +16 课时实验课课时, 主要讲述了晶体的几何, 固体物理初步, 线性响应理论和对晶体的一些实验性能的探究. 值得一提的是, 强大的高校的晶体学实验, 包括而不限于:

1. 晶体的宏观热力学实验 (热容, 磁化率, 压缩率, 等)
2. 输运实验 (电导测量, 霍尔流, 等等)
3. 光谱实验 (拉曼光谱, 红外光谱, X 射线衍射实验, X 射线吸收谱, X 射线荧光共振, 中子散射实验, 磁共振实验, 核磁共振实验等)
4. 显微实验 (例如, 原子力显微镜, 扫描隧道显微镜等)

当然, 随着苏联经济的崩溃, 绝大多数苏联高校再也开不起这样的课程了, 俄罗斯固体与材料科学的创新能力也跌入谷底.

2.1 晶体的结构

晶体的形成: 粒子 (原子, 分子, 离子, 以及他们的集团) 间吸引作用和热效应的竞争, 吸引作用占到了主要的优势, 于是就形成了粒子的凝聚, 热效应只是使得粒子在各自平衡位置振动. 固体可以按照粒子排列的规则, 分为晶态固体和非晶态固体, 我们在晶体学中, 顾名思义, 只考察晶态固体.

2.1.1 晶体的宏观几何特征

单晶, 晶面, 晶带, 晶棱, 带轴, 解理面

1. 晶体具有规则的几何特征
2. 单晶体的晶面是光滑的平面, 有着不同的对称性.
3. 理想完整的单晶体, 晶面应当具有相同的面积.
4. 晶面组合成为晶带, 晶带中不同晶面的交线为晶棱.
5. 晶棱相互平行, 共同方向为带轴.
6. 带轴会导致晶体的各向异性.
7. 同一种晶体其对应晶面之间的夹角恒定不变.
8. 晶体具有沿某些确定方位的晶面劈裂的性质, 这种性质称为晶体的解理性, 这些劈裂面则称为解理面.

2.1.2 典型晶体结构

控制固体是否为晶体, 宏观特征并不是充分必要的, 关键在于微观几何特征. 晶体最为本质的特征是微观结构的周期性, 即平移对称性.

晶体的定义: 通常定义晶体为至少在微米级范围粒子在空间不同方向上按一定规则周期有序排列而形成的固体.

原子球堆积模型, 高中化学多有阐述, 不再赘述. 配位数: 每个原子最近邻原子的个数.

典型的晶体结构:

1. 简单立方, 非密致, 配位数为 6, 没有实际晶体具有简单立方晶格的结构, 是一个玩具模型.
2. 体心立方, 非密致, 锂钠钾铷铯铁, 配位数为 8. 原子球半径为 r_0 , 则对角线为 $4r_0$, 边长 $2r_0 + \Delta$, 其中 $\Delta = 0.31r_0$.
3. 面心立方, 密致, 铜铝镍, 配位数为 12.
4. 六角密积, 密致, 硼, 镁, 锌, 镉, 配位数为 12.
5. 金刚石结构, 碳, 锗, 硅配位数 4, 可看成是由沿体对角线相互位移 $1/4$ 对角线长度的两个面心立方晶格套构而成.
6. 闪锌矿结构, InSb、ZnS、GaAs、InP, 配位数 4, 可看成是由沿体对角线相互位移 $1/4$ 对角线长度的两个面心立方晶格套构而成.

7. 钙钛矿结构, BaTiO_3 、 PbZrO_3 、 LiNbO_3 , ABO_3 型钙钛矿氧化物材料的稳定条件:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\langle r_A \rangle + \langle r_O \rangle}{\langle r_B \rangle + \langle r_O \rangle} = t \approx 1 \quad (2.1)$$

2.1.3 空间点阵

空间点阵是基于晶体微观对称性发展出的一套几何理论, 要点在于, 基元, 结点, 晶格, 布喇菲空间点阵.

1. 基元, 晶体中最基本的重复单元.
2. 结点, 晶体重复结构中相同的位置.
3. 晶格, 结点 + 连线.
4. 布喇菲空间点阵, 相同原子组成的晶格.
5. 复式格子, 不同布喇菲格子的套构; 子格子, 复式格子中的布喇菲格子.

2.1.4 晶体周期性的数学描述

1. 原胞, 又叫做固体物理学原胞: 人为选择的最小重复单元.
2. 对称操作: 将原胞沿原胞的三个边矢量方向周期性平移能填满整个空间而不留下空隙, 这一操作称为平移对称操作.
3. 布喇菲格子的原胞里显然只有一个原子.
4. 基矢量: 原胞 d 个边矢量.

$$\vec{a}_n = a_n \vec{e}_n \quad (2.2)$$

其中 \vec{e}_n 为基矢量

5. 元胞体积:

$$\Omega = \{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$$

其中花括号为三重积运算.

6. 晶胞, 晶体学原胞: 不一定取最小的结构单元作为重复单元, 而是按对称性特点选取其结构单元, 一般是最小重复单元的一倍甚至是几倍.
7. 晶体学基矢: 晶胞的边在晶轴方向, 边长等于该方向上的一个周期, 代表晶胞三个边的矢量称为晶胞的基矢. 为了区别固体物理学基矢量 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, 一般记为 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

8. 格矢, 布喇菲格子中任一格点可以如此表示:

$$\vec{R}_A = l^i \vec{a}_i, i = 1, 2, 3$$

成为格矢, 同样这一个点也可以直接用 $[l^i] = (l_1, l_2, l_3)$ 标记. 同理, 复式格子可以表示为:

$$\vec{R}_A = \vec{\tau}_a + l^i \vec{a}_i$$

9. 晶体的微观物理学量和晶格有着相同的周期性:

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

10. 布喇菲格子的特点是每个格点周围的环境相同. 如果在晶格中, 通过任意两格点连一直线, 则该直线上包含无数个相同的格点, 这样的直线称为晶体的晶列.
11. 晶列的取向, 称为晶向, 不同的晶列族有不同的晶向, 我们因此可以用晶向 $[l_1, l_2, l_3]$ 来表示不同的晶列族, 这样的记号称作晶向指数. 晶向的求法非常简单, 注意 l_1, l_2, l_3 相互互质, 并且某一指数可以为负.
12. 通过布喇菲点阵中任意三个非共线格点作一平面, 会形成一个包含无限多个格点的二维平面点阵, 通常称为晶面.
13. 晶面可以用面截距的倒数比的约化: $(h_1 h_2 h_3)$ 来表示, 如果是以晶胞基矢作为基来表示的, 叫做密勒指数.
14. 密勒指数可以用于晶面族的面间距的计算. 密勒指数小的晶面族的面间距较大, 往往成为晶体的解理面.
15. 密勒指数可以用于计算不同晶面族之间的夹角, 密勒指数为 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 的晶面族两个晶面之间夹角的余弦为:

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (2.3)$$

2.1.5 晶体的微观对称性及其对称操作

1. 正交变换是用来表征旋转和镜像操作的变换, 线性代数中多有讲述, 略去.
2. n 度对称轴是指的, 绕该旋转轴转动 $\frac{2\pi}{n}$ 可以回到原来的位置. 简单的论证可以知道, 3D 情况下, 只有 1, 2, 3, 4, 6 度对称轴, 而没有 5 度和 6 度以上转轴
3. \bar{n} 表示 n 度旋转反演轴

4. 晶体的微观对称性只有八种: $1, 2, 3, 4, 6, i, \bar{1}, m, \bar{2}$ 和 $\bar{4}$
5. 数学中, 群具有单位元, 封闭性, 逆元, 结合律
6. 晶体的对称操作具有不变操作性, 操作的封闭性, 逆操作, 操作的结合律. 对应群的四个性质, 因此, 晶体的对称操作由对称群刻画,
7. 8 种基本操作只能组成 32 种点群.
8. 结合平移对称操作, 构成了空间群; 空间群分为点空间群和非点空间群, 点对称群由 73 种, 非点对称群具有 157 种, 共计 230 种. 自然界的晶体结构只能有 230 种.
9. 对于布喇菲原胞, 结晶学中把元胞几何构型满足同一类要求的一种或数种布喇菲格子成为一个晶系. 布喇菲证明, 32 种点群所描述的宏观对称性, 空间点阵可以分为 7 大类, 共有 14 种布喇菲格子.

2.2 晶体衍射

周期性排列的原子, 形成不同方向的晶面族. 由这样的数学理论描述的物理理论, 一个自然的后果就是, 这样的晶面族可以作为波的衍射光栅. 这一节的内容我们就来看看晶体的衍射理论.

2.2.1 实验现象

1. 发生衍射要求是波的波长和光栅晶面间隔匹配, 考虑到晶格常数 $\approx 0.1\text{nm}$, 作为光学入射波, 入射波起码的得在 X 光波段.
2. 电子作为入射波, 电子束加速电压约为 150V , 而中子更少, 只需要 0.1eV , 并且还可以探测磁性.
3. 劳厄衍射方程决定了衍射条件, 其中 \vec{S} 是传播方向, \vec{k} 是波矢量:

$$\begin{aligned}\vec{R}_l \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= n\lambda \\ \vec{R}_l \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) &= 2\pi n\end{aligned}\tag{2.4}$$

4. 衍射波波峰强度:

$$I(\vec{k}) \sim \left| A(\vec{k}) \right|^2 = \sum_{j,j'} \alpha_j \alpha_{j'} e^{i(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}) \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)}\tag{2.5}$$

其中 α_j 是 j 格点上的反射波的波峰.

2.2.2 倒格子

注意到, 式子 (1.4) 和 (1.5) 都具有相位上的乘积形式. 因此, 我们可以通过傅里叶变换的关系, 定义真实空间到波矢空间 (倒易空间) 的变换, 在波矢空间可以很方便的讨论衍射现象和波的现象.

考虑到:

$$\begin{aligned}\Gamma(\vec{r}) &= \Gamma(\vec{r} + \vec{R}_l) \\ \Gamma(\vec{r}) &= \sum_h \Gamma(\vec{K}_h) e^{i\vec{K}_h \cdot \vec{r}}\end{aligned}\quad (2.6)$$

现在关键就在于 \vec{K}_h 的定义了.

1. 倒空间的基矢量:

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

2. 倒空间的体积:

$$\Omega^* = \{\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3\}$$

3. 倒格矢的定义:

$$\vec{K}_n = h^i \vec{b}_i, i = 1, 2, 3$$

4. 正倒格子的关系:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, (i, j = 1, 2, 3)$$

5. 正倒格子体积的关系:

$$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

6. 晶面族和倒格矢: 晶面指数对应的倒格矢和晶面族正交.

7. 倒格矢长度和面间距的关系:

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{2\pi}{|\vec{K}_h|}$$

8. 正倒格矢的关系:

$$\vec{R}_l \cdot \vec{K}_h = 2\pi\mu, \mu = 0, \pm 1, \pm 2..$$

因此在式 (1.6) 种定义的波矢量一定是倒格矢种的矢量.

2.2.3 倒格子中的衍射

1. 倒格子空间中的衍射方程:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = n\vec{K}_h$$

其中 n 为衍射级数 ($nh_1nh_2nh_3$) 称为衍射面指数.

2. 布拉格衍射条件, 除了上述衍射条件, 一个等价的条件是:

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

- 3.

$$\begin{aligned} \vec{k} - \vec{k}_0 = n\vec{K}_h, \quad |\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad |\vec{K}_h| &= \frac{2\pi}{d_{h_1h_2h_3}} \\ |n\vec{K}_h|^2 = |\vec{k}|^2 + |\vec{k}_0|^2 - 2|\vec{k}_0||\vec{k}| \cos \alpha = 4|\vec{k}|^2 \sin^2 \theta \\ n|\vec{K}_h| = 2|\vec{k}| \sin \theta \\ \rightarrow 2d_{h_1h_2h_3} \sin \theta = n\lambda \end{aligned}$$

4. 对于给定波长的入射波, 入射角也有一定的关系. 波长必须小于晶格常数.
5. 对于不同的晶面指数, 有不同的面间距, 衍射极大峰会不同
6. 给定面间距和入射波, 不同的衍射级次对应不同衍射角.

2.2.4 晶体衍射的布里渊描述

1. 同样的, 晶体衍射还有布里渊表述

$$\begin{aligned} \vec{k} - \vec{k}_0 = n\vec{K}_h \equiv \vec{G}, \quad |\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \\ \pm 2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \\ \rightarrow \left(\vec{k} + \frac{\vec{G}}{2} \right) \cdot \vec{G} = 0 \end{aligned}$$

2. 布里渊表述具有生动但是没啥用的几何解释, 但是给我们了一个物理后果: 如果一个波, 自原点出发, 当遇到布里渊区边界时会产生反射, 反射波和入射波相互干涉, 导致衍射加强。

2.2.5 布里渊区

1. 布里渊区实际上就是按照既是最小的重复单元又能反映倒格子空间点阵对称性这一特殊的方式将倒格子空间分割成无限多个体积相等的结构单元, 每一个结构单元称为一个布里渊区.
2. 第一布里渊区是格点于最近邻格点连线的垂直平分线构成的.
3. 体心格子的特殊方向

$$\begin{aligned}\Delta, [100], OH &= \frac{2\pi}{a} \\ \Sigma, [110], ON &= \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{2\pi}{a} \\ \Lambda, [111], OP &= \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{2\pi}{a}\end{aligned}$$

2.2.6 一些常用的重要参数

1. 从

$$I(\vec{k}) \sim |A(\vec{k})|^2 = \sum_{j,j'} \alpha_j \alpha_{j'} e^{i(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}) \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)}$$

定义原子散射因子:

$$f(\vec{k}) = \frac{\left\langle \sum_j \alpha_j e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_j} \right\rangle}{\sum_j \alpha_j}$$

对于单原子晶体以及球分布对称的电子云, 有:

$$f(\vec{k}) = \left\langle \sum_j e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_j} \right\rangle = \int \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} dV \approx \int U(r) \frac{\sin \vec{k} \cdot \vec{r}}{\vec{k} \cdot \vec{r}} d$$

其中 $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ 为径向分布考虑旁轴近似:

$$f(\vec{k}) = \int U(r) \frac{\sin \vec{k} \cdot \vec{r}}{\vec{k} \cdot \vec{r}} dr \approx \int U(r) dr = Z$$

Z 为散射中心的电子数, 如果是中性原子构成的晶体, 则等于原子序数.

2. 更一般的情况需要使用量子力学去计算.
3. 几何结构因子的定义是, 原胞内所有原子的散射波, 在所考虑方向上的振幅与一个电子的散射波的振幅之比。定义为:

$$F(\vec{k}) = \sum_{j=1}^m f_j e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_j}$$

求和遍历原胞内的原子.

4. 计算几何结构因子一般使用晶体学原胞, 因为它既可以反应周期性, 也可以反应特殊的对称性.
5. 几何结构因子和原胞的几何有关, 并和衍射实验直接关联:

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m f_j e^{in\vec{K}_{hkl}\vec{R}_j}, \vec{K}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \vec{R}_j = u_j\vec{a} + v_j\vec{b} + w_j\vec{c}$$

$$I_{hkl} \sim \left[\sum_{j=1}^m f_j \cos 2\pi n (hu_j + kv_j + lw_j) \right]^2 + \cos \rightarrow \sin$$

2.3 晶体的结合

晶体结构取决于组成晶体的原子的性质及相互作用。相互作用包括库伦相互作用和泡利不相容原理带来的排斥。

依据原子对最外层电子的束缚能力的强弱, 可以把原子结合分成不同的类型, 典型的有离子性结合、共价结合、金属性结合、氢键结合和范德瓦斯结合五种基本类型。

2.3.1 原子的电负性

1. 原子的电负性可以用电离能 W_i 和亲和能 W_a 表示:

$$\chi = \frac{1}{6.3}(W_i + W_a)$$

2. 同一周期元素自左至右电负性逐渐增大;
3. 同一族元素自上而下电负性逐渐减小;
4. 过渡族元素的电负性比较接近。
5. 电负性趋势的理解: 随着 Z 增大, 有效电荷将加强, 因而在同一周期元素中自左至右的电负性增大。对于同一族元素, 自上而下, 价电子距原子核愈来愈远, 库仑作用减弱, 电负性逐步减小。

2.3.2 晶体结合的种类

1. 金属晶体: 元素周期表中左边的元素, 如 IA、IIA、IB、IIB 等族的元素, 均属于电负性较低的元素, 原子对价电子的束缚很弱, 容易失去电子, 这些价电子易摆脱原子对其束缚而成为共有化电子, 因此, 它们的晶体是最典型的金属晶体, 在形成晶体时常采用的是金属键的结合方式。

2. 原子晶体: 元素周期表中 IV 族至 VI 族元素具有较强的电负性, 原子对电子束缚比较牢固, 获取电子的能力较强, 因而适合于共价键结合形成原子晶体, 形成共价键的原子并没有失去电子, 成键的电子为两个原子所共有。由碳形成的金刚石、重要的半导体晶体 Si、Ge 等是这类晶体最典型的代表。
3. 离子晶体: 元素周期表左端元素和右端元素的电负性有显著的差别, 左端的金属元素容易失去电子, 而右端的元素易获得电子, 因此, 当它们结合时, 依靠两者之间较强的静电库仑引力而形成离子晶体, 特别是 IA 族金属元素和 VIIA 族的卤族元素, 两者电负性差别最大, 它们之间极易形成离子晶体, NaCl、CsCl 等是这类晶体最典型的代表, 详细的机理在后面阐述。
4. 氢键晶体: 氢原子虽属第 I 主族, 但它的电负性值远高于同族中的其它元素, 因此, 一般情况下, 既不能自身形成金属晶体也不能同电负性较强的其它原子形成离子晶体。但在某些氢的化合物晶体中, 氢原子可以同时和两个电负性很大而原子半径较小的原子相结合, 假设两个原子, 一个为 X, 另一个为 Y, 则与 X 原子结合得较强, 而与 Y 原子结合得较弱, 形象地用 X-HY表示, 其中短线和长线表示氢与两原子结合得强与弱, 这种特殊的结合称为氢键, 相应的晶体称为氢键晶体, 由于独特的结合方式, 氢键晶体往往呈现某些独特的晶体结构。冰 (H₂O) 是这类晶体最典型的代表。
5. 分子晶体: 元素周期表中第 VIII 族惰性元素以及一些有机分子, 原子或分子具有球对称的稳定满壳层结构, 电负性为零, 因此, 不可能利用上面所提到的机理形成晶体, 但在低温下可以借助微弱的范德瓦耳斯作用结合成分子晶体, 其详细的产生机理在后面阐述。
6. 混合键晶体: 上面介绍的五种结合是晶体结合最基本的结合类型, 实际晶体中原子间相互作用比较复杂, 往往多种结合共存。最典型的是层状结构的石墨, 虽然是由碳原子组成的, 但层内和层间的碳原子间却是以不同的结合方式结合的, 其中含有共价结合、金属结合和范德瓦耳斯结合三种结合的共存。

2.3.3 结合力的一般性质

1. 排斥力是短程力; 为了晶体的稳定, 要求吸引力比排斥力衰减的慢, 近处排斥力要占主导; 两者有一个交叉点, 即合力为 0 的平衡点.
2. 原子间的相互作用可以唯象的表示为:

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

3. 总相互作用势能可以求出:

$$u_i(r) = \sum_{j=1}^N u(r_{ij})$$

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

考虑足够大的晶体,

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

, 原子的动能可以忽略, 因此相互作用势能就作为晶体的内能.

4. 结合能: 原子自由状态和晶体相互作用能差值, 通常取 N 个自由原子的能量为能量零点,
 $W = -U$

5. 原子的平衡间距:

$$\left. \frac{du}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \rightarrow r_0 = \left(\frac{Bn}{Am} \right)^{\frac{1}{n-m}}$$

6. 晶体的平衡体积:

$$V = N\beta r_0^3$$

, β 和几何有关

7. 各种热力学量, 例如弹性模量:

$$K = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{9N\beta r_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r=r_0}$$

2.4 离子晶体

2.4.1 离子晶体的形成

1. 离子晶体的产生是库伦吸引力和不相容原理的排斥力竞争的结果, 由正负离子构成.

2. 经过简单的推导, 离子晶体的总相互作用能可以写成下面的简单形式,

$$U = -\frac{N}{2} \left[\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{B}{r^n} \right]$$

$$M = \sum_{j \neq 1}^N \pm \frac{1}{a_j}$$

$$B = \sum_{j \neq 1}^N \frac{b}{a_j^n}$$

其中 B, n, M 是体系的参量, n 称为波恩指数, 实验确定 n 和 b , 进而可以计算出 B, M 之和和晶体结构有关, 称为马德隆常数. 为了得到一个稳定的晶体, 马德隆常数必须为正.

2.4.2 马德隆常数的计算

简单晶体的马德隆常数的计算非常简单, 见课本的示例.

2.4.3 离子晶体的性质参数

1. 正负离子间距:

$$r_0 = \left(\frac{4\pi\epsilon_0 n B}{M e^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

可以用于导出晶格常数, 这是一个实验的可观测值. 下面以 NaCl 为例.

2. 晶体的体积:

$$V_0 = 2N r_0^3 = 2N \left(\frac{4\pi\epsilon_0 n B}{M e^2} \right)^{\frac{3}{n-1}}$$

3. 体弹性模量:

$$K = \frac{M e^2}{72\pi\epsilon_0 r_0^4} (n - 1)$$

4. 晶体的结合能: $W = -U(r_0)$

2.5 分子晶体

2.5.1 分子晶体的形成以及分类

1. 电负性为 0 的原子, 通过电偶极相互作用 (范德瓦尔斯力) 形成的晶体, 叫做分子晶体, 或者范德瓦尔斯晶体. 范德瓦尔斯力按照分子是否具有固有电偶极矩分为 L(ondon), K(eeson), D(ebey) 三种力的形式.
2. 伦敦力: 不存在固有电偶极矩的相互作用, 但有瞬时偶极相互作用, 主要依靠这种力形成的晶体是非极性分子晶体.
3. 葛生力: 既有固有电偶极矩的相互作用, 又有瞬时偶极相互作用, 主要依靠这种力形成的晶体是极性分子晶体.
4. 德拜力: 晶体中既有极性分子又有非极性分子, 非极性分子可以被极性分子的电场极化而产生诱导电偶极矩, 故极性分子和非极性分子之间也存在相互作用. 这种里存在在极性分子晶体中.

5. 综上, 非极性分子晶体只有伦敦力, 而极性分子晶体又三种力.
6. 三种不同的对范德瓦尔斯力的分类, 具有同样的起源 (电磁相互作用), 其形式也类似, 分子晶体的相互作用能为:

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

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

$$\sigma = \left(\frac{B}{A} \right)^{1/6}, \varepsilon = \frac{A^2}{4B}, A_{12} = \sum_{j \neq 1} \frac{1}{a_j^{12}}, A_6 = \sum_{j \neq 1} \frac{1}{a_j^6}$$

2.5.2 分子晶体的性质参数

1. 原子间距:

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

可以用来导出晶格常数. 下面以面心立方为例子.

2. 晶体体积:

$$V_0 = \frac{N}{\sqrt{2}} \left[\left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \sigma \right]^3$$

3. 晶体结合能: $W = -U(r_0)$

2.6 共价晶体

1. 共价结合是靠两个原子各贡献一个未配对的价电子形成自旋相反的共用电子对
2. 元素周期表中 IV 族至 VI 族元素具有较强的电负性, 原子对电子束缚比较牢固, 获取电子的能力较强, 因而适合于共价键结合形成晶体. 形成共价键的每个原子并没有失去电子, 成键的电子为两个原子所共有, 由于这一原因, 共价晶体又称为原子晶体。

2.7 金属晶体

1. 由于电负性很低, 原子对最外层电子的束缚相当弱, 因此, 很易失去电子, 这些容易脱离原子束缚的电子称为价电子, 而将原子核和内层结合牢固的芯电子称为离子实。
2. 由于离子实和电子云之间的静电库仑力是一种吸引作用, 使系统能量降低, 这就使金属原子倾向于相互接近形成晶体, 这种不属于哪个离子实的共有化电子与 沉浸在其中的离子实之间的库仑作用称为金属键, 依靠这种吸引作用, 原子倾向于聚合在一起。

3. 由于金属晶体中原子的结合主要是依靠离子实和电子云之间的静电库仑力, 因此, 这种结合是对原子排列没有特殊要求, 只要求排列尽可能紧密, 由于这一原因, 多数金属都能形成高配位数的密堆积结构

2.8 习题

1. 何谓布喇菲格子? 试画出 NaCl 晶体的结点所构成的布喇菲格子。

答: 原胞里只有一个原子的格子就是布喇菲格子。

2. 为何金刚石结构是复式格子?

答: 是两个面心立方格子套构而成的, 且周期性重复单元内原子多于一个, 本质原因是成键的取向导致的。

3. 对于六角密堆积结构, 试证明 $\frac{c}{a} = \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2}$

简单的几何原理:

$$\left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{3}a\right)^2 = a^2$$

得到结果。

4. 金属 Na 在 273K 因马氏体相变从体心立方转变为六角密堆积结构, 假定相变时金属的密度维持不变, 已知立方相的晶格常数 $a=0.423\text{nm}$, 设六角密堆积结构相的 c/a 维持理想值, 试求其晶格常数。

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{V}{2} = \frac{a_c^3}{2} \\ V_2 &= \frac{V'}{6} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_2^3 \\ a_2 &= \frac{a_c}{2^{1/6}} = 0.377\text{nm} \\ c &= 1.633a_2 = 0.615\text{nm} \end{aligned}$$

5. 如将等体积的刚球分别排成简立方、体心立方、面心立方、六角密积以及金刚石结构, 设 x 表示刚球体积与总体积之比, 试针对不同的结构求 x 。

$$x = \frac{4n\pi r^3}{3V}$$

对于简单立方: $r = \frac{a}{2}, V = a^3, x = \frac{4n\pi r^3}{3V} = \frac{\pi}{6}$

对于体心立方: $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a, V = a^3, x = \frac{4n\pi r^3}{3V} = \frac{\sqrt{3}}{8}\pi$

对于面心立方: $r = \frac{\sqrt{2}}{4}a, V = a^3, x = \frac{4n\pi r^3}{3V} = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi$

对于六角密堆积: $r = a/2, V = 6\sqrt{2}a^3, V = a^3, x = \frac{4n\pi r^3}{3V} = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi$

对于金刚石: $r = \frac{\sqrt{3}}{8}a, V = a^3, x = \frac{4n\pi r^3}{3V} = \frac{\sqrt{3}}{16}\pi$

6. 若某晶体的基矢为 $\vec{a}_1 = (a, 0, 0), \vec{a}_2 = (0, a, 0), \vec{a}_3 = \frac{1}{2}(1, 1, 1)$ 试问该晶体为何种结构?

答: 符合体心立方结构.

7. 已知三斜晶系的晶体中, 三个基矢为 \vec{a}_1, \vec{a}_2 和 \vec{a}_3 , 现测知该晶体的某一晶面法线与基矢的夹角依次为 α, β, γ 试求该晶面的面指数.

$$\begin{aligned} \frac{d}{\cos \alpha} &= \frac{a_1}{h_1}, \frac{d}{\cos \beta} = \frac{a_2}{h_2}, \frac{d}{\cos \gamma} = \frac{a_3}{h_3} \\ &\left(\frac{a_1 \cos \alpha}{d}, \frac{a_2 \cos \beta}{d}, \frac{a_3 \cos \gamma}{d} \right) \\ &\rightarrow K (a_1 \cos \alpha, a_2 \cos \beta, a_3 \cos \gamma) \end{aligned}$$

8. 证明简单六角布喇菲格子的倒格子仍为简单六角布喇菲格子, 并给出其倒格子的晶格常数.

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = (a, 0, 0) \\ \vec{a}_2 = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}, 0 \right) \\ \vec{a}_3 = (0, 0, c) \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{4\sqrt{3}\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right) \\ \vec{b}_2 = \frac{4\sqrt{3}\pi}{3a} (0, 1, 0) \\ \vec{b}_3 = \left(0, 0, \frac{2\pi}{c} \right) \end{cases}$$

$$b_1 = \frac{4\sqrt{3}\pi}{3a}, b_2 = \frac{4\sqrt{3}\pi}{3a}, b_3 = \frac{2\pi}{c}$$

9. 对正交简单晶格, 假设沿三个基矢方向的周期分别为 a, b 和 c 的, 当入射 X 射线方向沿 $[100]$ 方向 (其重复周期为 a) 时, 试确定在哪些方向上会出现衍射极大? 什么样的 X 射线波长才能观察到极大?

考虑倒空间基矢量:

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{b} (0, 1, 0) \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c} (0, 0, 1) \end{cases}$$

100 方向, 有:

$$\vec{k}_0 = k_0 (1, 0, 0)$$

因此:

$$\vec{k}_0 = k_0 (1, 0, 0)$$

进而:

$$\begin{aligned} \vec{k}\vec{G} &= \frac{1}{2}\vec{G}^2 \\ \rightarrow k_x &= \frac{a\pi}{h_1} \left[\frac{h_1^2}{a^2} - \frac{h_2^2}{b^2} - \frac{h_3^2}{c^2} \right] \end{aligned}$$

波长满足 $\lambda = \frac{2\pi}{k_0}$

10. 试证明体心立方晶格的倒格子是面心立方, 而面心立方晶格的倒格子是体心立方。

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-1, 1, 1) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1, -1, 1) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1, 1, -1) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 1) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 1) \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 0) \end{cases}$$

11. 假设具有立方对称、由同种原子构成的某种晶体, 在对其进行 x 射线分析时, 在衍射谱图中只观察到 (110)、(200)、(220) 或 (222) 等衍射峰, 但没有观察到 (100)、(300)、(111) 或 (221) 等衍射峰, 试通过分析说明该晶体具有何种类型的晶体结构。

答: 简单立方: 只出现偶数的峰.

面心立方: 全为奇数或者全为偶数.

体心立方: 和奇数衍射减弱, 和偶数减弱, 说明是体心立方.

12. 对面心立方的 KBr 晶体, 其中 K 和 Br 离子各自组成一套面心格子, 试通过分析论证该晶体的衍射谱图有和特征? 同上, 由于包含四个原子, 计算衍射强度可以得到:

$$I_{hkl} \sim \left\{ f_0 + f_1 \sum_{i \neq j} [\cos \pi n (i + j)] \right\}^2 + \left\{ f_1 \sum_{i \neq j} [\sin \pi n (i + j)] \right\}^2$$

对于衍射指数中部分为奇或部分为偶时衍射强度最小, 全偶全奇时, 衍射强度最强.

13. 从形式上看, KCl 非常相似 KBr, 但对 KCl 进行衍射分析时, 实验上观察到和 KBr 相似的面指数全为偶数的衍射峰, 但没有观察到面指数全为奇数的衍射峰, 为什么?

答: KCl 也有面心立方结构, 但是因为 K 和 Cl 性质接近, 就好像一个晶格常数为 $\frac{a}{2}$ 的原子简单立方晶格一样.

14. 对由同种原子 (碳) 构成的金刚石晶体, 试求出衍射强度不为零的条件.

15. 证明两种一价离子组成的一维晶格的马德隆常数为 $M = 2 \ln 2$

$$M = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) = 2 \ln 2$$

16. 若一晶体两个离子之间的相互作用能可以表示为: $u(r) = -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n}$, 试计算 1) 平衡间距, 2) 单原子结合能, 3) 体弹性模量, 4) 若 $m = 2, n = 10, r_0 = 0.3nm, W = 4eV$ 求 α 和 β

$$d_r u(r) = 0 \rightarrow r_0 = \left(\frac{n\beta}{m\alpha} \right)^{\frac{1}{n-m}}$$

$$W = -\frac{u(r_0)}{N} = -\frac{1}{2}u(r_0) = \frac{1}{2}\alpha \left(1 - \frac{m}{n} \right) \left(\frac{n\beta}{m\alpha} \right)^{\frac{-m}{n-m}}$$

$$K = V(r_0) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial V^2} \right)_{V(r_0)}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial V^2} = \frac{\partial r}{\partial V} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right) = \frac{\partial r}{\partial V} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial r}{\partial V} \frac{\partial u}{\partial r} \right)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial V^2}(r_0) = \frac{N}{2} \frac{1}{9V(r_0)^2} \left[-\frac{m^2\alpha}{r_0^m} + \frac{n^2\beta}{r_0^n} \right] = -\frac{N}{2} \frac{mn}{9V(r_0)^2} (-U_0)$$

$$K = |U_0| \frac{mn}{9V_0}$$

带入数据得: $\beta = 1.18 \times 10^{-95} eVm^10, \alpha = 9.0 \times 10^{-19} eVm^2$

17. 设若一晶体平衡时体积为 V_0 , 原子间总的相互作用能为 U_0 , 如果原子间相互作用能由式 $u(r) = -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n}$ 所表述, 试证明压缩系数为 $\frac{nm|U_0|}{9V_0}$

上题可知.

18. 已知由 N 个离子组成的 NaCl 晶体, 其结合能为 $U(r) = \frac{N}{2} \left(-\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\beta}{r^n} \right)$ 现以 $ce^{-\frac{r}{\rho}}$ 来代替排斥项 $\frac{\beta}{r^n}$, 且当晶体处于平衡时, 这两者对相互作用势能的贡献相同, 试求 n 和 ρ 的关系。

$$u_2(r) = -\frac{N}{2} \left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + ce^{-\frac{r}{\rho}} \right)$$

$$\left. \begin{aligned} u_2(r_0) &= u_1(r_0) \\ 0 &= u'_2(r_0) = u'_1(r_0) \end{aligned} \right\} \rightarrow \begin{cases} \frac{\beta}{r_0^n} = ce^{-\frac{r_0}{\rho}} \\ \frac{1}{r_0} \frac{\beta}{r_0^n} = \frac{c}{\rho} e^{-\frac{r_0}{\rho}} \end{cases}$$

$$r_0 = n\rho$$

$$\rho = \frac{e}{n} \left(\frac{\beta}{c} \right)^{\frac{1}{n}}$$

19. 对面心立方晶格, 分别针对 (1) 只计及最近邻和 (2) 计及次近邻, 试计算由几何容易知道 $a_1 = 1, a_2 = \sqrt{2}$

A_6 和 A_{12} 。(1)

$$A_6 = 12 \times 1^6 = 12$$

$$A_{12} = 12$$

(2)

$$A_6 = 12 + 6 \times 2^{-3}$$

$$A_{12} = 12 + 6 \times 2^{-6}$$

3 晶格振动

3.1 概论

我们以及在晶体学中学习到了晶格的几何特征和动力学,这一章主要研究,晶格的动力学,也就是量子效应和热效应导致晶体中离子实或原子围绕其平衡位置振动,以及这种振动带来的可观测的物理效应.

我们知道,离子实收到两部分作用,一部分是离子实之间具有库伦相互作用,其次是离子实收到的电子的贡献.我们首先考虑离子实只距离平衡位置有一个很小的瞬时偏离这一个物理事实,进而给出简谐近似的解析结果.在这之中,由于晶格振动是格波,记得,我们为了在周期体系中研究传导的波,引入了倒格子,布里渊区等概念,这一章节同样会用到.

接下来我们量子化这一个的格波,得到声子的概念,并讨论晶格系统的热力学性质.

接下来我们讨论晶格振动的实验性质和超出上述简谐模型的物理.

3.2 简谐晶体的经典运动

简谐近似:

$$U(R_n + u_n) \simeq U(a) + \frac{1}{2}\beta u_n^2, \beta = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_a$$

3.2.1 例子, 一维单原子链

考虑一维单原子链,原子质量 M , 布拉维格子的格矢 $R_n = n * a$, 粒子个数 N , 那么其势能为:

$$V = \frac{1}{2} \sum_n \beta [u(na) - u((n+1)a)]^2$$

进而得到运动方程:

$$M\ddot{u}(na) = \beta [u((n+1)a) + u((n-1)a) - 2u(na)]$$

进而通过傅里叶变换:

$$u(na, t) \rightarrow \tilde{u}(q, \omega) = \sum_n e^{i(qna - \omega t)} u(na, t)$$

得到方程

$$-M\omega^2 \tilde{u} = -2\beta(1 - \cos qa) \tilde{u}$$

方程有解的条件是:

$$-M\omega^2 = -2\beta(1 - \cos qa)$$

进而:

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

1. $\omega(q)$ 是一个多值函数, 为了保证一一对应, 应当将 q 其约束在第一布里渊区.

2. 把 q 平一个某个倒格矢则得到其他布里渊区的情况.

3. 长波极限:

$$\omega = qa\sqrt{\frac{\beta}{m}}, v_p = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}$$

, 并且群速度等于相速度, 体现出弹性波的特征. 短波具有弹性波的一支色散关系, 叫做声学波.

4. 短波极限:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$$

一个波长含有两个原子, 具有驻波的特征.

5. 晶格振动波矢的数目 = 晶体原胞数.

3.2.2 例子, 一维双原子链: 声学支与光学支

一维双原子链的运动方程为:

$$M\ddot{u}_{n,1} = \beta[u_{n,1} + u_{n-1,1} - 2u_{n,1}]$$

$$m\ddot{u}_{n,2} = \beta[u_{n+1,1} + u_{n,1} - 2u_{n,2}]$$

傅里叶变换得到:

$$(M\omega^2 - 2\beta)\tilde{u}_1 + \beta(1 + e^{-iqa})\tilde{u}_2 = 0$$

$$(m\omega^2 - 2\beta)\tilde{u}_2 + \beta(1 + e^{iqa})\tilde{u}_1 = 0$$

行列式为 0 的条件给出:

$$\omega_{1,2}^2 = \beta \frac{m+M}{mM} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 \frac{1}{2}qa \right]^{1/2} \right\}$$

1. 有两支解, 频率较低的为声学支, 高的为光学支.

2. 声学支: 长波近似:

$$\omega \simeq a\sqrt{\frac{2\beta}{m+M}}|q|$$

3. 光学支: 长波近似:

$$\omega \simeq \sqrt{\frac{2\beta}{\left(\frac{mM}{m+M}\right)}}$$

4. 光学支能和光耦合, 导致强烈的远红外光吸收.

3.2.3 三维情况

1. 简单晶格, 声学波三支, 一个纵波两个横波.

2. 复式晶格, 3p 支中有三个声学支, 其他全为光学支, 有 p-1 个纵光学支, 2p-2 个横光学支.

3.3 简谐晶体的量子理论

1. 一维单原子简谐晶体的哈密顿算符以及运动方程:

$$H = \frac{1}{2} \sum_q P_{-q} P_q + \omega^2(q) Q_{-q} Q_q$$

$$Q_q = \sqrt{\frac{M}{N}} \sum_n u_n e^{-iqR_n}$$

$$\dot{P}_q = -\omega^2(q) Q_{-q}$$

$$\ddot{Q}_q + \omega^2(q) Q_q = 0$$

2. 哈密顿算符的本征值:

$$E = \sum_q \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(q), n_q = 0, 1, 2, \dots$$

3. 三维情况:

$$E = \sum_{q,s} \left(n_{q,s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(q), n_{q,s} = 0, 1, 2, \dots$$

3.3.1 声子与声子态密度

1. 把格波的激发单元当作粒子, 这个激发的粒子叫做声子. 声子是玻色子.

2. 声子服从玻色分布:

$$n_q = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_q} - 1}$$

3. 集体运动的激发叫做元激发, 也叫做准粒子.

4. 声子的频谱为

$$f(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_q \omega(q)|}$$

一维单原子声子谱为:

$$f(\omega) = \frac{2L}{\pi a} (\omega_m^2 - \omega)^{-1/2}, \omega_m = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}$$

5. 不同维数的声子谱具有截然不同的形式:

$$f_1(\omega) \sim \omega^{-1/2}, f_2(\omega) \sim \omega^0, f_3(\omega) \sim \omega^{1/2}$$

3.3.2 晶格比热

晶格比热的计算如下:

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

$$u = \frac{U}{V} = u_0 + \frac{1}{V} \sum_{q,s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(q) + \frac{1}{V} \sum_{q,s} \frac{\hbar \omega_s(q)}{e^{\beta \hbar \omega(q)} - 1}$$

因此, 我们得到

$$C_V = \frac{1}{V} \sum_{q,s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_s(q)}{e^{\beta \hbar \omega(q)} - 1}$$

1. 低温情况, 求和换积分, 简单的计算可以得到:

$$c_V \simeq \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3$$

c 为平均声速.

2. 高温情况, 显然, $c_v = 3nk_B$

3. 中间情况, 可以使用德拜近似计算, 见统计物理学课本.

3.4 晶格振动谱的实验测定

3.5 非简谐效应

考虑到三阶:

$$U \sim U_0 + \frac{1}{2} \beta \delta^2 + \frac{1}{3} \gamma \delta^3$$

相互作用力成为:

$$f(\delta) = -\beta^* \delta, \beta^* = (\beta + \gamma \delta)$$

量子力学情况下, 这是一个微扰, 允许了声子之间交换能量.

1. 形式上可以给出 1 阶微扰的色散:

$$\omega^2 = \frac{4\beta^*}{m} \sin^2 \frac{aq}{2}$$

2. 声子之间的散射能够使得体系达到热平衡.

3. 声子碰撞过程中声子动量没有变化, 称之为正常过程 (Normal process), 简称 N 过程, 它对热能流不起阻力作用, 因此, 对热导现象没有贡献。

4. 声子碰撞过程中声子动量有变化称之为翻转过程 (Umklapp process), 简称 U 过程, 翻转过程中动量有很大的改变, 以至破坏波矢之和的本来方向, 产生热阻力, 因此, U 过程对热导现象有贡献。

5. 声子体系的自由能:

$$F = U + \sum_{q,s} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega(q) + \frac{1}{\beta} \ln (1 - e^{-\hbar \beta \omega_s(q)}) \right)$$

6. 声子体系的压强:

$$p = - \frac{\partial \left[U + \sum_{q,s} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega(q) \right) \right]}{\partial V} + \sum_{q,s} \left(\left[\frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega(q) \right] (1 - e^{-\hbar \beta \omega_s(q)})^{-1} \right)$$

7. 简谐近似下, 晶体的状态方程和温度无关. 而近简谐下:

$$p = - \frac{dU}{dV} + \gamma \frac{E}{V}, \gamma = - \frac{d \ln \omega}{d \ln V}$$

其中 γ 叫做格临爱森常数.

8. 膨胀系数:

$$\alpha = \frac{\gamma}{\kappa} \frac{dE}{dT} \frac{1}{V}$$

在较高温度下, 实验结果基本上服从格临爱森关系, 但在低温下实验和理论有较大的差别

9. 热传导:

$$\kappa = - \frac{1}{3} c_V c l \frac{dT}{dx}$$

晶格热导系数主要决定于声子的平均自由程和晶格比热.

3.6 习题

1. 对一维双原子分子链, 原子质量均为 m , 原子统一编号, 任一原子与两最近邻的间距不同, 力常数分别为 β_1 和 β_2 , 晶格常数为 a , 求原子的运动方程以及色散关系。

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_n &= \beta_2(u_{n+1} - u_n) - \beta_1(u_n - u_{n-1}) \\ m\ddot{u}_{n+1} &= \beta_2(u_n - u_{n+1}) + \beta_1(u_{n+2} - u_{n+1}) \\ &\rightarrow (\beta_1 + \beta_2 - m\omega^2) \tilde{u}_A - (\beta_2 + \beta_1 e^{-iqa}) \tilde{u}_B = 0 \\ &- (\beta_1 e^{iqa} + \beta_2) \tilde{u}_A + (\beta_1 + \beta_2 - m\omega^2) \tilde{u}_B = 0 \\ &\rightarrow \omega^2 = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2m^2} \left\{ 2m \pm \left[4m^2 - \frac{16m^2\beta_1\beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \right]^{1/2} \right\} \end{aligned}$$

2. 问长光学支格波与长声学支格波在本质上有何区别?

长光学支: 原胞内不同原子的相对振动, 包含了晶格振动频率最高的振动模式

长声学支: 原胞的整体振动, 振动频率较低, 包含了晶格振动频率最低的振动模式。

3. 按德拜模型试计算晶体中的声子数目, 并对高温和很低温度两种情况分别进行讨论。

$$\begin{aligned} n(\omega) &= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ g(\omega) &= \frac{3V}{2\pi^2 C} \omega^2 \\ N &= \int_0^{\omega_D} n(\omega) g(\omega) d\omega \end{aligned}$$

对于高温:

$$\begin{aligned} e^{\beta\hbar\omega} &\sim 1 + \beta\hbar\omega \\ N &\sim \frac{3V k \omega_D^2}{4\pi\hbar C^3} T \end{aligned}$$

对于低温:

$$\begin{aligned} x &= \hbar\omega\beta \\ &\rightarrow N \propto \beta^{-3} \end{aligned}$$

4. 设一长度为 L 的一维简单晶格, 原子质量为 m , 原子间距为 a , 原子间的相互作用势可表示成 $U(a + \delta) = -A \cos\left(\frac{\delta}{a}\right)$, 试由简谐近似求: (1) 色散关系, (2) 模式密度, (3) 晶格比热

$$\beta = \left(\frac{d^2 U}{d\delta^2} \right)_{\delta=\delta_0} = \frac{A}{a^2}$$

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

$$\Delta q = \frac{2\pi}{Na}$$

$$\rho(\omega) d\omega = 2 \times \frac{Na}{2\pi} dq$$

$$d\omega = \omega_0 \frac{a}{2} \cos \left(\frac{aq}{2} \right) dq \rightarrow d\omega = \frac{a}{2} \sqrt{\omega_0^2 - \omega^2} dq$$

$$\rho(\omega) = \frac{2N}{\pi \left(\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2} \right)}$$

$$E = \int_0^{\omega_0} \hbar \omega f(\omega) g(\omega) d\omega$$

$$C_V = \frac{dE}{dT} =$$

5. 设晶体中每个振子的零点振动能为 $\frac{1}{2}h\nu$, 试用德拜模型求晶体的零点振动能。

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\omega_0} \frac{1}{2} h\nu f(\omega) g(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_0} \frac{1}{2} \hbar \omega f(\omega) g(\omega) d\omega \\ &= \frac{3V}{16\pi^2 v_s^3} \omega_0^4 \end{aligned}$$

6. 如果原子离开平衡位置位移 δ 后的势能为 $U(\delta) = c\delta^2 - g\delta^3 - f\delta^4$, 如用经典理论, 求比热.

依据统计力学的精神:

$$\begin{aligned} Z &= \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \int e^{-\beta c x^2} e^{\beta(g x^3 + f x^4)} dx \\ &= \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \int e^{-\beta c x^2} \left(1 + \beta f x^4 + \frac{1}{2} \beta^2 g^2 x^6 + \dots \right) dx \\ &= \pi \sqrt{\frac{2m}{\beta^2 C}} \left\{ 1 + \frac{3}{4} f \frac{\beta}{C^2} + \frac{15}{16} g^2 \frac{\beta}{C^3} \right\} \\ E &= kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}, C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \\ C_V &= k_B \left[1 + \left(\frac{3}{2} \frac{5}{C^2} + \frac{15g^2}{8C^3} \right) RT \right] \end{aligned}$$

7. 假设晶体总的自由能可表示为 $F = U_0(V) + F_v(T, V)$, 其中 F_v 表示晶格振动对系统自由能的贡献, $U_0(V)$ 是绝对零度时系统的内能, 若 F_v 可表示为 $F_v = T f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$, 其中 Θ_D 是德拜温度, 试证明: (1) 压力: $P = -\frac{\partial U_0}{\partial V} + \frac{\gamma}{V} \frac{\partial f(\Theta_D/T)}{\partial (1/T)}$, $\gamma = -\frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V}$

(2) 线膨胀系数: $\beta = \frac{\gamma C_V}{3VK}$

$$\begin{aligned}
 P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T \left[\frac{\partial}{\partial V} f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right]_T \\
 \frac{\partial}{\partial V} f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) &= \frac{\partial f}{\partial(1/T)} \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial \Theta_D} \frac{\partial \Theta_D}{\partial V} = \frac{\partial f}{\partial(1/T)} \frac{1}{\Theta_D} \left(\frac{1}{T}\right) \frac{\partial \Theta_D}{\partial V} \\
 \frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V} &= -\frac{V}{\Theta_D} \frac{d \Theta_D}{d V} \\
 \rightarrow P &= -\left(\frac{\partial U_0}{\partial V}\right) + \frac{\gamma}{V} \frac{\partial f(\Theta_D/T)}{\partial(1/T)}
 \end{aligned}$$

对于线膨胀系数, 容易得到这等价于:

$$\begin{aligned}
 -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= \frac{\gamma}{V} C_v \\
 \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{\gamma}{V} C_v
 \end{aligned}$$

利用第一问的结果, 又等价于证明:

$$\frac{\partial f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = E$$

方法是利用 F 关系:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{E}{T^2} \rightarrow \frac{\partial f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = E$$

4 能带理论

回到我们的开头, 假定在周期结构中, $V = L^3$ 有 N 个带正电荷 Ze 的离子实, 相应有 NZ 个价电子, 简称为电子. 用 \vec{r}_i 和 \vec{R}_n 来分别标记离子实, 我们有:

$$H = -\sum_i^{NZ} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_m - \vec{R}_n|} - \sum_i^{NZ} \sum_n^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|}$$

$$= H_e + H_{ee} + H_n + H_{nn} + H_{en}$$

第一项为电子动能, 第二项为电子-电子相互作用, 第三项为离子实动能, 第四项为离子实-离子实相互作用, 第五项为离子实-电子相互作用.

描述电子的薛定谔方程为 $NZ + Z$ 体问题, 非常的复杂:

$$H\Psi = \epsilon\Psi$$

我们采用下面一系列近似:

1. Born-Oppenheimer 近似又叫做绝热近似: 离子实运动的每一个瞬间, 电子的运动都快到足以调整到其状态到离子实瞬时分布情况下面的本征态. 这一, 电子体系的哈密顿成为:

$$H_0 = H_e + H_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + H_{en}(\vec{r}_i, \vec{R}_n)$$

其中 \vec{R}_n 是一个参量. 同时, 在零级近似下, 一般用离子实的平均位置去代替 \vec{R}_n .

2. 第二个重要的近似, 和第一章一样, 使用单电子近似, 具体的方法是认为电子-电子相互作用可以用平均场来替代, 这个近似下:

$$H_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_i v_e(\vec{r}_i)$$

从而上面的哈密顿简化为:

$$H_0 = \sum_i \left[-\frac{(\hbar\nabla)^2}{2m} + v_e - \sum_{\vec{R}_n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \right]$$

在大多数情况下, 这是一个很好的近似.

3. 周期场近似, 即无论单电子势的情况如何, 我们都假定它和晶格具有同样的周期结构:

$$V(\vec{r}) = v_e(\vec{r}) - \sum_{\vec{R}_n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_n|}$$

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

使得单电子薛定谔方程的本征函数取所谓的布洛赫波函数.

在解得布洛赫波函数之后, 我们发现单电子谱呈能带结构. 进而在填充电子时, 体系将会呈现可以预言的性质.

4.1 布洛赫定理与能带

1. 布洛赫定理:

周期势薛定谔方程:

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

$$H\psi = \left[-\frac{(\hbar\nabla)^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r})$$

其本征函数具有如下形式:

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

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

且

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

其简单的等价描述是:

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \psi(\vec{r})$$

2. 波矢 \vec{k} 的取值. 按照数学物理方法的精神, 指标 \vec{k} 应当由边界条件确定, 按照第一章的周期性边界条件, 同样给出:

$$\psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = e^{iN_i \vec{k} \vec{a}_i} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r})$$

$$\rightarrow e^{iN_i \vec{k} \vec{a}_i} = 1$$

可以想想, 把 \vec{k} 定义在倒空间可以简单的得到结果, 那么将 $\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3$ 代入, 利用倒格矢量的正交关系, 立即得到:

$$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3$$

其中 $l_i, i = 1, 2, 3$ 为整数, 我们看到, 容许的 \vec{k} 是以 $\frac{\vec{b}_i}{N_i}$ 为基矢的布拉维格子的格矢.

3. 注意到许可的 \vec{k} 占据的体积为:

$$\Delta\vec{k} = \frac{\{\vec{b}_1\vec{b}_2\vec{b}_3\}}{N_1N_2N_3} = \frac{8\pi^3}{V}, \frac{1}{\Delta k} = \frac{V}{8\pi^3}$$

和我们在自由电子中学习的一样.

4. 能带的产生: 注意, 仅仅依靠平移对称群的表示, 不足以得到本征函数的全部形式, 仅仅是本征值的分立程度增加, 体系依然具有 (准) 分立的能谱, 我们设另一个指标 n , 那么本征函数将是 "能级" n 和波矢 \vec{k} 的共同本征函数. 对于确定的 n, \vec{k} 只需要定义在第一布里渊区, 在第一布里渊区跑动的 \vec{k} 对应的能量 $\varepsilon_n(\vec{k})$ 展宽形成带, 叫做能带, n 叫做带指标.

5. 下面我们描述三种计算能带结构的方法.

4.2 弱周期势近似

1. 弱周期势的精神是, 通过选择我们在第一章学习到的自由电子气体作为基态波函数, 将势能作为微扰:

$$H = H_0 + H'$$

$$H' = V(x) = \sum_{n \neq 0} V_n e^{i2\pi \frac{n}{a} x}$$

2. 我们可以将势能傅里叶展开, 并考虑非简并一级微扰论:

$$H' = V(x) = \sum_{n \neq 0} V_n e^{i2\pi \frac{n}{a} x}$$

$$\psi_k = \psi_k^0(x) + \sum_{k' \neq k} \frac{H'_{kk'}}{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k'}^0} \psi_{k'}^0(x)$$

其中:

$$H'_{kk'} = \langle k' | V(x) | k \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-i(k'-k)x} \sum_{n \neq 0} V_n e^{i2\pi \frac{n}{a} x} dx = V_n \delta\left(k' - k - 2\pi \frac{n}{a}\right)$$

能量修正为:

$$\varepsilon_k^1 = \varepsilon_k^0 + \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[k^2 - \left(k + 2\pi \frac{n}{a}\right)^2 \right]}$$

3. 显然, 对于一般的 k 体系起码到二阶, 而对于 $k = \frac{\pi}{a}n$, 二级微扰发散, 我们需要用简并微扰

4. 简并微扰的结果是, 体系在 $k = \frac{\pi}{a}n$ 处色散断开, 且

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{p^2}{2m} \pm |V_n|$$

这样的能隙内, 不存在容许的电子态, 体系展宽成带.

4.3 紧束缚近似

1. 紧束缚近似的物理来自于使用原子轨道波函数去代替万尼尔波函数.
2. 紧束缚近似的计算结果为

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_i - J(0) - \sum_{n.n} J(\vec{R}_m) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}$$

其中 ε_i 为原子轨道能级, J 为交叠积分.

4.3.1 电子有效质量, 费米面和态密度

1. 电子的有效质量张量为:

$$\left[\frac{1}{m^*} \right]_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \partial_{k_i} \partial_{k_j} \varepsilon$$

2. 周期势下, 费米面一样定义, 但是会畸变.
3. 态密度定义为:

$$g_n(\varepsilon) = \int \frac{1}{|\nabla_k \varepsilon_n(k)|} \frac{dS}{4\pi^3}$$

推导如下:

$$dN = \frac{2}{V} \frac{V}{(8\pi^3)} dk$$

$$dk = \frac{dE}{|\nabla_k \varepsilon_n(k)|}$$

$$dN = \left(\int \frac{1}{|\nabla_k \varepsilon_n(k)|} \frac{dS}{4\pi^3} \right) dk$$

$$g_n(\varepsilon) = \int \frac{1}{|\nabla_k \varepsilon_n(k)|} \frac{dS}{4\pi^3}$$

4.4 能带结构的其他计算方法

1. 平面波方法.
2. 密度泛函方法
3. APW 方法
4. KKR 方法等等.

4.5 习题

1. 电子在周期场中的势能函数:

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

且 $a = 4b$, ω 是常数.

1) 画出此势能曲线, 并计算势能的平均值.

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= \frac{1}{L} \int_0^L \frac{1}{2}m\omega^2 [b^2 - (x - na)^2] dx \\ &= \frac{N}{2L} m\omega^2 \int_{na-b}^{na+b} [b^2 - (x - na)^2] dx \\ &= \frac{a^2}{96} m\omega^2 \end{aligned}$$

2) 用近自由电子模型计算晶体的第一个和第二个带隙宽度。

$$\begin{aligned} E_{g,n} &= 2|V_n| \\ V_n &= \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}x} dx = \frac{1}{a} \int_{-b}^b V(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}x} dx \\ E_{g1} &= \frac{8m\omega^2 b^2}{\pi^2} \\ E_{g2} &= \frac{m\omega^2 b^2}{\pi^2} \end{aligned}$$

2. 对于一维度周期势场中运动的电子, 试求电子处在下列态中的波矢量: 1)

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

2)

$$\psi_k(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (-i)^m f(x - ma)$$

3)

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

4)

$$\psi_k(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} f(x - la)$$

其中 a 是晶格常数.

$$\begin{aligned}\psi_k(x+a) &= -\psi_k(x), e^{ika} = -1, k = \frac{\pi}{a} \\ \psi_k(x+a) &= -i\psi_k(x), e^{ika} = -i, k = -\frac{\pi}{2a} \\ \psi_k(x+a) &= -\psi_k(x), e^{ika} = -1, k = \frac{\pi}{a} \\ \psi_k(x+a) &= \psi_k(x), k = 0\end{aligned}$$

3. 假设二维正方格子的周期势场可以表示为: $V(x, y) = -4U \cos(\frac{2\pi}{a}x) \cos(\frac{2\pi}{a}y)$, 式中 a 为晶格常数, 试由近自由电子近似计算布里渊区边界处的能隙.

$$\begin{aligned}E_{g,n} &= 2|V_n| \\ V_n(\vec{K}_n) &= \frac{1}{a^2} \int V(\vec{r}) e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ \vec{k}_1 &= \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right) \\ V_n(\vec{k}_1) &= -\frac{U}{a^2} \int e^{i\frac{2\pi}{a}(x+y)} e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} d^2\vec{r} = -U \\ E_{g1} &= 2U\end{aligned}$$

4. 假设有一维单原子链, 原子间距 a , 总长度为 $L = Na$

- (1) 用紧束缚近似方法求出与原子 s 态能级对应的能带函数.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= (E_s + C_s) C_i^\dagger C_i - (JC_i^\dagger C_{i+1} + h.c.) \\ C_k &= \frac{1}{\sqrt{L}} \int C_j e^{-ijk} dr_j \\ \rightarrow H &= (E_s + C_s - 2J \cos ka) C_k^\dagger C_k \\ \rightarrow E_k &= E_s + C_s - 2J \cos ka\end{aligned}$$

- (2) 求出其能带密度函数 $N(E)$ 的表达式

$$\begin{aligned}dk &= \frac{dE_k}{2aJ \sin ka} \rightarrow dk = \frac{dE_k}{a\sqrt{4J^2 - (E_k - E_s - C_s)^2}} \\ \rightarrow dN &= 4\frac{Na}{2\pi} dk = \frac{2NdE_k}{\pi\sqrt{4J^2 - (E_k - E_s - C_s)^2}} \\ n(E) &= \frac{dN}{dE_k} = \frac{2N}{\pi\sqrt{4J^2 - (E_k - E_s - C_s)^2}}\end{aligned}$$

(3) 如每个原子 s 态只有一个电子, 计算 $T = 0K$ 时的费米能级 E_F 和其上的能态密度.

$$N = \int_{E_{k_0}}^{E_F} \frac{2N}{\pi \sqrt{4J^2 - (E_k - E_s - C_s)^2}} dE_k, E_{k_0} = E_s + C_s - 2J$$

$$\rightarrow \arcsin \frac{E - E_s - C_s}{2J} \Big|_{E_{k_0}}^{E_F} = \pi \rightarrow E_F = E_s + C_s$$

$$n(E) = \frac{2N}{\pi \sqrt{4J^2 - (E_F - E_s - C_s)^2}}$$

5. 已知一维晶格中电子的能带可以写成 $E(k) = \frac{\hbar^2}{ma^2} (\frac{7}{8} - \cos 2ka + \frac{1}{8} \cos 4ka)$, a 是晶格常数, m 是电子的质量, 试求: (1) 能带宽度.

$$\frac{dE}{dk} = 0 \rightarrow \sin ka = 0 \rightarrow k = 0, \frac{\pi}{a}$$

$$E_{\max} = \frac{2\hbar^2}{ma^2}, E_{\min} = 0$$

$$\Delta E = \frac{2\hbar^2}{ma^2}$$

(2) 电子在波矢 k 状态的速度

$$\vec{v}(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon(k)}{d\vec{k}} = \frac{\hbar \vec{k}}{ma^2} \left(\sin ka - \frac{1}{4} \sin 2ka \right)$$

(3) 带顶和带底电子的有效质量

$$m^* = \frac{m}{\cos ka - \frac{1}{2} \cos 2ka}$$

$$m_{up}^* = -\frac{2}{3}m$$

$$m_{down}^* = 2m$$

6. 对简单立方结构晶体, 其晶格常数为 a ,

(1) 用紧束缚法求 s 态电子的能带;

(2) 分别画出第一布氏区 $[110]$ 方向的能带和有效质量

$$E(k) = E_s + C_s - 2J(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$\vec{k} = \frac{\sqrt{2}}{2}(1, 1, 0)$$

$$E(k) = E_0 - 4J \cos \frac{\sqrt{2}}{2}ka$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial_k^2 E} = \frac{\hbar^2}{2Ja^2 \cos \left(\frac{\sqrt{2}ka}{2} \right)}$$

7. 对体心立方结构晶体, 其晶格常数为 a (1) 用紧束缚法求 s 态电子的能带; (2) 画出第一布氏区 $[111]$ 方向的能带曲线 (3) 求带顶和带底电子的有效质量。

$$E(k) = E_s + C_s - 8J \left(\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right)$$

$$\vec{k} = \frac{\sqrt{3}}{3} (1, 1, 1)$$

$$E(k) = E_0 - 8J \cos^3 \frac{\sqrt{3}}{6} k a$$

$$m_{down}^* = m^* ([000]) = \frac{\hbar^2}{2Ja^2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

$$m_{up}^* = -\frac{\hbar^2}{2Ja^2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

8. 对面心立方结构晶体, 其晶格常数为 a (1) 用紧束缚法求 s 态电子的能带; (2) 求带底电子的有效质量。

$$E(k) = E_0 - 4J \left[\cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} + \cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} + \cos \frac{ak_z}{2} \cos \frac{ak_x}{2} \right]$$

$$m_{up}^* = \frac{\hbar}{2Ja^2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

$$m_{down}^* = -\frac{\hbar}{2Ja^2} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

5 输运理论