



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

“十一五”国家重点图书出版规划项目

The Series of Advanced Physics of Peking University

北京 大 学 物 理 学 丛 书

现代固体物理学 导论

阎守胜 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

048/27

2008

“十一五”国家重点图书出版规划项目

The Series of Advanced Physics of Peking University

北 京 大 学 物 理 学 丛 书

现代固体物理学 导论

阎守胜 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

现代固体物理学导论/阎守胜编著. —北京: 北京大学出版社, 2008. 3

(北京大学物理学丛书)

ISBN 978-7-301-12162-7

I. 现… II. 阎… III. 固体物理学-高等学校-教材 IV. 048

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 072891 号

书 名: 现代固体物理学导论

著作责任者: 阎守胜 编著

责任编辑: 顾卫宇

标准书号: ISBN 978-7-301-12162-7/O · 0720

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 理科编辑部 62752021

出版部 62754962

电子邮箱: zpup@pup.pku.edu.cn

印刷者: 北京大学印刷厂

经 销 者: 新华书店

730mm×980mm 16 开本 19.75 印张 355 千字

2008 年 3 月第 1 版 2008 年 3 月第 1 次印刷

印 数: 0001—4000 册

定 价: 35.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

《北京大学物理学丛书》 第二届编委会名单

主 任：高崇寿

副 主 任：（按姓氏笔画排，下同）

编 委：	刘寄星	陈晓林	周月梅	夏建白
	聂玉昕	阎守胜	黄 涛	
	冯世平	田光善	孙昌璞	孙 琰
	朱 星	朱邦芬	宋菲君	肖 佐
	邹振隆	林宗涵	欧阳钟灿	俞允强
	胡 岗	闻海虎	顾卫宇	韩汝珊
	解思深			

前 言

物理学是自然科学的基础,是探讨物质结构和运动基本规律的前沿学科.几十年来,在生产技术发展的要求和推动下,人们对物理现象和物理学规律的探索研究不断取得新的突破.物理学的各分支学科有着突飞猛进的发展,丰富了人们对物质世界物理运动基本规律的认识和掌握,促进了许多和物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的进步.物理学的发展是许多新兴学科、交叉学科和新技术学科产生、成长和发展的基础和前导.

为适应现代化建设的需要,为推动国内物理学的研究、提高物理教学水平,我们决定推出《北京大学物理学丛书》,请在物理学前沿进行科学研究和教学工作的著名物理学家和教授对现代物理学各分支领域的前沿发展做系统、全面的介绍,为广大物理学工作者和物理系的学生进一步开展物理学各分支领域的探索研究和学习,开展与物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的研究和学习提供研究参考书、教学参考书和教材.

本丛书分两个层次.第一个层次是物理系本科生的基础课教材,这一教材系列,将几十年来几代教师,特别是在北京大学教师的教学实践和教学经验积累的基础上,力求深入浅出、删繁就简,以适于全国大多数院校的物理系使用.它既吸收以往经典的物理教材的精华,尽可能系统地、完整地、准确地讲解有关的物理学基本知识、基本概念、基本规律、基本方法;同时又注入科技发展的新观点和方法,介绍物理学的现代发展,使学生不仅能掌握物理学的基础知识,还能了解本学科的前沿课题和研究动向,提高学生的科学素质.第二个层次是研究生教材、研究生教学参考书和专题学术著作.这一系列将集中于一些发展迅速、已有开拓性进展、国际上活跃的学科方向和专题,介绍该学科方向的基本内容,力求充分反映该学科方向国内外前沿最新进展和

研究成果. 学术专著首先着眼于物理学的各分支学科, 然后再扩展到与物理学紧密相关的交叉学科.

愿这套丛书的出版既能使国内著名物理学家和教授有机会将他们的累累硕果奉献给广大读者, 又能对物理的教学和科学研究起到促进和推动作用.

《北京大学物理学丛书》编辑委员会

1997年3月

作者序言

2000年北京大学出版社出版了拙著《固体物理基础》。在该书中起初只是想
把1984~1996年期间,作者在北京大学物理系教授固体物理学的讲稿整理出
来,但在成文的过程中,越来越强烈地感到从固体物理学新的发展看,以及从逻辑
上讲,应该添加标题为无序、尺寸、维度和关联的第二部分.如作者在该书序言
中所述,由于未经教学的检验,这部分的写作仅是一种尝试.

物理学院(系)高年级学生的选修课程,通常较为专门,讲述过细.设置一门
内容接近前沿、视野相对比较开阔的课程,对学生应该是极有好处的.基于这种
考虑,从2000年开始到2004年,以《固体物理基础》一书第二部分为主干,作者
为北京大学物理学院本科四年级学生,在他们学过固体物理学和量子力学之后,
开设了“现代固体物理学”课程,颇受欢迎,本书是在这个基础上写成的.

大学生固体物理学课程的教材,不论采用从晶格结构、晶格振动开始的体
系,或其他的内容安排体系,作为第一步近似,总是将晶格系统和电子系统处理
为两个子系统,分别讨论,然后再进一步考虑两者之间的关联,这一处理方法的
理论基础需要交代.对于电子系统,单电子近似是大学生“固体物理学”课程基本
的出发点,由于电子间有强的长程库仑相互作用,近似的合理性需要说明,这部
分内容也与固体物理学新的发展直接相关.“现代固体物理学”是大学生固体物
理学的后续课程,相应的教材或参考书从对上述两个问题的讨论开始比较自然,
这是本书第一、二章讲述的内容.其后的第三至九章,大体循《固体物理基础》第
二部分的顺序,侧重于无序的影响,和小尺度、低维体系的物理.在内容的取舍
上,选择相对重要的,特别是需要进一步展开和补充的题目,写作上尽量避免两
书的重复.每一章的地位,及与前后章节的关联,在各章前言中均有讲述,这里不
再重复.最后的第十章包括两部分:量子晶体和量子相变.量子晶体的部分,作者
在“低温物理学”课程中讲过,学生很感兴趣,觉得耳目一新,拓展了他们在物理
学上的想象;量子相变则是目前应该知道的重要概念.由于量子力学不确定原理
是这两部分共同的物理基础,他们被安排在同一章内.最后,为便于读者使用本
书及《固体物理基础》一书,特意作为附录,给出了《固体物理基础》一书中部分习
题的解答.

本书仍然采用突出物理图像、深入浅出,辅以必要计算的写法,尽可能地做

到使对固体物理学和量子力学有基本了解的读者能读懂,能有更广泛的读者群.对于本书涉及的领域,近期都有很多新的、引人入胜的发展,限于作者的学识和本书的篇幅,只能限制在问题初期比较基本的层面.希望对于这些基本层面侧重于物理的讲述,能有助于读者对原始论文和相关评述文章的阅读,加深对现代固体物理学发展前沿的了解,并产生兴趣,这也是作者撰写本书的初衷.

作者开设的“现代固体物理学”课程,安排在四年级上学期,每周一次,总计不到40学时.对内容的每个部分,只做导读性的重点讲授,并就作者所知,补充一些最新的进展,或我们自己的工作,使学生对基本的理论概念和正在进行的研究间的联系有初步的印象,一定程度上也可弥补本书在反映当代固体物理学前沿上广度的不足.学生期中考的方式是就他们感兴趣的问题查阅文献,撰写一篇学期论文.作者挑选其中一些有代表性的,在课堂上点评,特别着重于考察他们工作的认真程度,物理图像是否清晰,以及反映出来的他们求知的欲望和研究的热情,作者当然也从中学到很多东西.期末考则采用开卷的方法,着重于理解,而非记忆,学生可以带一张A4纸,写下他们备忘的内容.这些做法不一定很好,仅供有意开设这类课程的老师参考.也希望这本书可以作为类似的课程,或内容更为精简的课程的参考读物.

在本书脱稿时,作者感谢张永德、林宗涵、王正行、韩汝珊、钟毓澍、吴崇试、任尚元、陈兆甲、高政祥和郭卫教授,以及作者的老朋友L. H. Greene教授和E. Polturak教授,感谢他们在作者写作过程中给予的帮助;感谢台湾交通大学林志忠教授一直以来对本书写作的关注和支持.作者也感谢《物理》杂志钱俊编辑在资料方面给予的协助.感谢教育部高等教育司和北京大学教务部教材办公室对本书出版的支持,感谢北京大学出版社顾卫宇女士和其他有关人员对本书出版所做的努力.

作者最要感谢的自然是他的家人.他们始终不渝的关心、理解、鼓励和支持,让作者在写作过程中,以及在平常的生活中有一份心灵的宁静和愉悦.

希望读者能喜欢这本书.由于作者水平所限,书中一定会有一些不恰当或错误的地方,期望得到读者的指正.

阎守胜

2007年初春于北京大学承泽园

目 录

第一章 电子系统和晶格系统的退耦	(1)
1.1 绝热近似	(2)
1.1.1 在固体中的应用	(2)
1.1.2 对晶格系统的处理	(4)
1.1.3 Jahn-Teller 效应	(5)
1.2 静态近似	(6)
参考文献	(8)
第二章 单电子近似的物理基础	(9)
2.1 Hartree-Fock 近似	(10)
2.1.1 Hartree 近似	(10)
2.1.2 Hartree-Fock 近似	(12)
2.1.3 Koopmans 定理	(15)
2.1.4 Hartree-Fock 近似用于均匀的电子气体	(17)
2.2 屏蔽库仑势	(20)
2.3 密度泛函理论	(25)
2.3.1 Hohenberg-Kohn 定理	(25)
2.3.2 Hohenberg-Kohn 变分原理	(27)
2.3.3 Kohn-Sham 方程	(28)
2.3.4 局域密度近似	(30)
2.4 费米液体理论	(31)
2.4.1 准粒子	(31)
2.4.2 Landau 参数	(33)
2.4.3 准粒子的有效质量	(34)
2.4.4 零声	(36)
2.4.5 正常费米液体	(40)
参考文献	(41)

第三章 电子态的局域化	(42)
3.1 无序导致的局域化	(43)
3.1.1 Anderson 局域	(43)
3.1.2 迁移率边	(46)
3.1.3 一维体系	(48)
3.2 局域化的标度理论	(48)
3.2.1 Thouless 比	(49)
3.2.2 标度理论及其结果	(50)
3.2.3 二维电子气中的金属-绝缘体相变	(54)
3.3 弱局域化	(56)
3.3.1 Feynman 路径	(57)
3.3.2 两种类型的散射	(57)
3.3.3 电导率行为的弱局域化改正	(59)
3.3.4 自旋轨道散射和磁散射	(62)
3.3.5 弱局域化的磁致电阻	(64)
3.3.6 电子-电子相互作用的影响	(67)
3.3.7 温度趋于零时的 τ_p 行为	(68)
3.4 跳跃电导	(69)
3.4.1 跳迁概率	(69)
3.4.2 变程跳跃和定程跳跃电导	(71)
参考文献	(74)
第四章 量子限域和 Landauer 公式	(76)
4.1 量子限域和输运区的划分	(76)
4.1.1 有效质量近似	(77)
4.1.2 量子限域和体系的维度	(79)
4.1.3 特征尺度和输运方式	(84)
4.2 Landauer 类型的电导公式	(86)
4.2.1 两端单通道情形	(87)
4.2.2 两端多通道情形	(88)
4.2.3 多端多通道情形	(89)
参考文献	(92)
第五章 介观体系的物理	(93)
5.1 正常金属中的 Aharonov-Bohm 效应	(94)
5.1.1 相关实验工作简述	(95)
5.1.2 简化的理论分析	(96)

5.1.3	和 AAS 效应的比较	(98)
5.1.4	温度的影响,热长度及 Thouless 能量	(99)
5.2	普适电导涨落	(100)
5.2.1	电导涨落普适性的说明	(102)
5.2.2	移动一个杂质原子产生的效果	(104)
5.2.3	经典自平均行为的消失与恢复	(105)
5.3	非定域效应	(106)
5.3.1	4 端电阻	(108)
5.3.2	磁场反向导致的非对称电导	(108)
5.3.3	电导涨落随样品长度的变化	(111)
5.4	非超导环中的持续电流	(112)
5.4.1	正常金属环中无序及多通道的影响	(114)
5.4.2	多环情形	(115)
5.4.3	实验工作	(116)
5.5	正常金属/超导体结构	(118)
5.5.1	Andreev 反射	(119)
5.5.2	无反射隧穿	(122)
5.5.3	重入效应	(126)
5.5.4	Andreev 干涉器	(129)
	参考文献	(130)
第六章 半导体二维电子气体系和量子霍尔效应		(132)
6.1	经典弹道输运	(132)
6.1.1	电子束的准直	(133)
6.1.2	弯曲电阻和负霍尔电阻	(136)
6.2	量子弹道输运	(138)
6.2.1	电导量子化	(138)
6.2.2	3 端结构的电导	(140)
6.3	边缘通道和整数量子霍尔效应	(143)
6.3.1	均匀磁场中的二维电子气	(144)
6.3.2	边缘态	(146)
6.3.3	整数量子霍尔效应	(147)
6.4	分数量子霍尔效应	(151)
6.4.1	Laughlin 波函数	(152)
6.4.2	分数电荷	(156)
6.4.3	复合费米子	(158)
	参考文献	(160)

第七章 库仑阻塞和单电子隧穿	(162)
7.1 库仑阻塞	(162)
7.2 电容矩阵和静电能	(167)
7.3 双结结构的单电子隧穿	(170)
7.3.1 隧穿条件	(170)
7.3.2 库仑台阶	(172)
7.4 单电子隧穿三极管	(173)
7.5 单电子泵	(176)
7.6 半导体量子点中的库仑阻塞	(179)
参考文献.....	(182)
第八章 团簇和纳米微粒	(183)
8.1 团簇	(183)
8.1.1 团簇的产生和探测	(184)
8.1.2 惰性气体元素团簇	(185)
8.1.3 氦团簇	(187)
8.1.4 简单金属团簇	(190)
8.1.5 团簇中的巨共振	(192)
8.1.6 C_{60} 团簇.....	(194)
8.2 纳米微粒	(197)
8.2.1 电子能级的分立	(197)
8.2.2 单个微粒的电子比热和自旋磁化率	(198)
8.2.3 能级排斥	(200)
8.2.4 无规矩阵理论给出的 3 种分布函数	(203)
8.2.5 多微粒统计平均的结果	(207)
8.2.6 实验检验	(209)
8.2.7 表面效应	(211)
参考文献.....	(212)
第九章 一维和准一维体系	(214)
9.1 一维体系的特点	(214)
9.1.1 低维体系的有序	(214)
9.1.2 费米液体理论的失效	(216)
9.2 电荷密度波和自旋密度波	(220)
9.2.1 Peierls 相变	(221)
9.2.2 电荷密度波	(224)
9.2.3 自旋密度波	(228)

9.3 导电聚合物中的元激发	(231)
9.4 碳纳米管	(238)
9.4.1 石墨单层的电子结构	(239)
9.4.2 单壁碳纳米管的结构	(243)
9.4.3 单壁碳纳米管的电子结构	(244)
9.4.4 分子量子线	(250)
9.5 Luttinger 液体	(252)
9.5.1 基本特征	(253)
9.5.2 实验检验	(257)
参考文献	(260)
第十章 量子晶体和量子相变	(262)
10.1 量子晶体中原子位置的退定域化	(263)
10.1.1 de Boer 量子参数	(263)
10.1.2 原子位置非定域化的实验证据	(264)
10.1.3 固相 ⁴ He 中可能的超流相变	(267)
10.2 固体 ³ He 的核磁有序	(269)
10.3 ⁴ He 晶体的表面	(275)
10.3.1 粗糙转变	(275)
10.3.2 晶化波	(277)
10.4 量子相变	(281)
10.4.1 横磁场下的量子伊辛体系	(281)
10.4.2 量子相变和经典相变间的映射	(284)
参考文献	(288)
附录 《固体物理基础(第二版)》部分习题解答	(290)
索引	(299)

第一章 电子系统和晶格系统的退耦

对于多粒子构成的体系,这里讨论的是由离子实(ion core)和价电子(valence electron)组成的固体,理论处理上的困难,主要来源于粒子间存在相互作用,它们的运动是彼此关联的.如果没有相互作用,上述多体问题立刻转化为单体问题,只要知道一个粒子的容许量子态,再借助于统计力学给出的粒子对这些容许态占据的规律,体系的平衡态性质即可得到了解.如有相互作用存在,即使对单个氦原子这样简单的多体(原子核加两个电子)问题,迄今还不能严格求解其定态薛定谔方程.

固体中粒子间基本的相互作用是静电的库仑相互作用.由于价电子的速度远小于光速,属于非相对论情形,体系的哈密顿量可写为

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum'_{I,J} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \\ = & \hat{T}_e + V_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{T}_N + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \end{aligned} \quad (1.0.1)$$

这里,下标 i, j 标记价电子(简称为电子), I, J 标记离子实, \mathbf{r}_i 和 \mathbf{R}_I 分别是第 i 个电子和第 I 个离子实的空间位矢.第 I 个离子实的质量为 M_I ,带正电荷 $Z_I e$, m 和 $-e$ 分别为电子的质量及电荷, ϵ_0 为真空介电常数, \hbar 为普朗克常数被 2π 除,求和号加撇表示求和时 $i \neq j$ 或 $I \neq J$.体系的哈密顿量包括电子系统的动能 \hat{T}_e ,离子实系统的动能 \hat{T}_N ,和电子-电子、离子实-离子实、以及电子-离子实间的相互作用能(V_{ee}, V_{NN} 和 V_{eN}). \mathbf{R} 是体系中所有 N 个离子实位矢($\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$)的缩写, \mathbf{r} 是所有电子空间位矢的缩写.

体系的本征能量 \mathcal{E} 和本征波函数由薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathcal{E}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.0.2)$$

决定.由于这是一个相互作用的多体问题,理论处理上必定要借助于近似方法.

大学生的固体物理学课程,或固体物理学教科书,无论以何种内容安排体系讲授或撰写,所采用的最基本的处理方式都是首先将电子系统和离子实构成的

晶格系统分开,成为两个子系统,分别讨论,然后再进一步考虑两者之间的关联.这一处理方法的基础是绝热近似(adiabatic approximation),亦称为 Born-Oppenheimer 近似,本章的讲述即由此开始(1.1节),其后将讨论在此基础上发展起来的,在《固体物理基础》一书^[1]中采用的静态近似(static approximation).

1.1 绝热近似

绝热近似是指当体系的哈密顿量随时间的变化非常缓慢时,薛定谔方程的解可由瞬时哈密顿量的定态本征函数来近似,且从一个时刻的本征函数可连续地过渡到另一时刻的本征函数.即如果

$$\hat{H}(t)\psi_n(t) = \epsilon_n(t)\psi_n(t) \quad (1.1.1)$$

在每一时刻均有解,同时在 $t=0$ 时刻体系处在用量子数 m 标记的能量为 $\epsilon_m(0)$ 的非简并态 $\psi_m(0)$,那么在 t 时刻,体系将处于用同一量子数标记的能量为 $\epsilon_m(t)$ 的态 $\psi_m(t)$,只要 $\hat{H}(t)$ 随时间的变化足够缓慢^[2].

1.1.1 在固体中的应用

在固体中,由于电子和离子实间有相互作用,电子系统的哈密顿量 $\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ 中,离子实的位置 \mathbf{R} 作为参量出现,由于 \mathbf{R} 此时并非量子力学的观察量,用分号将它和 \mathbf{r} 分开,以示区别.离子实在平衡位置附近的小振动,使 \hat{H}_e 通过 \mathbf{R} 依赖于时间.绝热近似用于固体,是基于离子实和价电子在质量上差别很大的事实,两者质量之比 M/m 一般约 $10^4 \sim 10^5$.质量轻、运动速度快的电子系统,相对于缓慢运动的离子实系统位置的改变有绝热的响应,可即时地调整到与晶格系统位形相应的本征态,因此第一步可让晶格系统固定在一系列不同的空间位形 \mathbf{R} ,求解电子系统的本征能量 $\mathcal{E}_\alpha(\mathbf{R})$.

对于晶格位置固定在某一瞬时的情形,总哈密顿量中离子实的动能项可以去掉, $\hat{T}_N=0$,电子系统的薛定谔方程为

$$[\hat{T}_e + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R})]\psi_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}_\alpha(\mathbf{R})\psi_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (1.1.2)$$

如前述, \mathbf{R} 仅作为参量出现,下标 α 是区分电子系统不同解的量子数. $\psi_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ 应该是正交归一的,即

$$\int \psi_\alpha^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})\psi_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R})d\mathbf{r} = \delta_{\alpha\alpha}. \quad (1.1.3)$$

得到 $\mathcal{E}_\alpha(\mathbf{R})$ 后,可进一步研究晶格系统的动力学.这里为了简单,将电子系统的

解限制在非简并情形,也是实际上人们主要感兴趣的情形.

按照绝热近似的精神,整个系统的波函数可近似地写成

$$\Psi(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R})\psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R}). \quad (1.1.4)$$

代入(1.0.2)式,左乘 $\psi_a^*(\mathbf{r};\mathbf{R})$,并对 \mathbf{r} 积分,利用 $\psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R})$ 的归一性,得

$$[\hat{T}_N + \mathcal{E}_a(\mathbf{R}) + \Lambda_{aa}(\mathbf{R})]\chi(\mathbf{R}) = \mathcal{E}\chi(\mathbf{R}), \quad (1.1.5)$$

其中

$$\Lambda_{aa}(\mathbf{R}) = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \left[\langle \psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R}) \left| \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} \psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R}) \right\rangle + 2 \langle \psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right\rangle \right]. \quad (1.1.6)$$

上式等号右边第1项很小.考虑对绝热近似最不利的情形,即电子紧束缚在离子实上, $\psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R})$ 可写成 $\psi(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ 的形式,仅依赖于电子和离子实间的相对坐标,这样

$$- \int \psi_a^* \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \psi_a d\mathbf{r} = - \int \psi_a^* \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \psi_a d\mathbf{r} = - \frac{m}{M} \int \psi_a^* \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \psi_a d\mathbf{r}, \quad (1.1.7)$$

积分部分给出的是处于 ψ_a 态的电子的平均动能,由于积分号前的系数 m/M 约 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 的量级,和包含有电子动能在内的 $\mathcal{E}_a(\mathbf{R})$ 项相比,这一项可以略去.

$\psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R})$ 可选择为实数,因为 $\psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R})$ 和 $\psi_a^*(\mathbf{r};\mathbf{R})$ 均为(1.1.2)式的解,是对应于同一本征值 $\mathcal{E}_a(\mathbf{R})$ 的本征函数,由于已假定 $\mathcal{E}_a(\mathbf{R})$ 是非简并的, $\psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R})$ 和 $\psi_a^*(\mathbf{r};\mathbf{R})$ 应有线性的依赖关系,可取为实函数.借助于此,以及 $\psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R})$ 的归一性,(1.1.6)式等号右边第2项为零,即

$$\begin{aligned} \int \psi_a^*(\mathbf{r};\mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R}) d\mathbf{r} &= \int \psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \int \psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R}) \psi_a(\mathbf{r};\mathbf{R}) d\mathbf{r} \equiv 0. \end{aligned} \quad (1.1.8)$$

这样,在(1.1.5)式中略去 $\Lambda_{aa}(\mathbf{R})$ 项,得到晶格系统的薛定谔方程

$$[\hat{T}_N + \mathcal{E}_a(\mathbf{R})]\chi_{a\beta}(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_{a\beta}\chi_{a\beta}(\mathbf{R}), \quad (1.1.9)$$

下标 β 是新增加的标记不同晶格本征态的量子数.电子的坐标和动量并不直接进入薛定谔方程(1.1.9),仅间接地反映在 $\mathcal{E}_a(\mathbf{R})$ 中,绝热近似就是这样使电子自由度和离子实自由度退耦的.

上面的讲述可形象地表示在图 1-1 中.晶格系统的参量 \mathbf{R} 在图中简单地用标量 R 表示,由(1.1.2)式得到的 $\mathcal{E}_a(R)$ 称做绝热势能面(adiabatic potential-energy surface),或简称为势能面(potential surface)^[3],它是在对晶格系统(图

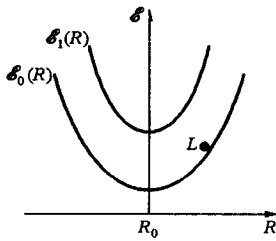


图 1-1 绝热势能面 $\mathcal{E}_\alpha(\mathbf{R})$ 示意, \mathbf{R} 简单地用一维参量 R 表示

中用 L 表示)进行讨论时薛定谔方程(1.1.9)中的势能项.

(1.1.4)式对波函数的选取相当于在众多绝热势能面中只选定了—一个,通常是取能量最低的基态势能面,即图 1-1 中的 $\mathcal{E}_0(\mathbf{R})$,晶格系统在这一势能面中运动, \mathbf{R}_0 是晶格的平衡位置,此时的晶格系统有最低的能量和最高的对称性.绝热近似的含意是,即使离子实是可动的, \mathbf{R} 为动力学变量,并非固定参量,电子-晶格系统的行为仍然严格地限制在一个绝热势能面上.事实上,按照量子力学原理,体系总波函数正确地应表示为正交归—完备组 $\psi_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ 的线性组合,相当于电子-晶格相互作用的存在,使晶格具有一定的几率处于其他势能面,并不能严格地限制在一个势能面上.这样,仅当引起不同势能面混合的相互作用可以看做小的微扰时,电子系统和晶格系统的退耦才是正当合理的.尽管如此,一般言,绝热近似还是对固体讨论的一个很好的出发点.

1.1.2 对晶格系统的处理

按照绝热近似的精神,晶格系统在基态绝热势能面 $\mathcal{E}_0(\mathbf{R})$ 上运动.在对晶格系统的经典处理中,由于离子实(以下按讨论晶格运动的习惯称为原子)仅偏离平衡位置 \mathbf{R}_0 做小的振动,重要的是 \mathbf{R}_0 附近的基态势能面

$$\mathcal{E}_0(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_0(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_0}{\partial R_I \partial R_J} \right) u_I u_J + \text{高阶项}, \quad (1.1.10)$$

其中 $u_I = R_I - R_{I0}$, 下标 I 的取值为 $1x, 1y, 1z, 2x, 2y, 2z, \dots, Nx, Ny, Nz$, 是第 I 个原子位矢分量的标记, u_I 是第 I 个原子对平衡位置偏离的位移分量.当原子处于平衡位置时, $\partial \mathcal{E}_0 / \partial R_I = 0$, 展开式中一次微商项不出现.

晶格中原子的经典运动方程为

$$M_I \ddot{R}_I = - \frac{\partial \mathcal{E}_0(\mathbf{R})}{\partial R_I}, \quad (1.1.11)$$

其中 \mathbf{R} 如前述,是 $R_{1x}, R_{1y}, R_{1z}, \dots, 3N$ 个原子坐标的简写.在 $\mathcal{E}_0(\mathbf{R})$ 的展开式中,只取到二阶项的做法称为简谐近似(harmonic approximation).

对晶格动力学的量子力学处理,有两个途径.由于简谐近似下原子偏离平衡位置的小振动作为经典力学问题有精确解,得到的是一种格波的集体运动模式,一个途径是使这种格波模式量子化,建立声子的概念.另一个途径是从晶格系统