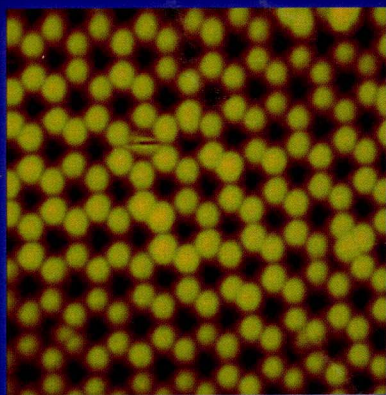




普通高等教育“十一五”规划教材

固体物理基础

孙会元 主编



科学出版社

www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”规划教材

固体物理基础

主编 孙会元

副主编 封顺珍 刘力虎 胡云志

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以固体电子论的发展为主线,把固体物理基础的各知识点联系在一起.全书共分6章.首先从金属的自由电子论这一简单模型讲起,然后以该模型的不足为引子,逐步引入为修改该模型必须具备的知识——晶体结构;进而导入能带论、晶格振动、固体的输运现象、晶体结合、晶体缺陷和相图等内容.本书重视物理概念和模型的讲解,尽量做到物理图像清晰,数学推导简明,体系编排科学、有效.

本书适合作为高等院校理工科物理类、材料类专业本科生教材或考研参考书,可供凝聚态物理或材料专业的研究生、教师及有关人员参考,也可供对固体物理或凝聚态物理感兴趣的人员自学.

图书在版编目(CIP)数据

固体物理基础/孙会元主编. —北京:科学出版社,2010
普通高等教育“十一五”规划教材
ISBN 978-7-03-028065-7

I. ①固… II. ①孙… III. ①固体物理学-高等学校-教材 IV. O48

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第116963号

责任编辑:昌盛 唐保军/责任校对:郭瑞芝

责任印制:张克忠/封面设计:陈敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年8月第一版 开本:B5(720×1000)

2010年8月第一次印刷 印张:19

印数:1—3 000 字数:390 000

定价:34.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

固体通常指在承受切应力时具有一定程度刚性的物质,在压强和温度一定且无外力作用时,它的形状和体积保持不变.固体包括晶体、准晶体和非晶体.固体物理学就是研究固体的性质、微观结构及其各种内部运动,以及这种微观结构和内部运动同固体的宏观性质的关系的学科.它涉及的内容有:晶体学物理、非晶态物理、金属物理、半导体物理、相变物理、电介质物理、磁性物理、低温物理、高压物理、超导体物理、表面物理、纳米电子学等.

固体物理学是凝聚态物理学的基础,凝聚态的物质是相空间(位形空间和动量空间)中的凝聚体,包括固体、液体以及介于其间的软物质(液晶、复杂流体、凝胶、聚合物等).而固体物理基础主要研究晶态物质,探讨具有周期结构特征的晶态物质的结构与性质的关系.

固体物理学科的建立和发展体现在以下几个方面:晶体结构的认知;晶体结合的认知;晶格振动和固体比热容的认识和发展;缺陷的认知;固体电子论的发展;相变的研究;固体磁性;超导现象的认识和发展;半导体物理的研究以及无序系统和一些新的进展等.

关于晶体结构的认知,最早是从晶体的外形开始的.这可以追溯到石器时代,当时人们发现了各种外形规则的石头并把它们做成了工具,从此拉开了研究晶体结构的序幕.1669年,意大利科学家斯丹诺(Nicolaus Steno)发现了晶面角守恒定律;1784年,法国科学家阿羽依(Rene Just Haüy)的“小基石”模型打造出了晶胞学说的思想;1850年左右,法国科学家布拉维(A. Bravais)建立了空间点阵学说;1890~1895年,俄国科学家费奥多罗夫(Fedorov)、熊夫利(Schoenflies)和巴洛(Barlow)各自建立了晶体对称性的空间群理论,为晶体结构的分类提供了数学基础;1912年,德国科学家劳厄(Max von Laue)对晶体进行了X射线衍射实验,首次证实了空间点阵学说和空间群理论的正确性;1913年,英国的布拉格父子(Henry Bragg和Lawrence Bragg)在劳厄的基础上制造出第一台X射线摄谱仪,并研究出晶体结构的分析方法,为X射线谱线学和X射线结构分析奠定了基础.

其次是关于晶格振动和固体比热容的认识和发展.1907年,爱因斯坦(A. Einstein)首先用量子论处理固体中原子的振动,把晶体中的原子看成一些具有相同频率 ω_E 并能在空间自由振动的独立振子,每个振子的能量以 $\hbar\omega_E$ 为单位量子化(普朗克(M. Planck)的量子假设),得到温度趋于绝对零度时比热容趋于零的结论.爱因斯坦开创了固体比热容量子理论的先河,但是,由于该模型过于简单,所以,超过某一温度范围,它对任何材料都不能给出正确结果;1912年,德拜(P. Debye)把晶格振动的

“简正模”看作似乎是一个连续的、各向同性的介质中的波,而不是集中在一些分立格点上振动的波,得到固体低温比热容的正确的温度关系;1913年,玻恩(M. Born)和卡门(Von Karman)考虑到周期性晶格模型,提出晶格系统的运动不易用个别原子的振动去描述.玻恩和卡门认为,晶格系统要用具有一定波矢、频率和偏振的行波来表示,称为系统的“简正模”(normal mode),每个波的能量与具有相同频率的谐振子一样是量子化的.与晶体相联系的波的频率不是单一的,而是具有一定的频率分布,这个频率分布按复杂的规律依赖于原子间的相互作用.

关于固体电子论的发展可以从1853年维德曼(Wiedemann)和夫兰兹(Franz)从实验上确定的金属热导率和电导率的关系开始;1900年,特鲁德(Drude)首先借理想气体模型,建立了经典的金属自由电子气体模型;1904年,洛伦兹(Lorentz)发展了这个理论,他在特鲁德模型的基础上引入经典的麦克斯韦-玻尔兹曼统计规律,解释了上述经验定律;泡利在1927年首先用量子统计成功地计算了自由电子气的顺磁性;1928年,德国物理学家索末菲(Arnold Sommerfeld)扬弃了特鲁德-洛伦兹自由电子论的经典力学与经典统计背景,认为金属中的价电子服从费米-狄拉克(Fermi-Dirac)统计理论,解决了经典理论的困难;1928年,布洛赫(Felix Bloch)注意到晶体中点阵排列的周期性,认为电子是在严格的周期性势场中运动的,由此提出了第一个计算能带的理论;利用能带的特征以及泡利不相容原理,威尔逊在1931年提出金属和绝缘体相区别的能带模型,并预言介于两者之间存在半导体,为以后半导体的发展提供了理论基础.

上述研究成果,最终导致了固体物理学的诞生.1940年,塞茨(Seitz)的专著《近代固体理论》为以后的固体物理学教材提供了样板.之后,伴随着固体物理学的迅猛发展,从1955年开始,几乎每年他们都要出一本《固体物理学——研究与应用的进展》,以便收集各分支最新进展的综述,一直持续到今天.

由于固体物理本身是微电子技术、光电子技术、能源技术、材料科学等技术学科的基础,也由于固体物理学科内在的因素,固体物理的研究论文已占物理学中研究论文1/3以上.同时,固体物理学的成就和实验手段对物理化学、催化学科、生命科学、地学等的影响日益增长,正在形成新的交叉领域.

从2004年开始,本书作者为物理系、应用物理系的本科生和凝聚态物理专业的研究生讲授固体物理课.备课期间,参考了大量的教材,发现多数的固体物理教材都是按照固体物理的发展顺序编排的,各章节之间缺少联系,就好像散落的珍珠一样,缺少一条主线把它们串起来,对于初次接触固体物理的学生来说,难免会感到困惑,理不清头绪.后来发现北京大学阎守胜教授编著的《固体物理学基础》一书的体系不错,他以固体电子论的发展为主线,把散落的知识点联系在了一起.于是就决定采用该书的体系编写教案,通过多年的教学实践,在广泛听取学生意见和建议的基础上,几经修改,形成了自己的一些风格.

本书是根据作者多年来的教案整理而成的.首先从金属的自由电子论讲起,既让

学生领略到该模型的巨大成功,同时也让学生了解该模型的不足,并指出这些不足就是由于忽略了离子实和电子之间的相互作用导致的,为此必须加以修正.而要考虑离子实和电子的相互作用,就必须知道离子实在晶体中的排列方式,由此引入第2章晶体结构的内容.有了晶体结构的知识以后,就可以修改自由电子模型了.在周期势单电子近似下,晶体电子的能谱呈现能带结构,从而引入第3章能带论的内容.在能带论的讲述中,通过绝热近似使学生认识到晶格体系和电子体系可以分开处理,为第4章的晶格振动打下伏笔.通过晶格振动的讲述引入声子概念,从而可以用电子、声子来描述固体中的输运问题了,这就是第5章固体输运现象的内容.通过金属、半导体的电、热、光输运特性,尤其是电阻的产生机制,为第6章晶体结合、晶体缺陷和相图的引入做好铺垫.这样,就以固体电子论为主线把各个知识点串联在了一起.

从教学进度来讲,采用这样的体系编排,感觉更加科学、有效.因为第1、2章的内容相对容易理解,让学生感觉固体物理不是很难.而第3章能带论作为固体物理最重要且最难的内容,恰好处在一个学期的中间.此时,学生对教师的讲课风格也已经适应了,而且精力集中,易于消化难点.到了期末,接近考试了,此时介绍晶体结合、晶体缺陷等学生可以自学的内容,自然轻松合理.而其他的固体物理教材,基本上是到期末了才讲到能带论,此时学生精力分散,不利于对难点的消化吸收.

考虑到目前都在压缩课时的情况,本课程基本上没有安排习题课的时间,所以书中给出了较多的例题.而且各章后面都附有较多的复习思考题和习题供学生选作,也可供复习时参考.这些题目大都是结合所学知识而设的,对于理解所学内容和培养学生独立思考的能力有帮助.此外,有些综合性的习题对于知识体系的理解很重要;还有一些习题是作为正文内容的补充而出的.由于书中所涉及的内容较多,对于学时较少的学校,一些内容可以不讲或安排学生自学.本书没有安排如超导、磁性材料等专题内容,只是在一些章节对于半导体、合金、相变等作了简单的介绍.

在书末的附录中给出了常用的一些基本物理常数、化学元素周期表中各个元素的基本参数表、原子的电子配置表、同位素表以及地球中各元素的储量表,表中的数据大部分来自于由 Considine 主编、纽约 Van Nostrand Reinhold 出版社出版的“Encyclopedia of Chemistry”一书.为便于国内学生使用,我们给出了每一个元素的中英文名称,并标出了各个元素的中文发音.给出地球中各元素的储量表是希望学生珍惜资源,爱护环境.

参加本书编写的还有封顺珍、刘力虎和胡云志三位同志,全书由孙会元统一定稿.在成书的过程中,作者采纳了学院老师、研究生以及本科生的许多意见和建议,特此致谢.在此还要感谢河北省强势特色学科建设基金、河北省自然科学基金(A2009000254)、河北师范大学精品课程建设基金的支持.

由于作者学识浅陋,书中难免存在不妥之处,敬请各位专家及读者批评指正.

作 者

2010年5月于河北师范大学

目 录

前言

第 1 章 金属自由电子费米气体模型	1
1.1 自由电子费米气体模型及基态性质	2
1.2 费米分布和自由电子气体的热性质	10
1.3 自由电子的顺磁磁化率	16
1.4 金属的电导率和热导率	18
1.5 霍尔效应和磁致电阻效应	24
1.6 金属的光学性质	26
1.7 自由电子气体模型的局限性	31
复习思考题与习题	32
第 2 章 晶体结构和对称性	35
2.1 晶体的宏观特性	36
2.2 晶格的特征与周期性	37
2.3 晶体的对称性和分类	55
2.4 倒格子	67
2.5 确定晶体结构的实验方法	80
复习思考题与习题	92
第 3 章 固体能带论	95
3.1 布洛赫定理、布洛赫波及能带	97
3.2 近自由电子近似	106
3.3 紧束缚近似	115
3.4 能带结构的其他计算方法	124
3.5 能带结构的图示和空晶格模型	131
3.6 能态密度	134
3.7 布洛赫电子的准经典运动	138
3.8 布洛赫电子在恒定电场作用下的运动	148
3.9 布洛赫电子在恒定磁场作用下的运动	153
3.10 金属的费米面和能带论的局限性	162
复习思考题与习题	168

第 4 章 晶格振动和晶体的热学性质	171
4.1 晶格振动的经典处理	173
4.2 长波近似	185
4.3 简谐晶体的量子理论	191
4.4 晶格比热	200
4.5 声子态密度	207
4.6 晶格振动谱的实验测定	209
4.7 非简谐效应	212
复习思考题与习题	218
第 5 章 固体的输运现象	221
5.1 玻尔兹曼方程	222
5.2 金属的电导率	227
5.3 半导体及其电阻率	235
5.4 热导率和热电势	241
5.5 霍尔系数和磁致电阻效应	245
复习思考题与习题	252
第 6 章 晶体的结合、晶体缺陷和相图	253
6.1 固体中原子键合的一般性质	253
6.2 共价晶体	257
6.3 离子晶体	258
6.4 金属键、金属与合金	264
6.5 分子晶体及氢键晶体	266
6.6 晶体缺陷	268
6.7 相图简介	276
复习思考题与习题	281
附录 I 基本物理常数(国际单位制)	283
附录 II 化学元素的基本参数表	284
附录 III 原子的电子配置表	288
附录 IV 原子核素(同位素与同位核)表	291
附录 V 地球上化学元素的含有量	292
主要参考文献	293

第 1 章 金属自由电子费米气体模型

在化学元素周期表中,我们可以看到在通常状态下,金属元素约有 75 种之多.在自然界中,大约有 $2/3$ 以上的固态纯元素属于金属.人类社会很早就学会了使用金属并被其作为人类进步的标志,如过去的铜器时代、铁器时代等.人类对金属的使用和研究与金属具有良好的导电、导热、易加工及特殊的金属光泽等自然属性是分不开的.那么金属为什么具有这些优越的自然属性呢?为了回答这一问题,大批的科学家对此进行了深入研究.并由此推动了固体物理学的诞生、发展和壮大.所以本书将从最简单的金属自由电子气体模型出发,来演绎固体物理基础的后续内容.

大家知道模型的建立对于科学研究是非常重要的.金属自由电子气体模型也是为了解释金属的自然属性而建立起来的.当然,一个合理的模型不是凭空产生的,那么金属自由电子气体模型是如何建立和发展的呢?

我们知道人类对于火的最早使用,导致了热力学的建立和发展.1870 年前后,玻尔兹曼、麦克斯韦等建立了气体分子运动论的统计理论;1897 年,汤姆孙(Thomson)发现了电子,使得人们可以进一步把组成固体的原子分为离子实(ion core)和价电子(valence electron).基于以上背景和金属总是具有高电导率、高热导率和高反射率的实验事实,1900 年,特鲁德(Drude)首先借助理想气体模型,建立了经典的金属自由电子气体模型.该模型认为:在金属中,价电子脱离原子的束缚成为自由电子,可以在金属中自由运动,也就是忽略了电子和离子实之间的库仑吸引作用,称为自由电子近似(free electronic approximation);金属中大量的自由电子之间没有相互作用,忽略了电子和电子之间的库仑排斥作用,称为独立电子近似(independent electronic approximation);假定离子实保持原子在自由状态时的构型,电子和离子实可以发生碰撞,其碰撞是瞬时的,碰撞可以突然改变电子的速度,但碰撞后电子的速度只与温度有关与碰撞前的速度无关,在相继两次碰撞之间,电子做直线运动,遵循牛顿第二定律,把这种近似称为碰撞近似(collusion approximation);最后还有一个就是弛豫时间近似(relaxation approximation).一个电子与离子两次碰撞之间的平均时间间隔称为弛豫时间,它与电子的速度和位置无关,由弛豫时间可以描述电子受到的散射或碰撞,并求得电子的平均自由程.

上述模型实际上使金属中的自由电子变成了理想气体中的粒子,因而借用已有的热力学规律就可以描述金属的一些特性.

1904 年,洛伦兹(Lorentz)发展了该理论,他在特鲁德模型的基础上引入经典的麦克斯韦-玻尔兹曼统计规律,认为电子速度服从麦克斯韦-玻尔兹曼统计分布律.

经典的特鲁德-洛伦兹自由电子论获得了巨大成功,它可以从微观上定性地解释金属的高电导率、高热导率、霍尔效应以及某些光学性质.并证明了金属热导率 κ 除

以电导率和绝对温度的积 σT 是一个常数,称为洛伦兹常量.这与 1853 年实验上发现的维德曼-夫兰兹(Wiedemann-Franz)定律一致.

但是经典的特鲁德-洛伦兹自由电子论也遇到了如下困难:

(1) 根据经典统计的能量均分定理, N 个价电子的电子气有 $3N$ 个自由度,它们对热容的贡献为 $3Nk_B/2$,但对大多数金属,实验值仅为这个理论值的 1%.

(2) 根据这个理论得出的自由电子的顺磁磁化率和温度成正比,但实验证明,自由电子的顺磁磁化率几乎与温度无关.

为解决上述困难,在 1926 年费米-狄拉克统计理论和量子力学建立以后不久,也就是 1928 年,德国物理学家索末菲(Arnold Sommerfeld)扬弃了特鲁德-洛伦兹自由电子论的经典力学与经典统计背景,认为金属中的价电子相互独立地在恒定势场中自由运动,其运动行为应由量子力学的薛定谔方程来描述,大量的价电子构成的电子气系统服从费米-狄拉克(Fermi-Dirac)统计理论,从而使得经典的电子气变成了量子的费米电子气.利用该模型,可以很好地解决经典理论的上述困难.为此本章将首先从索末菲的金属自由电子费米气体模型开始,随后讨论自由电子气体的热性质、泡利顺磁性、准经典模型和自由电子气体的输运性质等.最后,给出该模型的不足之处和解决方案.

这里需要指出的是上述模型由于采用的都是气体模型,正如理想气体在温度恒定下可用气体密度来唯一描述一样,自由电子气体模型也可用自由电子数密度 n 来描述,而且, n 是唯一的一个独立的参量.后面大家会看到,电子的能量、动量、速度等都可以写成 n 的函数.

电子密度常用单位体积中的平均电子数 n 来表示,即

$$n = \frac{\rho_m}{A} N_A Z \quad (1.0.1)$$

式中, ρ_m 是元素的质量密度; $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ 是阿伏伽德罗常量; A 是元素的相对原子质量; Z 是单个原子提供的传导电子数.

例如,对于 3 价铁组成的金属晶体,电子密度为

$$n = \frac{\rho_m}{A} \times N_A \times Z = \frac{7.8}{55.84} \times 6.022 \times 10^{23} \times 3 = 2.52 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3} \quad (1.0.2)$$

由此可见,金属晶体是包含 10^{23} cm^{-3} 个粒子的复杂的多体系统,所以要想采用量子力学中单电子的薛定谔方程处理该问题,必须对这个复杂体系简化处理,也就是要建立与之相适应的模型.

1.1 自由电子费米气体模型及基态性质

索末菲是一个理论物理学家,1928 年,索末菲在特鲁德模型的基础上,重新考虑了金属晶体中的价电子.按照索末菲的观点,金属中的电子气应服从量子力学原理,

应该利用量子力学原理去计算电子气的能量和动量,并由此考察金属的一些自然属性.

索末菲模型的基本内容有:

- (1) 忽略金属中的电子和离子实之间的相互作用——自由电子近似(free electron approximation);
- (2) 忽略金属中的电子和电子之间的相互作用——独立电子近似(independent electron approximation);
- (3) 价电子的能量分布服从费米-狄拉克统计——自由电子费米气体(free electron Fermi gas);
- (4) 不考虑电子和金属离子之间的碰撞(no collision).

根据索末菲的假定,金属晶体尽管是每立方厘米包含 10^{23} 个粒子的复杂的多体系统,但是对于其中的价电子来说,每一个价电子(传导电子)都有一个对应的波函数,该波函数可由量子力学中单电子的定态薛定谔方程得到.此外,第三条假定实际上包含了泡利不相容原理,也就是每一个本征态最多只能被自旋相反的两个电子占据.下面我们首先利用量子力学原理讨论温度为 0K 时单电子的本征态和本征能量,并由此讨论电子气的基态和基态能量.

1.1.1 单电子的本征态和本征能量

1. 金属中自由电子的运动方程及其解

为讨论方便,设金属是边长为 L 的立方体,则金属的体积 $V=L^3$,自由电子数目为 N ,由于忽略了电子和离子实以及电子与电子之间的相互作用,则 N 个电子的多体问题转化为单电子问题.

按照量子力学假设,单电子的状态用波函数 ψ 描述, $\psi(\mathbf{r})$ 满足薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (1.1.1)$$

式中, $V(\mathbf{r})$ 为电子在金属中的势能; ϵ 为电子的本征能量.

按照索末菲模型,电子在金属内只有动能,没有势能.因而若取坐标轴沿着立方体的三个边,则粒子势能可表示为

$$\begin{cases} V(x, y, z) = 0, & 0 < x, y, z < L \\ V(x, y, z) = \infty, & x, y, z \leq 0; x, y, z \geq L \end{cases} \quad (1.1.2)$$

因而在金属内单电子的薛定谔方程变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (1.1.3)$$

这和电子在自由空间运动的方程一样,方程有平面波解

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.1.4)$$

式中, C 为归一化常数,由正交归一化条件

$$\int_V |\psi_k(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (1.1.5)$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{V}}, \quad V = L^3 \quad (1.1.6)$$

所以,波函数可写为

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.1.7)$$

式中, \mathbf{k} 为波矢, 方向为平面波的传播方向.

把波函数代回薛定谔方程, 得到自由电子的本征能量或色散关系为

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (1.1.8)$$

将动量算符 $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ 作用于电子的波函数得

$$-i\hbar\nabla\psi_k(\mathbf{r}) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\left(\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\right) = \hbar\mathbf{k}\psi_k(\mathbf{r}) \quad (1.1.9)$$

所以 ψ 也是动量算符的本征态, 此时电子有确定的动量 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. 由此我们还可以计算出电子的速度

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} \quad (1.1.10)$$

相应的能量

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{2}m\frac{\hbar^2 k^2}{m^2} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.1.11)$$

即电子的能量和动量都有经典对应, 体现了自由电子的波粒二象性. 但是, 经典中的平面波矢 \mathbf{k} 可取任意实数, 对于电子来说, 波矢 \mathbf{k} 应取什么值呢?

2. 波矢 \mathbf{k} 的取值

波矢 \mathbf{k} 的取值应由边界条件来确定, 边界条件的选取, 一方面要考虑电子的实际运动情况(表面和内部); 另一方面要考虑数学上可解. 常用边界条件有驻波边界条件和周期性边界条件. 由于驻波边界条件要求波函数在金属表面上任何点的值均为零, 得到的驻波解不便于讨论电子的输运性质. 所以, 人们广泛使用的是周期性边界条件(periodic boundary condition), 又称为玻恩-卡门(Born-Von Karman)边界条件. 亦即

$$\begin{cases} \psi(x, y, z) = \psi(x+L, y, z) \\ \psi(x, y, z) = \psi(x, y+L, z) \\ \psi(x, y, z) = \psi(x, y, z+L) \end{cases} \quad (1.1.12)$$

显然, 对于一维 $\psi(x+L) = \psi(x)$ 来说, 相当于首尾相接成环, 从而既有有限尺寸, 又消除了边界的存在. 三维情形, 可想象成立方体在三个方向平移, 填满了整个空间, 从而当一个电子运动到表面时并不被反射回来, 而是进入相对表面的对应点. 波函数为行波, 表示当一个电子运动到表面时并不被反射回来, 而是离开金属, 同时

必有一个同态电子从相对表面的对应点进入金属中来. 二者的一致性, 表明周期性边界条件的合理性. 此外, 周期性边界条件的选取也与金属中离子实的周期性分布有关, 关于这一点第2章将详细讨论.

由周期性边界条件可得

$$\begin{cases} \psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} e^{ik_x L} = 1 \\ e^{ik_y L} = 1 \\ e^{ik_z L} = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_x = \frac{2\pi n_x}{L} \\ k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \\ k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \end{cases} \quad (1.1.13)$$

式中, n_x, n_y, n_z 取任意整数.

n_x, n_y, n_z 取值为整数, 意味着波矢 k 取值是量子化的. 所以, 周期性边条件的选取, 导致了波矢 k 取值的量子化, 从而, 单电子的本征能量也取分立值, 形成能级.

3. k 空间和 k 空间的态密度

我们知道经典物理主要是在 r 空间讨论问题, 由于索末菲采用的是量子力学的波动方程来描述电子. 所以在波矢空间讨论问题更方便. 我们把以波矢 k 的三个分量 k_x, k_y, k_z 为坐标轴的空间称为波矢空间或 k 空间. 由于波矢 k 取值是量子化的, 它是描述金属中单电子态的适当量子数, 所以, 在 k 空间中许可的 k 值是用分立的点来表示的, 每个点表示一个允许的单电子态.

由式(1.1.13)可知, n_x, n_y, n_z 取值为任意整数, 所以, 每个代表点(单电子态)在 k 空间是均匀分布的. 因此每个代表点在波矢空间占据的体积为

$$\Delta k = \Delta k_x \cdot \Delta k_y \cdot \Delta k_z = \frac{2\pi}{L} \cdot \frac{2\pi}{L} \cdot \frac{2\pi}{L} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (1.1.14)$$

则 k 空间单位体积中的状态代表点数, 即 k 空间态密度

$$\omega_k = \frac{1}{\Delta k} = \frac{V}{8\pi^3} \quad (1.1.15)$$

引入 k 空间非常便于直观讨论电子的能量分布情况, 通过后续的学习大家会进一步加深理解.

1.1.2 电子气的基态和基态能量

1. N 个电子的基态、费米球、费米面

对于由 N 个价电子组成的电子气系统来说, 电子的分布应满足能量最小原理和泡利不相容原理. 下面我们在 k 空间来讨论该问题.

由波矢空间状态密度式(1.1.15), 考虑到每个波矢状态代表点可容纳自旋相反的两个电子, 则单位相体积可容纳的电子数为

$$2\omega_k = 2 \times \frac{V}{8\pi^3} = \frac{V}{4\pi^3} \quad (1.1.16)$$

电子气的基态($T=0\text{K}$),可从能量最低的 $k=0$ 态开始,从低到高,依次填充而得到,每个 k 态两个电子.

我们已知自由电子费米气体中的每个电子的能量满足式(1.1.8),所以有

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \quad (1.1.17)$$

式(1.1.17)当右边为常数时,是 k 空间中标准的球的方程.我们把具有相同能量的代表点所构成的面称为等能面,显然,由式(1.1.17)可知,在 k 空间中,等能面为球面.可见引入 k 空间讨论问题非常直观.

由于 N 很大,在 k 空间中, N 个电子的占据区最后形成一个球,即所谓的费米球(Fermi sphere).费米球相对应的半径称为费米波矢(Fermi wave vector).用 k_F 来表示.显然基态($T=0\text{K}$)时,自由电子费米气体全部分布在费米球内.通常把 k 空间中, N 个电子的占据区和非占据区分开的界面叫做费米面(Fermi surface).基态时,电子填充的最高能级,称为费米能级 ϵ_F .

显然对于 N 个电子构成的电子气系统来说,基态($T=0\text{K}$)时满足

$$2 \times \frac{V}{8\pi^3} \times \frac{4}{3} \pi k_F^3 = N \quad (1.1.18)$$

由此可得费米波矢 k_F

$$k_F^3 = 3\pi^2 \frac{N}{V} = 3\pi^2 n \quad (1.1.19)$$

式中, n 为价电子密度.

按照经典的观念,我们还可以定义费米面上单电子态对应的能量、动量、速度和温度等,即费米能量 ϵ_F 、费米动量 p_F 、费米速度 v_F 和费密温度 T_F .

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad p_F = \hbar k_F, \quad v_F = \frac{\hbar k_F}{m}, \quad T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} \quad (1.1.20)$$

由式(1.1.19)可见,它们都可以表示为价电子密度 n 的函数,这也就是前面我们所提到的自由电子气体模型可用价电子密度 n 来描述,而且, n 是仅有的一个独立参量的原因.对于给定的金属,价电子密度是已知的.由此,我们可以求得具体的费米波矢、费米能量、费米速度和费米温度等.计算结果显示费米波矢一般在 10^8cm^{-1} 量级、费米能量为 $1.5 \sim 15 \text{eV}$ 、费米速度在 10^8cm/s 量级、费米温度在 10^5K 量级.费米能量的计算结果与实验测量的结果符合得很好,这说明自由电子气体费米模型尽管如此简单,却很实用,所以,直到现在,该模型仍受到重视.其中的物理实质将在能带论中予以讨论.

费米面是一个很重要的概念,金属的许多输运性质均由费米面附近的电子决定.在能带论中我们还要进一步讨论.此外,金属自由电子费米气体在基态时的球形占据,非常便于我们求得系统的基态能量.

2. 基态能量

自由电子气体的基态能量 E ,可由费米球内所有单电子能级的能量相加得到.

$$E = 2 \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.1.21)$$

因子 2 源于泡利不相容原理, 由此, 单位体积自由电子气体的基态能量为

$$\frac{E}{V} = \frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.1.22)$$

考虑到

$$\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V} \rightarrow \frac{1}{V} = \frac{\Delta k}{(2\pi)^3} \quad (1.1.23)$$

代入式(1.1.22)得

$$\frac{E}{V} = \frac{2}{8\pi^3} \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Delta k \quad (1.1.24)$$

由于电子数目非常大, 可认为量子化的波矢在费米球内准连续分布, 因而上述求和可过渡为积分, 从而求得单位体积自由电子气体的基态能为

$$\frac{E}{V} = \frac{2}{8\pi^3} \int_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} dk = \frac{2}{8\pi^3} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m} \quad (1.1.25)$$

考虑到式(1.1.19)和式(1.1.20), 单位体积自由电子气体的基态能可变为

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m} = \frac{3}{5} \epsilon_F n \quad (1.1.26)$$

由此可得每个电子的平均能量为

$$\frac{E}{nV} = \frac{E}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F \quad (1.1.27)$$

上述求解是在 k 空间进行的, 涉及矢量积分, 在一些实际问题中, 比较麻烦, 为此, 人们常把对 k 的积分化为对能量的积分, 从而引入能态密度.

3. 能态密度

能态密度是固体物理中的一个很重要的概念, 它表示能量 E 附近单位能量间隔中包含自旋的电子态数目. 若在能量 $\epsilon \sim \epsilon + \Delta\epsilon$ 范围内存在 ΔN 个单电子态, 则能态密度 $N(\epsilon)$ 定义为

$$N(\epsilon) = \lim_{\Delta\epsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\epsilon} = \frac{dN}{d\epsilon} \quad (1.1.28)$$

有时, 为计算方便, 人们常用单位体积的能态密度, 即单位体积样品中, 单位能量间隔内, 包含自旋的单电子态数, 用 $g(\epsilon)$ 表示, 则

$$g(\epsilon) = \frac{N(\epsilon)}{V} \quad (1.1.29)$$

按照上述定义, 能量 $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ 范围内存在的单电子态数为

$$dN = Vg(\epsilon) d\epsilon \quad (1.1.30)$$

对于费米球内的自由电子来说, 由式(1.1.8)可知, $k \sim k + dk$ 对应的体积和能量

范围 $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ 是对应的. 利用在 k 空间中波矢密度公式, 考虑泡利原理, 即可求得能量间隔在 $d\epsilon$ 内的单电子态数目 dN , 并得到单位体积的能态密度 $g(\epsilon)$.

k 空间中, 费米球内 $k \sim k + dk$ 对应的体积

$$dk = 4\pi k^2 dk \quad (1.1.31)$$

利用波矢空间状态密度式(1.1.15)和泡利原理, 则能量间隔在 $d\epsilon$ 内的单电子态数目 dN 为

$$dN = 2 \frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk \quad (1.1.32)$$

由式(1.1.8)我们可得

$$k = \frac{1}{\hbar} (2m\epsilon)^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.33)$$

则

$$dk = \frac{m}{\hbar^2 k} d\epsilon \quad (1.1.34)$$

将式(1.1.33)和式(1.1.34)代入式(1.1.32)可得

$$dN = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon \quad (1.1.35)$$

与式(1.1.30)比较, 可得自由电子费米气体的能态密度

$$N(\epsilon) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.36)$$

和单位体积的能态密度

$$g(\epsilon) = \frac{N(\epsilon)}{V} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.37)$$

可以看出, 自由电子费米气体单位体积的能态密度与电子本征能量 ϵ 的平方根成正比

$$g(\epsilon) = C\epsilon^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.38)$$

式中

$$C = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{\frac{1}{2}}$$

此外, 能态密度与系统的维度有关, 上述结果仅是三维自由电子气的结果, 如果是一维自由电子气系统, 则等能面变为两个等能点; 二维自由电子气系统, 则等能面变为等能线, 相应的能态密度为

一维自由电子气

$$g(\epsilon) \propto 1/\sqrt{\epsilon} \quad (1.1.39)$$

二维自由电子气

$$g(\epsilon) = \text{constant} \quad (1.1.40)$$

关于不同维度下更普遍的能态密度表达式, 将在能带论中给出. 能态密度对应固态电子的能谱分布. 从统计物理的角度出发, 低能激发态被热运动激发的概率比

高能激发态大得多。如果低能激发态的能态密度大,体系的热涨落就强,相应的有序度降低或消失,不易出现有序相。也就是说,低能激发态的能态密度的大小影响着体系的有序度和相变。所以,从式(1.1.38)可以看出,三维自由电子体系,在低能态的能态密度趋于零,因而低温下所引起的热涨落极小,体系可具有长程序。对一维自由电子体系来说,从式(1.1.39)可以看出,在低能态的能态密度很大,而且随能量的降低而趋于无穷,因而低温下所引起的热涨落极大,导致一维体系不具长程序。从式(1.1.40)可以看出,二维自由电子体系的能态密度是常数,介于一维和三维中间,体系可具有准长程序,而且极易出现特殊相变,导致新的物理现象。如二维电子气系统中的量子霍尔效应、分数统计等现象。

利用单位体积的能态密度,同样可求得自由电子费米气在基态时单位体积的总能量

$$u_0 = \int_0^{\epsilon_F^0} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\epsilon_F^0} \epsilon C \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon = \frac{2}{5} C (\epsilon_F^0)^{\frac{5}{2}} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m} = \frac{3}{5} \epsilon_F^0 n \quad (1.1.41)$$

这和前面的计算结果一致。从式(1.1.36),我们可以得到费米面处的能态密度

$$g(\epsilon_F^0) = \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{\hbar^3} (2m^3 \epsilon_F^0)^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.42)$$

并可以化为

$$g(\epsilon_F^0) = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} = \frac{mk_F^3}{\pi^2 \hbar^2 k_F^2} = \frac{3m\pi^2 n}{\pi^2 \hbar^2 k_F^2} = \frac{3n}{2\epsilon_F^0} \quad (1.1.43)$$

利用单位体积的能态密度,同样可求得自由电子气在基态时每个电子的平均能量

$$\frac{E^0}{N} = \int_0^{\epsilon_F^0} \epsilon g(\epsilon) V d\epsilon / \int_0^{\epsilon_F^0} g(\epsilon) V d\epsilon = \frac{3}{5} \epsilon_F^0 \quad (1.1.44)$$

由此可以看出即使在绝对零度时电子仍有相当大的平均能量,这与经典的结果是截然不同的。按照经典的自由电子气体特鲁德模型,电子在 $T=0K$ 时的平均能量为零。在统计物理中,把体系与经典行为的偏离,称为简并性(degeneracy)。因此,在 $T=0K$ 时,金属自由电子气是完全简并的。系统简并性的判据是

$$\epsilon_F^0 \gg k_B T \quad (1.1.45)$$

因而,只要温度比费米温度低很多,电子气就是简并的,由于费米能量在几个电子伏特,而室温下的热扰动能为 $0.026eV$,所以室温下电子气也是高度简并的。需要指出的是这里电子气简并的概念与量子力学中的简并毫无关系,量子力学中的简并通常指不同状态对应相同能量的情形。

利用 N 电子系统的能量表示式(1.1.44)可以导出 $T=0K$ 时电子气的压强 p , 并进而求得弹性模量 K 的表达式

$$E_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F^0 = \frac{3}{5} N \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.1.46)$$

$$p = - \left(\frac{\partial E^0}{\partial V} \right)_N = \frac{3}{5} N \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{2}{3} \right) \frac{1}{V} = \left(\frac{2}{3} \right) \frac{E^0}{V} \quad (1.1.47)$$