

---

# 固体物理

## ----入门介绍

庄永斌

对固体的量子力学图像有一个感性的认识  
基本没有数学，大部分是直觉型的图像

薛定谔方程

$$H\Psi = E\Psi$$

符号:

$H$ : 哈密顿

$E$ : 能量

$\Psi$ : 波函数

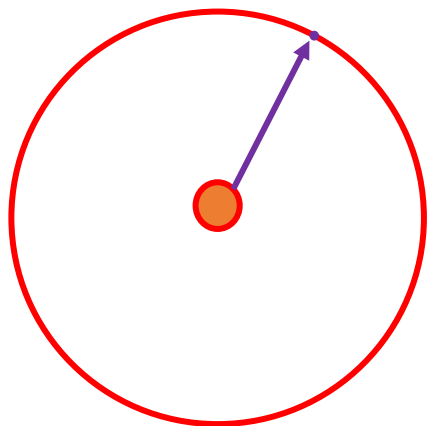
量子力学菜谱

对于一个给定的体系,

1. 写出它的哈密顿
2. 解薛定谔方程
3. 得到能量和波函数
4. 导出其他物理量信息

本征函数和对应能量有无穷个

# 例子: 氢原子



氢原子示意图

1. 写下哈密顿  $H$

$$H_{at} = T_e + \cancel{T_n} + V_{n-e}$$

2. 解薛定谔方程

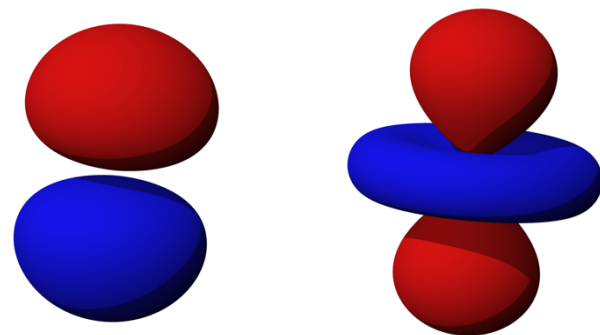
$$H_{at}\Psi_{at} = E_{at}\Psi_{at}$$

注意: 该体系可以得到解析解

$\Psi_{at}$  是氢原子的波函数

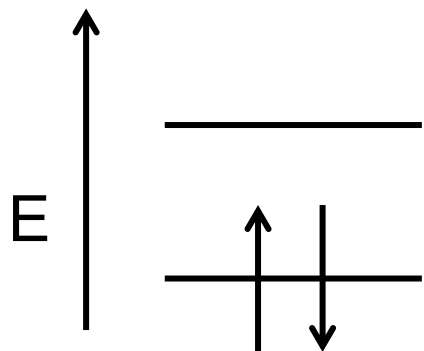
作为化学家, 我们叫它轨道

$E_{at}$  是轨道能量



# 分子轨道

分子的波函数不是分子轨道，但分子轨道可以构建出分子波函数



$$\Psi_{mol}(r_1, r_2) = S(\phi(r_1), \phi(r_2))$$

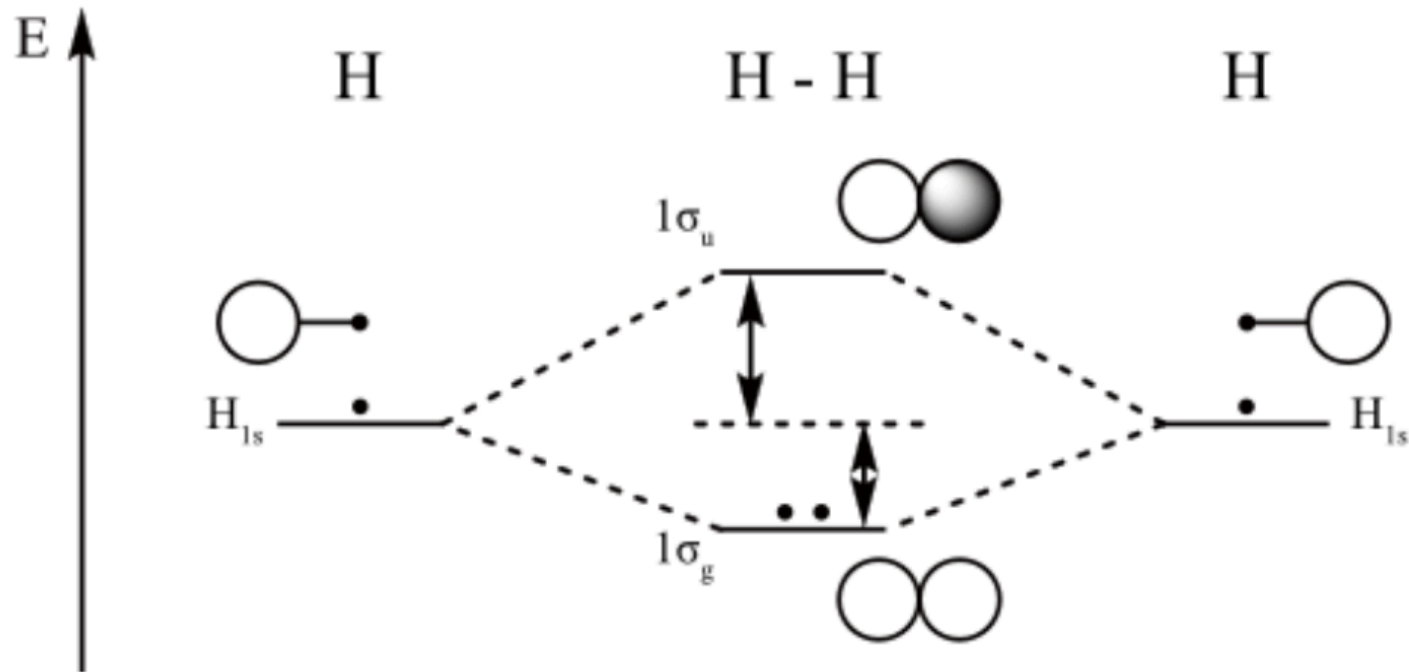
$S()$  是slater行列式

分子轨道是单电子轨道，是单个电子的波函数

分子轨道是只考虑单个电子的动能，与分子所有核的吸引力，和其他剩余电子的作用力的平均。

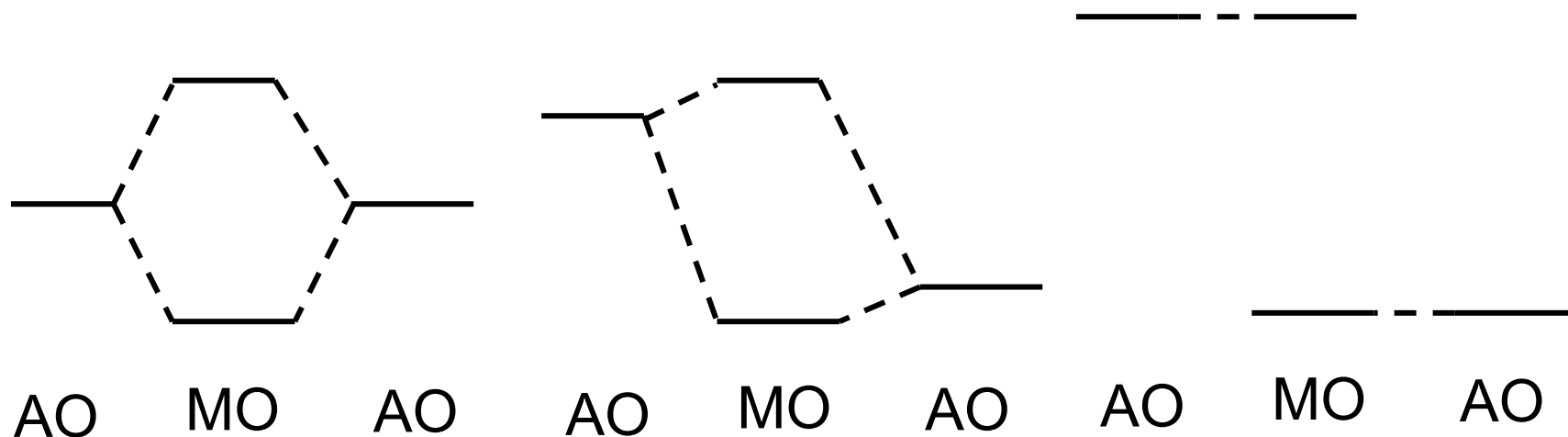
# LCAO与两能级图景

LCAO: 原子轨道线性组合，是一种得到分子轨道的方法，原子轨道也被称为一种basis（基组）

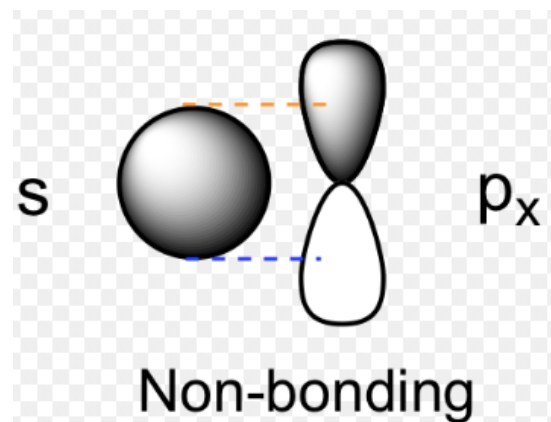
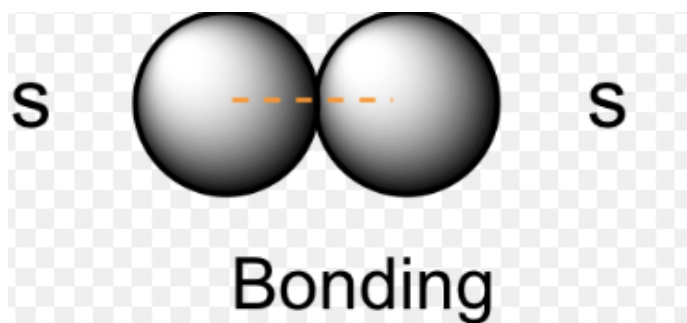


# 两能级图景的基本规则

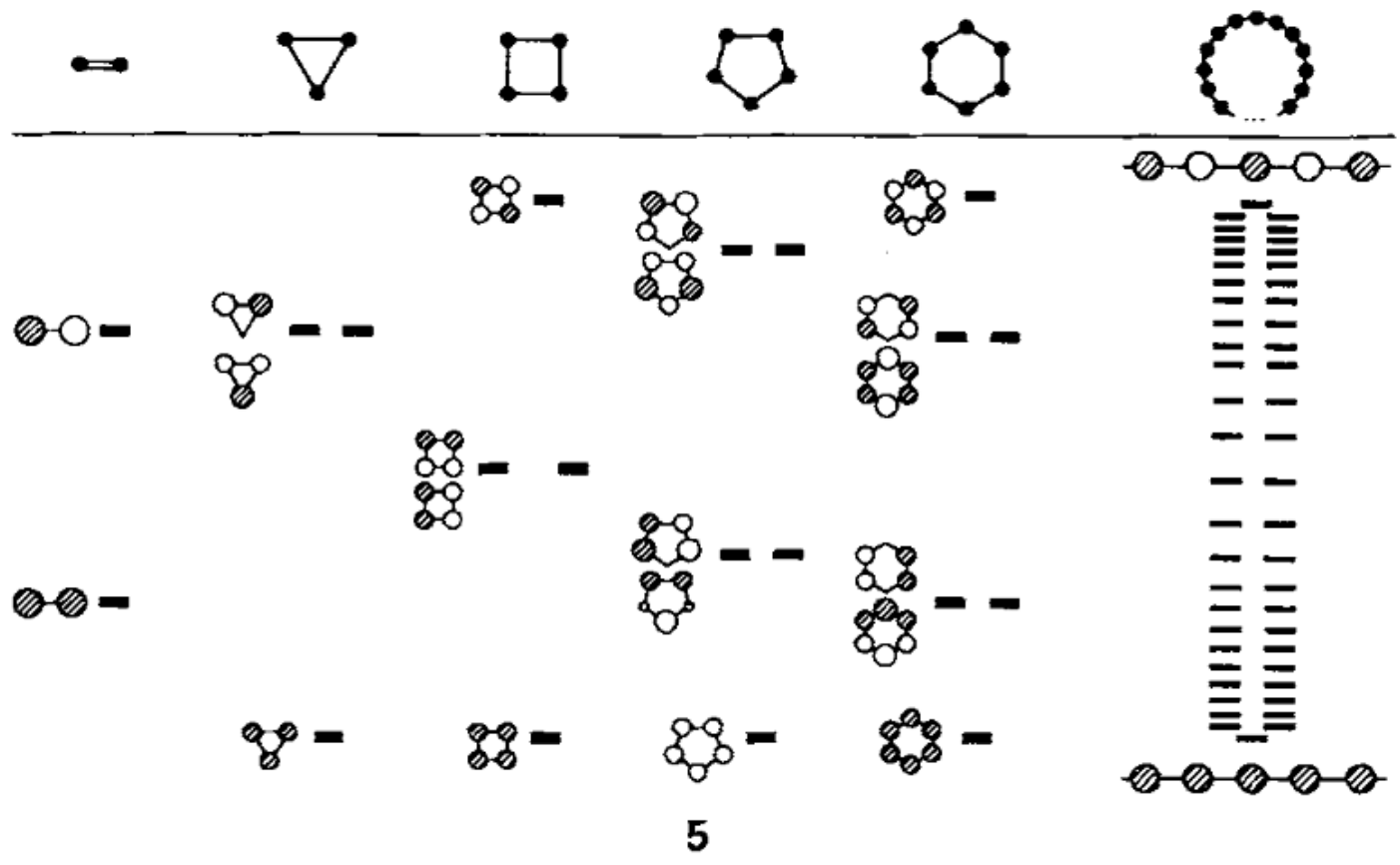
能量相近



对称性匹配



# 多原子体系





# 固体物理的概念

---

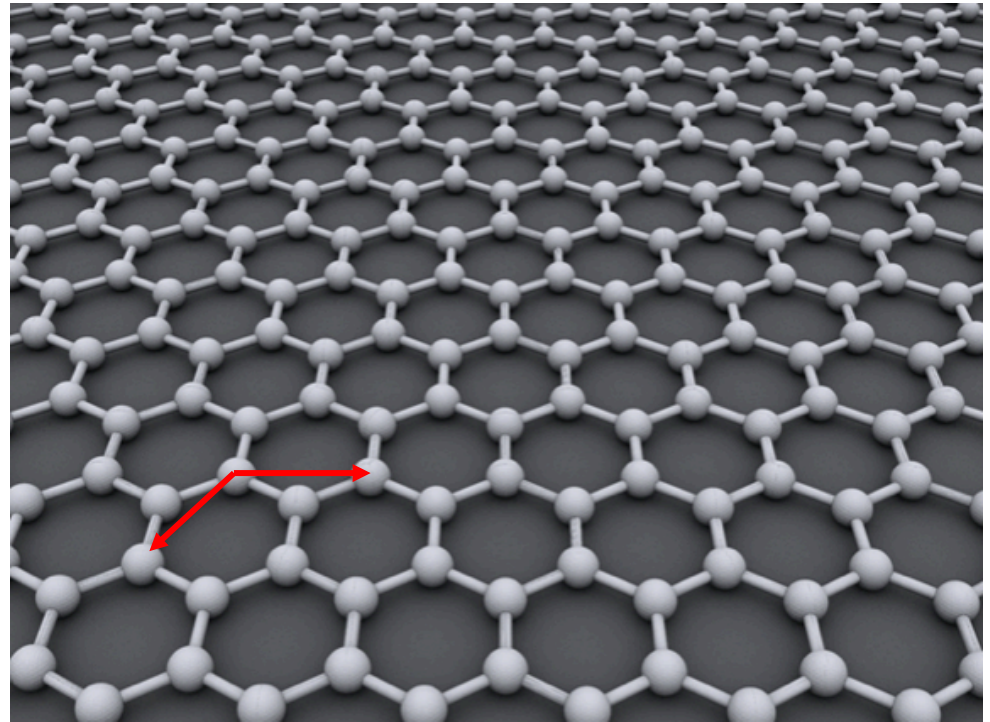
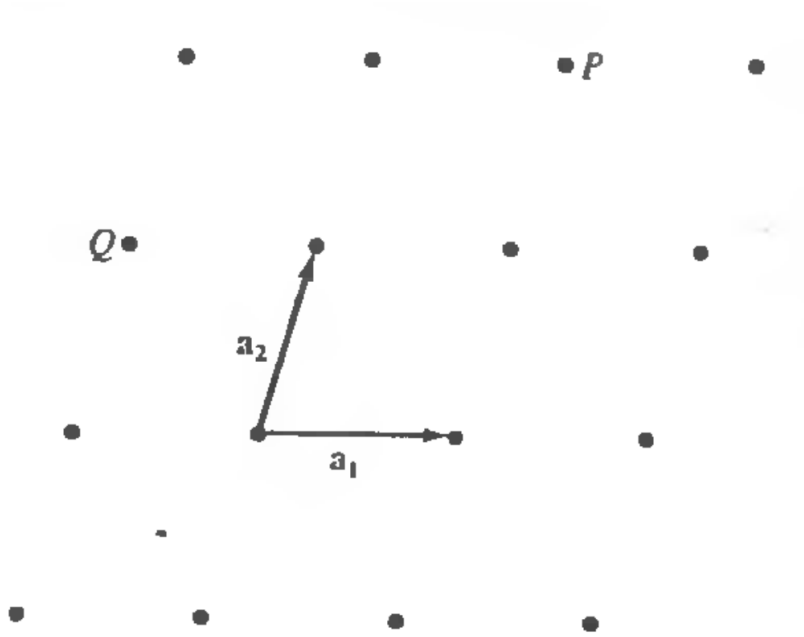
固体物理研究的是**固体**！

量子力学框架下的固体物理就是**解固体的薛定谔方程**

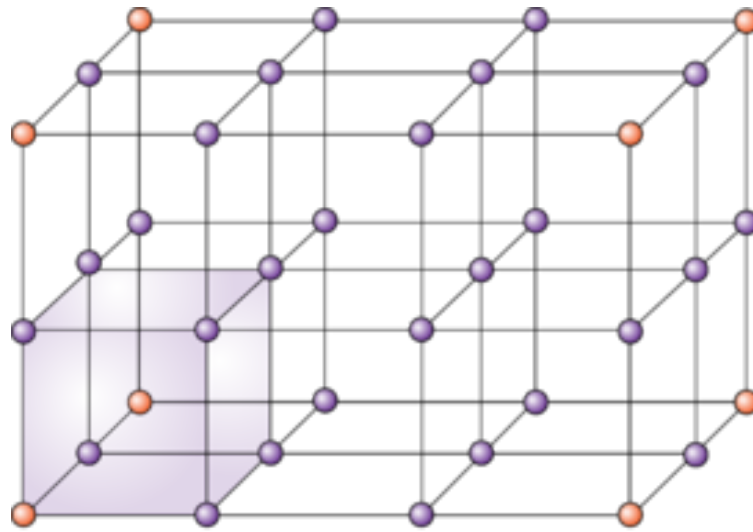
解固体的薛定谔方程**要引入各种技巧**

可以通过**分子轨道**的方法和**LCAO**去理解固体的波函数

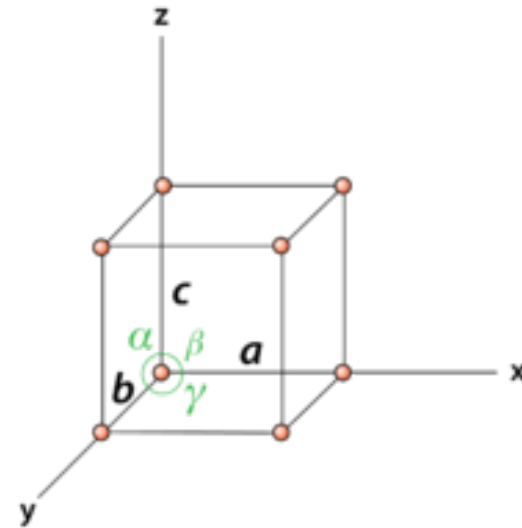
# Bravais Lattice(晶格)



# Unit cell (元胞)



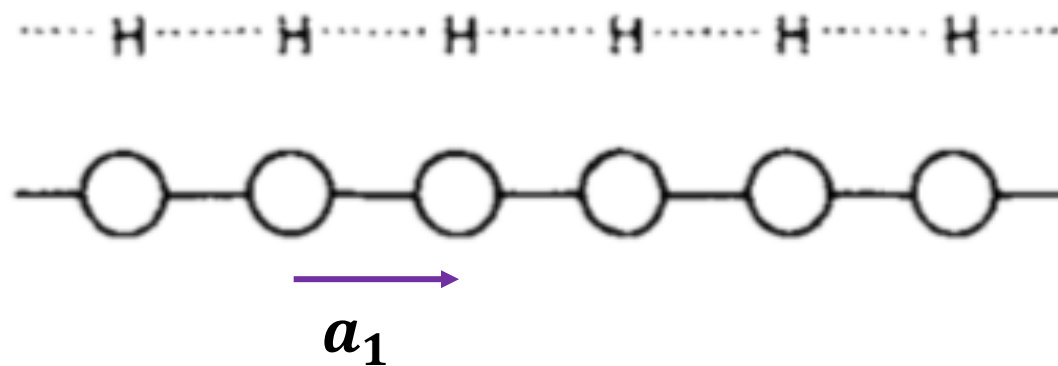
Crystal Lattice



Unit Cell

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

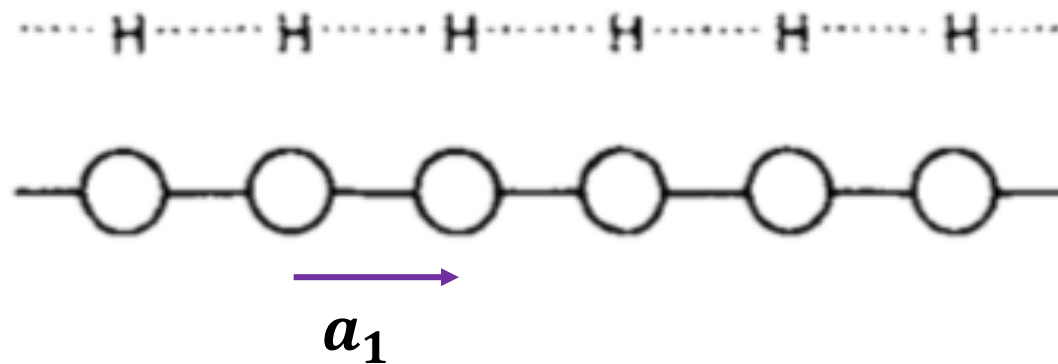
# 例子：一维氢链



$$R = n_1 a_1$$

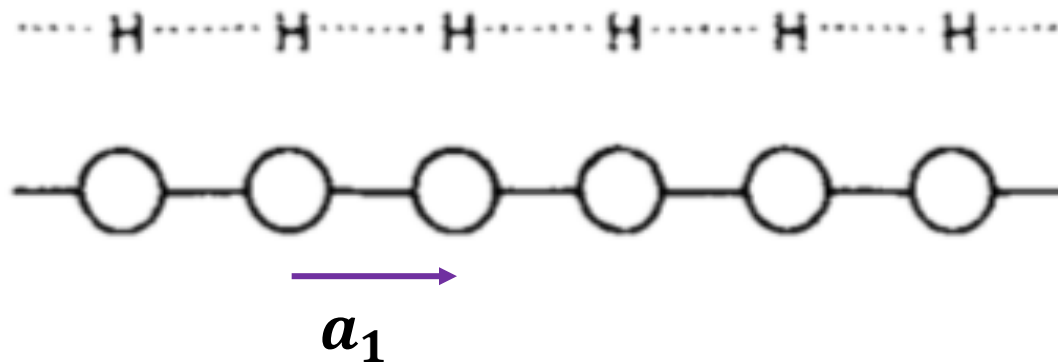
氢原子是周期性重复的

# 例子：一维氢链



我们使用LCAO方法去构建氢链的分子轨道

# 例子：一维氢链



以下波函数是周期性体系MO的一种形式

$$\psi_k = \sum_n e^{-ink\vec{a}} \phi_n$$

为什么这样选择？

因为这样构造出来的分子轨道可以满足周期性


# 例子: 一维氢链


$$\psi_k = \sum_n e^{-ink\vec{a}} \phi_n$$

这样的分子轨道叫做Bloch Sum

$k$  仅仅是这个分子轨道的标记

通过给 $k$ 分配不同的数值, 我们可以得到不同的分子轨道, 但是给 $k$ 的值是有范围的!

$$k=0 \quad \psi_0 = \sum_n e^{0} \chi_n = \sum_n \chi_n = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$$


$$k=\frac{\pi}{a} \quad \psi_{\frac{\pi}{a}} = \sum_n e^{\pi i n} \chi_n = \sum_n (-1)^n \chi_n = \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$$


## 例子: 一维氢链

$$\psi_k = \sum_n e^{-ink\vec{a}} \phi_n$$

原则上我们可以给k选任何值。但是, 当k的值超过一定范围时, 他所构建的分子轨道就跟某些以前选过的k值是一样的。

通常我们选择k值区间是  $-\frac{\pi}{a}$  to  $\frac{\pi}{a}$ 。这个范围也叫 first Brillouin zone。在这个范围里的k对应的MO都是独一无二的

在这个区里有多少k值可以选择?

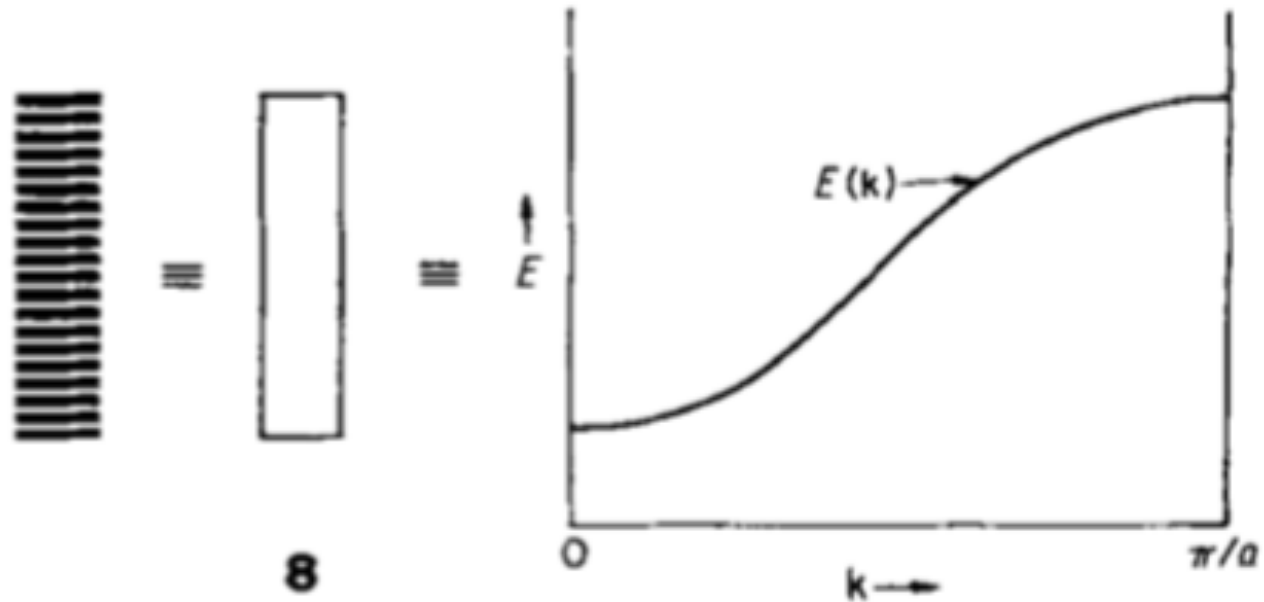
一般这里的可选k值是体系的原子数, 两个k值之间相隔  $\frac{2\pi}{Na}$



# 例子: 一维氢链

## Band Structure

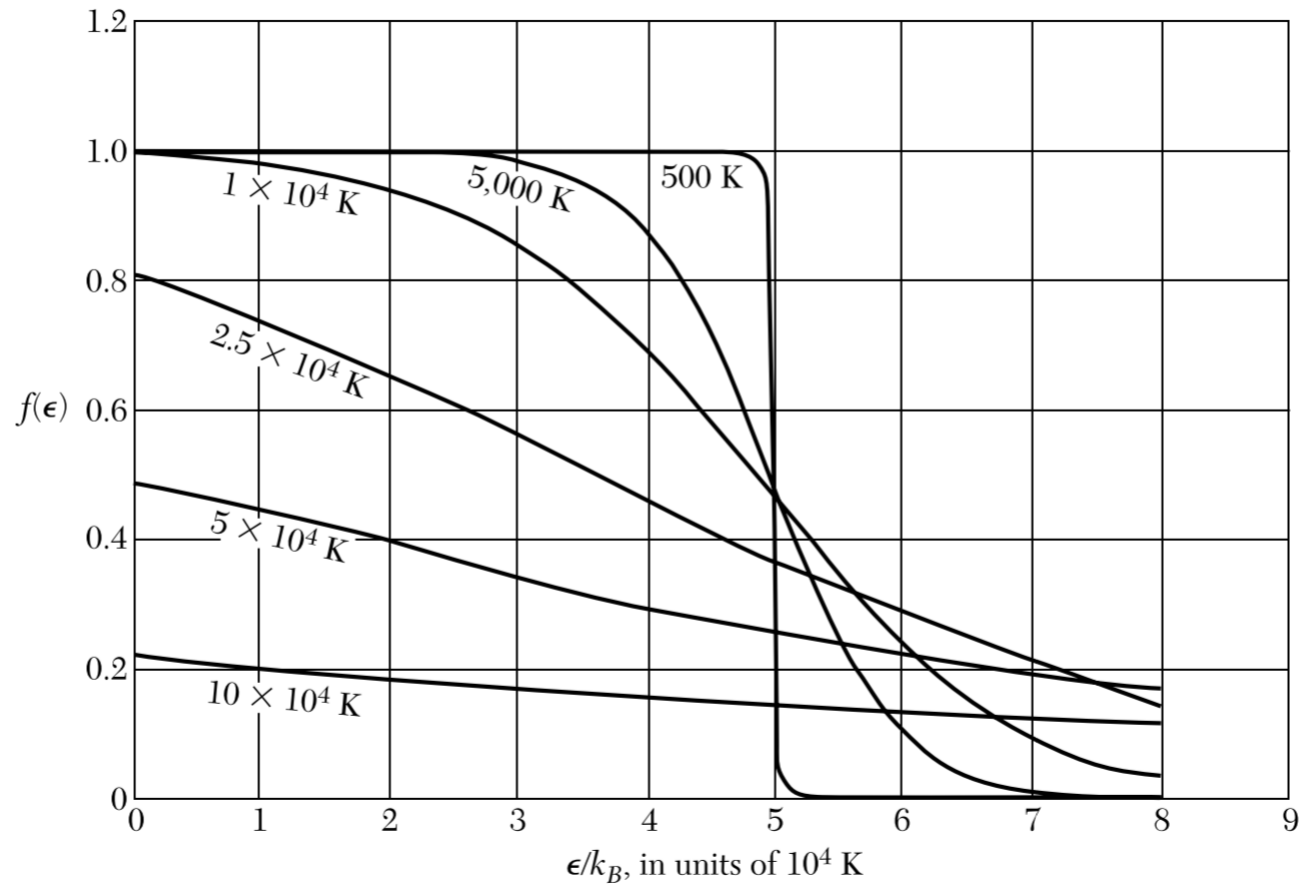
Tight-binding model



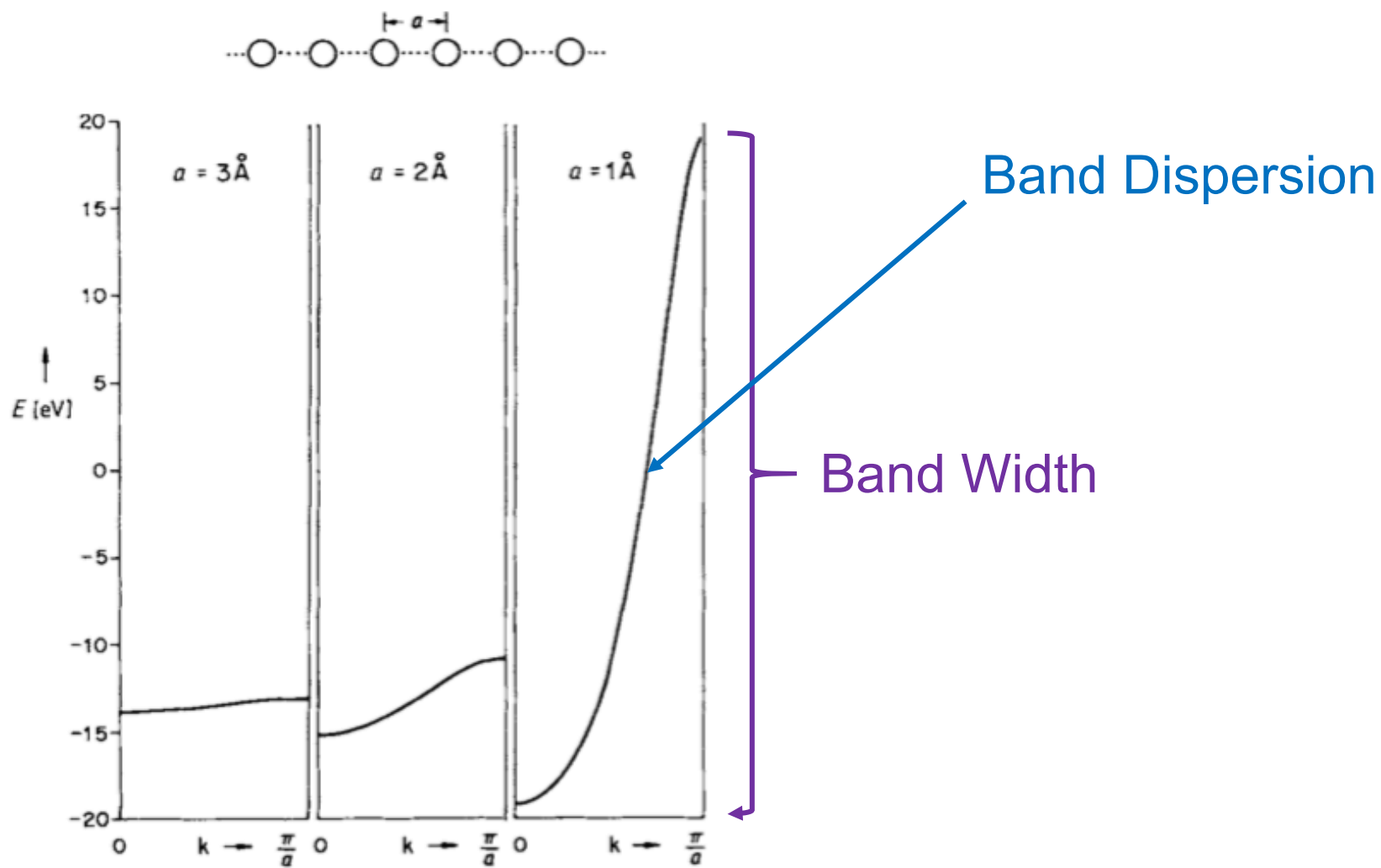
在 $k=0$ 时，这个都是成键轨道，能量最低。在 $k=\pi/a$ 时，都是反键轨道，因此能量最高。整体曲线大致是 $\cos$ 函数。

# Fermi-Dirac 分布，电子的占据函数

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1} .$$



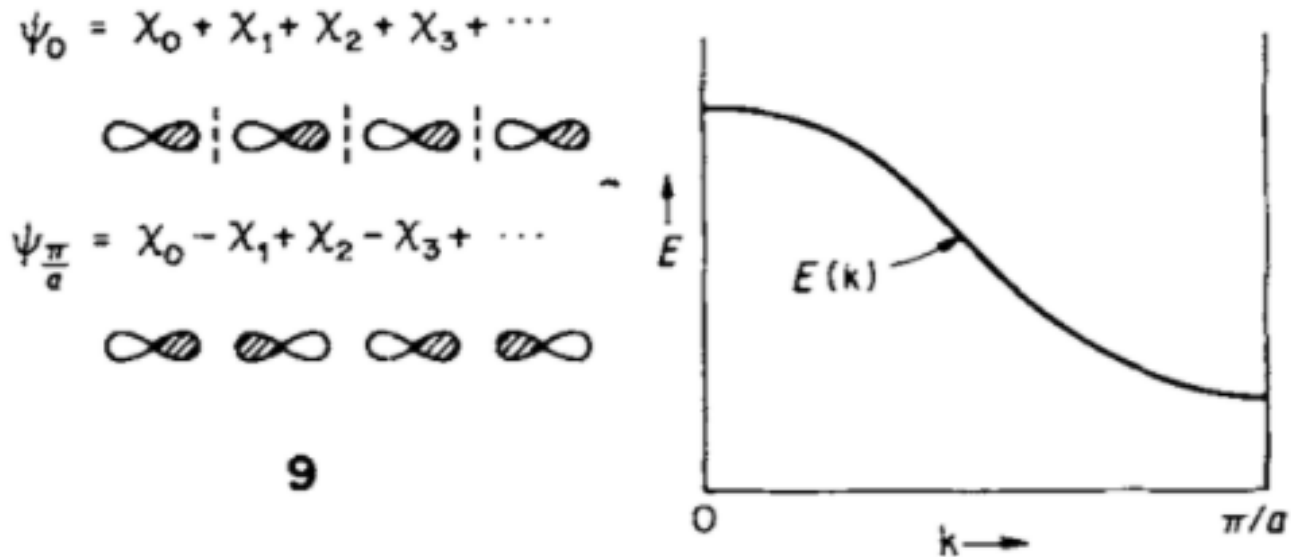
# 例子：一维氢链



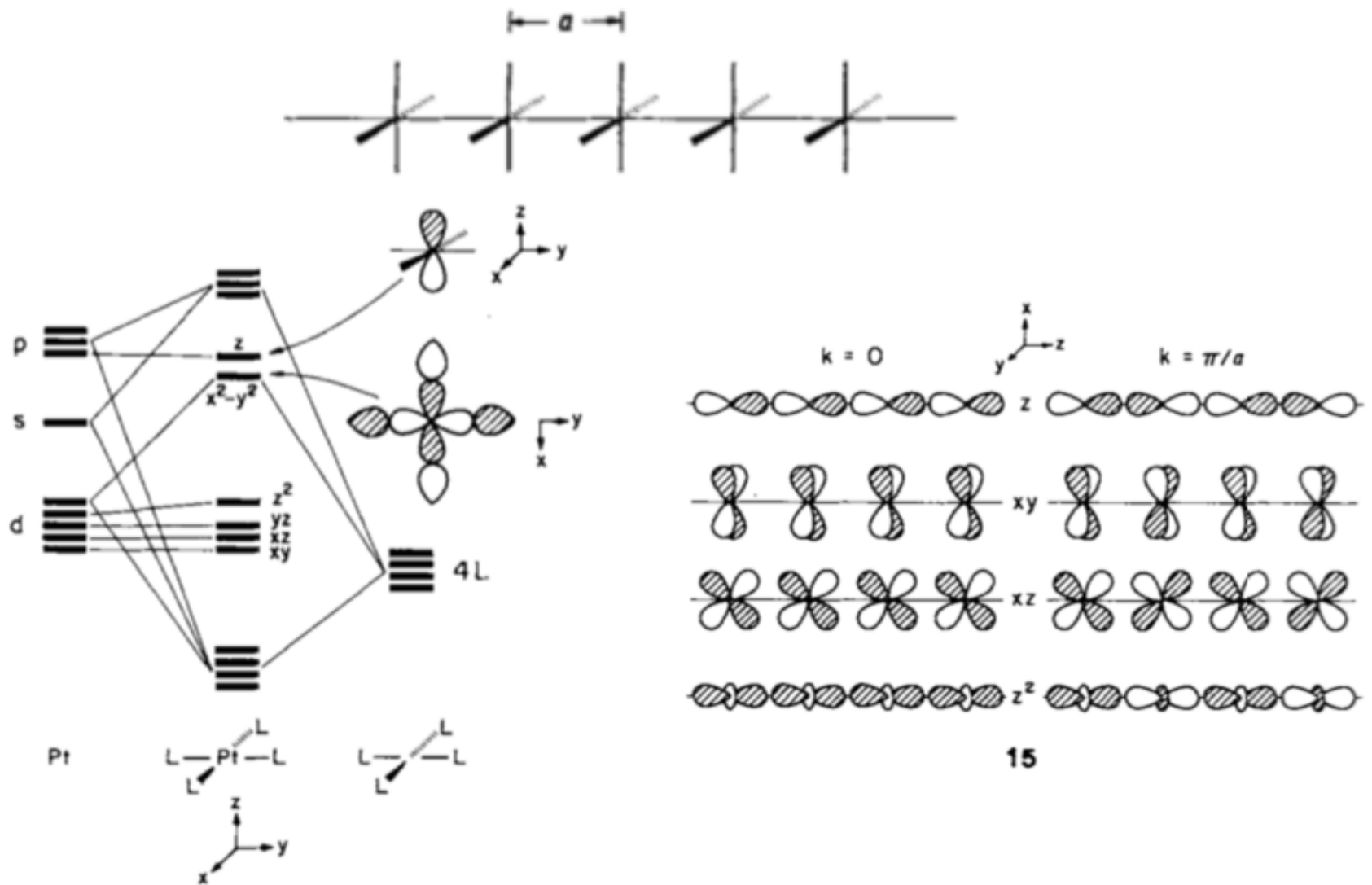
# 例子：一维氢链

$$\psi_k = \sum_n e^{-ink\vec{a}} \phi_n$$

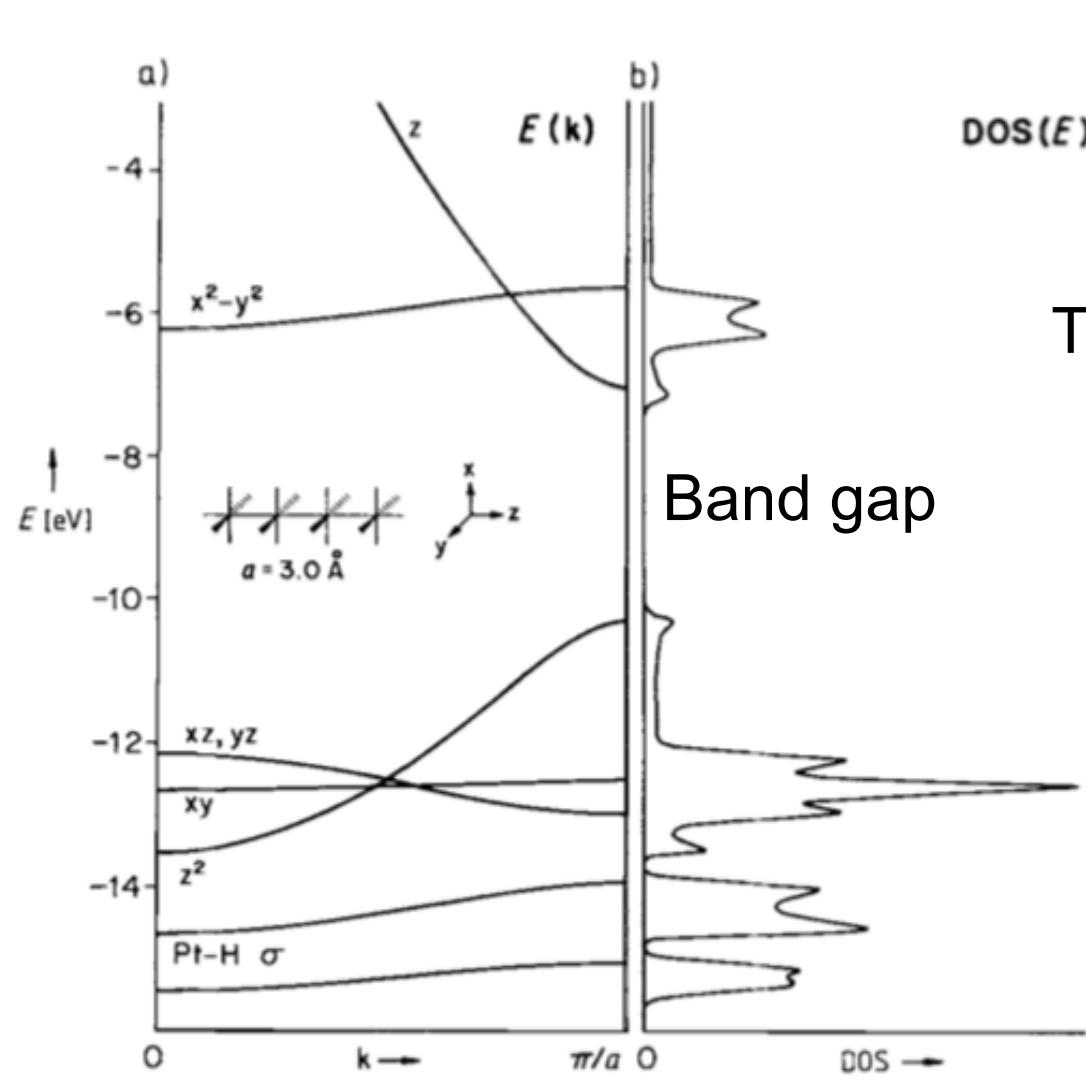
Blöch sum对于不同轨道效果是不一样的。



# Example: Eclipsed Stack of Pt Complex



# Example: Eclipsed Stack of Pt Complex



The density of states(DOS)

在E和E+dE的范围内  
一共有多少态

# Further Reading

---

P. A. Cox, The Electronic Structure and Chemistry of Solids

Comment: Friendly book for Chemist

Roald Hoffmann, *angew*, 26, 1987, 846-878

Comment: a nice paper which links the chemistry and solid state physics

Charles Kittel, An introduction to Solid State Physics

Comment: famous book for undergraduate physics student