

固体物理笔记

1 固体成键理论

固体的内聚力应全部归因于电子的负电荷与原子核之间的静电相互作用。磁力对内聚力只有微弱影响，万有引力可以忽略。通过不同的术语：交换能、范德华力以及共价键。所谓内聚能，是指在绝对零度下将晶体分解为相距无穷远的、静止的中性自由原子所需要的能量。在离子晶体中晶格能是指将组成晶体的离子分解为相距无穷远的、静止的自由离子所需要的能量。

晶体结合的主要类型：

1. 范德瓦尔斯型：静态氩，具有闭合电子壳层的中性原子通过与电荷分布涨落有关的范德瓦尔斯力微弱地结合在一起。
2. 离子型：氯化钠，电子由碱族原子转移至卤族原子上，由此形成的离子将通过正负离子间的静电吸引力而结合在一起。
3. 金属型：钠，价电子脱离碱族原子，形成公有化电子“海”，正离子散布于其间。
4. 共价型：金刚石，中性原子是通过他们的电子分布的交叠部分而结合在一起的。

1.1 离子键（以NaCl为例）

离子晶体由正负离子组成，离子键由静电相互作用产生。

1.2 共价键（以氢分子为例）

1.3 金属The Drude Theory of Metals

Kinetic theory of gases treats the molecules of a gas as identical solid spheres, which move in straight lines until they collide with each other.

Drude applied the kinetic theory of gases to a metal, considered as a gas of electrons. Assume that there are two kinds of particles in metal: positive particle and negative particle. Drude assumed the positive charge was attached to much heavier particles, considered to be immobile.

Drude 认为组成金属单质的原子，其外层电子游离在金属离子组成的正电荷背景下，并且正电荷质量远远大于价电子，可以认为其保持不动。

When isolated atoms condensed to form a metal, the core electrons remain bound to the nucleus to form the metallic ion, but the valence electrons are allowed to wander far away from their parent atoms. In the metallic context, they are called conduction electrons.

The "gas" of conduction electrons of mass m move against the background of heavy immobile ions.

1.
 - 独立电子近似 (the independent electron-electron approximation), 忽略碰撞过程中的电子-电子相互作用
 - 自由电子近似 (the free electron approximation) 忽略碰撞过程中的电子- (正) 离子相互作用

独立电子近似在许多情况下是很好的近似，但是自由电子近似需要被放弃。

2. 电子-离子碰撞占主导地位。碰撞主要归因于电子-离子碰撞而不是电子-电子碰撞，事实上电子-电子碰撞是所有机制里面最不重要的一项。
3.
 - 单位时间内发生碰撞的概率 $\frac{1}{\tau}$ ， τ 称为弛豫时间，或者碰撞时间，或者平均自由时间
 - 在一段无穷小的时间内发生碰撞的概率为 $\frac{dt}{\tau}$
 - 随机挑选一个电子，从该时刻开始，电子平均要飞行时间 τ 后才会发生下一次碰撞。或者说，在发生一次碰撞后，平均要经过 τ 才会再次发生碰撞。

4. 电子与周围环境达到热平衡的唯一方式就是碰撞。碰撞之后产生的速度的方向是随机的，大小和局域的温度匹配。

金属的电阻

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j} \quad (1)$$

电流密度 \mathbf{j} 是一个平行于电荷流动方向的矢量，大小为单位时间内垂直通过单位面积的电荷大小。如果均匀电流 I 通过一段长度为 L ，截面积为 A 的导线，那么电流密度就是 $j = I/A$ 。导线两端的电势差为 $V = EL$ ，由式(1)得 $V = I\rho L/A$ ，所以 $R = \rho L/A$ 。单位体积内有 n 个电子，全部以速度 \mathbf{v} 运动，那么

$$\mathbf{j} = -\frac{en(vdt)A}{Adt} = -ne\mathbf{v} \quad (2)$$

式(2)中的 \mathbf{j} 实际上是净电流密度。电子的运动时杂乱无章的，假如不加外电场，各个方向的运动相互抵消，净电流密度就是0。在外加电场中，电子的平均速度不是零，且方向和电场方向相反。

在电场中的电子获得的电场加速为

$$-\frac{e\mathbf{E}t}{m}$$

，而电子由于碰撞获取的速度是随机的，所以总体上碰撞速度相互抵消，没有贡献。所以电子的平均速度是 $-\frac{e\mathbf{E}t}{m}$ 的平均。这里的 t 从上一次碰撞开始计时，所以其平均值为 τ 。

$$\mathbf{v}_{avg} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m} \quad \mathbf{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right) \mathbf{E} \quad (3)$$

定义 $\sigma = 1/\rho$,

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (4)$$

式(4)提供了一种估算弛豫时间 τ 的方法，

$$\tau = \frac{m}{\rho ne^2} \quad (5)$$

$\mathbf{p}(t) \rightarrow \text{total momentum per electron at time } t$

$$\text{current density} \rightarrow \mathbf{j} = -\frac{ne\mathbf{p}(t)}{m} \quad (6)$$

$t \rightarrow t + dt$, the probability of colliding before $t + dt$ is dt/τ
the probability of suffering a collision is $1 - \frac{dt}{\tau}$
external force $\rightarrow \mathbf{f}(t)$ will give an additional momentum $\mathbf{f}(t) + O(dt)^2$ to
electrons which experience no collision.

未发生碰撞的电子占总电子数目的比例为 $1 - dt/\tau$ ，他们贡献的动量为

$$\mathbf{p}(t) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2] \quad (7)$$

忽略高阶项，式(7)可以写成

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(t) - \left(\frac{dt}{\tau}\right) \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t) + O(dt)^2$$

发生碰撞的电子占总电子数目的比例为 dt/τ ，而且在碰撞后电子的速度取向是随机的，所以每个碰撞后的电子对总动量的贡献仅为从 $\mathbf{f}(t)$ 中获得的动量，其大小 $< \mathbf{f}(t)dt$ ，所以如果考虑碰撞电子的贡献，只会加上一项 $(dt/\tau)\mathbf{f}(t)dt$ ，是一个二阶小量，可以忽略。所以我们可以写下

$$\mathbf{p}(t + dt) - \mathbf{p}(t) = -\left(\frac{dt}{\tau}\right) \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2 \quad (8)$$

式(8)中的动量增量包括了所有电子的贡献，写成微分的形式

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t) \quad (9)$$

式(9)说明电子碰撞引起的总效果是增加了一个阻尼项。

1.3.1 霍尔效应和磁阻

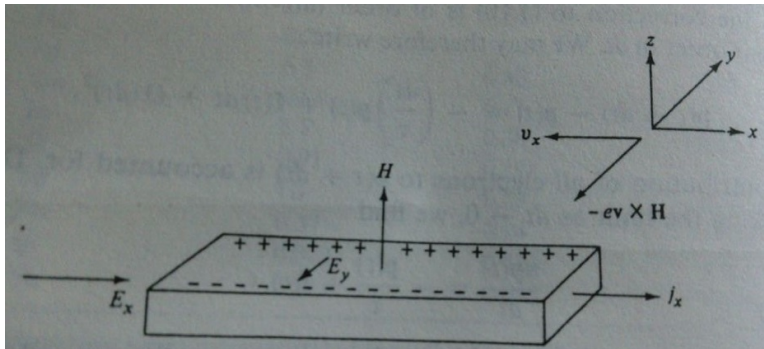


Figure 1: Schematic view of Hall's experiment

如Fig.1所示，电子受到洛伦兹力的影响，会沿-y轴方向偏移，电子堆积在导线侧面上，形成了-y方向的电场。

E_x 和 j_x 的比是磁阻

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x} \quad (10)$$

Hall发现磁阻和电场无关。

横向电场 E_y 和洛伦兹力平衡，所以它应该正比于外加磁场 H 和沿x方向的电流密度 j_x 。所以定义霍尔因子如下

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H} \quad (11)$$

载流子是负电荷的情况下， R_H 是负的；载流子是正电荷， R_H 就是正的。下面计算 R_H .首先找到在电场分量 E_x, E_y 具有任意值,磁场在z方向的情况下，对应的电流密度分量 j_x, j_y 。

$$\mathbf{f} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}/c) \quad (12)$$

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{mc} \times \mathbf{H} \right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau} \quad (13)$$

在稳恒电流中电流不随时间变化，那么 p_x, p_y 满足如下关系

$$\begin{aligned} 0 &= -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau} \\ 0 &= -eE_y + \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau} \end{aligned} \quad (14)$$

其中

$$\omega_c = \frac{eH}{mc} \quad (15)$$

在式(14)两边乘以 $-ne\tau/m$ ，并且注意到 $\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}$ ，然后就能得到

$$\begin{aligned} \sigma_0 E_x &= \omega_c \tau j_y + j_x \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_c \tau j_x + j_y \end{aligned} \quad (16)$$

其中 σ_0 是式(4)在不加磁场情况下的值。令式(16)中的第二个式子中的 j_y 为零，得到

$$E_y = - \left(\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} \right) j_x = - \left(\frac{H}{nec} \right) j_x \quad (17)$$

霍尔因子就是

$$R_H = - \frac{1}{nec} \quad (18)$$

式(18)说明霍尔因子只依赖于材料的载流子密度。但是事实上实验中发现霍尔因子和磁场，温度和样品的纯度都有关系，这是Drude理论解释不了的。

1.3.2 金属交流电导

假定有一个随时间变化的交流电场

$$\mathbf{E}(t) = \text{Re}(\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}) \quad (19)$$

式(9)应该写成

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e\mathbf{E} \quad (20)$$

我们要找式(20)的一个稳定解，具有以下形式

$$\mathbf{p}(t) = \text{Re}(\mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}) \quad (21)$$

把复数形式的(21)(19)带入(20),我们得到

$$-i\omega\mathbf{p}(\omega) = -\frac{\mathbf{p}(\omega)}{\tau} - e\mathbf{E}(\omega) \quad (22)$$

电流密度可以写成 $\mathbf{j} = -ne\mathbf{p}/m$ ，利用式(22),有

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(t) &= \text{Re}(\mathbf{j}(\omega)e^{-i\omega t}) \\ \mathbf{j}(\omega) &= -\frac{ne\mathbf{p}(\omega)}{m} = \frac{(ne^2/m)\mathbf{E}(\omega)}{(1/\tau) - i\omega} \end{aligned} \quad (23)$$

记交流电导率为

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (24)$$

则

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (25)$$

在存在已知电流密度的情况下，我们可以写下麦克斯韦方程

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \end{cases} \quad (26)$$

在金属中我们可以通过式(25)把 \mathbf{j} 用 \mathbf{E} 表示

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \nabla \times \mathbf{H} = \frac{i\omega}{c} \left(\frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} - \frac{i\omega}{c} \mathbf{E} \right) \quad (27)$$

或者直接写成

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \right) \mathbf{E} \quad (28)$$

式(28)具有一般波动方程的形式

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \mathbf{E} \quad , \quad \epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \quad (29)$$

式(29)中介电常数是一个复数，如果电场频率足够高，满足

$$\omega \tau \gg 1 \quad (30)$$

在一阶近似下，式(24)(29)给出

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (31)$$

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \quad (32)$$

式(32)称为等离子频率。如果 ϵ 是实数且小于零($\omega < \omega_p$),方程(28)的解在空间是指指数衰减的，不能够传播；当 ϵ 大于零时，方程(28)的解是谐振子方程，金属是可穿透的。

1.3.3 金属热导

定义热流

$$\mathbf{j}^q = -\kappa \nabla T \quad (33)$$

先研究一维情况，按照Drude的假设，电子通过碰撞来达到与局域相匹配的温度。位于 x 处电子一半是从 $x - v\tau$ 处过来的，具有 $(n/2)v\epsilon(T[x - v\tau])$ 的能量；一半是从 $x + v\tau$ 处过来的，具有 $(n/2) - v\epsilon(T[x + v\tau])$ 的能量，两者相加给出

$$j^q = \frac{1}{2} n v [\epsilon(T[x - v\tau]) - \epsilon(T[x + v\tau])] \quad (34)$$

$$j^q = n v^2 \tau \frac{d\epsilon}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (35)$$

因为自由程 $l = v\tau$ 非常小，对式(34)在 x 处做展开得到式(35) 又因为

$$\begin{aligned} \langle v_x^2 \rangle &= \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2 \\ n \frac{d\epsilon}{dT} &= \left(\frac{N}{V} \right) \frac{d\epsilon}{dT} = \left(\frac{dE}{dT} \right) \frac{1}{V} = c_v \end{aligned}$$

可以把热流写为

$$\mathbf{j}^q = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v (-\nabla T) \quad (36)$$

对照式(33)，可以得到

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v = \frac{1}{3} l v c_v \quad (37)$$

(37)/(4)，得到

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{1}{3} \frac{c_v m v^2}{n e^2} \quad (38)$$

把 c_v 换成 $3nk_B/2$, $mv^2/2$ 换成 $3k_B T/2$ （根据理想气体经典理论），然后得到

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (39)$$

式(39)和Wiedemann-Franz Law吻合。

电子携带能量在温度梯度的作用下形成热流，但是电子是带电的，此举必然会形成电流，由于我们讨论的不是闭合回路，电子最终会积聚在一端，从而形成了一个电场，且电场方向和温度梯度方向相反。这个电场通常写作

$$\mathbf{E} = Q \nabla T \quad (40)$$

为了得到 Q ，我们考虑平衡状态下一点 x 处的情况，该点处由于温度梯度引发的平均速度为

$$v_Q = \frac{1}{2} [v(x - v\tau) - v(x + v\tau)] = -\tau v \frac{dv}{dx} = -\tau \frac{d}{dx} \left(\frac{v^2}{2} \right) \quad (41)$$

令 $v^2 \rightarrow v_x^2$ 且 $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2$ ，所以

$$\mathbf{v}_Q = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} (\nabla T) \quad (42)$$

电场引起的平均速度为

$$\mathbf{v}_E = -\frac{e\mathbf{E}}{m} \quad (43)$$

平衡条件下

$$\mathbf{v}_Q + \mathbf{v}_E = 0 \quad (44)$$

$$Q = -\left(\frac{1}{3e} \right) \frac{d}{dT} \frac{mv^2}{2} = -\frac{c_v}{3ne} \quad (45)$$

1.4 范德华力（以惰性气体晶体为例）

惰性气体原子最外电子壳层被完全填满，在自由原子中电子电荷的分布是球对称的。如此一来，电子电荷的静电势在中性原子以外被原子核电荷的静电势抵消。假如原子的电荷分布是刚性的，则原子间不存在内聚力。

- 吸引相互作用

但是，原子相互感生偶极矩，这种偶极矩将导致原子之间的吸引相互作用。作为一个模型，考虑两个相距为 R 的全同线性谐振子1和2，每个振子带有一个正电荷(+e)和(-e)，如图2正负电荷之间的距离分别为 x_1 和 x_2 ，粒子沿 x 轴振动，动量分别为 p_1 和 p_2 ，力常量为 C 。在无微扰的情况下，该系统的哈密顿量为：

$$H_0 = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2}Cx_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{1}{2}Cx_2^2 \quad (46)$$



Figure 2: 两个振子的坐标示意图

假定未发生耦合时每个谐振子具有一个共振频率 ω_0 ，这相应于一个简谐振子频率。从而有 $C = m\omega_0^2$ 。令 H_1 表示两个振子之间的库伦相互作用能，几何位形如图2所示，核间坐标为 R 。于是

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 - x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R - x_2} \quad (47)$$

在 $|x_1|, |x_2| \ll R$ 的近似下，将(47)式展开，便得到最低级近似表达式为

$$H_1 \cong -\frac{2e^2x_1x_2}{R^3} \quad (48)$$

通过简正模变换

$$x_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \quad x_a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \quad (49)$$

解出 x_1 和 x_2

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a) \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a) \quad (50)$$

同时取 H_1 为(48)式给出的近似形式, 则可以使系统的总哈密顿量对角化。其中, 下标 s 和 a 分别表示运动的对称模式和反对称模式。进而我们可以得到与这两种模式相联系的动量 p_s 和 p_a , 即有

$$p_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a) \quad p_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a) \quad (51)$$

在进行式(50)(51)的变换后, 总的哈密顿量 $H_0 + H_1$ 可以写为

$$H = \left[\frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right] \quad (52)$$

考察式(52), 可得耦合振子的两个频率, 它们是

$$\omega = \left[\left(C \pm \frac{2e^2}{R^3} \right) / m \right] \cong \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 + \dots \right] \quad (53)$$

其中 $\omega_0 = (C/m)^{1/2}$, 在式(53)中, 已将平方根展开。该系统的零点能为 $\frac{1}{2}\hbar(\omega_s + \omega_a)$ 。由于存在相互作用, 这个值要比未耦合的值 $2 \cdot \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ 低 ΔU ,

$$\Delta U = \frac{1}{2}\hbar(\Delta\omega_s + \Delta\omega_a) = -\frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 = -\frac{A}{R^6} \quad (54)$$

显然, (54)式是一个吸引相互作用, 它按照两个振子间距离 R 的负6次幂变化。该作用称为范德瓦尔斯作用, 来源于偶极子-偶极子耦合, 并不依赖于两个原子的电荷密度的交叠。

- 排斥相互作用

两个原子相互靠近时, 电荷分布将逐渐发生交叠, 当原子靠得足够近时, 由于泡利不相容原理, 两个原子的量子数不能完全相同。对于闭壳层原子, 如果想要产生交叠, 必须有电子被激发到未被占据的高能态才可以。因此, 这种交叠将使系统的总能量增加, 而对相互作用给出排斥贡献。这种排斥作用可以用一个经验公式 B/R^{12} 来描述。联合式(54) 给出的吸引势, 我们可以写出Lennard-Jones势,

$$U(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{A}{R^6} \quad (55)$$