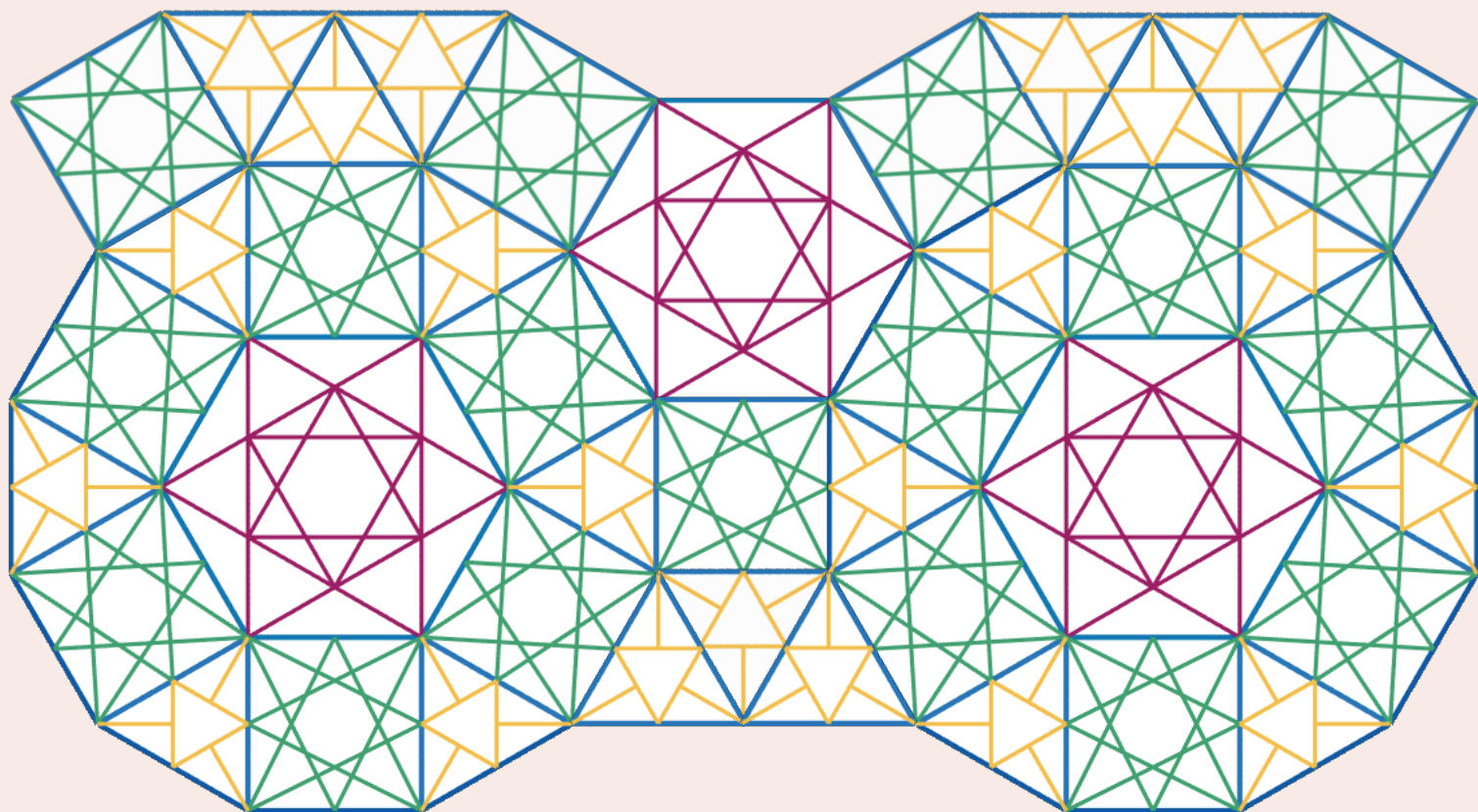


固体物理

Solid State Physics

Bird-eating Cat



Copyright © 2025 Bird-eating Cat

PUBLISHED BY PUBLISHER

Licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 License (the “License”). You may not use this file except in compliance with the License. You may obtain a copy of the License at <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>. Unless required by applicable law or agreed to in writing, software distributed under the License is distributed on an “AS IS” BASIS, WITHOUT WARRANTIES OR CONDITIONS OF ANY KIND, either express or implied. See the License for the specific language governing permissions and limitations under the License.

First edition, July 2025



目录

| I | 固体物理 | |
|-------|-----------------|----|
| 1 | 晶体结构 | 3 |
| 1.1 | 一些晶体的参量 | 3 |
| 1.2 | 晶格的对称性 | 7 |
| 1.2.1 | 对称操作 | 7 |
| 1.2.2 | 对称性分类 | 8 |
| 2 | 晶体结合 | 9 |
| 3 | 晶格振动 | 13 |
| 3.1 | 一维单原子链振动 | 13 |
| 3.2 | 一维双原子链振动 | 15 |
| 3.3 | 三维情形 | 16 |
| 4 | 能带论 | 17 |
| 4.1 | 近自由电子 | 17 |
| 4.2 | Bloch定理 | 18 |
| 4.3 | 求解能带的近似方法 | 18 |
| 4.3.1 | 平面波近似 | 18 |
| 4.3.2 | 原子轨道基组近似 | 19 |
| 4.3.3 | 正交化平面波近似 | 19 |
| 4.4 | 能带中电子的运动 | 19 |

| | |
|------------------|----|
| Appendices | 21 |
| A 晶体点群 | 21 |

固体物理

| | | |
|----------|-------------|-----------|
| 1 | 晶体结构 | 3 |
| 1.1 | 一些晶体的参量 | 3 |
| 1.2 | 晶格的对称性 | 7 |
| 2 | 晶体结合 | 9 |
| 3 | 晶格振动 | 13 |
| 3.1 | 一维单原子链振动 | 13 |
| 3.2 | 一维双原子链振动 | 15 |
| 3.3 | 三维情形 | 16 |
| 4 | 能带论 | 17 |
| 4.1 | 近自由电子 | 17 |
| 4.2 | Bloch定理 | 18 |
| 4.3 | 求解能带的近似方法 | 18 |
| 4.4 | 能带中电子的运动 | 19 |



1. 晶体结构

1.1 一些晶体的参量

固体材料的分类：

晶体：长程有序性（至少在 μm 量级范围），有平移操作

非晶体：不具有长程的周期性（短程周期性）

准晶体：有长程周期性，无平移操作

单晶：单个晶体，内部无边界，在整体范围内原子是规则排列的（单相）

多晶：由单晶组成，在各晶粒范围内原子是有序排列的，各晶粒之间有边界

单相：一个空间结构，单相不一定是单晶 — （与之对应的是多相）

完整晶体：内在规则

晶体的共性

1. 长程有序（至少在 μm 量级范围）

2. 自限性：具有自发地形成封闭几何多面体的特性

晶面角守恒定律同一种晶体相应的两晶面之间的夹角总是不变的

3. 各向异性密堆积对于全同原子，可以形成最紧密堆积（六方最密堆积(A3型)、面心立方最密堆积(A1型)）体心立方堆积(A2型)不是最密堆积，配位数12

Bravais点阵：一些相同的点子在空间中有平移周期性无限分布

① Bravais点阵是平移操作联系各点的点阵， $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$

② 相同的点子（集合）多种原子，构造基元

③ 通过点阵的结点，可做平行直线族→晶列；平行平面组→晶面

④ 结点的整体构成Bravais点阵，Bravais格子只有一个原子

⑤ $\Gamma(\vec{r}) = \Gamma(\vec{r} + \vec{R}_n)$

⑥ 基元 + 点阵 = 晶体（结构）

晶胞：为反映晶格的对称性选取的重复单元

注意：即使是元素晶体，所有原子都是一样的，也可以是复式晶格，因为这些原子在晶格

中占据的位置在几何上是可以不等价的

晶格基矢:

设立方体的边长为 a , 那么:

简单立方:

$$\vec{a}_1 = a\vec{i}$$

$$\vec{a}_2 = a\vec{j}$$

$$\vec{a}_3 = a\vec{k}$$

体心立方:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

面心立方:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{k} + \vec{i})$$

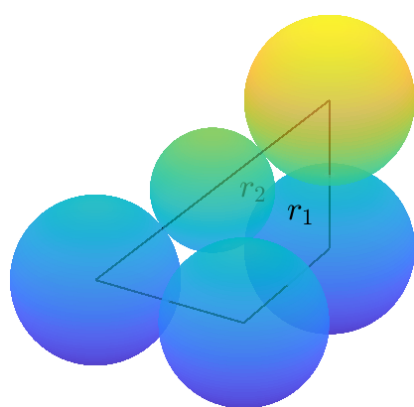
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$

原胞的体积 $V = [\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3]$, 不难发现, 一个晶胞中有几个原胞, 那么原胞的体积就是晶胞的体积除去相应的个数。

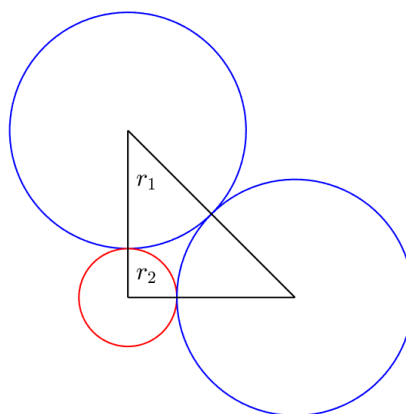
立方晶系的典型结构:

| | | |
|--------|-----|--------|
| CsCl晶胞 | 8配位 | 简单立方嵌套 |
| NaCl晶胞 | 6配位 | 面心立方嵌套 |
| 金刚石晶胞 | 4配位 | 面心立方嵌套 |

复式晶格的稳定性:



(a) 体心立方



(b) 面心立方

对于体心立方而言, 临界的情况即

$$2r_1 + 2r_2 = \sqrt{3} \cdot 2r_1$$

为此，形成体心立方需要满足：

$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r_2}{r_1} < 1$$

对于面心立方而言，临界的情况即

$$\sqrt{2}(r_1 + r_2) = 2r_1$$

为此，形成面心立方需要满足：

$$\sqrt{2} - 1 \leq \frac{r_2}{r_1} < \sqrt{3} - 1$$

硬球模型的致密度：一个晶胞中硬球所占的体积占晶胞的体积的百分比

$$= Z \cdot 4/3\pi r^3 / V \times 100\%$$

| | | |
|-------|--------------------------|-----|
| 面心立方 | $\frac{\sqrt{2}\pi}{6}$ | 74% |
| 六方最密 | $\frac{\sqrt{2}\pi}{6}$ | 74% |
| 体心立方 | $\frac{\sqrt{3}\pi}{8}$ | 68% |
| 简单立方 | $\frac{\pi}{6}$ | 52% |
| 金刚石结构 | $\frac{\sqrt{3}\pi}{16}$ | 34% |

晶向指数：如果一个原子沿晶向到最近的原子的位移矢量为 $l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$ ，则晶向用 $[l_1l_2l_3]$ 表示，要涉及到负值的指数，按惯例负值指数是用头顶上加一横来表示

晶面指数：平面在三轴上的截距 ra_1, sa_2, ta_3 ，到原点的距离 $\mu d (\mu \in \mathbb{Z})$ ，基矢末端格点必在晶面上

$$\begin{aligned} r\vec{a}_1 \cdot \vec{n} &= ra_1 \cdot \cos\langle \vec{a}_1, \vec{n} \rangle = \mu d & \vec{a}_1 \cdot \vec{n} &= a_1 \cos\langle \vec{a}_1, \vec{n} \rangle = h_1 d \\ s\vec{a}_2 \cdot \vec{n} &= sa_2 \cdot \cos\langle \vec{a}_2, \vec{n} \rangle = \mu d, & \vec{a}_2 \cdot \vec{n} &= a_2 \cos\langle \vec{a}_2, \vec{n} \rangle = h_2 d \\ t\vec{a}_3 \cdot \vec{n} &= ta_3 \cdot \cos\langle \vec{a}_3, \vec{n} \rangle = \mu d & \vec{a}_3 \cdot \vec{n} &= a_3 \cos\langle \vec{a}_3, \vec{n} \rangle = h_3 d \end{aligned}$$

$$\cos\langle \vec{a}_1, \vec{n} \rangle : \cos\langle \vec{a}_2, \vec{n} \rangle : \cos\langle \vec{a}_3, \vec{n} \rangle = \frac{1}{ra_1} : \frac{1}{sa_2} : \frac{1}{ta_3} = \frac{h_1}{a_1} : \frac{h_2}{a_2} = \frac{h_3}{a_3}$$

选用自然单位，则有

$$h_1 : h_2 : h_3 = \frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t}$$

$(h_1h_2h_3)$ 为晶面指数，对象为原胞； (hkl) 为Miller指数，对象为晶胞，是晶面指数的一种。

对于等效晶面（同族平行平面族），用 $\{ \}$ 表示。

倒格空间：

衍射引入

$$\Delta = \vec{R}_l \cdot \vec{S} - \vec{R}_l \cdot \vec{S}_0 = \vec{R}_l (\vec{S} - \vec{S}_0), \quad \Delta = n\lambda, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\Rightarrow \vec{R}_l \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) k = \vec{R}_l \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi n$$

$$\text{令 } \vec{K}_h = \vec{k} - \vec{k}_0, \text{ 则 } \vec{R}_l \cdot \vec{K}_h = 2\pi n。$$

Fourier展开引入

$$\Gamma(\vec{r}) = \sum_k \Gamma(k) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$\Gamma(\vec{r} + \vec{R}_l) = \sum_k \Gamma(k) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_l)}$$

$$\Gamma(\vec{r}) = \Gamma(\vec{r} + \vec{R}_l) \Rightarrow e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} = 1$$

$$\Rightarrow \Gamma(\vec{r}) = \sum_h \Gamma(\vec{K}_h) e^{i\vec{K}_h \cdot \vec{r}}, \quad \vec{K}_h \cdot \vec{R}_l = 2\pi n$$

$$\vec{K}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3, \quad \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

$$\Rightarrow \vec{b}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{[\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3]}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{[\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3]}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{[\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3]}$$

倒格原胞体积:

$$V^* = [\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3] = \frac{(2\pi)^3}{[\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3]}$$

可以证明, 倒格矢($\vec{K}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$)与晶面族($h_1 h_2 h_3$)正交:

$$\vec{n} = h_1 \vec{a}_1 + h_2 \vec{a}_2 + h_3 \vec{a}_3$$

对晶面内两点的连线, 一定有 $\vec{R}_l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$, 而 $\vec{R}_l \cdot \vec{n} = 0$, 则 $\vec{R}_l \cdot \vec{K}_h = 0$ 。

晶面族得间距:

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{\vec{a}_1}{h_1} \cdot \frac{\vec{K}_h}{|\vec{K}_h|} = \frac{2\pi}{|\vec{K}_h|}$$

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|K_{hkl}|}$$

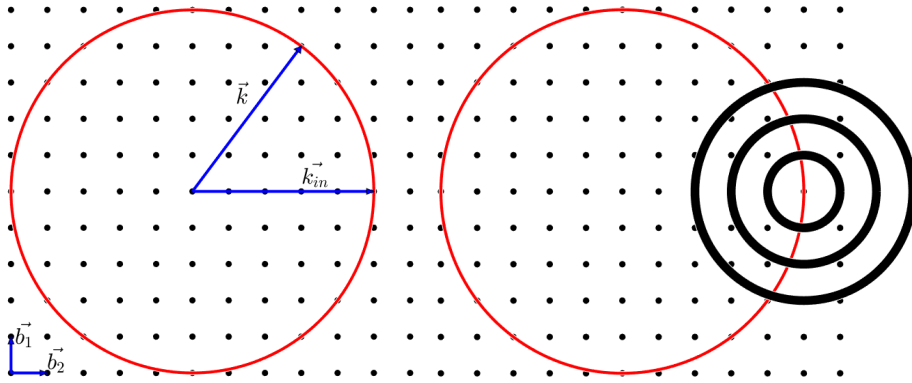
晶体的X射线衍射:

Bragg公式

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

Laue法: X光为连续谱, 晶体为单晶, 晶体固定不动

Ewald球, 以 \vec{k}_{in} 为圆心半径画圆, 并使 \vec{k}_{in} 的末端落在倒格空间的一格点。由动量守恒, 反射波矢末端应落在球面上; 而 $\vec{k} = \vec{k}_{in} + n\vec{K}_h$, 应保证反射波矢对应一格点。



旋转单晶法：X光波长不变，单晶转动；相应地，倒格点阵也在转动，何时点阵上的点落在球面上

粉末法：可以测定多晶，将样品磨成粉末后，倒格子形成一些球面，其与Ewald球面相交的圆环对应反射波矢

X光衍射消光原理：相邻原子面的衍射光的相位差为 π ，为消光条件。若相位差为 2π ，应为增强条件

对于体心立方的元素晶体，取Miller指数为(001)的晶面族，

$$\begin{aligned}\vec{a} &= a\vec{i} & \vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) & \vec{a}^* &= \frac{2\pi}{a}\vec{i} & \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{b} &= a\vec{j} & \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) & \vec{b}^* &= \frac{2\pi}{a}\vec{j} & \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(\vec{k} + \vec{i}) \\ \vec{c} &= a\vec{k} & \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) & \vec{c}^* &= \frac{2\pi}{a}\vec{k} & \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j})\end{aligned}$$

$$\vec{K}_h = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3 = (h_2 + h_3)\vec{a}^* + (h_3 + h_1)\vec{b}^* + (h_1 + h_2)\vec{c}^*$$

$$\Rightarrow (h \ k \ l) = \frac{1}{p}[(h_2 + h_3)(h_3 + h_1)(h_1 + h_2)]$$

$$\vec{K}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = \frac{1}{2}[(-h + k + l)\vec{b}_1 + (h - k + l)\vec{b}_2 + (h + k - l)\vec{b}_3]$$

$$\Rightarrow (h_1 \ h_2 \ h_3) = \frac{1}{p'}[(-h + k + l)(h - k + l)(h + k - l)]$$

由于 \vec{K}_h 与 \vec{K}_{hkl} 平行，故设 $\vec{K}_h = p\vec{K}_{hkl}$ ，设 $\vec{K}_{hkl} = \frac{p'}{2}\vec{K}_h$ ，立即可以得到 $pp' = 2$ 。

当 $p = 1$ 、 $p' = 2$ 时， $\vec{K}_h = \vec{K}_{hkl}$ ， $d_{h_1h_2h_3} = d_{hkl}$ ，晶胞原胞衍射级数一致。

当 $p = 2$ 、 $p' = 1$ 时， $\vec{K}_h = 2\vec{K}_{hkl}$ ， $d_{h_1h_2h_3} = \frac{1}{2}d_{hkl}$ ，晶胞中的衍射级数都是偶数（奇数级消光）。

对于这情形，有普遍规律：当 $n(h + k + l)$ 为偶数出现的衍射极大。

对于面心立方的元素晶体，同样有 $p = 2$ 或 $p' = 1$ 的晶面族，一级衍射也是消光的。

对于这种情形，有普遍的规律：当 nh 、 nk 、 nl 全为奇数或者偶数出现衍射极大。

需要注意的是，晶面间距不一定是原子面的实际间距。

1.2 晶格的对称性

1.2.1 对称操作

对称中心：相应的对称操作为对此定点 i 的反演（或倒反），变换矩阵

$$i = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

对称面：相应的对称操作为对此平面的反映，变换矩阵(c 轴方向的镜面)

$$\sigma_{xy} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

旋转轴：相应的对称操作为对此轴线的旋转。一个晶体如绕此轴旋转 $360^\circ/n$ 后，能够复原，则称此晶体具有 n 次旋转轴或简称 n 次轴。晶体只可能具有1、2、3、4、6次旋转轴，不可能具有5次或高于6次的旋转轴，变换矩阵

$$C_n^k = \begin{pmatrix} \cos(\frac{2k\pi}{n}) & -\sin(\frac{2k\pi}{n}) & 0 \\ \sin(\frac{2k\pi}{n}) & \cos(\frac{2k\pi}{n}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

证明只存在1、2、3、4、6次对称轴：

如果绕 A 转动 θ 角，则 B 转至 B' ，而转动不改变格子， B' 处原来必有一个格点。转动同样也能绕 B 转动 $-\theta$ 角， A' 处原来也必有一格点：

$$d - 2d\cos\theta = nd \Rightarrow 1 - 2\cos\theta = n, \cos\theta \in [-1, 1]$$

| | | | |
|----------|-----------------------------|---------------------------|-----------|
| $n = -1$ | $\cos\theta = 1$ | $\theta = 2\pi$ | 1° |
| $n = 0$ | $\cos\theta = \frac{1}{2}$ | $\theta = \frac{\pi}{3}$ | 6° |
| $n = 1$ | $\cos\theta = 0$ | $\theta = \frac{\pi}{2}$ | 4° |
| $n = 2$ | $\cos\theta = -\frac{1}{2}$ | $\theta = \frac{2\pi}{3}$ | 3° |
| $n = 3$ | $\cos\theta = -1$ | $\theta = \pi$ | 2° |

转倒反轴：相应的对称操作为对此轴线转 $2\pi/n$ 角度后，接着再对此点进行倒反。若晶体经过这个操作后能够复原，则称此晶体有 n 次旋转倒反轴。

1次旋转倒反轴相当于对称中心；2次旋转倒反轴相当于镜面；4次旋转倒反轴在某些情况下可拆解，某些情况下不可拆解，故做独立的对称元素。

螺旋轴：绕轴旋转 $2\pi/n$ ，接着沿着轴的方向平移 m/n 个和轴平行的单位矢量、滑移面：平移对称与对称面结合，滑移面为对此平面反映后，再沿平行于此平面的某个方向上平移 $1/2$ 或 $1/4$ 周期。沿 a 轴方向的滑移面，平移 $a/2$ ； n 表示沿对角线方向的滑移面，平移 $1/2$ 周期； d 表示沿对角线方向的滑移面，平移 $1/4$ 周期。

1.2.2 对称性分类


七大晶系：

- ◇ 立方晶系：在立方晶胞的4个体对角线方向均有三次旋转轴
- ◇ 六方晶系：有1个六次对称轴
- ◇ 四方晶系：有1个四次对称轴
- ◇ 三方晶系：有1个三次对称轴
- ◇ 正交晶系：有3个互相垂直的二次对称轴或2个互相垂直的对称面
- ◇ 单斜晶系：有1个二次对称轴或对称面
- ◇ 三斜晶系：没有特征对称元素

四类格子：

简单(P) 体心(I) 面心(F) 底心(C)

14种Bravias空间点阵形式：



2. 晶体结合

一些简单的概念：

电离能：元素的一个基态的气态原子失去一个电子，变成气态+1价离子时所需的能量，称为该元素的第一电离能 I_1 。从+1价离子再失去一个电子形成+2价离子时，所需要的能量叫做第二电离能 I_2 。以此类推，可以定义元素的第三电离能、第四电离能等。电离能的大小反映原子失去电子的难易程度，电离能越大，失去电子越难。

电子亲和能：某元素的一个基态的气态原子得到一个电子形成气态-1价离子时，所放出的能量称为该元素的电子亲和能，用 E 表示。元素的电子亲和能越大，表示原子得到电子的倾向越大，非金属性一般也越强。

电负性：电负性体现元素的原子在形成化学键时对电子的吸引能力，较全面地反映了元素金属性和非金属性的强弱。Pauling在把元素F的电负性指定为4.0的基础上，从相关分子的键能数据出发进行计算，并与F的电负性4.0对比，得到其他元素的电负性数值

$$E(A-B) = \sqrt{[E(A-A) \cdot E(B-B)]} + 96.5(\chi_A - \chi_B)$$

Mulliken从元素的电离能和电子亲和能综合考虑，提出电负性的新求法： $\chi = 0.18(I + E)$ ，这样计算所得的电负性数值为绝对数值。

晶体结合的类型：

离子结合、共价结合、金属结合、分子结合、氢键结合

结合力及结合能

原子相互作用势： $u(r) = -A/r^m + B/r^n$

$$\frac{du}{dr} = \frac{mA}{r^{m+1}} - \frac{nB}{r^{n+1}}, \quad \left(\frac{du}{dr}\right)_{r_0} = 0 \Rightarrow r_0 = \left(\frac{nB}{mA}\right)^{\frac{1}{n-m}}$$

$$\frac{d^2u}{dr^2} = -\frac{m(m+1)A}{r^{m+2}} + \frac{n(n+1)B}{r^{n+2}}, \quad \left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_{r_0} = \frac{(n-m)mA}{r_0^{m+2}} > 0$$

$$u(r_0) = \frac{A(m-n)}{nr_0^m} < 0$$

r_m 处不连续→能发生能量交换, r_m 是两原子分子开始解体的临界距离

结合能: 自由粒子结合成晶体过程中释放出的能量, 或把晶体拆散成自由粒子提供的能量

总相互作用势能 $U = \frac{N}{2} \sum_j u(r_{\alpha_j})$, $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, 体积弹性模量 $K = \frac{1}{\kappa_T}$, 绝热近似下 $dU = -pdV$

$$K = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T, p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \Rightarrow K = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \approx - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V_0} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} \Delta V + \dots = - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} \Delta V \Rightarrow - \frac{K}{V_0} \Delta V$$

晶体的体积总可以化为 $V = \lambda R^3$, R 是最近邻的两原子之间的距离

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V_0} = \left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} \left(\frac{\partial V}{\partial R} \right)^{-1} = \frac{1}{3\lambda R^2} \left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} = \frac{1}{3\lambda R^2} \left[-\frac{2}{3\lambda R^3} \left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} + \frac{1}{3\lambda R} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} \right]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} = 0 \Rightarrow K = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} = \frac{R_0^2}{9V_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0}$$

分子力的结合:

取向力 (极性分子间的相互作用)

$$\text{低温模型} \quad u(r) = -\frac{p_1 p_2}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad \text{与 } r^3 \text{ 成反比}$$

$$\text{温度很高} \quad u(r) = -\frac{2p_1^2 p_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 3k_B T r^6} \quad \text{与 } r^6 \text{ 成反比}$$

诱导力 (极性分子与非极性分子的相互作用)

$$u(r) = -\frac{\alpha p_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad p_2 = \alpha E_1 \quad \text{与 } r^6 \text{ 成反比}$$

色散力 (非极性分子之间, 也存在于极性分子间等) 有瞬时偶极矩的作用

$$u(r) = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Lennard-Jones势: $u(r) = -A/r^6 + B/r^n$, 对多数物质, $n = 12$ 符合地很好

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], U = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$r_{\alpha_j} = a_j R$, R 为两分子间最近距离, $A_6 = \sum_j \frac{1}{a_j^6}$, $A_{12} = \sum_j \frac{1}{a_j^{12}}$

| | 简单立方 | 体心立方 | 面心立方 |
|----------|------|-------|-------|
| A_6 | 8.40 | 12.25 | 14.45 |
| A_{12} | 6.20 | 9.11 | 12.13 |

共价结合: (Heitler & London)只有当电子的自旋相反时两个氢原子才结合成稳定的分子

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}'$$

其中 \hat{H}_1 、 \hat{H}_2 分别是两个原子为孤立原子时的Hamilton量, 取其相应的基态波函数

$$\psi_{11} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{11}}{a_0}}, \quad \psi_{22} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{22}}{a_0}}$$

$$\psi_- = C_1[\psi_{11}\psi_{22} - \psi_{12}\psi_{21}]\chi_S(s_{1z}, s_{2z}), \quad \psi_+ = C_2[\psi_{11}\psi_{22} + \psi_{12}\psi_{21}]\chi_A(s_{1z}, s_{2z})$$

χ_S 为对称自旋波函数, χ_A 为反对称自旋波函数。 ψ_+ 能量低, 是单态; ψ_- 能量高, 是三重态。

共价键的方向性:

取向的原因: 电子轨道具有相对取向; 共价键要求轨道配对; 共价键具有相对取向

取向的结果: 共价晶体结构优先满足键角取向, 往往形成稀堆积

杂化轨道: 原子在化合成分子的过程中, 根据原子成键的要求, 在周围原子的影响下, 将原有的原子轨道进一步线性组合成新的原子轨道。杂化时, 轨道的数目不变, 轨道在空间的分布方向和分布情况发生改变, 能级改变。

离子结合: 电子转移并且严格局域到相邻原子上

主导: 静电能, 一次方反比长程相互作用; 次要: 非静电排斥能, 高次方反比短程相互作用

$$u(r_{ij}) = \mp \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}}, \quad U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u(r_{ij}) = \frac{N}{2} \sum_j u(r_{\alpha_j}), \quad r_{\alpha_j} = a_j \cdot R$$

$$U = -\frac{N}{2} \left[\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_j \pm \frac{1}{a_j} - \frac{1}{R^n} \sum_j \frac{b}{a_j} \right] = -\frac{N}{2} \left[\frac{\mu q^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{B}{R^n} \right]$$

这样定义了Madelung常数 $\mu = \sum_j \pm \frac{1}{a_j}$, 另一个常数 $B = \sum_j \frac{b}{a_j}$, 计算Madelung常数可以选取Evjen晶胞, 该晶胞要求选定的区域内保持电中性。

例如对于二维的四方格子, 可以计算它的Madelung常数:

$$\mu = \frac{4 \times \frac{1}{2}}{1} - \frac{4 \times \frac{1}{4}}{\sqrt{2}}$$

3. 晶格振动

3.1 一维单原子链振动

对于一维单原子链的振动，它的每个原胞只有一个原子，每个原子只能沿单个方向移动，移动距离记为 u_n 。考虑原子间的势能，将其进行Taylor展开 $V(x) = V_0 + V'(x_0)x + \frac{1}{2}V''(x_0)x^2 + \dots$ ，忽略二阶以下的小项，平衡距离 x_0 时一阶项也为0，于是原子间的势能可以简化为 $V = \frac{1}{2}\beta(u_n - u_{n+1})^2$ 。现在只考虑最近邻原子的相互作用势能。并采用Born-Von Karman边界条件（周期性边界条件，于是 N 个原胞都完全等价），则原子链（环）的Hamilton量可以写为

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2}\beta(u_{n+1} - u_n)^2$$

现在进行Fourier变换，即

$$\begin{cases} u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikr_n} \tilde{u}_k & \longleftrightarrow & \tilde{u}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ikr_n} u_n \\ p_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikr_n} \tilde{p}_k & \longleftrightarrow & \tilde{p}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ikr_n} p_n \end{cases}$$

式中 $r_n = na$ 即它们的平衡位置， a 是晶格常数。将它代入Hamilton量的表达式，首先看第一项（动能项）

$$T = \sum_n \sum_{k_1, k_2} \frac{1}{N} \frac{\tilde{p}_{k_1} \tilde{p}_{k_2}}{2m} e^{i(k_1 + k_2)r_n}$$

注意

$$\frac{1}{N} \sum_n e^{i(k_1 + k_2)na} = \begin{cases} 1 & k_1 + k_2 = 0 \\ \frac{1 - e^{i(k_1 + k_2)Na}}{1 - e^{i(k_1 + k_2)a}} & k_1 + k_2 \neq 0 \end{cases}$$

而由于已经选取了Born-Karman边界条件，于是应该有 $u_n = u_{n+N}$ ，即 $k \cdot Na = 2\pi l, l \in \mathbb{Z}$ ，也就是说当 $k_1 + k_2 \neq 0$ 时，这个求和的结果是0。这样，动能项就化为简单的形式

$$T = \sum_k \frac{\tilde{p}_k \tilde{p}_{-k}}{2m}$$

再对势能项进行展开, 有

$$V = \sum_n \sum_{k_1, k_2} \frac{1}{N} \frac{1}{2} \beta e^{i(k_1+k_2)r_n} (e^{ik_1 a} - 1)(e^{ik_2 a} - 1) \widetilde{u_{k_1}} \widetilde{u_{k_2}}$$

根据上面的结论, 只有 $k_1 + k_2 = 0$ 的项才会被保留下来, 于是势能项也化为简单的形式

$$V = \sum_k \frac{1}{2} \beta \cdot 4 \sin^2 \frac{ka}{2} \widetilde{u_k} \widetilde{u_{-k}}$$

仿照简谐振子的写法, 令

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

这个式子就是色散关系, 下面来验证这些量都以角频率 ω 作振动 (即含时的项是 $e^{\pm i\omega t}$)。

$$H = \sum_k \frac{\widetilde{p_k} \widetilde{p_{-k}}}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \widetilde{u_k} \widetilde{u_{-k}}$$

首先验证关系 $[\widetilde{u_k}, \widetilde{p_{-k}}] = 1$ 和 $[\widetilde{u_k}, \widetilde{p_k}] = 0$ 。

$$[\widetilde{u_k}, \widetilde{p_{-k}}] = \frac{1}{N} \sum_n [e^{-ikr_n} u_n, e^{ikr_n} p_n] = \frac{1}{N} \sum_n \sum_\alpha \left(\frac{\partial(e^{-ikr_n} u_n)}{\partial u_\alpha} \frac{\partial(e^{ikr_n} p_n)}{\partial p_\alpha} + \frac{\partial(e^{-ikr_n} u_n)}{\partial p_\alpha} \frac{\partial(e^{ikr_n} p_n)}{\partial u_\alpha} \right) = 1$$

$$[\widetilde{u_k}, \widetilde{p_k}] = \frac{1}{N} \sum_n [e^{-ikr_n} u_n, e^{-ikr_n} p_n] = \frac{1}{N} \sum_n \sum_\alpha \left(\frac{\partial(e^{-ikr_n} u_n)}{\partial u_\alpha} \frac{\partial(e^{-ikr_n} p_n)}{\partial p_\alpha} + \frac{\partial(e^{-ikr_n} u_n)}{\partial p_\alpha} \frac{\partial(e^{-ikr_n} p_n)}{\partial u_\alpha} \right) = 0$$

注意这里面 u_α 和 p_α 是无关的, 验证两个关系时也用了上述求和得出的结论。当然还有 $[\widetilde{p_k}, \widetilde{p_{-k}}] = 0$ 、 $[\widetilde{u_k}, \widetilde{u_{-k}}] = 0$ 。

仿照量子力学中求解谐振子能级的方法, 令

$$\begin{cases} a_- = \frac{\widetilde{p_k}}{\sqrt{m}} + i\sqrt{m}\omega \widetilde{u_k} \\ a_+ = \frac{\widetilde{p_{-k}}}{\sqrt{m}} - i\sqrt{m}\omega \widetilde{u_{-k}} \end{cases}$$

根据上述的关系和Poisson括号的性质, 可以很容易验证

$$H = \frac{1}{2} a_- a_+, [a_-, a_+] = 2i\omega$$

根据Liouville定理, 这里的Hamilton量已经不显含时间, 于是

$$\frac{da_-}{dt} = [a_-, H] = [a_-, \frac{1}{2} a_- a_+] = \frac{1}{2} [a_-, a_-] a_+ + \frac{1}{2} a_- [a_-, a_+] = i\omega a_-$$

显然可以解出 $a_- = A e^{i\omega t}$, 即它以角频率 ω 做振动, 其它的量也类似。

如果是量子体系, 那么令

$$\begin{cases} \hat{a}_- = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} (\widetilde{u_k} + \frac{i}{m\omega} \widetilde{p_k}) \\ \hat{a}_+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} (\widetilde{u_{-k}} - \frac{i}{m\omega} \widetilde{p_{-k}}) \end{cases}$$

这时Poisson括号应改为对易算符, 当然Hamilton量也变成了算符

$$\hat{H} = \hbar\omega (\hat{a}_- \hat{a}_+ - \frac{1}{2}), [\hat{a}_-, \hat{a}_+] = 1$$

设 ψ_n 满足 $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ 。考虑算符 \hat{a}_- 对波函数 ψ_n 的作用。

$$\begin{aligned}\hat{H}\hat{a}_-\psi_n &= \hat{a}_-\hat{H}\psi_n + [\hat{H}, \hat{a}_-]\psi_n = E_n\hat{a}_-\psi_n + \hbar\omega[\hat{a}_-\hat{a}_+ - \frac{1}{2}, \hat{a}_-]\psi_n \\ &= E_n\hat{a}_-\psi_n + \hbar\omega(\hat{a}_-[\hat{a}_+, \hat{a}_-] + [\hat{a}_-, \hat{a}_-]\hat{a}_+)\psi_n = (E_n - \hbar\omega)\psi_n\end{aligned}$$

这样就知道算符 \hat{a}_- 的作用是将能级 E_n 对应的本征态变成 $E_{n-1} = E_n - \hbar\omega$ 对应的本征态 ψ_{n-1} 。那么规定一个基态 ψ_0 ，设 $\hat{a}_-\psi_0 = 0$ 。于是这样就可以得出各能级的能量 $E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ 。

现在来重新考察一下色散关系和Born-Karman边界条件，为了区别，现在将色散关系中的波矢 k 改记成 q ，那么根据周期性边界条件的要求，应该有 $Nqa = 2\pi l, l \in \mathbb{Z}$ ，即 $q = \frac{2\pi}{a} \frac{l}{N}$ ，这样一看， q 的取值并不是连续的，但在晶体的范畴， N 是一个非常大的数（ N_A 量级），于是可以认为波矢 q 是准连续的。这样就可以绘制相应的色散关系图像。

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

3.2 一维双原子链振动

采用与单原子链相同的方法，系统的Hamilton量可以写作

$$H = \sum_n \frac{p_{1,n}^2}{2m_1} + \frac{p_{2,n}^2}{2m_2} + \frac{1}{2}\beta_1(u_{2,n} - u_{1,n})^2 + \frac{1}{2}\beta_2(u_{1,n} - u_{2,n-1})^2$$

式中的 β_1 和 β_2 分别表示胞内和胞间的相互作用强度。对这些量进行Fourier变换

$$\begin{cases} u_{i,n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikr_n} \widetilde{u}_{i,k} & \longleftrightarrow & \widetilde{u}_{i,k} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ikr_n} u_{i,n} \\ p_{i,n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikr_n} \widetilde{p}_{i,k} & \longleftrightarrow & \widetilde{p}_{i,k} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ikr_n} p_{i,n} \end{cases}$$

式中 $r_n = na$ 即它们的平衡位置， a 是晶格常数。将它们代入Hamilton量的表达式，并利用求出的求和关系，可以将Hamilton量化为

$$H = \sum_k \frac{\widetilde{p}_{1,k} \widetilde{p}_{1,-k}}{2m_1} + \frac{\widetilde{p}_{2,k} \widetilde{p}_{2,-k}}{2m_2} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \widetilde{u}_{1,-k} & \widetilde{u}_{2,-k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_1 + \beta_2 & -(\beta_1 + \beta_2 e^{-ika}) \\ -(\beta_1 + \beta_2 e^{ika}) & \beta_1 + \beta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widetilde{u}_{1,k} \\ \widetilde{u}_{2,k} \end{pmatrix}$$

事实上第一项也可以写作二次型的样子，既然如此，现在化二次型为标准形。

$$\begin{pmatrix} \widetilde{p}_{1,k} \\ \widetilde{p}_{2,k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_1}} & \\ & \frac{1}{\sqrt{m_2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widetilde{p}_{1,k} \\ \widetilde{p}_{2,k} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \widetilde{u}_{1,k} \\ \widetilde{u}_{2,k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{m_1} & \\ & \sqrt{m_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widetilde{u}_{1,k} \\ \widetilde{u}_{2,k} \end{pmatrix}$$

代入运算即可得到

$$H = \frac{1}{2} \left[\begin{pmatrix} \widetilde{p}_{1,-k} & \widetilde{p}_{2,-k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widetilde{p}_{1,k} \\ \widetilde{p}_{2,k} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \widetilde{u}_{1,-k} & \widetilde{u}_{2,-k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\beta_1 + \beta_2}{m_1} & -\frac{\beta_1 + \beta_2 e^{-ika}}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{\beta_1 + \beta_2 e^{ika}}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{\beta_1 + \beta_2}{m_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widetilde{u}_{1,k} \\ \widetilde{u}_{2,k} \end{pmatrix} \right]$$

与单原子链的情形相对应，应该继续将矩阵对角化，也可以说是求解它的特征值。有了单原子链的方法，现在并不关心哪些量按特征值求出的角频率作振动，只关心特征值的数值，知道它们，也就知道了色散关系。

$$\begin{vmatrix} \frac{\beta_1 + \beta_2}{m_1} - \omega^2 & -\frac{\beta_1 + \beta_2 e^{-ika}}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{\beta_1 + \beta_2 e^{ika}}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{\beta_1 + \beta_2}{m_2} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\omega^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2m_1 m_2} \left[(m_1 + m_2) \pm \sqrt{(m_1 + m_2)^2 - \frac{16m_1 m_2 \beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2 \frac{qa}{2}} \right]$$

将这两个频率进行分类，类似于光波和声波的频率大小关系，频率较低的称为声学波，频率较高的称为光学波。即

$$\begin{cases} \omega_A^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2m_1 m_2} \left[(m_1 + m_2) - \sqrt{(m_1 + m_2)^2 - \frac{16m_1 m_2 \beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2 \frac{qa}{2}} \right] \\ \omega_O^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2m_1 m_2} \left[(m_1 + m_2) + \sqrt{(m_1 + m_2)^2 - \frac{16m_1 m_2 \beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \sin^2 \frac{qa}{2}} \right] \end{cases}$$

对于长声学波，相邻原子的位移相同；对于长光学波，原胞中的不同原子作相对振动。

3.3 三维情形

若格波传播方向 \vec{q} 沿着晶体的一个对称轴，晶体绕这个轴有对称操作(3、4、6次)时，格波可分为横波(T)和纵波(L)。纵波原子位移平行于波的传播方向，横波原子位移垂直于波的传播方向，而且包含两个频率简并的波。

4. 能带论

4.1 近自由电子

考虑一维晶格中的近自由电子, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$

$$V(x) = \sum_K V_K e^{iK \cdot x}, V(x+a) = V(x) \Rightarrow K \cdot x = 2\pi n \Rightarrow V(x) = \sum_n V_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$$

$$\hat{H}_0 |\psi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle \quad \psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_k^{(0)} \rangle = \int \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} \sum_n V_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} dx = V_{n=0}$$

$$E_k^{(2)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_k^{(1)} \rangle, |\psi_k^{(1)}\rangle = \sum_{K \neq 0} \frac{\langle \psi_{k+K}^{(0)} | \hat{V} | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_{k+K}^{(0)}}, E_k^{(2)} = \frac{|V_K|^2}{E_k^{(0)} - E_{k+K}^{(0)}}$$

在倒格点上, $|\psi\rangle = \alpha_1 |\psi_{-\frac{b}{2}}^{(0)}\rangle + \alpha_2 |\psi_{\frac{b}{2}}^{(0)}\rangle$, 将其代入 $(\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi\rangle = E|\psi\rangle$

$$\begin{aligned} \langle \psi_{-\frac{b}{2}} | \hat{H}_0 + \hat{V} | \psi \rangle &= \langle \psi_{-\frac{b}{2}} | E | \psi \rangle \\ \langle \psi_{\frac{b}{2}} | \hat{H}_0 + \hat{V} | \psi \rangle &= \langle \psi_{\frac{b}{2}} | E | \psi \rangle \end{aligned} \Rightarrow \begin{pmatrix} E_{-\frac{b}{2}}^{(0)} + V_0 & V_{-b} \\ V_b & E_{\frac{b}{2}}^{(0)} + V_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow E = E_{\frac{b}{2}}^{(0)} + V_0 + |V_b|$$

在倒格点附近 $(-\frac{b}{2} - q, \frac{b}{2} - q)$, $|\psi\rangle = \alpha_1 |\psi_k^{(0)}\rangle + \alpha |\psi_{k+K}^{(0)}\rangle$

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi\rangle = \alpha_1 E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \alpha_2 E_{k+K}^{(0)} |\psi_{k+K}^{(0)}\rangle + \alpha_1 \hat{V} |\psi_k^{(0)}\rangle + \alpha_2 \hat{V} |\psi_{k+K}^{(0)}\rangle$$

$$\hat{V} |\psi_k^{(0)}\rangle = \sum_{k_1 k_2} |\psi_{k_1}^{(0)}\rangle \langle \psi_{k_1}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{k_2}^{(0)} \rangle \langle \psi_{k_2}^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = \sum_{k_1 k_2 K'} \delta(k_1 - (k_2 + K')) \delta(k_2 - k) |\psi_{k_1}^{(0)}\rangle V_{K'} \langle \psi_{k_2}^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle$$

$$\Rightarrow \alpha_1 E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \alpha_2 E_{k+K}^{(0)} |\psi_{k+K}^{(0)}\rangle + \sum_{K'} \alpha_1 V_{K'} |\psi_{k+K'(0)}\rangle + \sum_{K'} \alpha_2 V_{K'} |\psi_{k+K-K'}^{(0)}\rangle$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} E_k^{(0)} + V_0 & V_{-K} \\ V_K & E_{k+K}^{(0)} + V_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$$

能谱中出现了一个能带间隙, $E_g = 2|V_{\frac{b}{2}}|$ 。不在倒格点, $E - k$ 曲线斜率为群速度; 在倒格点, 斜率为0, 处于简谐振动。

4.2 Bloch定理

设平移算符 \hat{T}_l , 其作用 $\hat{T}_l \psi(x) = \psi(l + x)$, 那么:

$$\hat{T}_l \psi(x) = \psi(x + l) = \psi(x) + \frac{\partial \psi}{\partial x} \cdot l + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \cdot l^2 + \dots$$

$$\Rightarrow \hat{T}_l = (1 + l \cdot \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2} l^2 \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots) = e^{il\hat{p}/\hbar}$$

注意到 \hat{T}_l 与时间无关, 那么根据Liouville定理, 有

$$\frac{d\hat{T}_l}{dt} = \frac{\partial \hat{T}_l}{\partial t} + [\hat{T}_l, \hat{H}] = 0 \Rightarrow [\hat{T}_l, \hat{H}] = 0$$

这说明它们具有共同的本征函数, 由于 \hat{H} 具有平移对称性, 对自由电子, 其动量守恒。

$$\hat{T}_l \psi(x) = \lambda_l \psi(x), \hat{T}_l^\dagger = \hat{T}_{-l}$$

$$\hat{T}_l \hat{T}_{-l} \psi(x) = \psi(x) = \lambda_l \lambda_l^* \psi(x) \Rightarrow \lambda_l = e^{i\theta_l}$$

$$\hat{T}_l \hat{T}_l \psi(x) = \hat{T}_{2l} \psi(x) \Rightarrow 2\theta_l = \theta_{2l}$$

设 $\theta_l = k \cdot l$, 那么 $\hat{T}_l \psi(x) = e^{ikl} \psi(x) = \psi(x + l)$ 。

现在就可以将Bloch波函数写作 $\psi(x) = e^{ikx} u_k(x)$, 其中 $u_k(x + a) = u_k(x)$ 。

对于三维情况下的平移算符也类似, 即平移算符 $\hat{T}_{\vec{R}} = e^{i\vec{R} \cdot \hat{p}/\hbar}$, $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} u_k(\vec{r})$, $u_k(\vec{r} + \vec{R}_l) = u_k(\vec{r})$ 。当然也可以写出旋转对称性相应的算符 $\hat{R}_\theta = e^{i\theta \hat{L}/\hbar}$ 。

4.3 求解能带的近似方法

能带论的近似条件:

1. 绝热近似
2. 单电子近似
3. 周期势场近似

4.3.1 平面波近似

容易验证, 平面波自动满足Bloch波的条件。

$$\hat{H}|\psi\rangle = \hat{H}e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}|u_k\rangle = \sum_{K_m} \hat{H}e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}|\varphi_{K_m}\rangle \langle \varphi_{K_m}|u_k\rangle = \sum_{K_m} \hat{H}|\varphi_{K_m+k}\rangle \langle \varphi_{K_m}|u_k\rangle$$

$$\sum_{K_m} \langle \varphi_{K_n+k}|\hat{H}|\varphi_{K_m+k}\rangle = \frac{\hbar^2}{2m} + (K_n + k)^2 \delta_{mn} + \sum V(K_n - K_m)$$

于是通过选用足够多的平面波，总能得到较为精确的解

$$\begin{vmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \frac{\hbar^2}{2m}(k-K)^2 & V_{-K} & V_{-2K} & \dots \\ \dots & V_K & \frac{\hbar^2}{2m}(k+0)^2 & V_{-K} & \dots \\ \dots & V_{2K} & V_K & \frac{\hbar^2}{2m}(k+K)^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

但是这个方法的缺陷就在于平面波的收敛速度不够快，需要用大量的平面波来近似。

4.3.2 原子轨道基组近似

设在 R 处的原子轨道波函数 $|\phi_R\rangle$ ，但是原子轨道基组未必正交： $\langle\phi_{nR}|\phi_{n'R'}\rangle \neq 0$ ，将原子轨道基组进行正交化： $|\widetilde{\phi}_{nR}\rangle = |\phi_{nR}\rangle - \sum_{n'R'} \langle\phi_{nR}|\phi_{n'R'}\rangle |\phi_{n'R'}\rangle$ 。对于晶格中的周期势场，可以看做是诸原子的势场叠加： $V(x) = \sum_R V_R(x)$ ， $V_R(x) = U(x-R)$ ，作变换 $|\varphi_{nk}\rangle = \sum e^{ikR} |\widetilde{\phi}_{nR}\rangle$ ，立即可以将Hamilton量对角化：

$$E_n(\vec{k}) = E_n^a - J_n - t \sum e^{i\vec{k}\cdot\vec{\rho}}$$

4.3.3 正交化平面波近似

平面波基组在描述原子之间的波函数较为准确，而原子轨道基组在描述原子附近的波函数较为准确。那么构造一种正交化的平面波，它由平面波和原子轨道基组线性组合而成。其描述的波函数更为准确。

4.4 能带中电子的运动

$$\hat{v} = \frac{\hat{p}}{m} = -\frac{i\hbar}{m} \nabla$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k = E_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k$$


$$\hat{H}_k = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{H} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\vec{k})^2 + V$$

$$\frac{\partial \hat{H}_k}{\partial k} = \hbar \left(-\frac{i\hbar}{m} \nabla + \frac{\hbar k}{m}\right) = \hbar \left(\hat{v} + \frac{\hbar k}{m}\right)$$

$$\frac{\partial \hat{H}_k}{\partial k} = \frac{\partial E_k}{\partial k} \Rightarrow \bar{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E_k$$

$$E_k = \frac{\hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{k}}{2m} \Rightarrow \frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_k}{\partial k_1 \partial k_2}$$

满带的电子不导电，加入外电场后，电子全部向一方移动，然而由于周期性边界条件，电流分布仍然是对称的，不导电；对于不满的带，加入外电场，电子移动后，对称的电流分布被破坏，对电流有贡献。



A. 晶体点群