

固体物理笔记

lcy

2022 年 5 月 21 日

目录

1	晶体结构	2
1.1	晶格的周期性	2
1.2	晶向, 晶面与他们的标志	2
1.3	倒格子	2
1.4	维格纳塞茨原胞和布里渊区	3
1.5	晶体的宏观对称性	3
2	固体结合	5
2.1	离子性结合	5
2.2	共价结合	6
2.3	金属性结合	6
2.4	范德瓦尔斯结合	6
3	能带理论	8
3.1	布洛赫定理的证明	8
3.2	一维势场运动的近自由电子近似	8
3.3	能态密度和费米面	8

1 晶体结构

正交晶系举例：简单立方，体心立方，面心立方，底心正交，如果采用钢球模型来描述的话，简单立方各个顶点的钢球是相切的，对于体心立方，对角线的钢球是相切的，对于，面心立方，面上的对角线是相切的。

1.1 晶格的周期性

晶格的周期性：晶格的周期性可以使用原胞和基矢来描述，原胞指的是晶格中的最小重复单元，基矢指的是原胞的边矢量。

原胞的体积： $\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$

基矢的选取原则：选取一个点作为原点，然后选三个最近邻的点引三条矢量就是对应的坐标基矢。
简单立方的基矢： $\vec{a}_1 = a\vec{i}, \vec{a}_2 = a\vec{j}, \vec{a}_3 = a\vec{k}$ ，面心立方基矢： $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k}), \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{k} + \vec{j}), \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$ ，
体心立方基矢： $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + -\vec{j} + \vec{k}), \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}), \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$ 。

计算体积直接使用矢量积的行列式形式就可以了：（以体心立方为例子）

$$V = \left(\frac{a}{2}\right)^3 \begin{vmatrix} -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

复式晶格：复式晶格包含两种或者两种以上的等价原子，复式晶格由他们的子晶格相重叠而成，复式晶格的原胞就是相应子晶格的原胞。

还有另外一种方式来描述晶体的周期性结构：布拉伐格子

$$\vec{R} = \vec{r} + l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$$

1.2 晶向，晶面与他们的标志

晶向：布拉伐格子分布在一系列的直线系上，这些直线系被称为晶列，这些晶列的方向被称为晶向，如果一个原子到另外一个原子的唯一矢量表示为： $l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$ ，则其晶向指数为： $[l_1l_2l_3]$ 。

我们通过米勒指数来标注晶面，选择一个格点作为原点延三个基矢方向的线段，晶面将其几等分，对应的等分数就是米勒指数，即截距的倒数化为整数： $(h_1h_2h_3)$

1.3 倒格子

倒格子是正格子通过傅里叶变换得到的，变换之前是坐标空间，变换之后是动量空间。倒格子与正格子之间的坐标基矢变换：

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}\end{aligned}$$

因此可以得到一个非常重要的关系： $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ 。以及衍生出以下性质：

- 倒格子的倒格子是原来的正格子
- 正格子的原胞体积反比于倒格子的原胞体积
- 正格矢与倒格矢满足关系 $\vec{R}_l \cdot \vec{G}_h = 2\pi u, u = 0, \pm 1, \dots$
- 正格子的一组晶面 $(h_1 h_2 h_3)$ 与 $G_{h_1 h_2 h_3}$ 正交
- 倒格子的模 $|\vec{G}_{h_1 h_2 h_3}|$ 反比于晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距

晶面方程的推导：

$$\begin{aligned}\vec{x} &= \xi_1 \vec{a}_1 + \xi_2 \vec{a}_2 + \xi_3 \vec{a}_3 \\ \vec{G}_{h_1 h_2 h_3} &= h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3 \\ \vec{x} \cdot \vec{G}_{h_1 h_2 h_3} &= 2\pi(\xi_1 h_1 + \xi_2 h_2 + \xi_3 h_3) = 2\pi n\end{aligned}$$

n取不同整数代表晶面系中不同的晶面。并且由上式可以推导出晶面间距：

$$d = \frac{2\pi}{|h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3|}$$

1.4 维格纳塞茨原胞和布里渊区

选取某一点为中心，作其最近邻的所有格点的中垂面，这些平面所包围的空间就是维格纳塞茨原胞。倒格子中的维格纳塞茨原胞原被称为第一布里渊区，以此类推，第一布里渊区界面与次近邻与原点的垂直平分面之间的区域成为第二布里渊区。。。

1.5 晶体的宏观对称性

考虑到晶面上的所有布拉伐格点均可表示为： $l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2$ 。因此 $A'B' = nAB \Rightarrow 1 - 2\cos\theta = n \in [-1, 3]$ ，因此根据n重轴的定义，n只能取1, 2, 3, 4, 6, n重轴定义： $\frac{2\pi}{n}$ 。

根据晶体点群，将晶体分为7中晶系和14种布拉伐格子。

在具有立方对称的晶体中，介电常数可以看成标量。

证1：介电常数：

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

选取z轴为电场方向并以此为旋转轴顺时针旋转 $\frac{\pi}{2}$ 旋转之前：

$$D_x = \varepsilon_{xz} E_z$$

$$D_y = \varepsilon_{yz} E_z$$

$$D_z = \varepsilon_{zz} E_z$$

旋转之后：

$$D'_x = -D_y$$

$$D'_y = D_x$$

$$D_z = D_z$$

可以推得： $\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{yz} = 0$ ，同理绕x，y轴分别旋转90度，得到： $\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0, \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{zy} = 0$ 。最后绕[111]方向旋转 $\frac{2\pi}{3}$ ，得到： $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon_0$ 。

正交变换：

2 固体结合

原子的相互作用力：库伦吸引力（长程力）和排斥力（排斥力），其中库伦吸引力是库伦相互作用，大小正比于 $1/r^2$ 。排斥力是由于泡利不相容原理导致的电子云之间的强烈排斥作用。当两个力的大小是相等时，处于平衡状态。

2.1 离子性结合

以正离子为坐标原点，该正离子和其他所有的离子的库仑作用力的大小为：

$$F = \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3} q^2}{4\pi\epsilon_0(n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)}$$

则一个离子的平均库伦能

$$U_1 = \frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3} q^2}{4\pi\epsilon_0(n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}}$$

一个原胞中有两个离子，因此一个原胞的库伦能是 $2U_1$ 其中：

$$\alpha = - \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}}$$

α 被称为马德隆常数。

由于电子是费米子满足泡利不相容原理，因此当在两个离子之间也会出现排斥能。这里的排斥能可以使用势能来表示，两个离子之间的势能为： $\frac{b}{r^n}$ ，因此在一个原胞内一对离子的平均排斥能是： $2 \times \frac{1}{2} \times 6 \times \frac{b}{r^n}$ 。

设晶体有N个原胞，系统的内能为：

$$U = N\left(-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}\right)$$

当 $\frac{dU}{dr} = 0$ 时，晶体最稳定，此时 $r = r_0$ 为平衡时的近邻距离，由热力学可以知道 $p = -\frac{dU}{dV}$ ，其中N个原胞的体积： $V = 2Nr^3$ ，由于一般情况下，晶体一般受到的时大气压 p_0 ，大气压对固体的影响很小。

$$-\frac{dU}{d(2Nr^3)} = p_0 \approx 0 \Rightarrow \frac{dU}{dr} = 0$$

当晶体处于大气压数量级的压强下， r 取极值 r_0 。此时 $U_{r=r_0} = -W_0$ 。

体变模量定义为：

$$K = \frac{dp}{-dV/V} = -V \frac{dp}{dV} = V \frac{d(dU/dV)}{dV} = V \frac{d^2U}{dV^2} \Big|_{V=V_0=2Nr_0^3}$$

2.2 共价结合

因为电子属于全同粒子，满足对称性，构造出波函数的基本形式，然后使用变分法求出能量本征值。得到成键态上填充两个自旋相反的电子使得能量下降，而反键态能量升高。未配对的电子在配对时需要使得能量最低而形成的键叫做共价键。

共价键的基本特性：饱和性和方向性。饱和性：由于共价键只能由未配对的价电子形成，当价电子壳层等于半满或者超过半满时，有 $8-N$ 个电子是未配对的，方向性：共价键的强弱决定于两个电子轨道的交叠程度。一个原子在价电子波函数最大的方向形成共价键。

C原子为什么会形成四个共价键？发生了 sp^3 轨道杂化，原本C原子的基态电子排布： $1s^2 2s^2 3p^2$ ，发生轨道杂化电子排布： $1s^2 2s^3 p^3$ ，这样就有四个未配对的电子，可以形成四个共价键。

2.3 金属性结合

金属性结合的基本特点是在结合成晶体时，原来的价电子不在束缚在原子上，转变在整个晶体内的运动。还有金属性结合是一种体积效应，因为原子越紧凑，库伦能越低。

2.4 范德瓦尔斯结合

范德瓦尔斯结合：两个中性分子之间存在着分子力。极性分子：正负电荷中心重合，非极性分子：正负电荷中心不重合形成电偶极子

极性分子的结合能：考虑两个平行偶极子的相互作用，两个电偶极子的正电荷之间的距离为 r ，第一个电偶极子之间的距离为 l_1 ，第二个电偶极子的距离为 l_2 ，两个电偶极子之间的作用力是库仑力，可以得到两个电偶极子之间的库伦能大小为：

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q^2}{r} + \frac{q^2}{r+l_2-l_1} - \frac{q^2}{r+l_2} - \frac{q^2}{r-l_1} \right)$$

因为 $l_2 - l_1 \ll r$ ，对每一项按照泰勒展开到二阶项：

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2$$

带入电偶极矩： $p_1 = ql_1, p_2 = ql_2$ ，可以得出库伦能为：

$$u(r) = -2 \frac{l_1 l_2}{r^2} = -\frac{p_1 p_2}{2\pi\epsilon r^3}$$

极性分子与非极性分子的结合：是由于极性分子偶极矩电场的作用下，非极性分子的电子云的中心与核电荷不在重合，导致非极性分子的极化，产生诱导磁矩。对于其中的一个极性分子：

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q}{r^2} - \frac{q}{(r-l_1)^2} \right) \\ &= \frac{2p_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \end{aligned}$$

感生偶极矩为： $p_2 = \alpha E$ ，则对应的能量为：

$$U(r) = \frac{-\alpha p_1^2}{2\pi^2 \epsilon_0^2 r^6}$$

非极性分子的结合：依靠瞬时偶极矩的相互作用结合而成的，其作用力非常微弱。第一个原子的瞬时偶极矩 p_1 在 r 处产生的电场 $E \propto p_1/r^3$ ，第二个原子在电场作用下的感生偶极矩为 $p_2 = \alpha E$ 类比得到库伦能得到两个电偶极子之间的相互作用能为：

$$U = \frac{p_1 p_2}{r^3} = \frac{\alpha p_1^2}{r^6}$$

考虑到分子之间还需存在一定的斥力才能达到稳定平衡状态，故相互作用能：

$$U(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

定义勒纳-琼斯势：

$$U(r) = 4\epsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right]$$

这个只是两个原子的相互作用能，在整个晶体当中，能量为所有两个原子的相互作用能求和：

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N 4\varepsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} \right]$$

可以得到晶体的总的势能；

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

可以根据上式求得晶格常数，结合能以及体变模量。

3 能带理论

3.1 布洛赫定理的证明

首先指出布洛赫定理的内容：当势场具有晶格周期性的时候，波动方程的解具有如下形式：

$$\psi(r + R_n) = e^{ikR_n} \psi(R)$$

引入平移算符 T ,则对任意函数 $f(r)$ 做平移操作：

$$T_\alpha f(r) = f(r + \alpha_\alpha)$$

接下来证明哈密顿量和平移算符是对易的：

$$\begin{aligned} T_a H f(\mathbf{r}) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}+\mathbf{a}}^2 + V(\mathbf{r} + \boldsymbol{\alpha}_a) \right] f(\mathbf{r} + \boldsymbol{\alpha}_a) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right] f(\mathbf{r} + \boldsymbol{\alpha}_a) \\ &= H T_a f(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

3.2 一维势场运动的近自由电子近似

这类问题可以

3.3 能态密度和费米面

能态密度定义：

$$N(E) = \frac{\Delta N}{\Delta E} = \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint dS dq = \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint \frac{dS}{\nabla_k E(k)}$$

在近自由电子近似当中，由于开始费米面：所有能量小于 ε_F 的电子的数目总和为 N ，可以根据此定义来定义费米速度，动量，能量等物理量。