

中国科学技术大学研究生课程

高等固体物理

Advanced Solid State Physics

2012.02.13

时间： 星期一(1, 2), 星期三(3, 4, 5)

地点： 2421教室

辅导教师：王 雨 (yuwang@mail.ustc.edu.cn)

袁 龙 (yuan565@mail.ustc.edu.cn)

王胜楠 (yiran10@mail.ustc.edu.cn)

主讲教师：杨金龙

jlyang@ustc.edu.cn

预备知识： 固体物理+(高等)量子力学

高等固体物理： 两个深化+两个面向

- 方法上： 固体(多体)理论
- 体系上： 凝聚态物理
- 面向学科发展前沿
- 面向实际体系

讲课内容

第一章 概论

第二章 无序

第三章 尺度

第四章 维度

第五章 关联

+

（纳米碳管、扫描隧道显微学、

玻色-爱因斯坦凝聚.....）

参考书

1. 阎守胜, **固体物理基础**, 北京大学出版社
2. 冯端, 金国钧, **凝聚态物理学新论**, 上海科学技术出版社
3. 美国物理学评述委员会, **90年代物理学——凝聚态物理学**, 科学出版社
4. 张礼, **近代物理学进展**, 清华大学出版社
5. P.W.Anderson, **Basic notions of condensed matter physics**, Benjamin-Cummings, Menlo Park (1984)
6. P.M.Chaikin & T.C. Lubensky, **Principles of condensed matter physics**, Cambridge (1995).
7. 李正中, **固体理论**, 高等教育出版社

学习成绩

平时成绩（40%）+考试成绩（60%）

平时作业：

1. 习题（阎守胜, 固体物理基础）
2. Project 报告（基于阅读多篇文献后的读书报告，必须附文献）

提交方式：书面 或 电子（PDF or PS 格式）

独立完成

期末考试：闭卷

凝聚态物理

从微观角度出发, 研究相互作用多粒子系统组成的凝聚态物质 (固体和液体) 的结构和动力学过程, 及其与宏观物理性质之间关系的一门科学.

凝聚态物理的重要性

(1) 它为力学, 流体力学, 电子学, 光学, 冶金学及固态化学等经典科学提供了量子力学基础.

(2) 它为高技术的发展作出了巨大贡献. 如它是晶体管, 超导磁体, 固态激光器, 高灵敏辐射能量探测器等重大技术革新的源头. 对通信, 计算以及利用能量所需的技术起着直接的作用, 对非核军事技术也产生了深刻的影响.

凝聚态物理各子领域与经济社会关系表

子领域	信息处理	语言及数 据通讯	能源	医药	运输	空间技术	国防
电子性质	密切	重要	密切	可能	密切	可能	密切
声子/电- 声相互作用	重要	可能	重要	重要	可能	可能	可能
相变	重要	可能	重要	可能	重要	可能	密切
磁性	密切	密切	密切	重要	密切	重要	重要
半导体	密切	密切	密切	重要	密切	密切	密切
缺陷/扩 散	密切	密切	密切		密切	重要	密切
表面/界 面	密切	密切	密切	重要	密切	重要	密切
低温物理	重要	可能	密切	重要	可能	可能	可能
液体	重要	可能	重要	可能	重要	重要	可能
聚合物	密切	重要	重要	密切	密切	重要	重要
非线性动 力学, 不 稳定性, 混沌	重要	可能		可能	可能	可能	密切

科学的前沿：

Before 80年代：天体物理、粒子物理

After 80年代：凝聚态物理

凝聚态物理已占整个物理学的半壁江山

Project 1

结合自己的专业列举和讨论某一子领域如何在经济社会各方面发挥作用的。

第一章 概论

1.1 范式

1.2 固体物理的范式

1.3 量子化学的范式

1.4 凝聚态物理的范式

凝聚态物理表面上不同于其他学科，内容显得多而杂，
有必要站在科学发展的高度，审视其内在的规律。

科学史学家 Thomas Kuhn 强调**范式**在学科发展过程中的作用

<http://www.emory.edu/EDUCATION/mfp/Kuhnsnap.html>

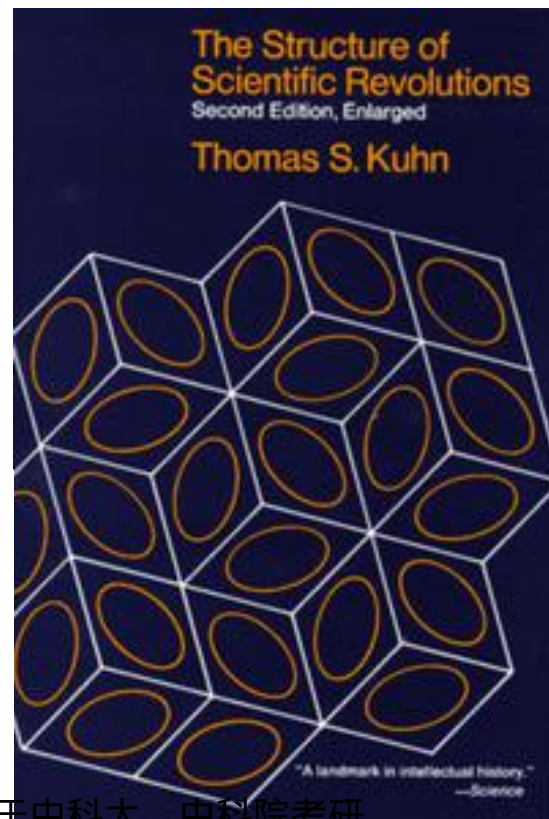


Thomas Kuhn
(1922. 7. 18-1996. 6. 17)

在Harvard 大学读
理论物理研究生时
写的一本书



作者: (美) 托马斯·库恩
译者: 金吾伦 / 胡新和
ISBN: 9787301061008
页数: 200
定价: 14.0
出版社: 北京大学出版社
装帧: 平装
出版年: 2004-4-1



1.1 范式

1.什么叫范式? (Paradigm)

An example that serves as pattern or model.

样式作为样本或模式的例子

2. 学科的范式

联贯的理论体系

一个学科的成熟以其范式的建立为标准

范式对学科从整体上把握有重要意义

3. 学科发展的范式

科学的演化是经过不同阶段循环发展的过程。

1. 前范式阶段(pre-paradigm)
2. 常规科学阶段 (normal science)
3. 反常阶段(anomaly)
4. 危机阶段(crisis)
5. 科学革命阶段(scientific revolution)
6. 新范式阶段 (new paradigm).

科学发展过程中，范式的转换构成了科学革命。而一门成熟科学的发展历程是可以通过范式转换来描述的。

1.2 固体物理的范式

1. 范式的建立

时间： 20世纪上半叶

基础： (1). 晶体学：晶体周期结构的确定

1669：晶面角守恒律(Steno)

1784：有理指数定律和晶胞学说(Hauy)

1848：空间点阵学说(Bravais)

1889-1891：空间群理论(Federov 和 Schvenflies)

1912：晶体X射线衍射实验(Laue)

(2). 固体比热的理论：初步的晶格动力学理论

1907：独立振子的量子理论(Einstein)

1912：连续介质中的弹性波的量子理论(Debye)

1912：周期结构中的弹性波(Born 和 von Karman)

(3). 金属导电的自由电子理论：Fermi 统计

1897：电子的发现(Thomson)

1900：金属电导和热传导的经典自由电子理论(Drude)

1924：基于Fermi统计的自由电子理论(Pauli 和 Sommerfield)

(4). 铁磁性研究：自旋量子理论

1894：测定铁磁—顺磁转变的临界温度(Curie)

1907：铁磁性相变的分子场理论(Weiss)

1928：基于局域电子自旋相互作用的铁磁性量子理论

另外：

电子衍射的动力学理论(Bethe)

金属导电的能带理论(Bloch)

基于能带理论的半导体物理(Wilson)

标志：1940年 Seitz “固体的现代理论”

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

2. 范式的内容

核心概念：周期结构中波的传播（1946年Brillouin著）
晶体的平移对称性（周期性）
波矢空间（倒空间）
强调共有化的价电子以及波矢空间的色散关系

波矢空间的基本单元：Brillouin区

焦点：Brillouin区边界或区内某些特殊位置的能量-波矢
色散关系

晶格动力学+固体能带理论

3. 范式的定量表述

波	标量波	(电子)
	矢量波	(电磁波)
	张量波	(晶格波)

(1) 标量波

在绝热近似，单电子近似下，电子在周期场中的运动 (de Broglie波) 方程：

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r)\right) \chi(r) = E\chi(r)$$

$$V(r) = V(r + R_n)$$

$$\chi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r), \quad u_k(r + R_n) = u_k(r)$$

$$E_n(k + G_n) = E_n(k)$$

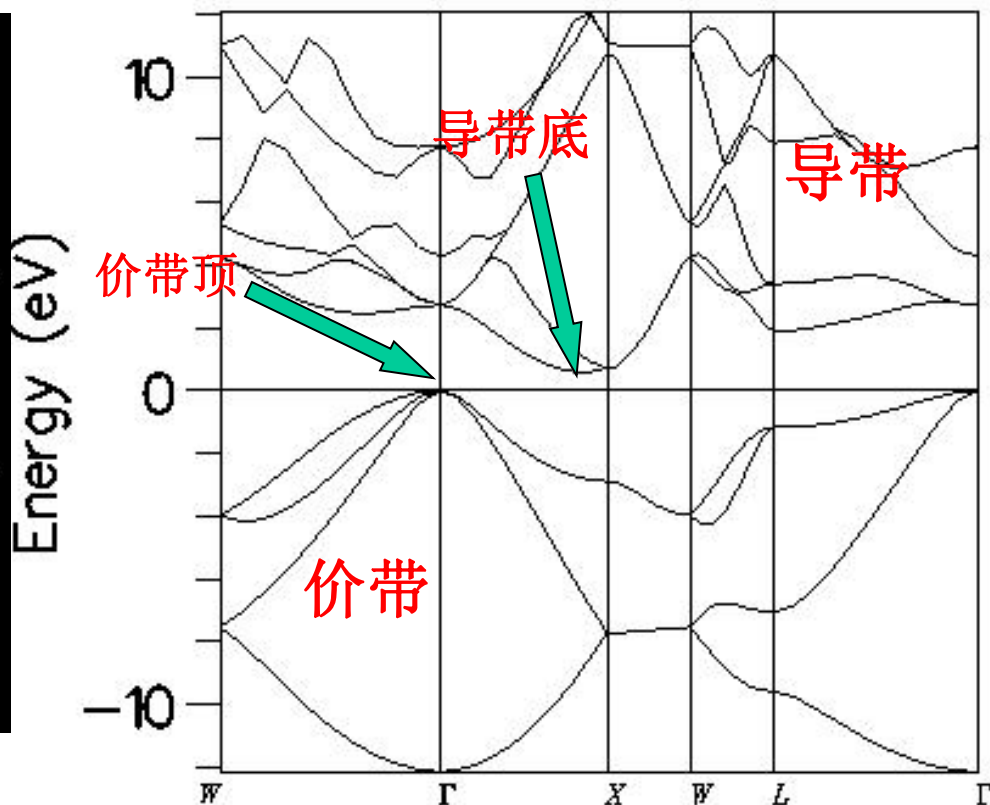
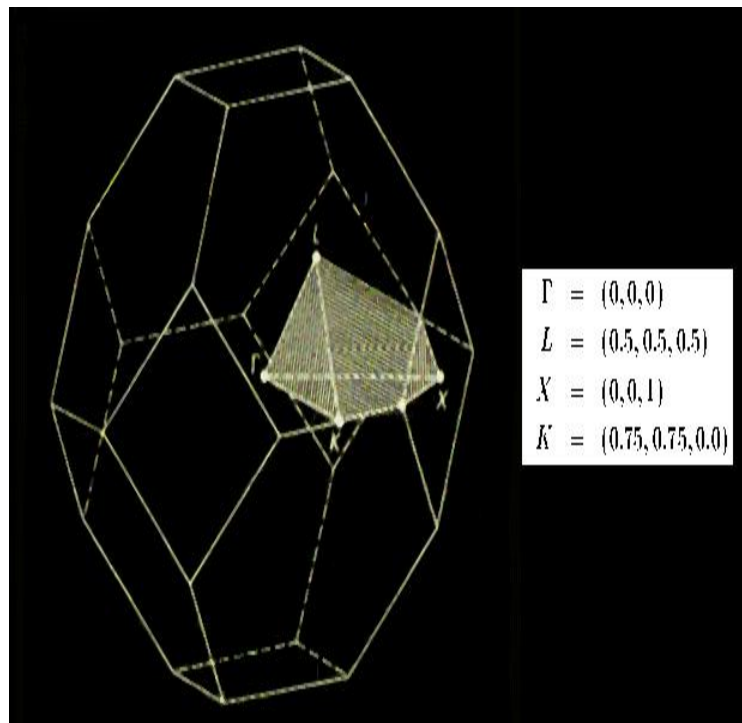
R: 格位矢

$$\text{Exp}(iG_n \cdot R_n) = 1$$

G: 倒格矢

Bloch定理

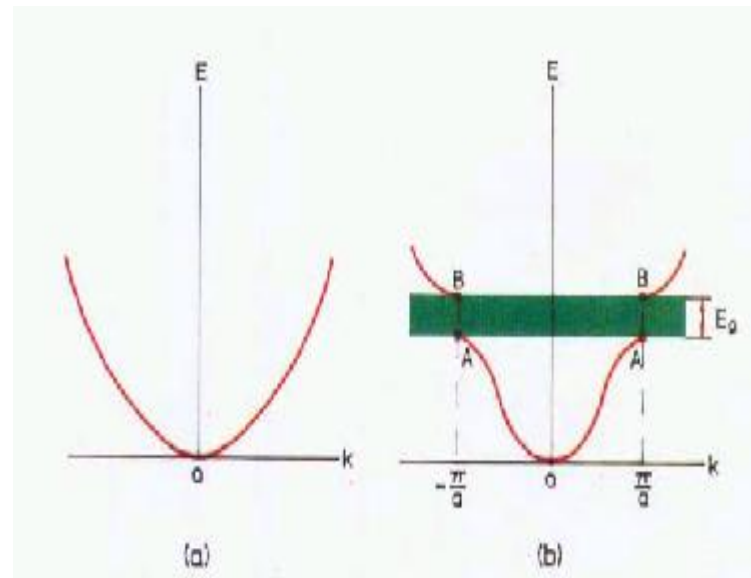
$E \sim k$ ，能带结构（能量色散关系）



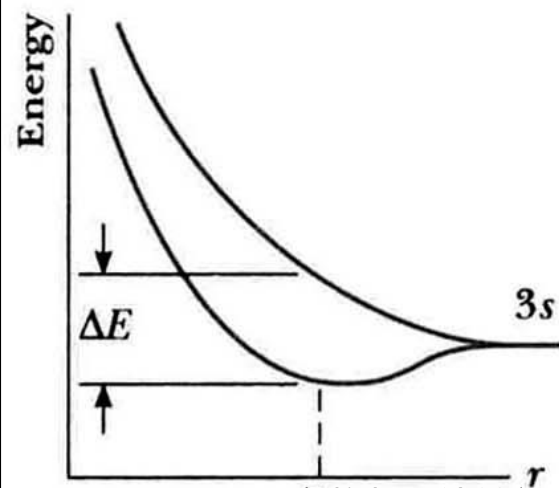
Si 晶体的能带结构（半导体，间接能隙）

固体能带结构的两种理解：

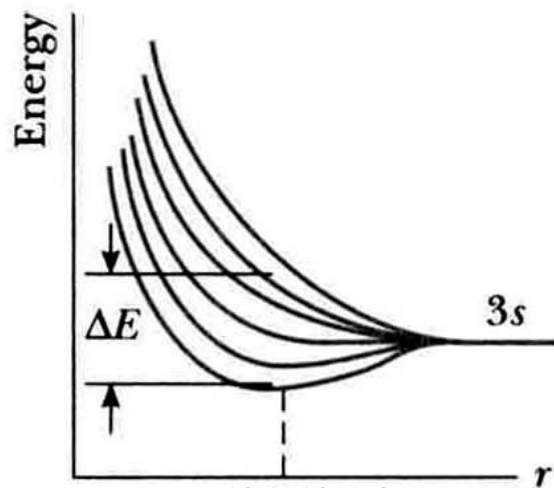
- (1). 近自由电子图像+周期势场的微扰
- (2). 原子能级图像+晶体场展宽(紧束缚近似)



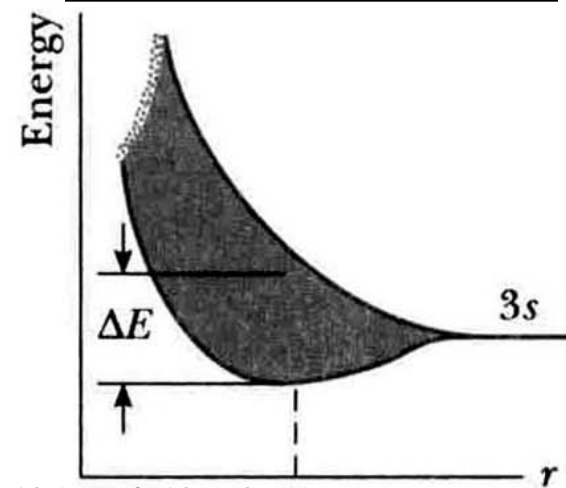
Two atoms



Six atoms



Solid of N atoms

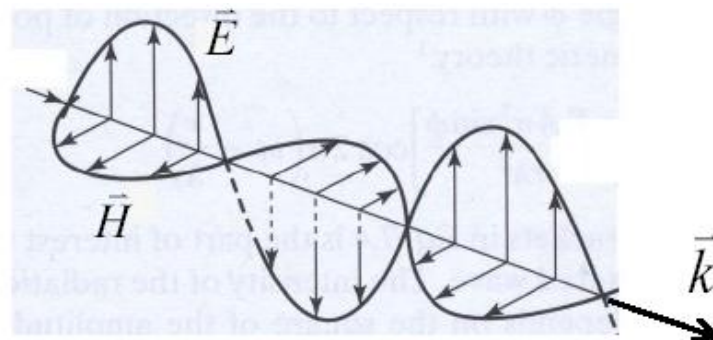


(2). 矢量波

电磁波：Maxwell方程

$$\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\nabla \times \vec{E}$$

$$\varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \nabla \times \vec{H}$$



$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x}) \quad \vec{H} = \vec{H}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})$$

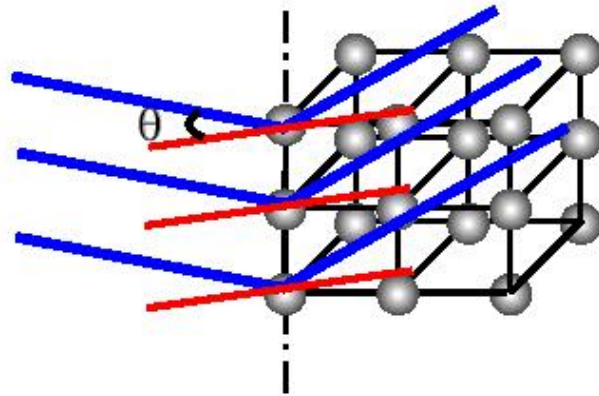
$$\omega = 2\pi\nu, k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \vec{k} \text{ is along } \vec{E} \times \vec{H}$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x}) \longrightarrow \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})}$$

$$\text{Intensity of light} \quad I \propto E_0^2 = E^* E$$

应用：X射线衍射动力学

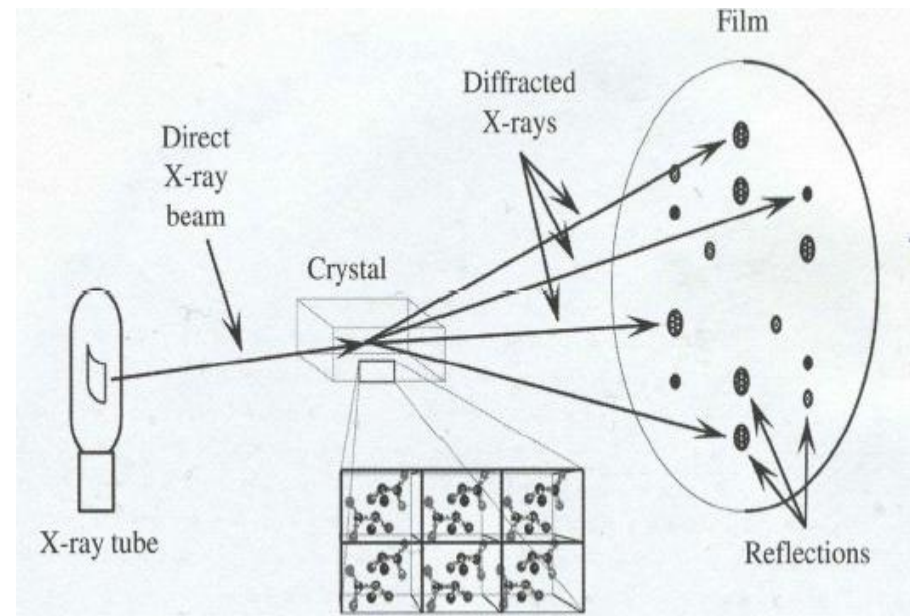
von Laue Equation



For general lattice

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

d_{hkl} = distance between (hkl) crystal planes.



光子晶体(photonic crystal)

周期性结构调制，波的运动产生色散，形成带结构，带隙之间的波禁止通过，称为禁带。

电子的运动

光子的运动？

光子晶体：在高折射率材料的某些位置周期性出现低折射率的材料。这种光的折射率指数的周期性变化产生了光带隙结构，控制着光在晶体中的运动。

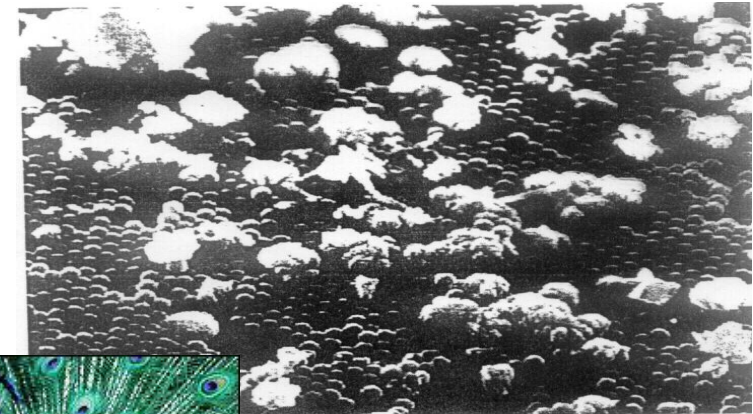
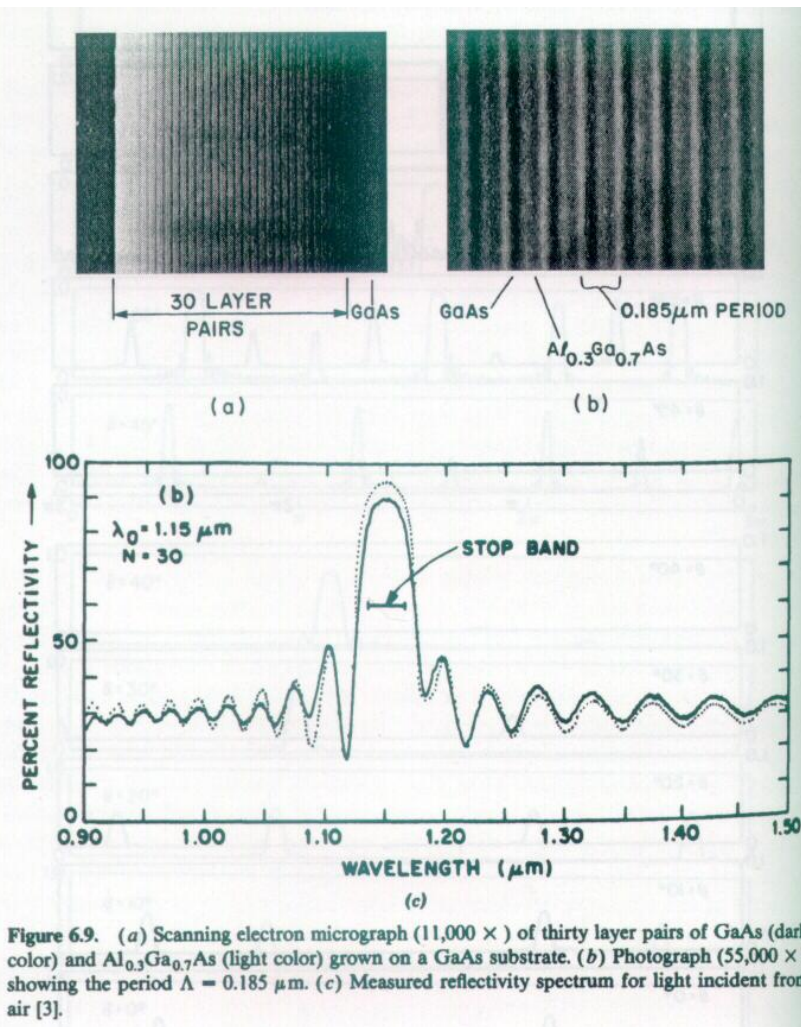
1987年提出概念：E. Yablonovitch (PRL 58, 2059)

S. John (PRL 58, 2486)

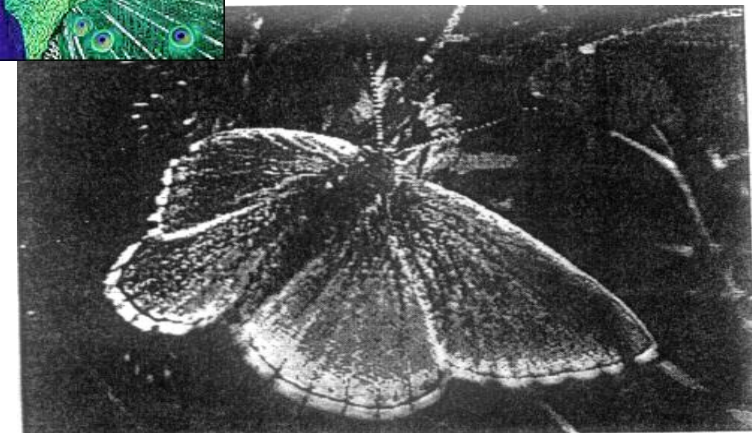
1990年理论预言第一个有完整光子带隙的三维光子晶体
(PRL 65, 3152)

1991年实验制备第一个有完整光子带隙的三维光子晶体
(PRL 67, 2295)

光子晶体多为人工设计，自然界也有：蛋白石、蝴蝶翅膀



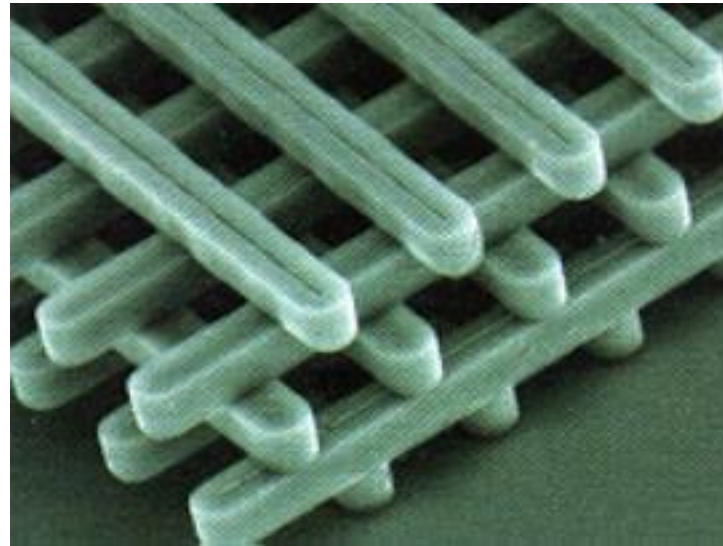
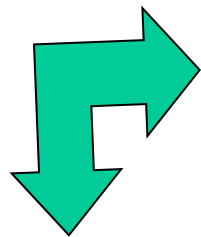
Opal



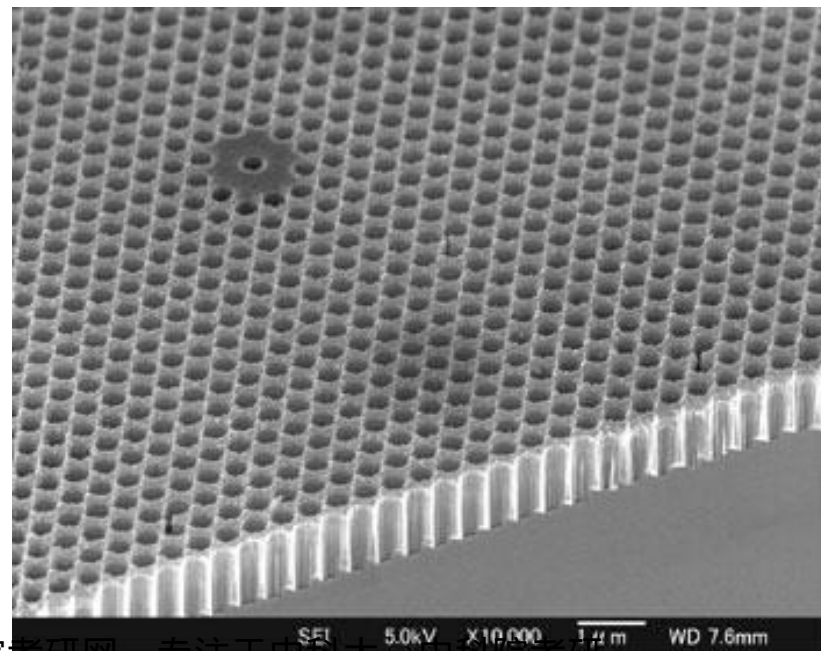
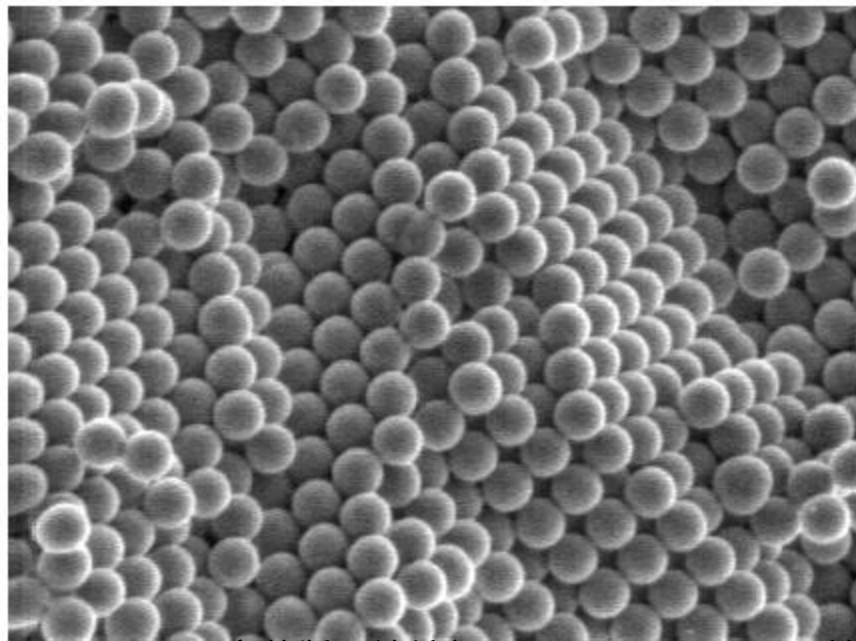
Traditional multi-layer film

Butterfly

三维光子晶体



二维光子晶体



光子晶体中电磁波的传播方程

- **Maxwell equation**

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 & \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= 4\pi\rho & \nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}\end{aligned}$$

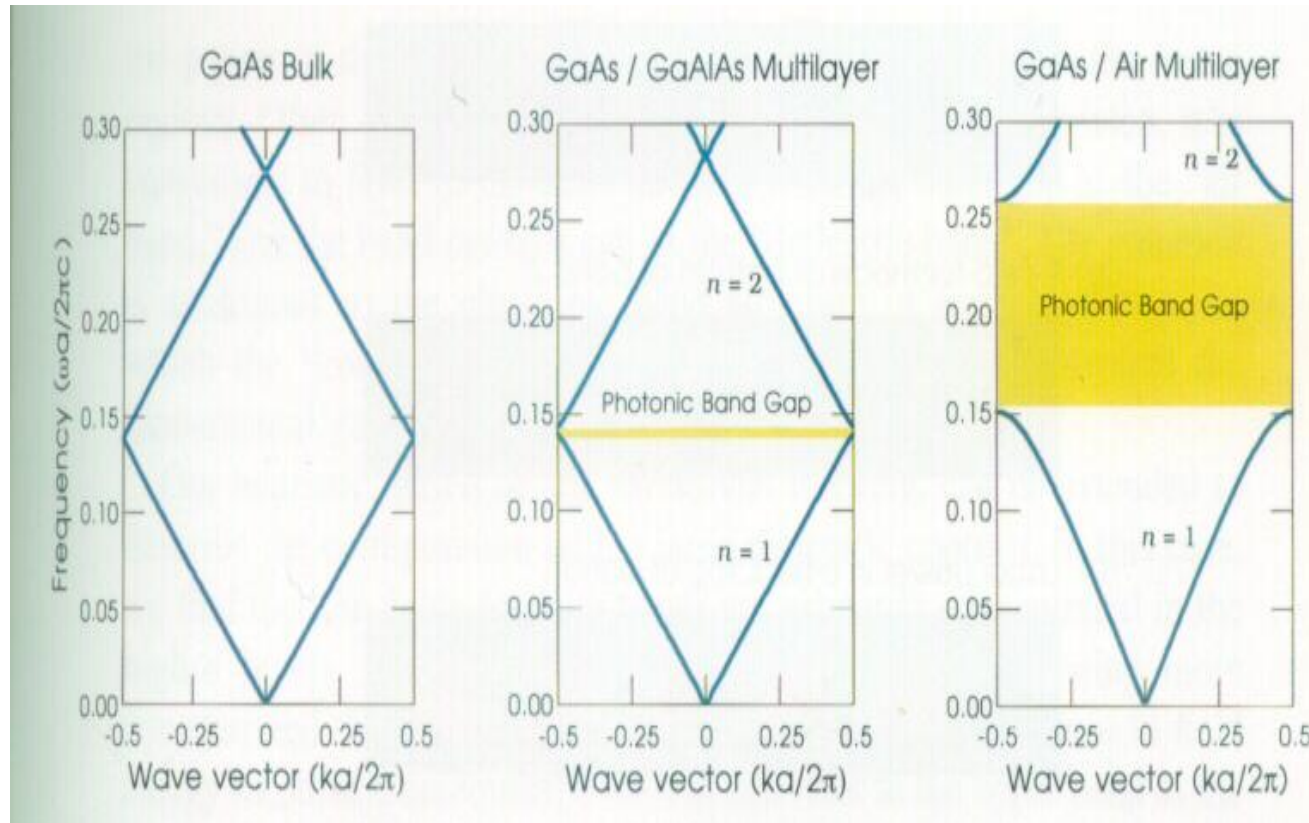
- **Final equation**

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right) = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \mathbf{H}(\mathbf{r})$$

- **Bloch Equation**

$$H_k(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} u_k(\mathbf{r})$$

光子带隙



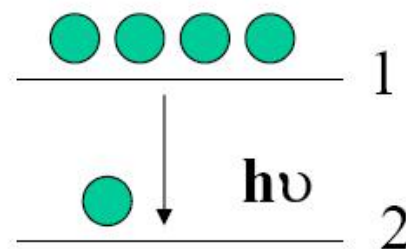
**Dielectric
Constant
GaAs : 13
GaAlAs : 12
Air : 1**

光子晶体和半导体特性的比较

	光 子 晶 体	半 导 体
结 构	不同介电常数介质的周期分布	周期性势场
研究对象	电磁波(光)在晶体中的传播 玻色子	电子的输运行为 费米子
本征方程	$\left[\nabla \times \left[\frac{1}{\varepsilon(x)} \nabla \times \right] \right] H(x) = \frac{\omega^2}{c^2} H(x)$	$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$
本征矢	电场强度、磁场强度;矢量	波函数;标量
特 征	光子禁带 在缺陷处的局域模式 表面态	电子禁带 缺陷态 表面态
尺 度	电磁波(光)波长	原子尺寸

原子自发辐射速率的改变

二能级原子系统：



$$h\nu = E_1 - E_2$$

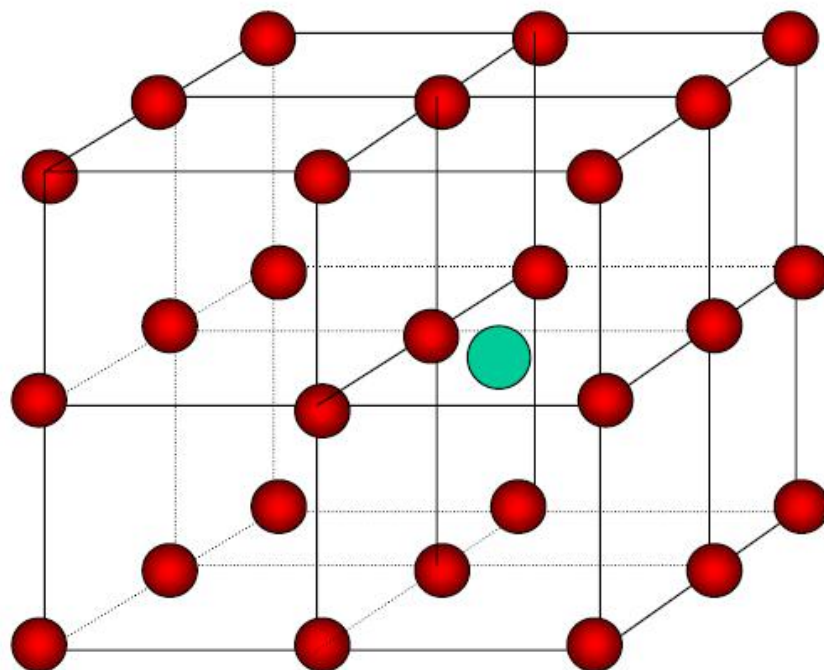
在自由空间：原子能向任意模式辐射光子（能量，动量守恒）

什么时候辐射，向哪个特定模式辐射是不确定的

自发辐射速率 $A \propto \Omega_{ef} \cdot \rho(\nu)$

通过改变光子态密度来改变自发辐射速率

光子晶体中原子自发辐射的抑制和改变



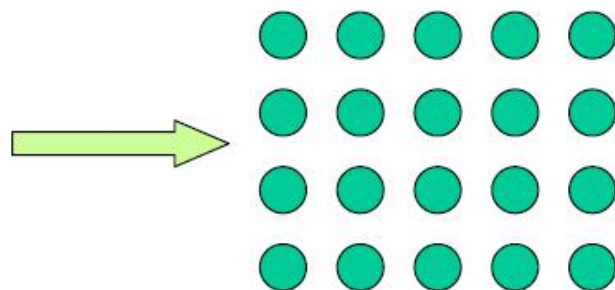
完全光子能隙: $\rho(\nu)=0$

不完全能隙 $\rho(\nu)$ 被改变

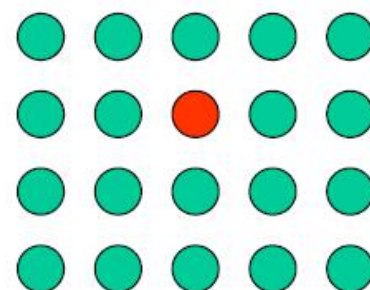
当处于光子晶体中的原子的辐射频率落在完全光子能隙中

自发辐射被抑制，落在不完全能隙中时自发辐射的速率被改变

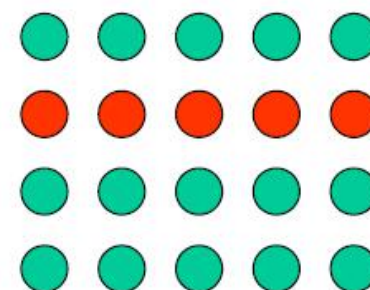
完整的光子晶体



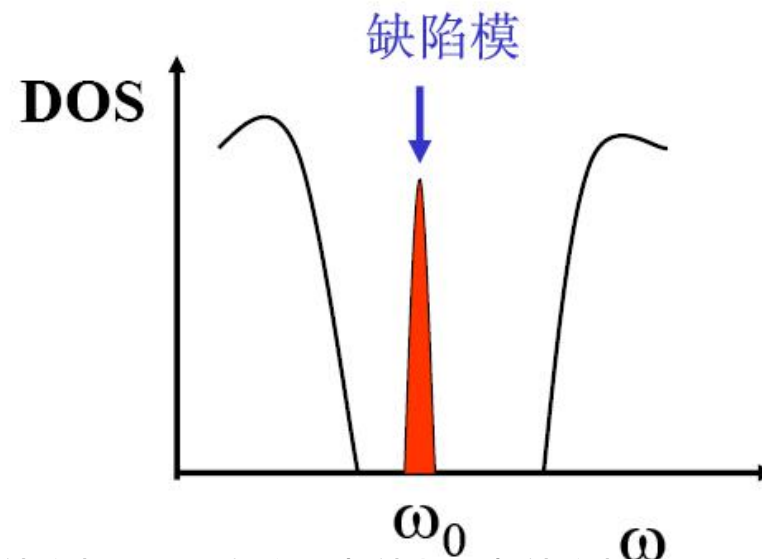
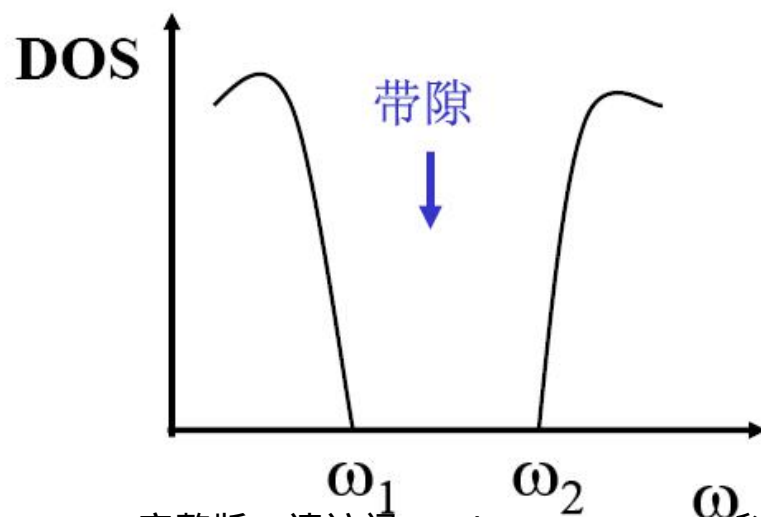
有缺陷的光子晶体



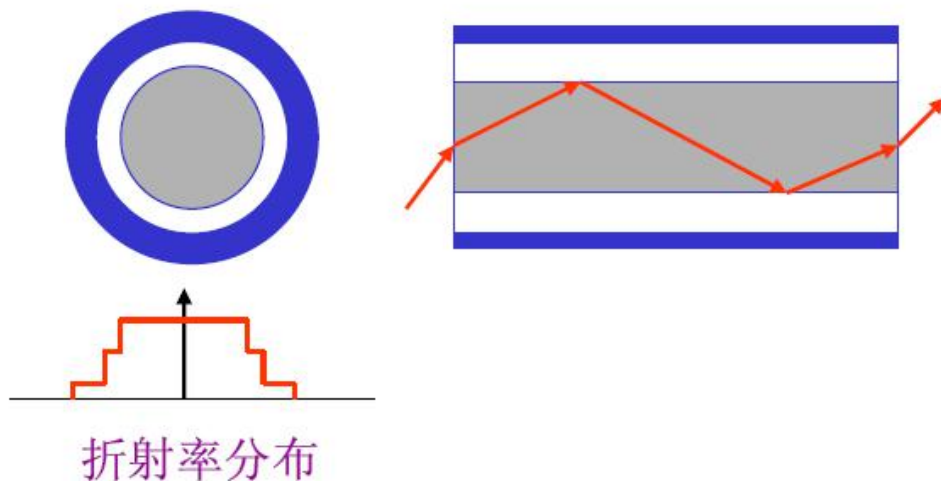
光子晶体微腔



光子晶体波导

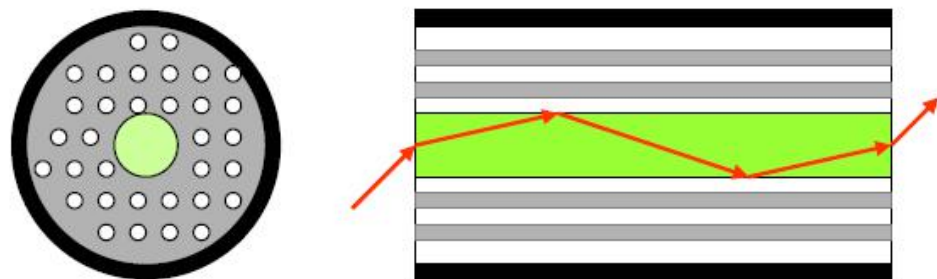


普通光纤：全内反射



损耗，色散，
单模光纤直径小
单模波长有限
特定的工作波长

光子晶体光纤：光子能隙全反射



无损耗，色散可设计，

大直径单模光纤

所有波长能单模工作

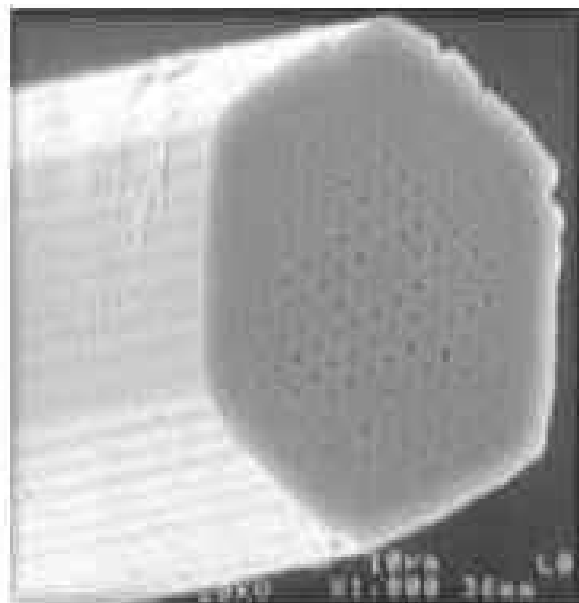
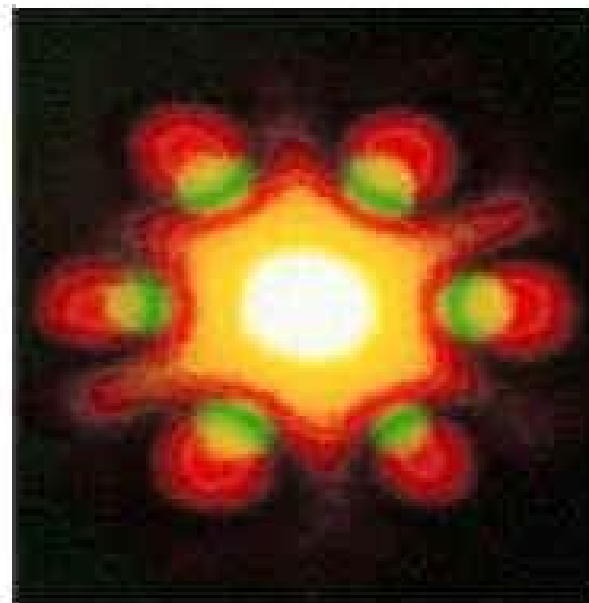


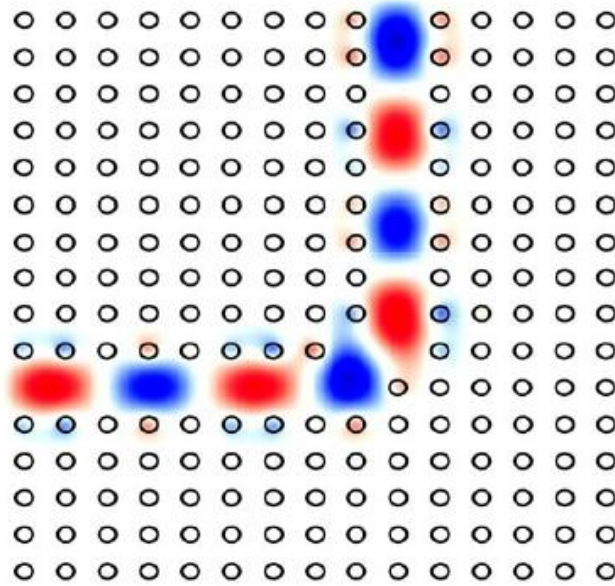
图3 (a) PCF 实物



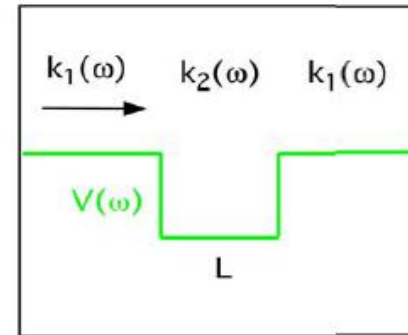
(b) 光传输效果

Lossless Bends

100% Transmission through Sharp Bends



Maps onto problem of
Electron Resonant
Scattering in 1D

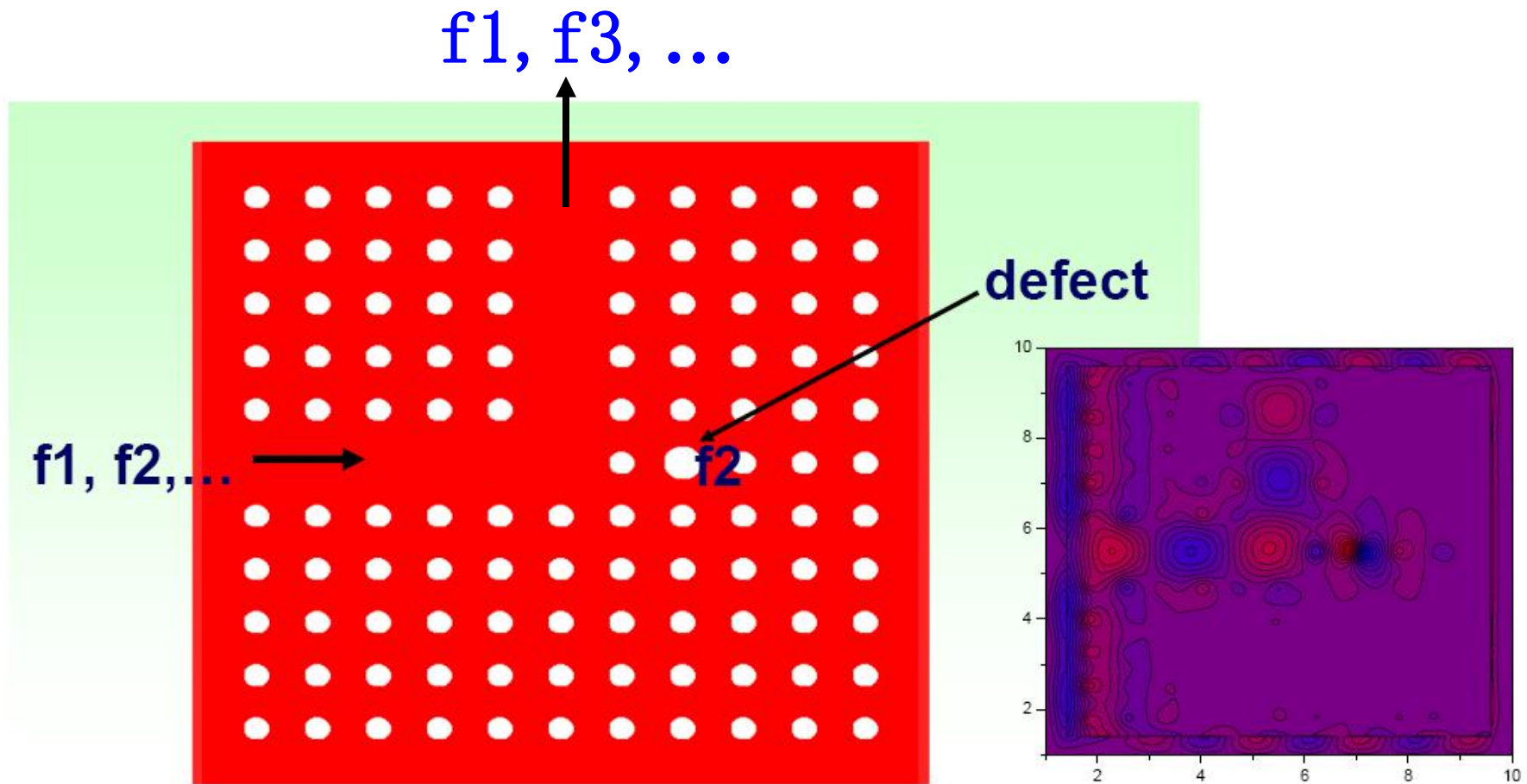


[A. Mekis *et al.*,
Phys. Rev. Lett. **77**, 3787 (1996)]

symmetry + single-mode + “1d” = resonances of 100% transmission

Multiplexer

Coupling of guided modes and defect modes



晶体及电子运动规律
20世纪上半期



晶体管及半导体器件
40-50年代



集成化
60年代之后



微电子产业

光子晶体概念提出
1987年

光子晶体特性及器件研究
90年代

光子晶体器件集成研究
至今



?

光子产业

面临的问题：

- (1) 制备可以对波长在可见光范围内的光产生BandGap的光子晶体还有很大的困难
- (2) 解决随意在任意位置引入需要的缺陷的问题
- (3) 制作高效率光子传导材料的技术问题
- (4) 如何将现在的电流和电压加到光子晶体上的问题

<http://www.pbglink.com/>

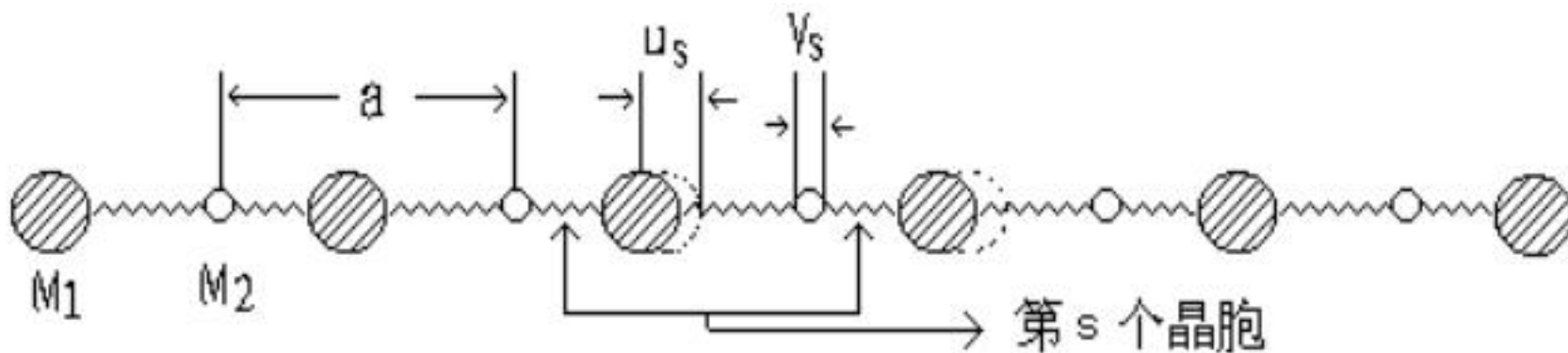
Project 2

查文献，综述近一两年光子晶体研究的进展.

(3) 张量波

晶格的运动(格波)：晶格动力学

举例 一维复式格子



若只考虑最近邻近近似，第 s 个晶胞中质量为 M_1 的原子所受力为：

$$-c (u_s - v_s) - c (u_s - v_{s-1})$$

其运动方程为

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = -c[(u_s - v_s) + (u_s - v_{s-1})]$$

同理可写出第s个晶胞中质量为 M_2 的原子的运动方程为：

$$\begin{aligned} M_2 \frac{d^2 u}{dt^2} &= c(v_s - u_{s+1}) + (v_s - u_s) \\ &= c(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \end{aligned}$$

$$u_s = u e^{-i(\omega t - ska)}, \quad v_s = v e^{-i(\omega t - ska)}$$

u ， v 可以是复数，第 s 个晶胞中质量为 M_1 ， M_2 的原子的 ω 与 k 相同，但振幅不同，由于 u ， v 是复数，故 u ， v 可以有一个相因子之差，表示它们之间的相位关系。

我们将代入运动方程得：

$$-\omega^2 M_1 u = cv (1 + e^{-ika}) - 2cu$$

$$-\omega^2 M_2 v = cu (e^{ika} + 1) - 2cv$$

这是以u, v为未知数的方程组，要有非零解须系数行列式为零。便可得到：

$$\begin{vmatrix} 2c - M_1 \omega^2 & -c(1 + e^{-ika}) \\ -c(1 + e^{ika}) & 2c - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

展开此行列式可得：

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2c(M_1 + M_2)\omega^2 + 2c^2(1 - \cos ka) = 0$$

即
$$\omega^2 = \frac{c}{M_1 M_2} [M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos ka}]$$

上式中取“+”号时，有较高频率称为光学支色散关系，取“-”号时，有较低频率称为声学支色散关系。

光学支和声学支格波

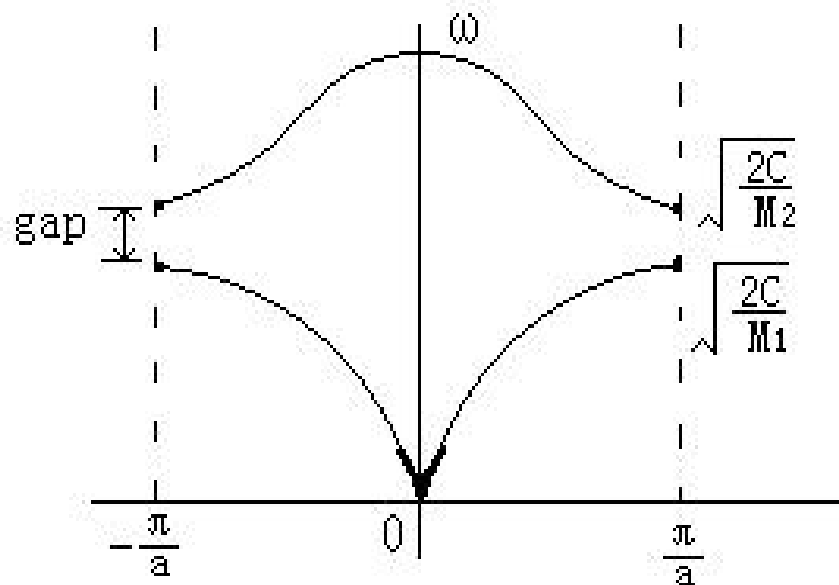
为了讨论比较典型, 我们处理长波极限下的情况。当 $ka \ll 1$
(即波长比点阵常数大得多的光学支与声学支)

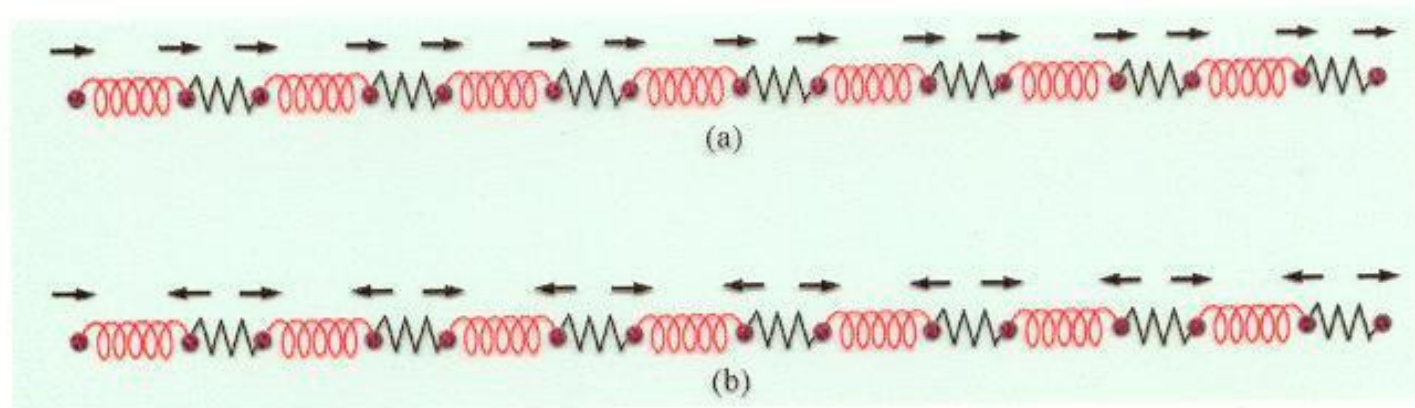
当 $k = \pm \frac{\pi}{a}$ 时, 则 $\cos ka = -1$

设 $M_1 > M_2$

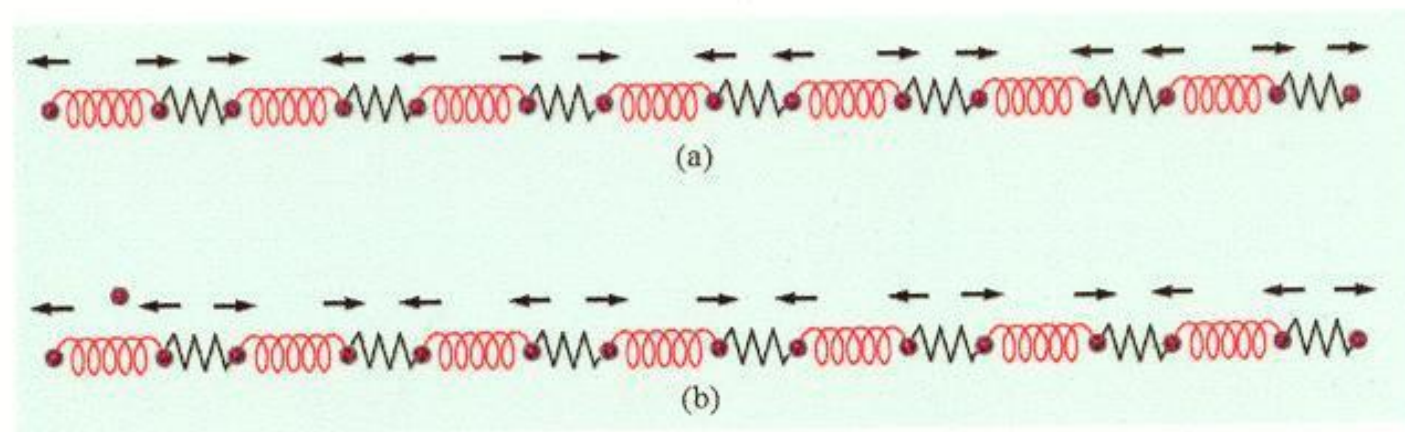
对声学支 $\omega^2 = 2c / M_1$

对光学支 $\omega^2 = 2C / M_2$





双原子链中的长声学模(a)和长光学模(b)。



双原子链在布里渊区边界 $k=\pm\pi/a$ 的声学模(a)及光学模(b)。

三维晶格的振动

三维复式格子 —— 一个原胞中有 n 个原子

原子的质量 $m_1, m_2, m_3, \cdots m_n$

晶体的原胞数目 $N = N_1 N_2 N_3$

第 l 个原胞的位置 $\vec{R}(l) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$

原胞中各原子的位置 $\vec{R} \begin{pmatrix} l \\ 1 \end{pmatrix}, \vec{R} \begin{pmatrix} l \\ 2 \end{pmatrix}, \vec{R} \begin{pmatrix} l \\ 3 \end{pmatrix}, \cdots \vec{R} \begin{pmatrix} l \\ n \end{pmatrix}$

各原子偏离格点的位移 $\vec{\mu} \begin{pmatrix} l \\ 1 \end{pmatrix}, \vec{\mu} \begin{pmatrix} l \\ 2 \end{pmatrix}, \vec{\mu} \begin{pmatrix} l \\ 3 \end{pmatrix}, \cdots \vec{\mu} \begin{pmatrix} l \\ n \end{pmatrix}$

第k个原子运动方程 $m_k \ddot{\mu}_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = -2\beta\mu_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} + \dots$

$$\alpha = 1, 2, 3$$

—— 原子在三个方向上的位移分量

—— 一个原胞中有3n个类似的方程

方程右边是原子位移的线性齐次函数，其方程的解

$$\bar{\mu} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \bar{A}_k e^{i[\omega t - \bar{R} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \cdot \bar{q}]}$$

将方程解代回3n个运动方程

—— 3n个线性齐次方程 $m_k \omega^2 A_{k\alpha} = \sum_{k' \beta} C_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \vec{q} \\ k, k' \end{pmatrix} A_{k'\beta}$

$$A_{1x}, A_{1y}, A_{1z}; A_{2x}, A_{2y}, A_{2z}; \cdots A_{nx}, A_{ny}, A_{nz};$$

$$\alpha = 1, 2, 3; \beta = 1, 2, 3; k' = 1, 2, \cdots n, \neq k$$

—— 系数行列式为零条件，得到3n个 $\omega_j (j = 1, 2, 3, \cdots 3n)$

长波极限 $q \rightarrow 0$ 3个 $\omega_j \propto q$

—— $\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3, \cdots \vec{A}_n$ 趋于一致

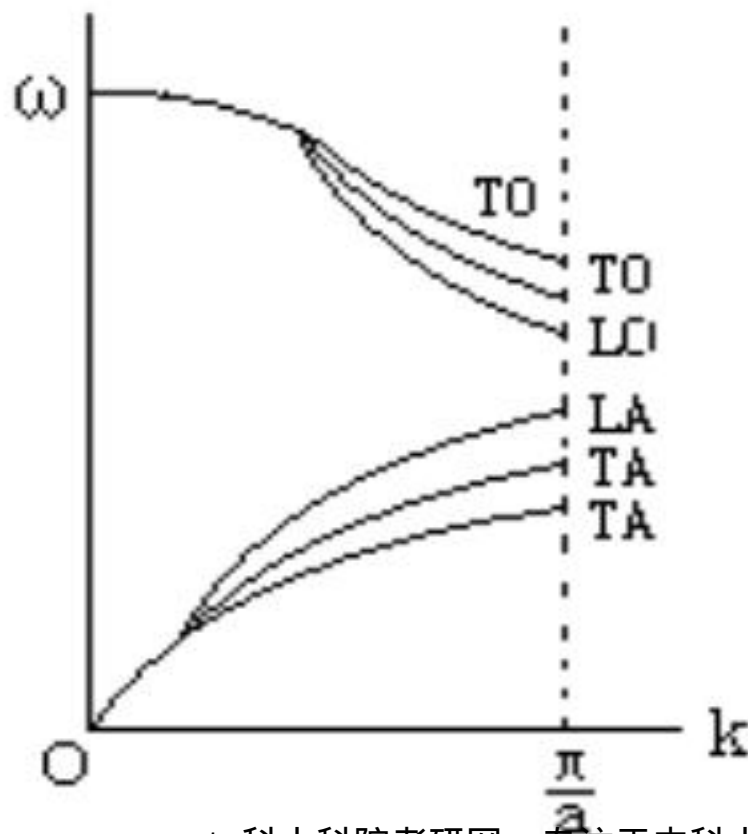
—— 三个频率对应的格波描述不同原胞之间的相对运动

—— 3支声学波

—— $3n-3$ 支长波极限的格波描述一个原胞中各原子间的相对运动

—— $3n-3$ 支光学波

结论：晶体中一个原胞中有 n 个原子组成，有3支声学波和 $3n-3$ 支光学波



4. 范式的开拓和深化

开拓： 无序体系

深化： 量子相干性

无序体系：相对于周期性晶体结构而言。非晶，液晶，准晶，液体等。 k 不是好量子数

量子相干性：主要体现在输运性质方面，输运性质由载流子对散射中心散射决定：弹性散射+非弹性散射

弹性散射平均自由程

非弹性散射平均自由程

介观体系：体系尺度 $<$ 非弹性散射平均自由程

AB效应.....

1.3 量子化学的范式

1. 量子化学

对象：原子，分子的结构和性质

方法：量子力学（求解体系波函数）

(1) 价键理论(电子配对理论)：1927年Heitler 和 London处理H₂分子的成键，然后 Slater, Pauling发展.

主要思想：电子两两配对形成定域的化学键[原子轨道(或杂化轨道)的乘积]

1927 年，Heitler、Lorden H₂ 分子

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}}$$

变分原理：试探波函数 $\Psi_1 = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$; $\Psi_2 = \varphi_a(2)\varphi_b(1)$, $\chi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$

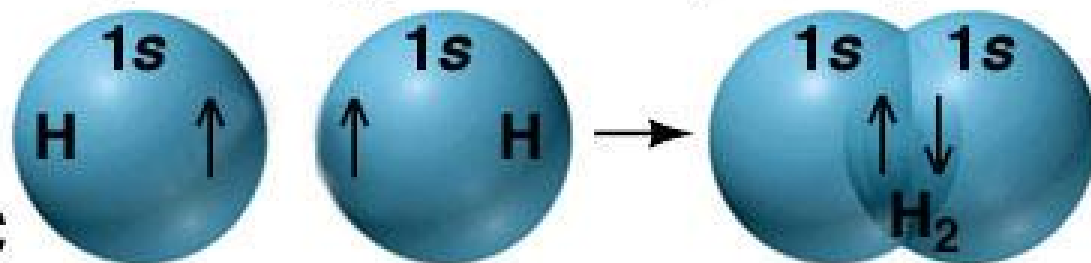
$$E = \frac{\langle \chi | H | \chi \rangle}{\langle \chi | \chi \rangle}.$$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

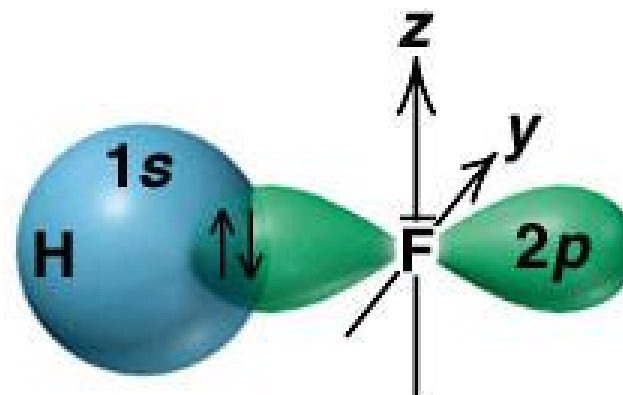
Valence Bond Theory

- **Bond = overlap of atomic orbitals (AOs)**
- **Extent of overlap = strength of bond**
- **If orbital overlapping has direction, bond will have direction**
- **Valence AOs in a molecule are different than those in unbonded atoms. HYBRIDIZATION, a mixing of AOs, produces hybrid orbitals of equal energy but hybrid character**
- **#AOs mixed = # hybrid orbitals formed**

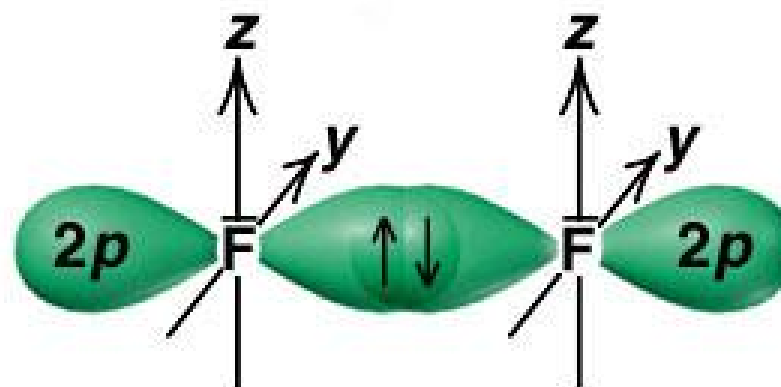
Orbital Overlap and Spin Pairing in Three Diatomic Molecules



A Hydrogen, H_2

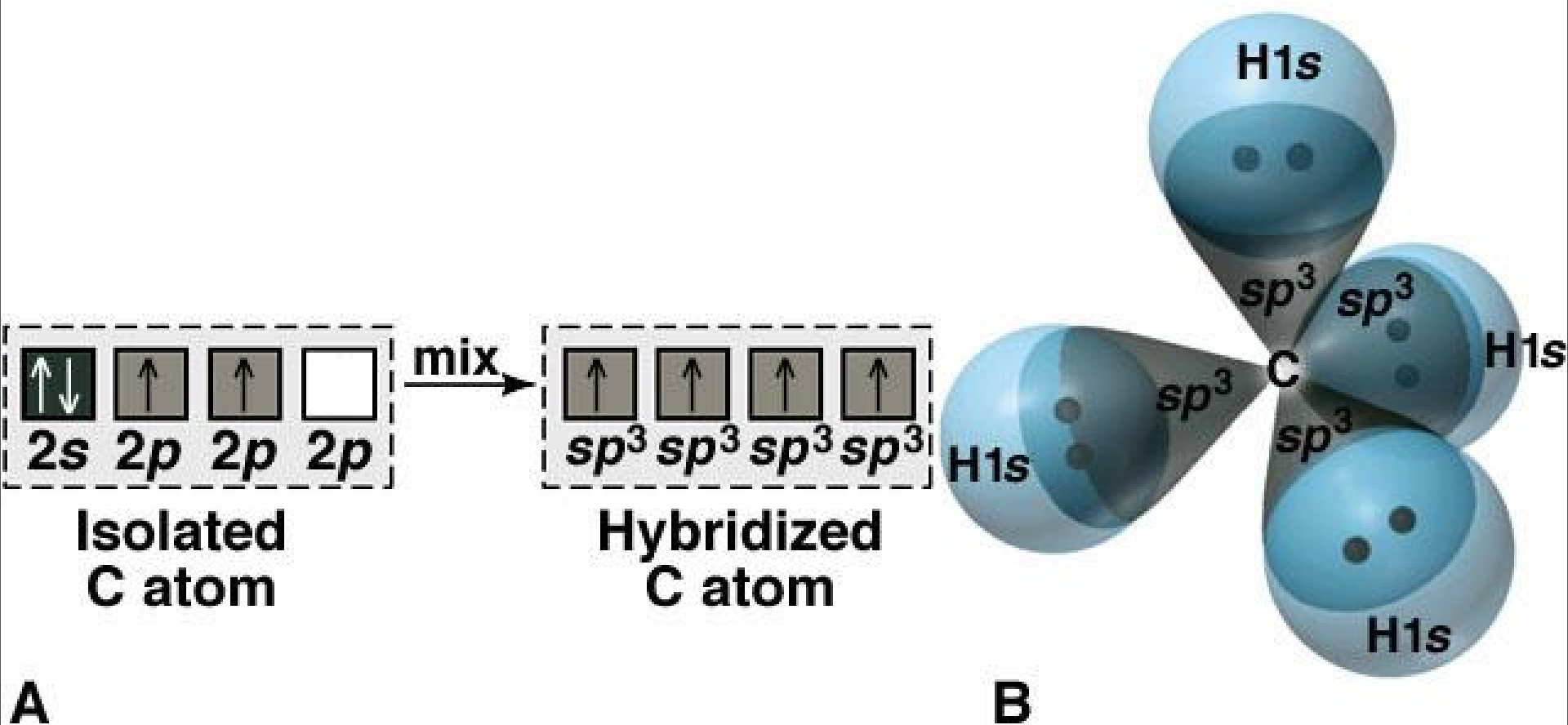


B Hydrogen fluoride, HF

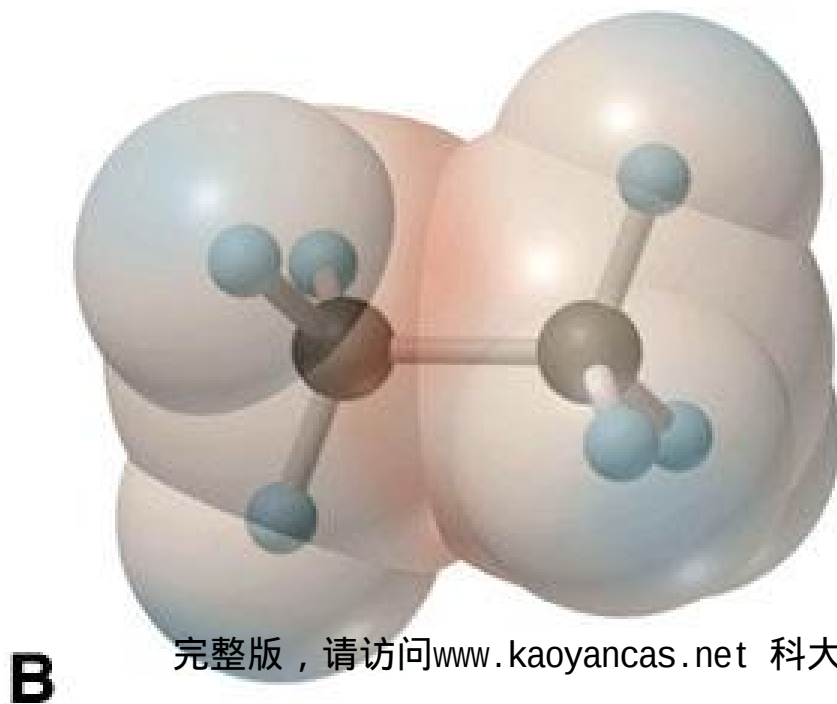
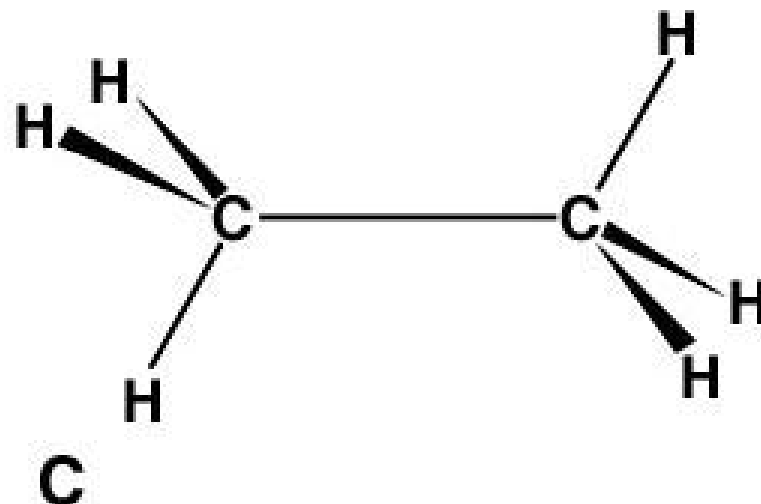
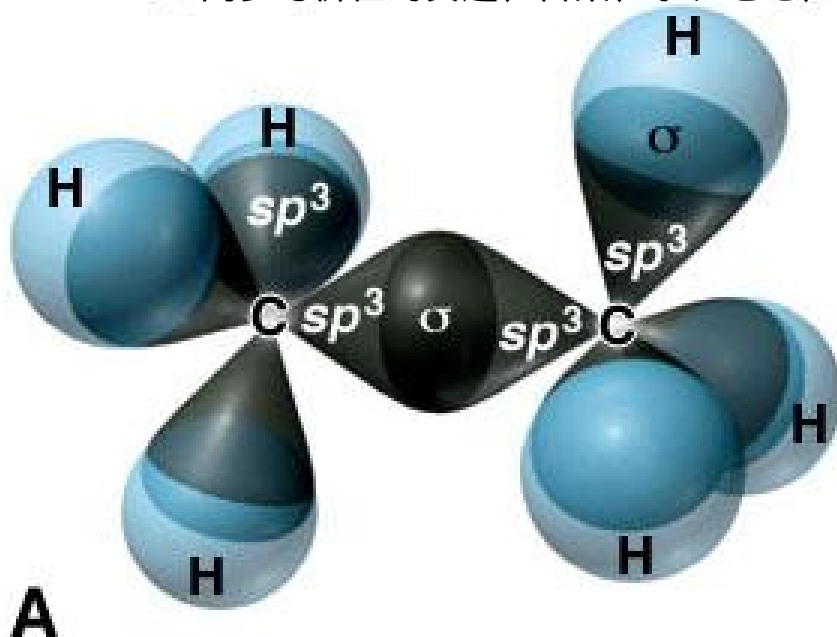


C Fluorine, F_2

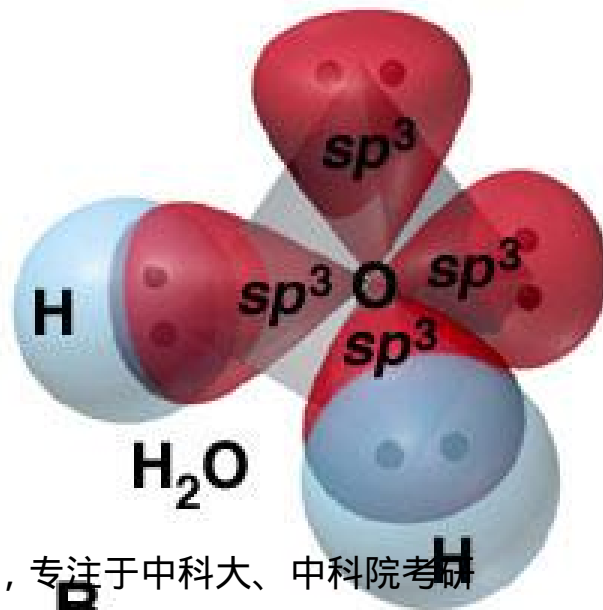
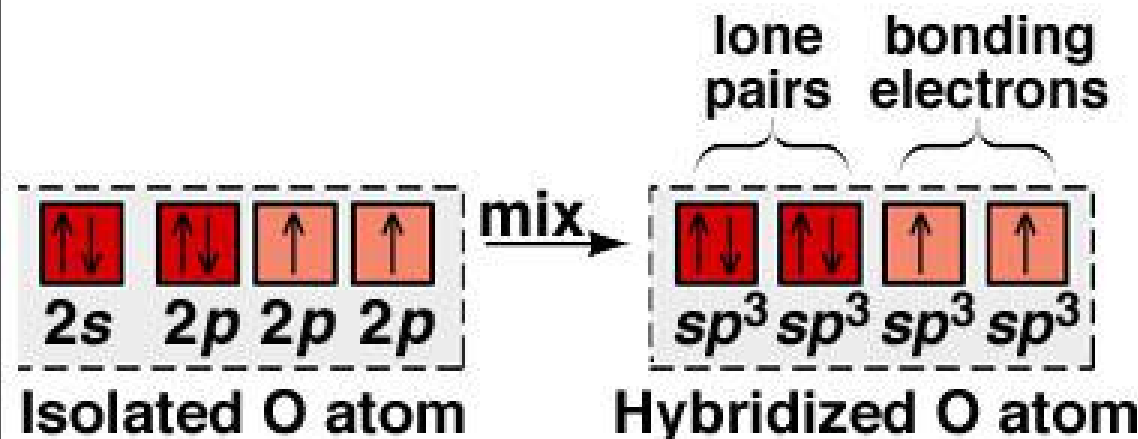
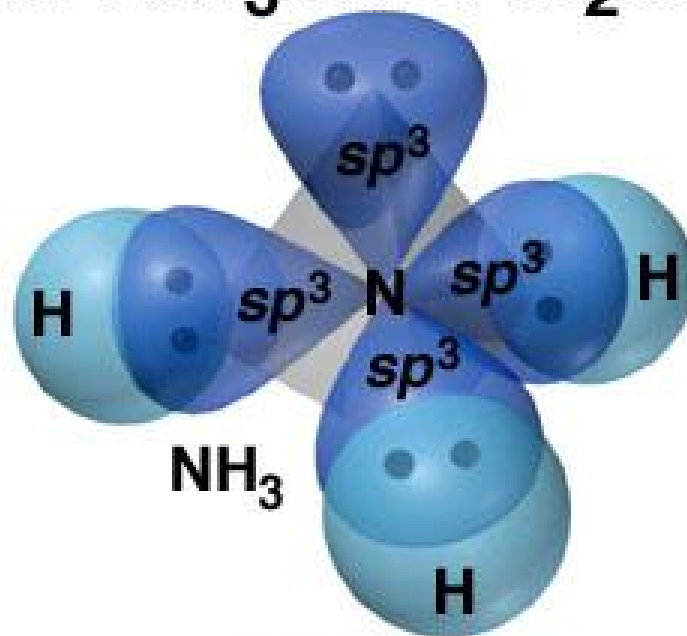
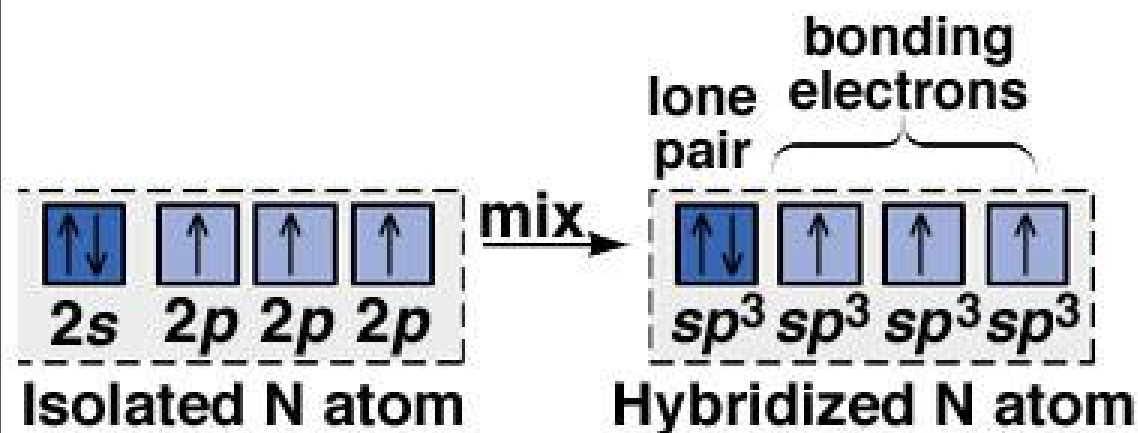
The sp^3 Hybrid Orbitals in CH_4



The σ Bonds in Ethane (C_2H_6)



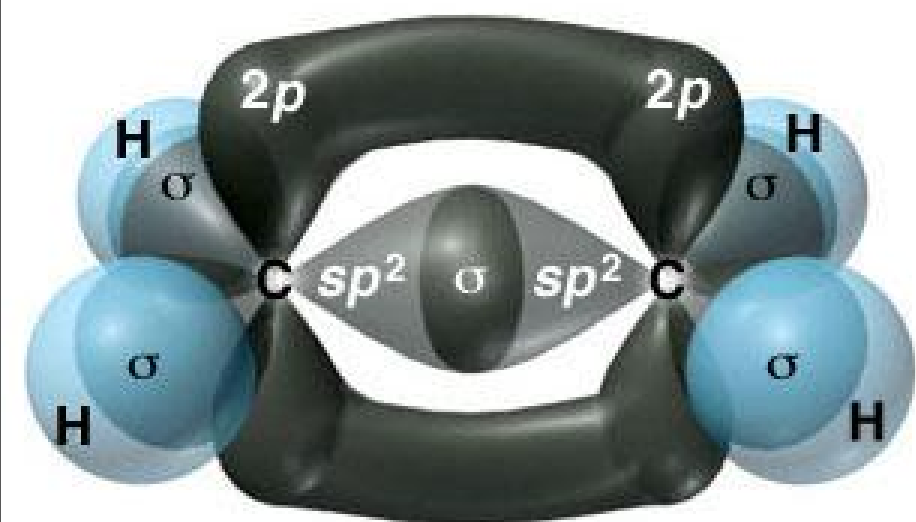
The sp^3 Hybrid Orbitals in NH_3 and H_2O



Hybrid orbitals

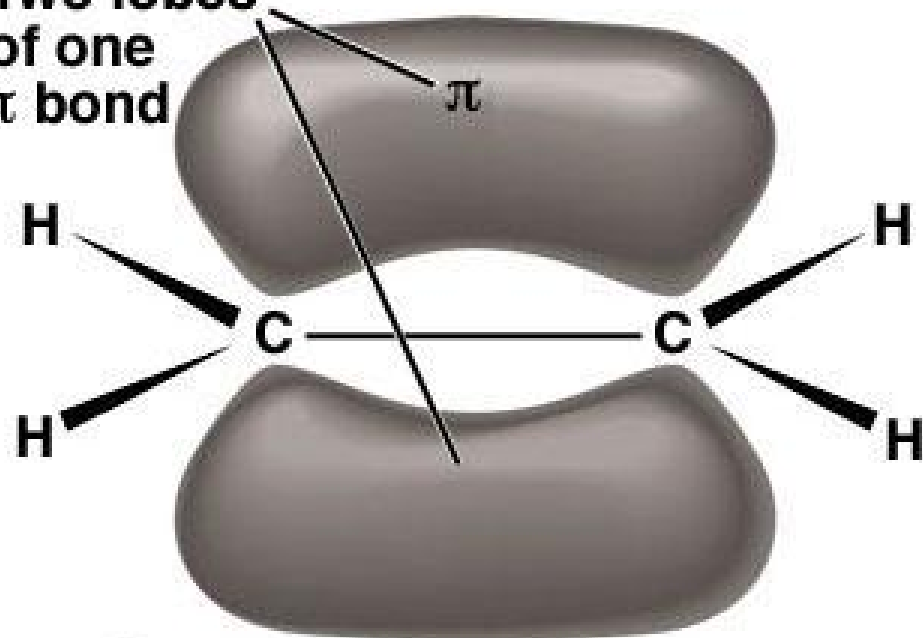
- $s + p + p + p = sp^3 + sp^3 + sp^3 + sp^3$
- head on overlap produce sigma bonds
- sideways overlap of unhybridized p orbitals produce pi bonds
- How will this affect the character of s and p bonds?

The σ and π Bonds of Ethylene (C_2H_4)

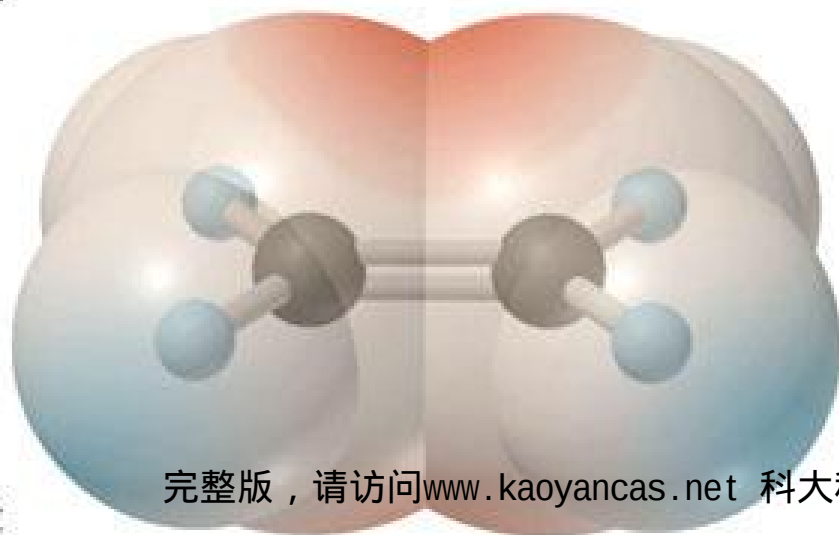


A

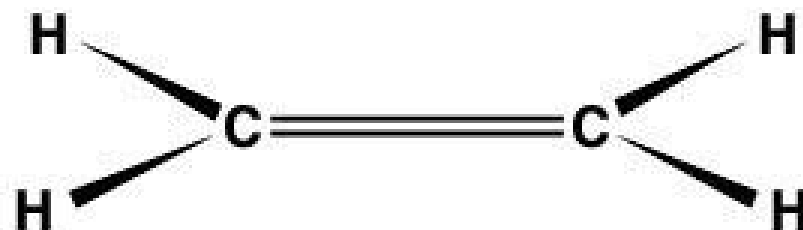
Two lobes
of one
 π bond



B



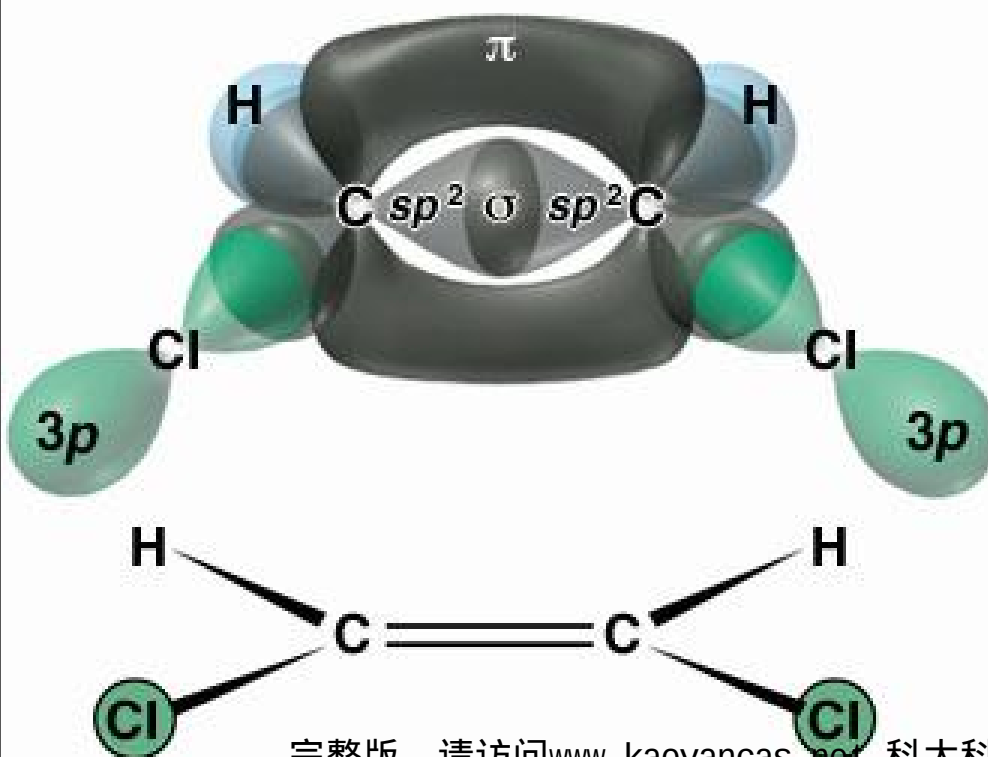
C



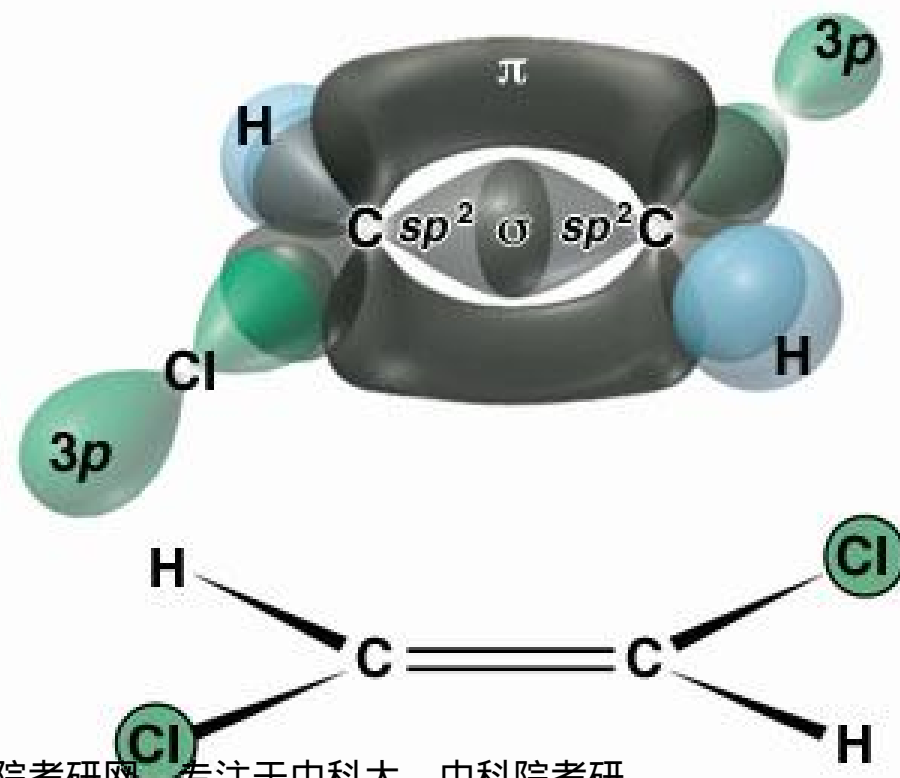
D

Restricted Rotation of π -bonded Molecules

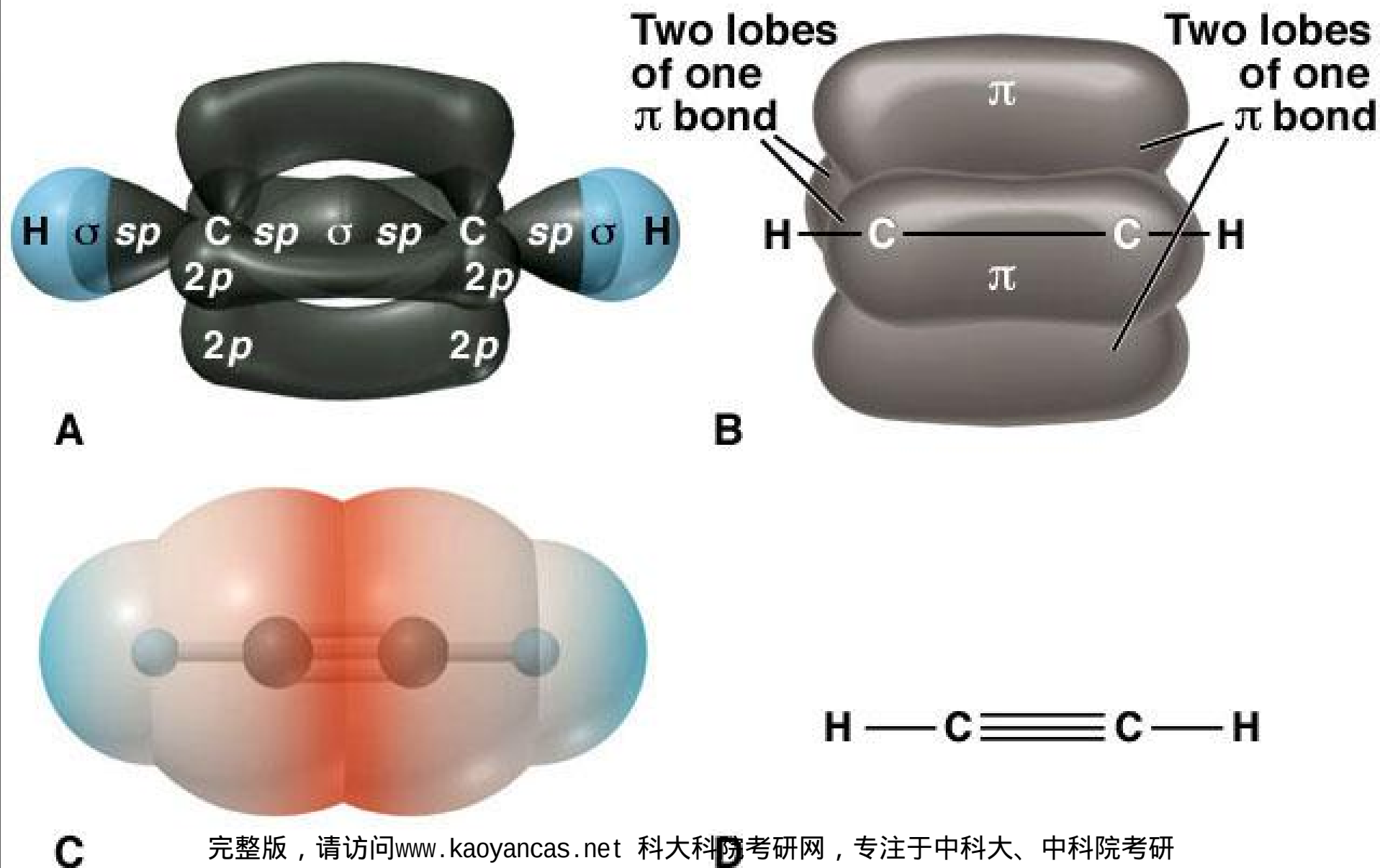
A



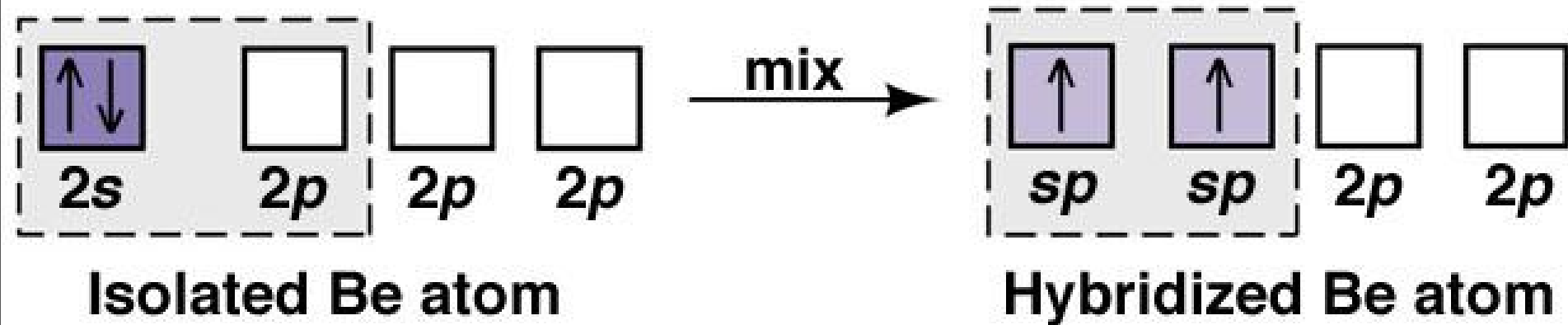
B



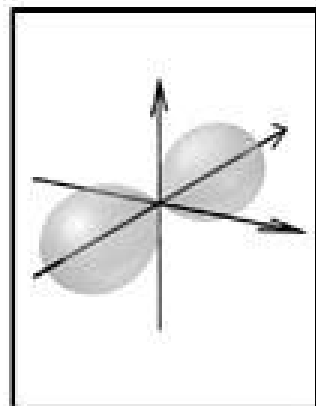
The σ and π Bonds of Acetylene (C_2H_2)



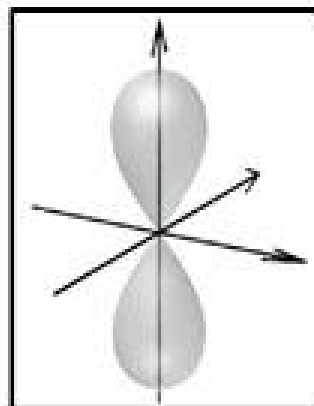
Orbital Box Diagram for Hybridization in Be



Orbital Box Diagram with Orbital Contours

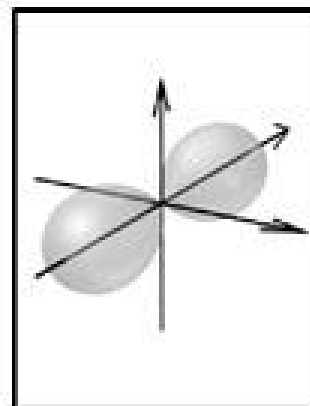


$2p_y$
empty

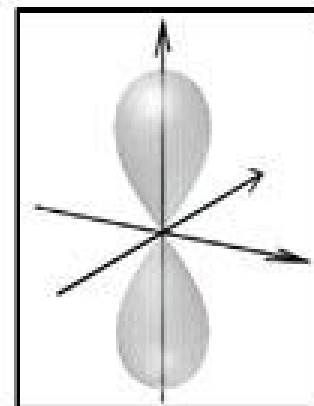


$2p_z$
empty

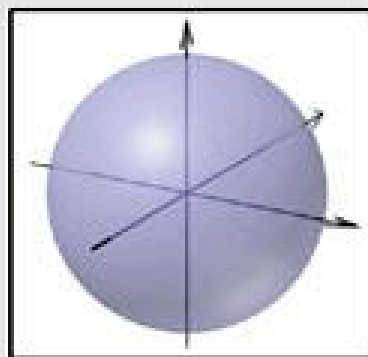
mix →



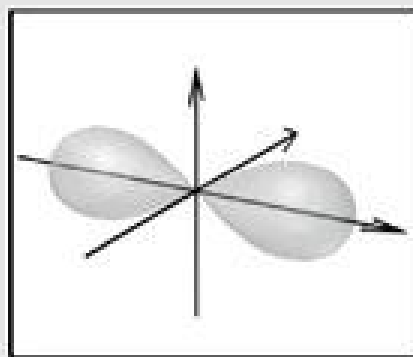
$2p_y$
empty



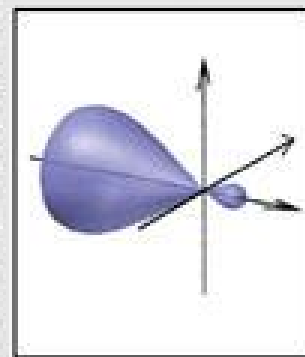
$2p_z$
empty



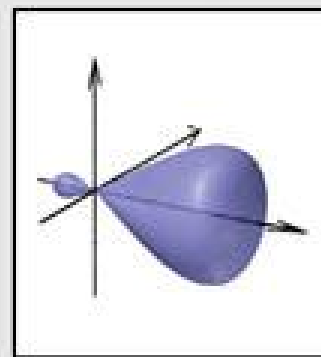
$2s$
two e^-



$2p_x$
empty

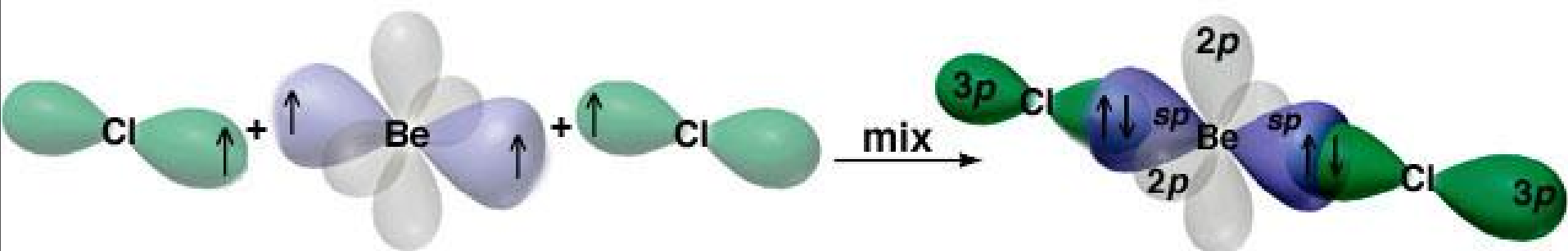


sp
one e^-



sp
one e^-

The sp Hybrid Orbitals in Gaseous BeCl_2



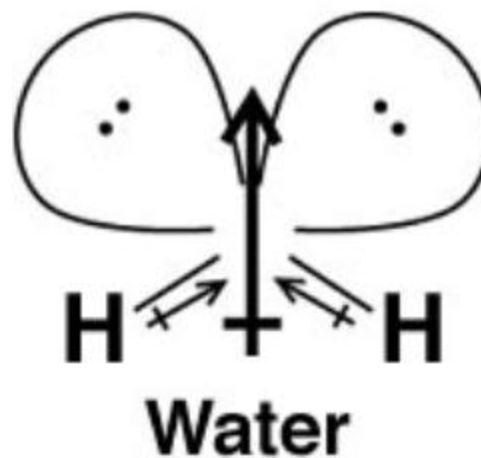
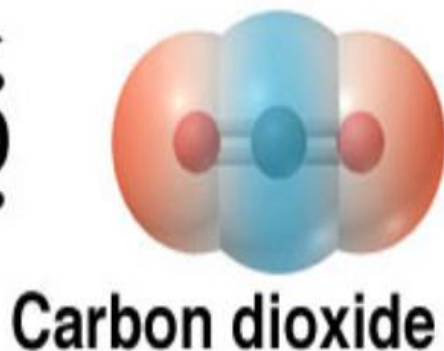
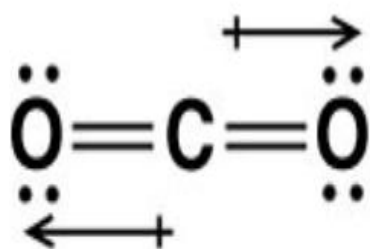
(2)分子轨道理论: 50年代Mulliken, Hund, Slater发展

主要思想:一个分子中的所有轨道都扩展到整个分子上[原子轨道的线性组合]

多电子Schrodinger 方程--轨道近似--单电子方程

有效组成分子轨道的条件:(1)能量相近条件.(2)对称性匹配条件(3)最大重叠条件

化学反应的前线轨道理论(福田谦一, 霍夫曼)



Hartree-Fock Method

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = \hat{H} \psi(r, t)$$

↓

$$\hat{H} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r)$$

↓ BO

$$\hat{H}(R) \psi_i(r) = E_i(R) \psi_i(r)$$

↓



$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i$$

完全忽略库仑势 → 平均场

变分原理

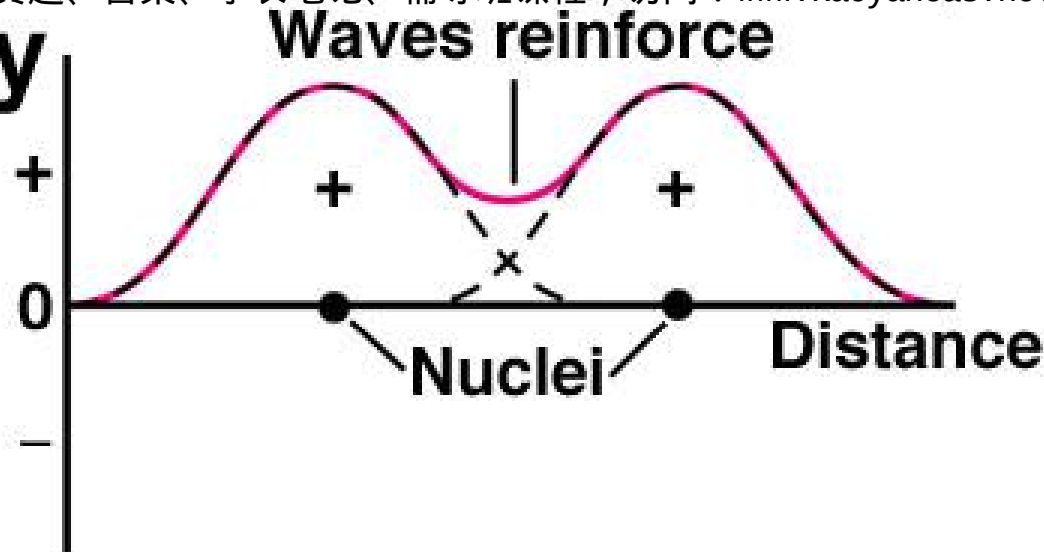
$$\psi_i(r) = |\varphi_1, \varphi_2 \cdots \varphi_N\rangle$$

$$HP \rightarrow SD$$

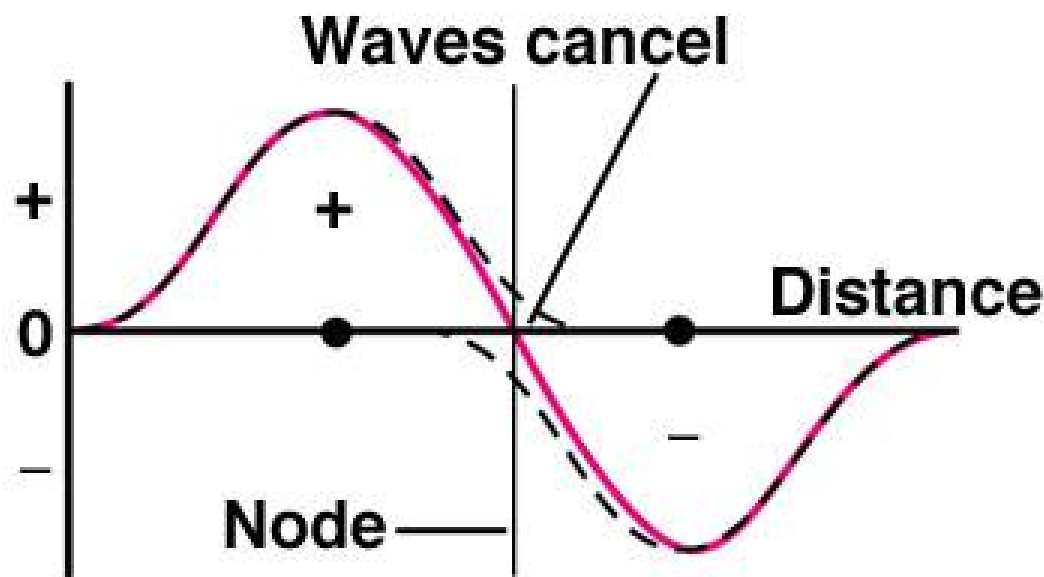
Molecular Orbital Theory (MOT)

- Electrons in a molecule are in a collective
- Bonding orbitals are formed from the addition of AOs (lower energy than AOs)
- Antibonding orbitals are formed from the subtraction of AOs (higher energy than AOs)
- Filling of MO diagram obeys rules of AO diagram
- Bond order = $\frac{1}{2}$ (#bonding e-s - #antibonding e-s)
- Bond order = 0 indicates the species will not exist.

An Analogy between Light Waves and Atomic Wave Functions

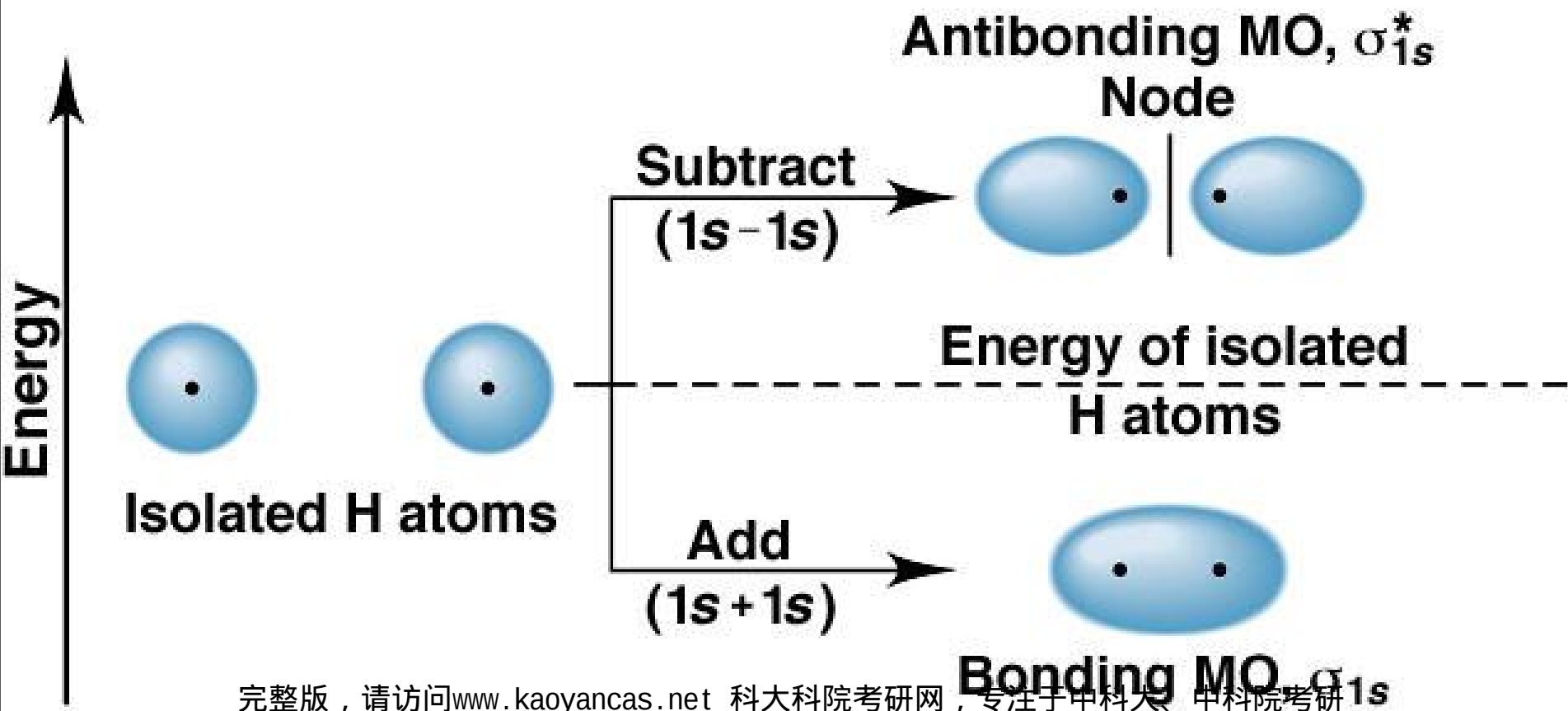


A Amplitudes of wave functions added

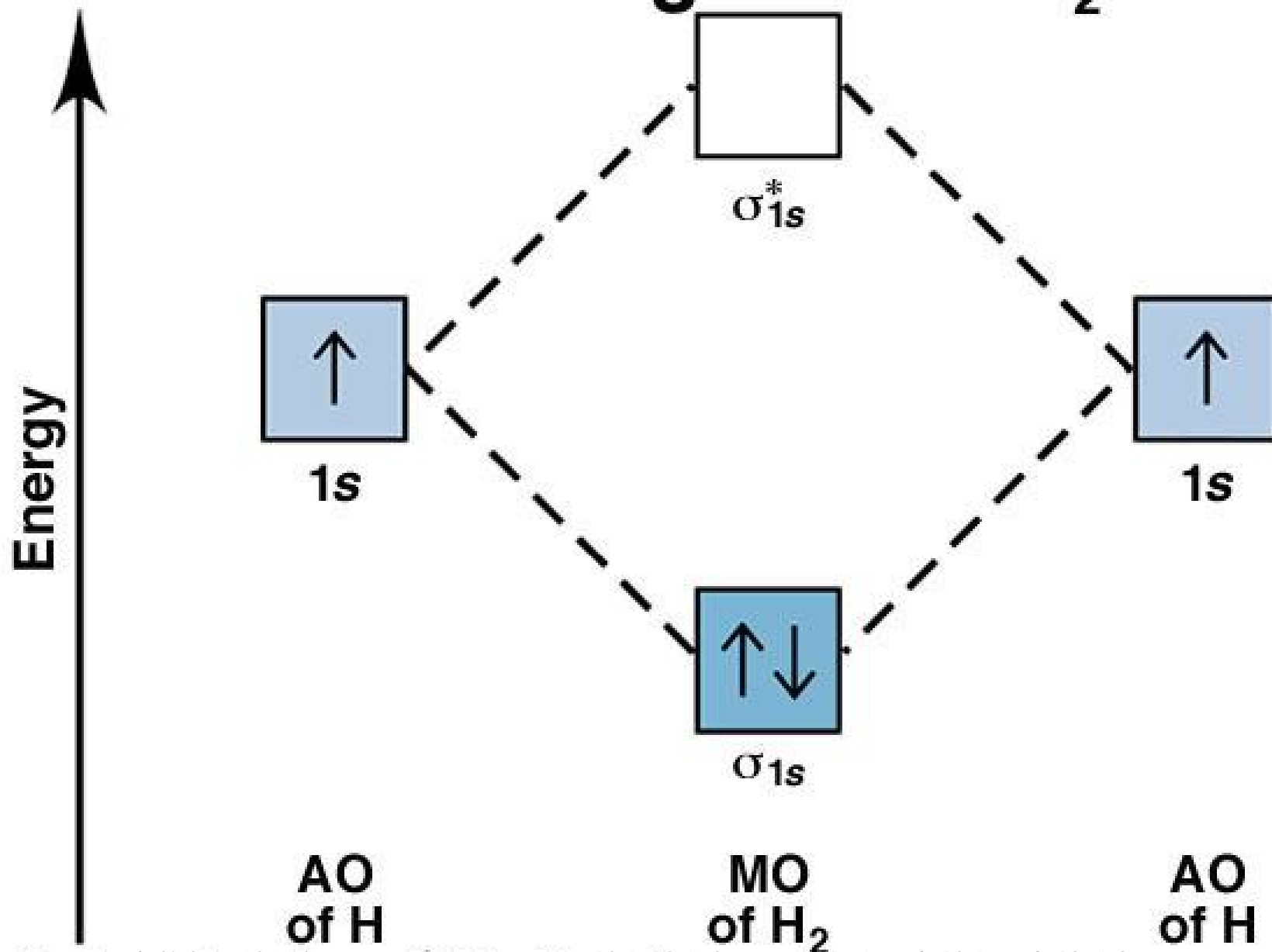


B Amplitudes of wave functions subtracted

Contours and Energies of the Bonding and Antibonding Molecular Orbitals (MOs) in H_2

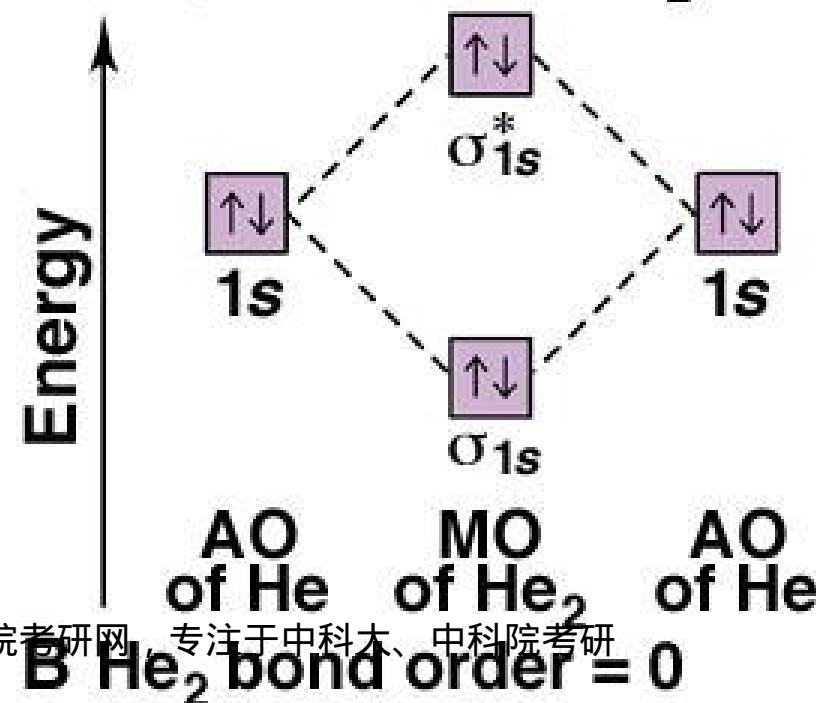
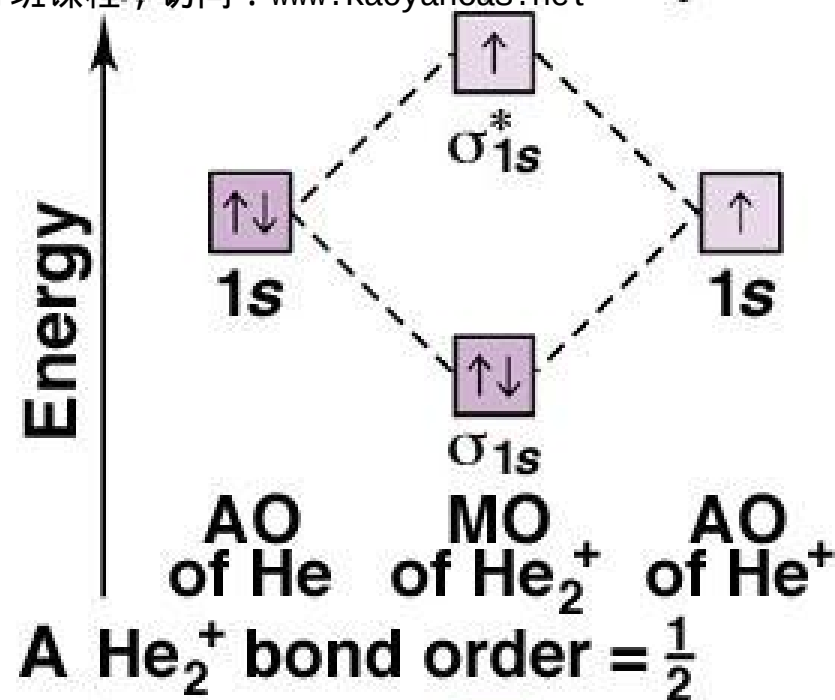


The MO Diagram for H_2

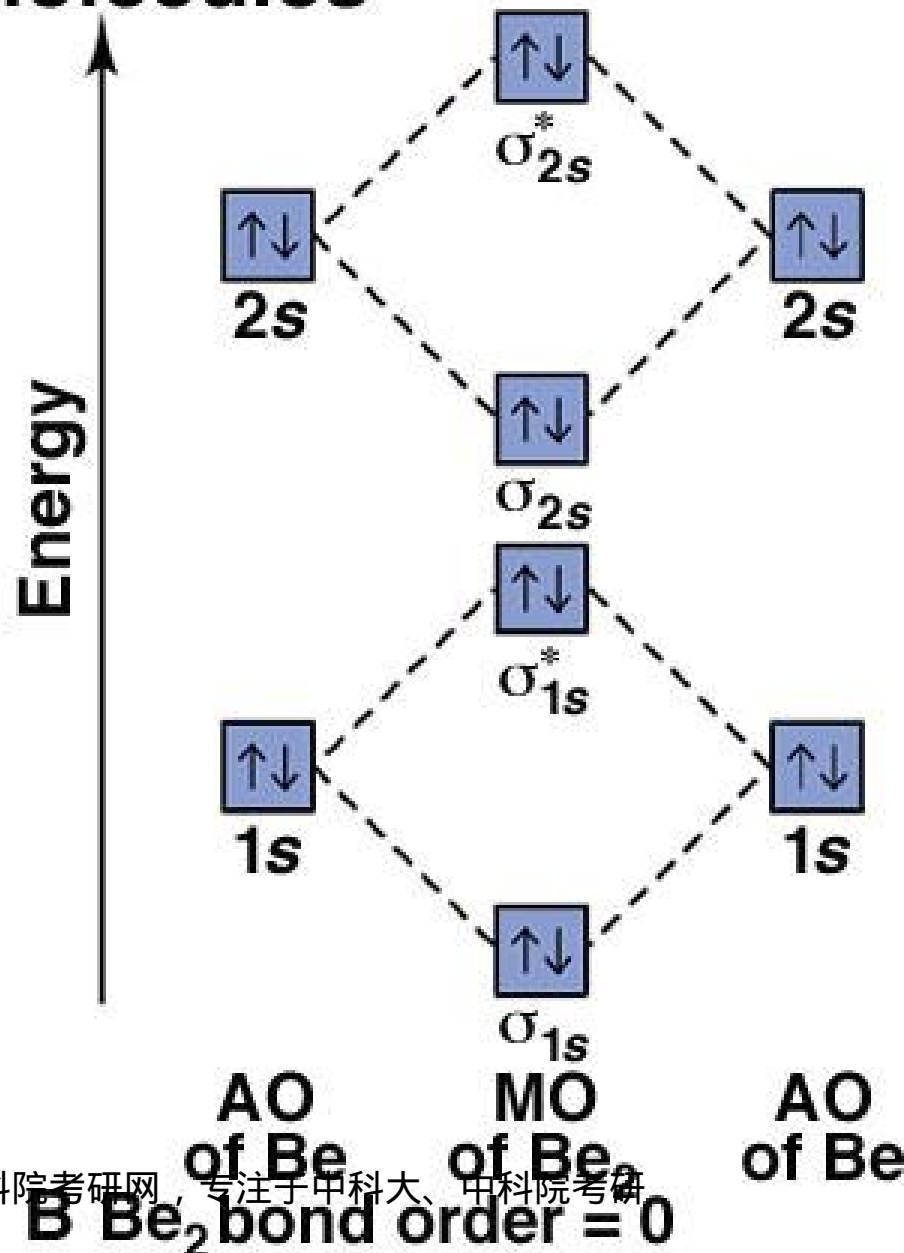
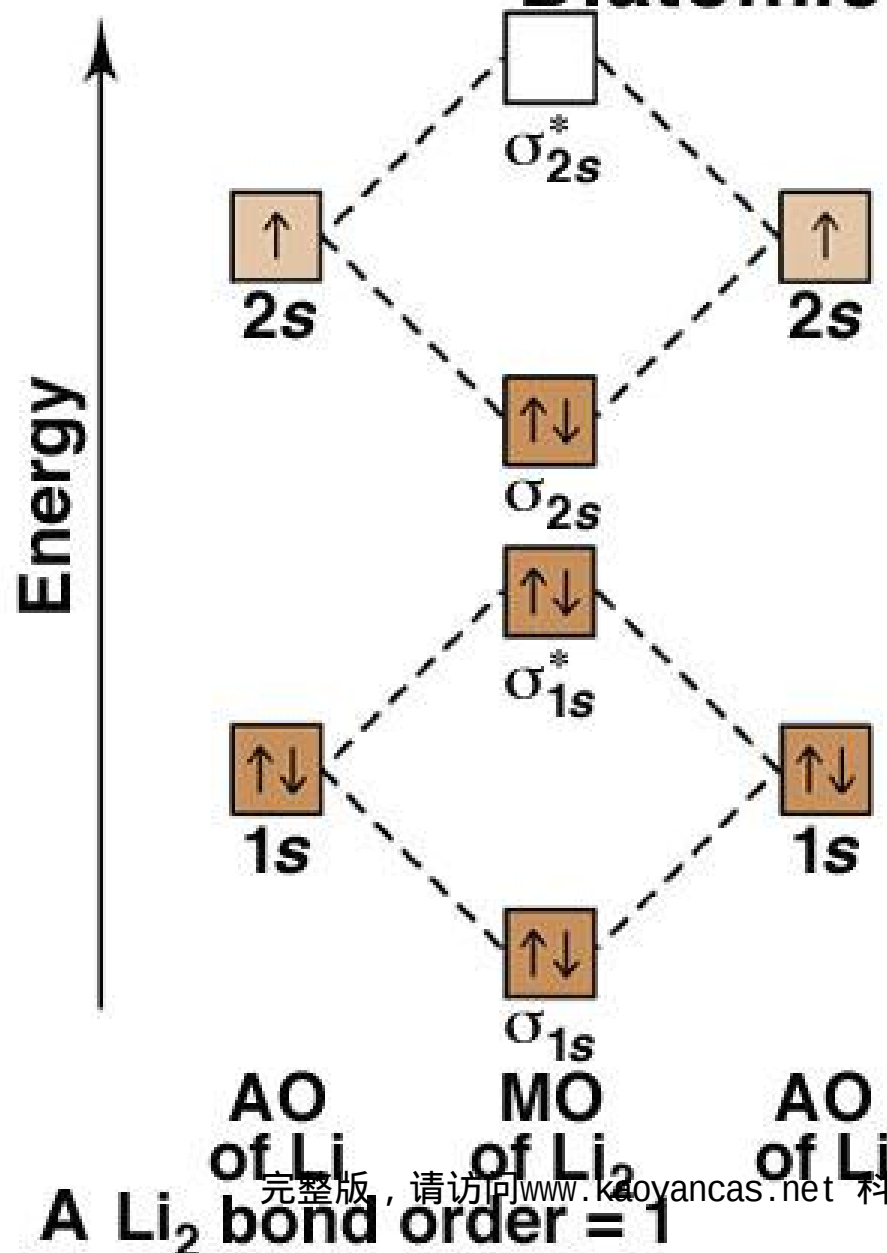


H_2 bond order = $\frac{1}{2}(2 - 0) = 1$ 完整版，请访问 www.kaoyan.com 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

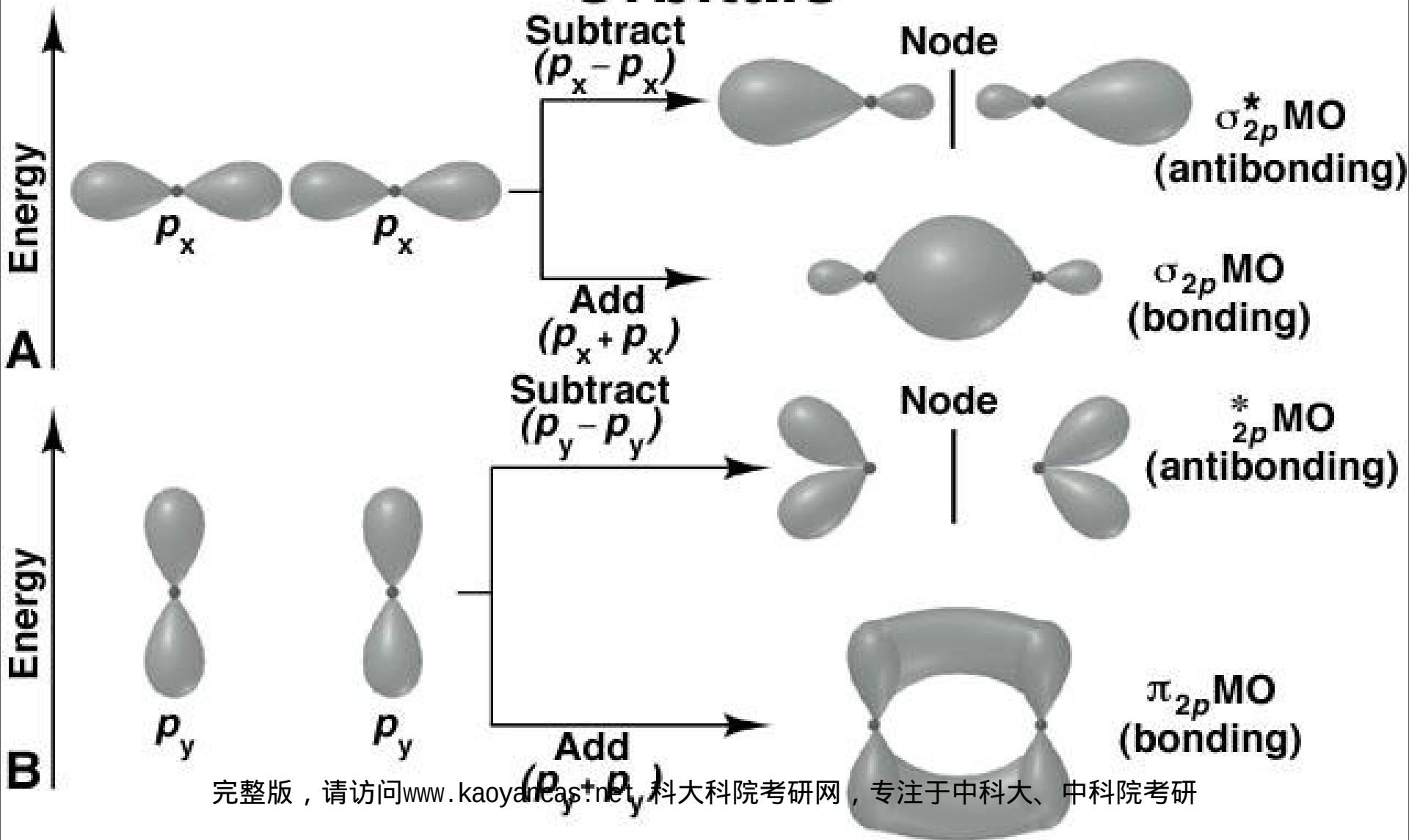
MO Diagrams of He_2^+ and He_2



Bonding in s-block Homonuclear Diatomic Molecules

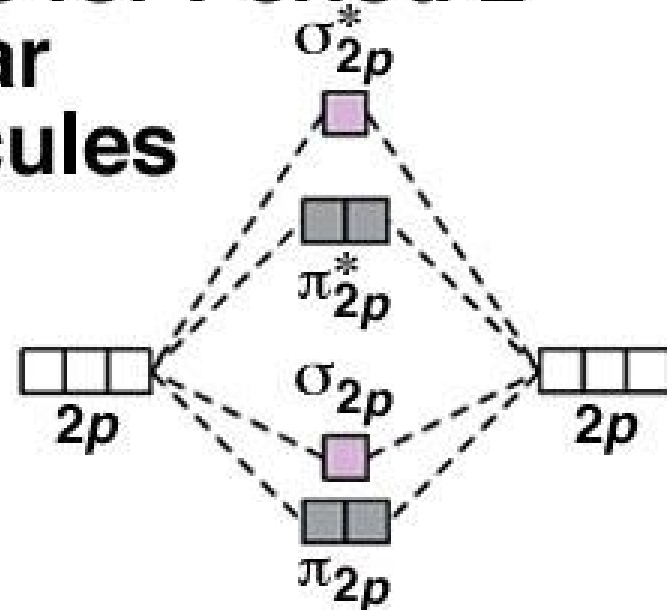
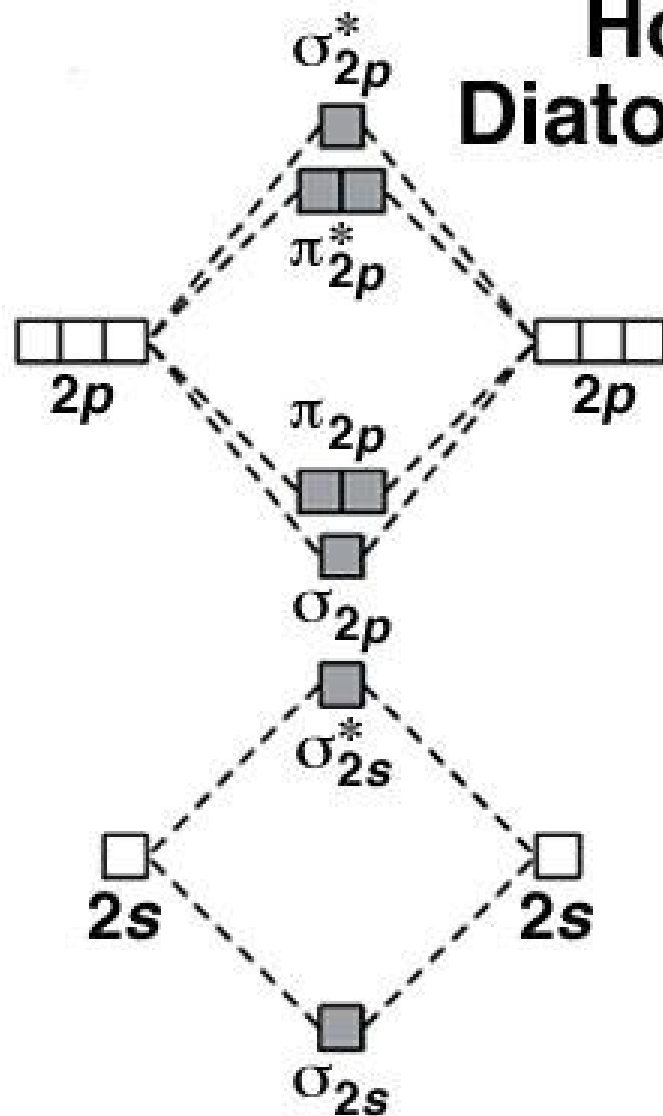


Contours and Energies of σ and π MOs Through Combinations of Atomic $2p$ Orbitals

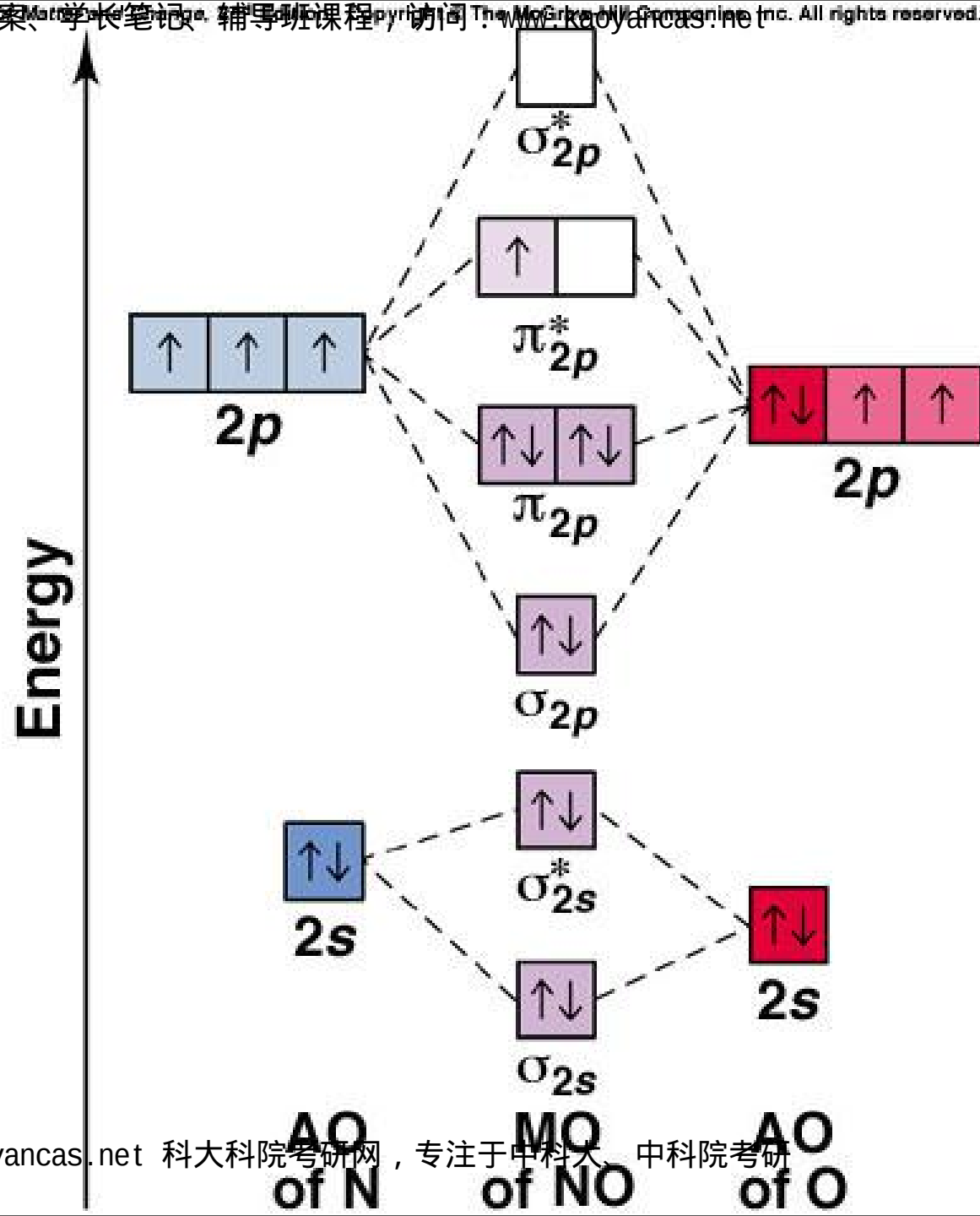


Relative MO Energy Levels for Period 2 Homonuclear Diatomic Molecules

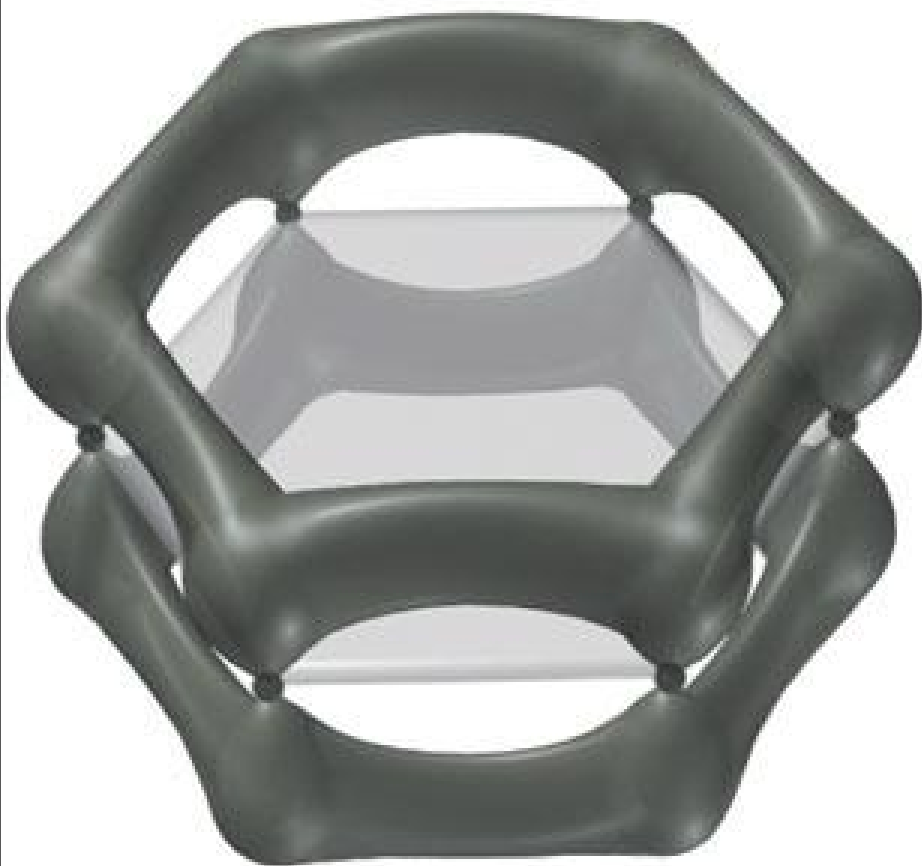
Energy ↑



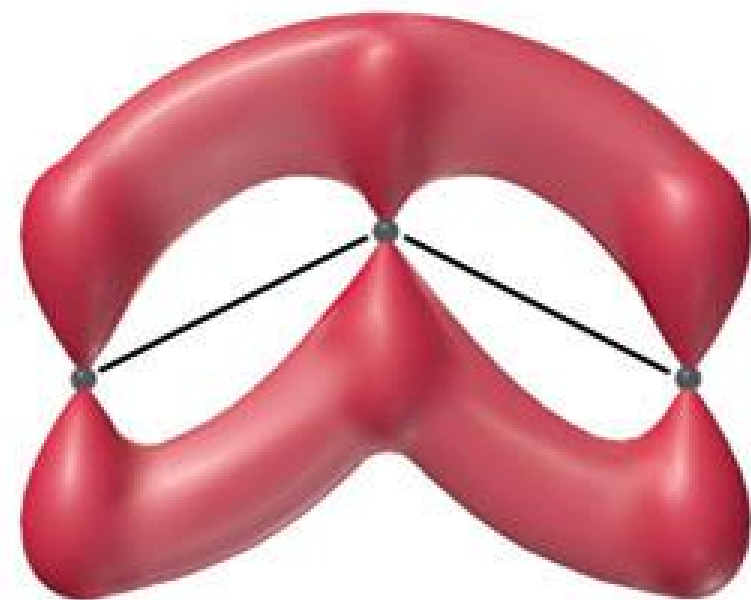
The MO Diagram for NO



The Lowest Energy π -bonding MOs in Benzene and Ozone



A Benzene, C_6H_6



B Ozone, O_3

Comparison of Two Models

- VBT describes organic chemistry very well
- MOT describes small molecules with resonance and the paramagnetic character of oxygen; allows the prediction of whether a species will exist (stability)

MOT已是量化的主流， Gaussian软件落户千万实验室

JOHN A. POPLA (1925---2005)

1998 Nobel Laureate in Chemistry

for his development of computational methods in quantum chemistry



2. 范式

核心思想：实空间中的几何位形, 电子的局域化, 电子密度的集中和电荷的转移.

和固体能带理论范式的差别：一个强调周期结构, 主要处理非局域态；一个强调原子相关, 键合的形成, 主要处理局域态.

和固体能带理论范式的联系：分子轨道理论类似于紧束缚的单电子近似.

两个范式在研究对象, 理论上相互交叉:

用**Cluster** 模型研究固体 (**Cluster**的大小, 边界)

半导体: H原子饱和

离子晶体: 点电荷, 长程Madelung势

金属: 自由边界

多尺度模拟, QM/MM

用能带理论的**Super Cell** 方法研究原子和分子

Ab initio

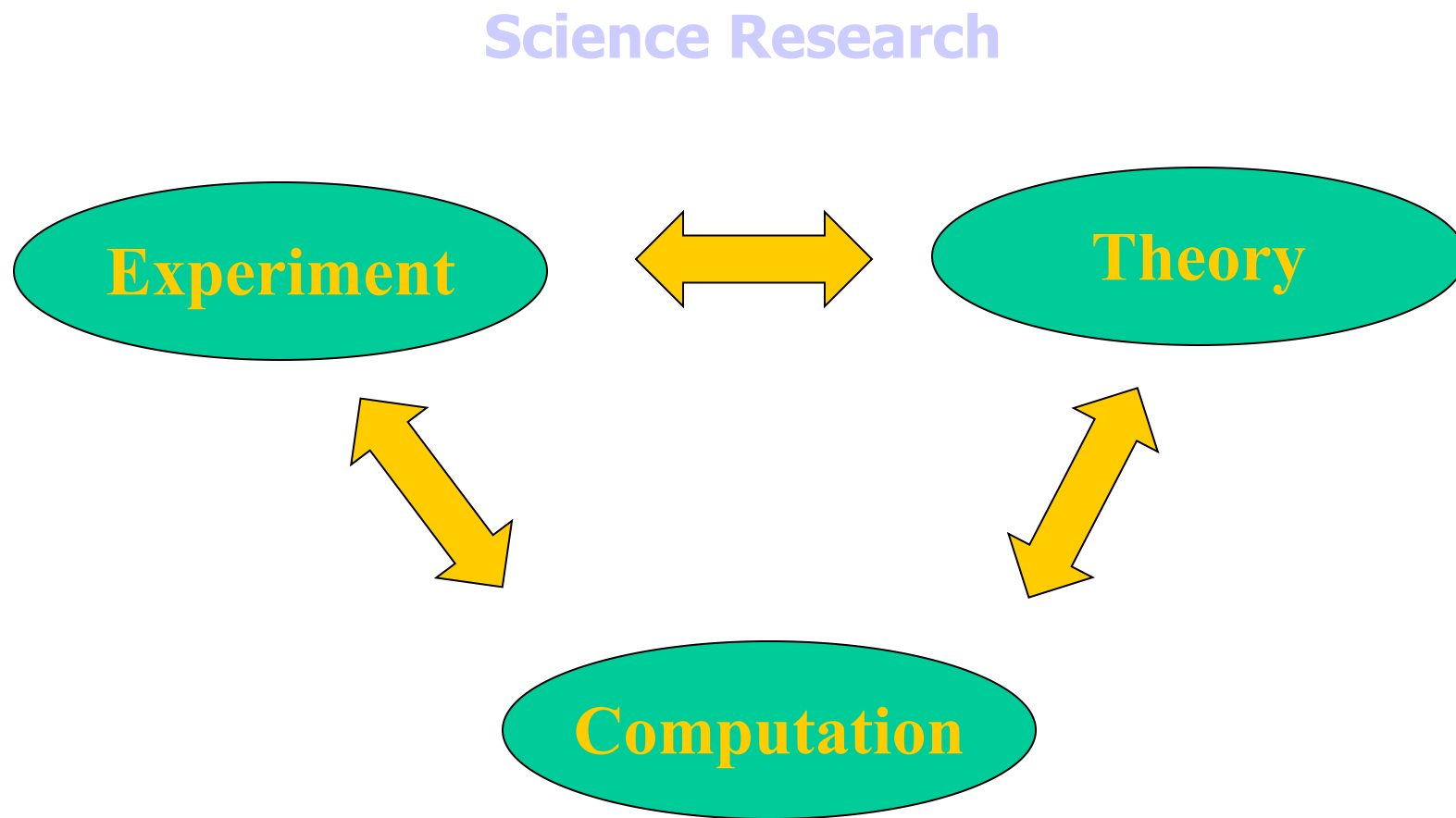
First-principles

Hatree-Fock, CI

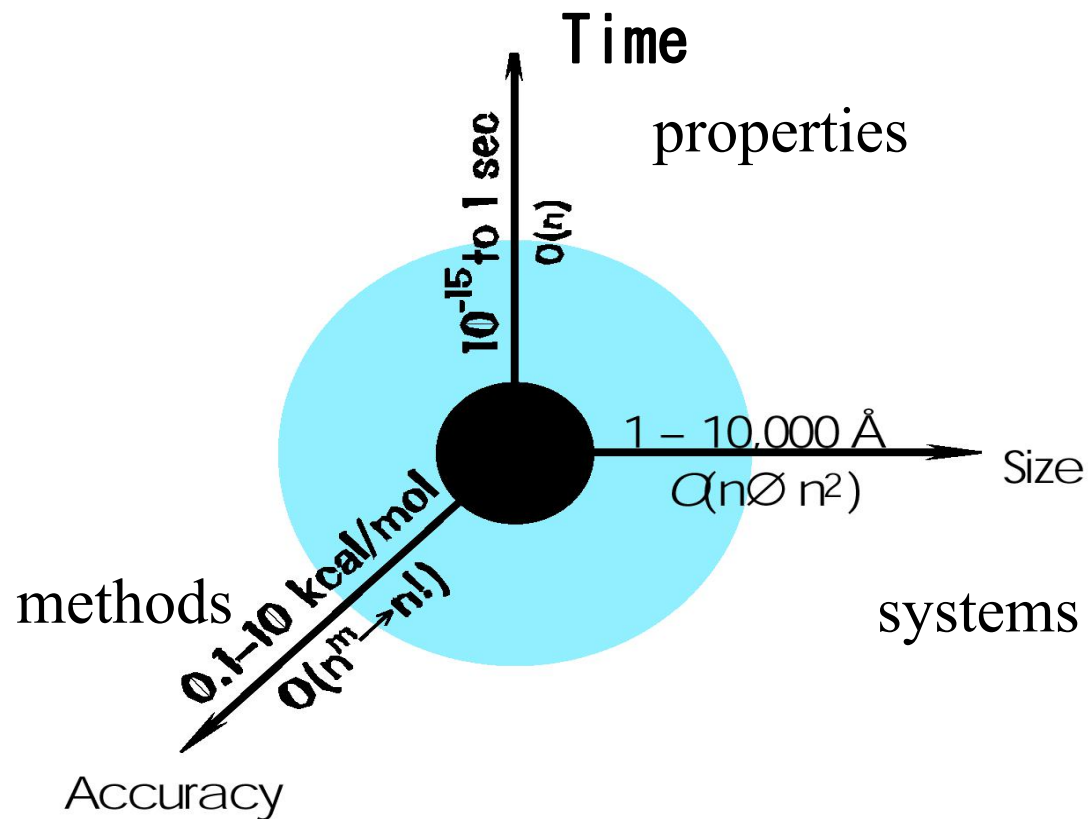
DFT

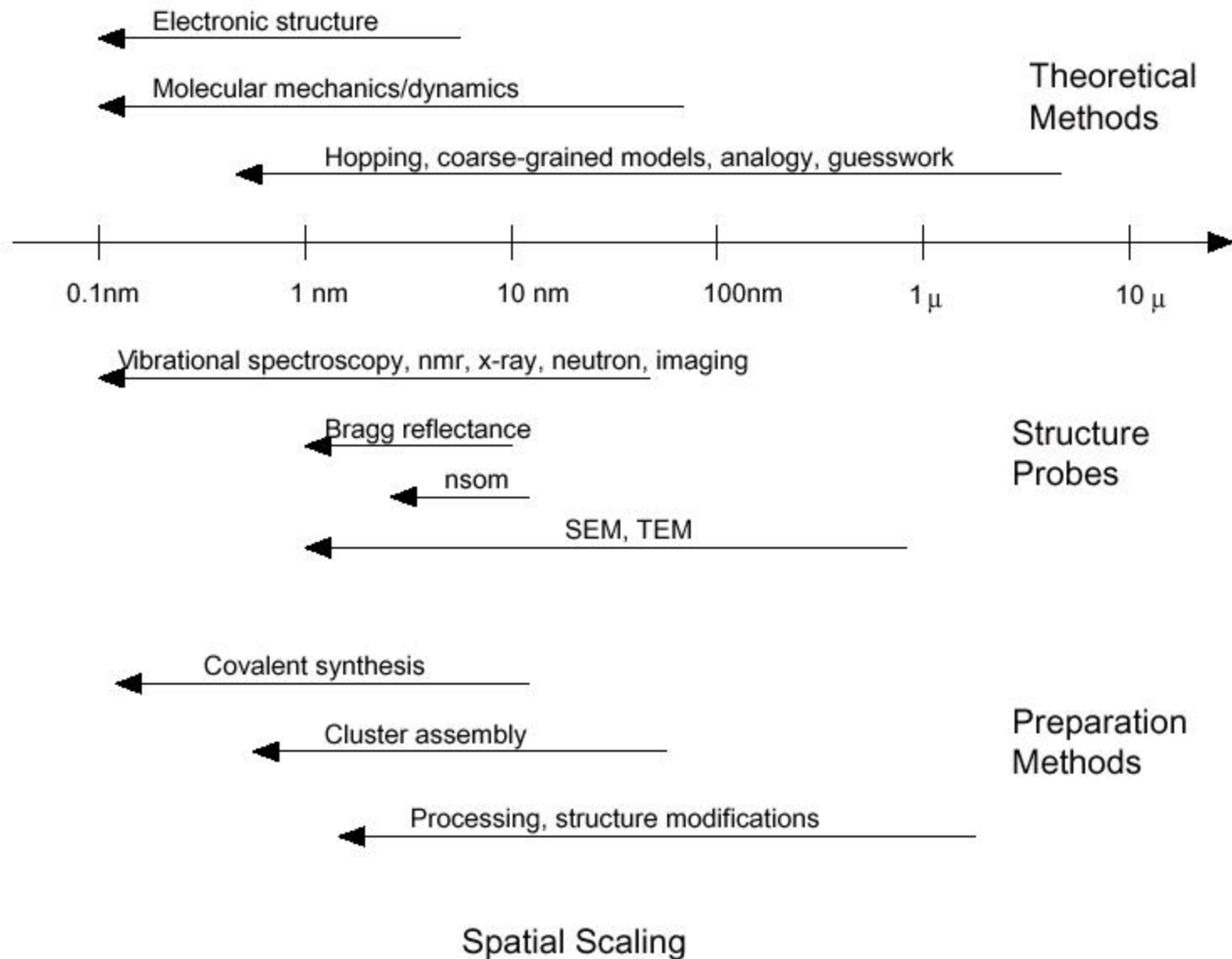
3. 计算机模拟技术

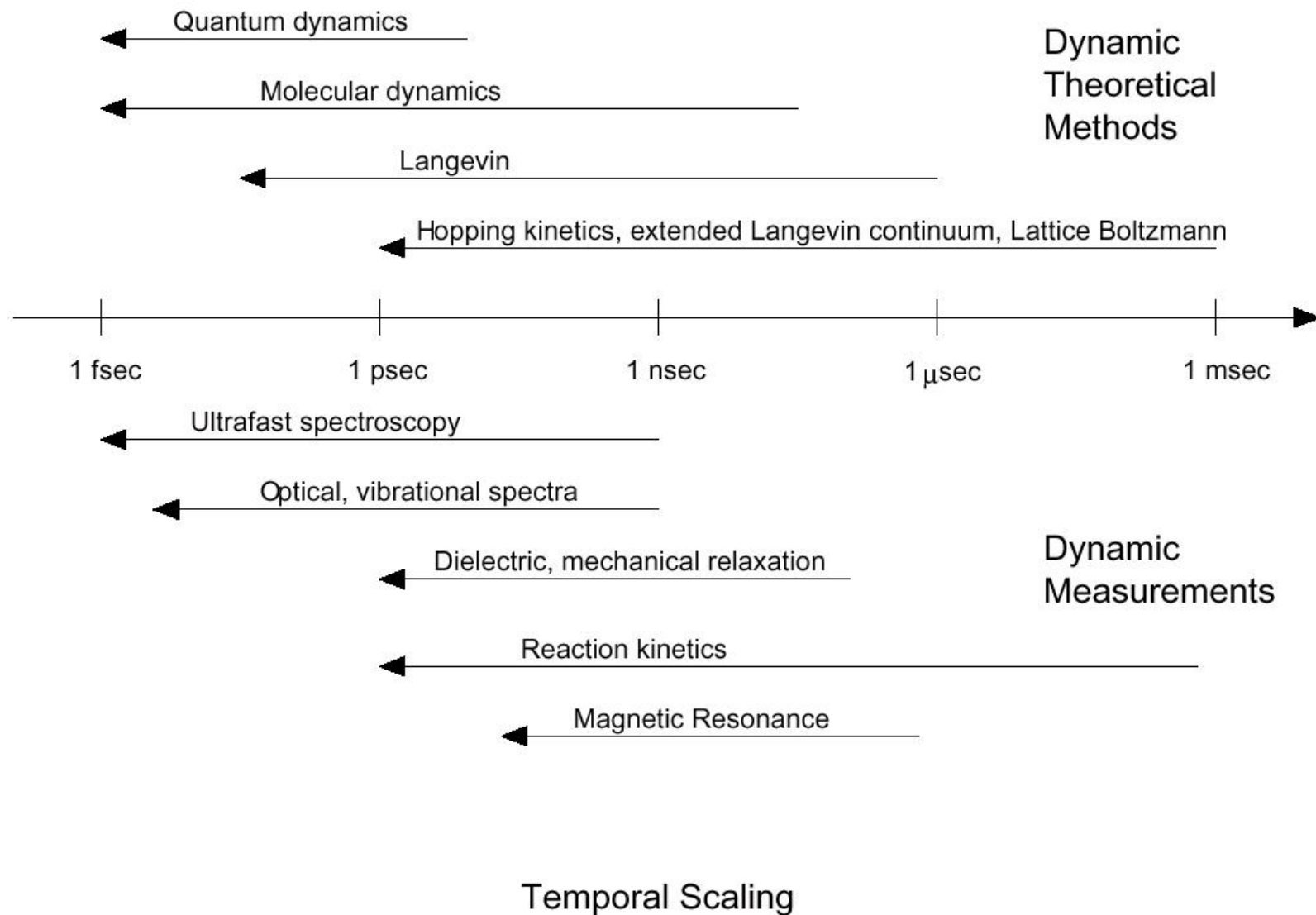
实验物理---计算物理---理论物理



Scientific Computations







模拟的对象：多粒子体系

模拟的问题：有限温度(包括零温)下的结构和性质

模拟的基础：有效势(势函数)

势函数的形式：经验势(对势, 多体势)，紧束缚势，第一原理势

模拟技术：能量极小值法，分子动力学法，Monte-Carlo方法

能量极小值法：在有效势的作用下改变原子分布的几何位形, 从而求出对应于能量为极小值的原子位形.

分子动力学方法：对离散的时步来求解牛顿运动方程.

Monte-Carlo方法：利用计算机对体系进行大量的随机取样, 对取样结果作适当的平均而求得问题的近似解.

模拟方法既可利用周期边界条件也可不用

Opportunities for researchers in developing countries:

- PC cluster:

parallel, large-scale computing

- Question-oriented Computation (QOC) :

solving problems with all available computational methods

1.4 凝聚态物理的范式

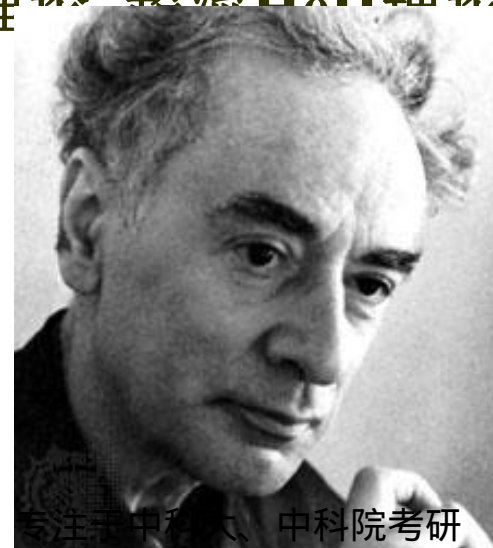
1. Landau 和 Anderson 的贡献

L.D. Landau(1908-1968): 1962 Nobel奖 “for his pioneering theories for condensed matter, especially liquid helium”

理论多面手(等离子物理,流体力学,核物理,量子场论和天体物理)

凝聚态物理理论: 二级相变理论,超导理论,超流He II理论,和Fermi液体理论.

概念: 元激发, 序参数 和对称破缺

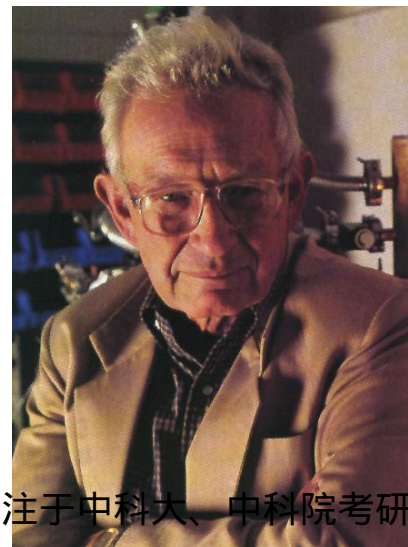


P.W. Anderson (1923-): 1977 Nobel奖 “for their fundamental theoretical investigations of the electronic structure of magnetic and disordered systems”

(与J.H. van Vleck, N.F. Mott. 平分)

凝聚态物理理论: 无序系统理论, 磁性杂质的电子理论, 软模相变理论, Josephson效应, 超流HeIII的理论和电导的标度律

概念: 对称破缺, 元激发, 广义刚度, 缺陷, 解析性与连续性以及重整化群等 1984年 “凝聚态物理学的基本概念”



2. 对称性和对称破缺

如果你能把物理学学到最薄处，用一页纸写出物理学的精华，那上面一定写着：**对称，和谐，美**

To see a world in a grain of sand
and a heaven in a wild flower
Hold infinite in the palm of your hand
and eternity in an hour

一粒沙里有一个世界
一朵花里有一个天堂
把无穷无尽握于手掌
永恒宁非是刹那时光

(荷兰，乌仑贝克，1925年电子自旋发现者)

自然界的四类对称性：

(1)全同粒子的互换

(2)连续时空变换,如平移,旋转和加速

(3)分立变换,如空间反演,时间反演,粒子-反粒子共轭

(4)规范变换,如U(1)(电荷,超荷,重子数和轻子数守恒),
SU(2)(同位旋)和SU(3)(色和味)对称

对称性都是植根于某些物理量是不可观测的假设,不可观测测量存在的直接后果是出现守恒律或选择定则.相反,一旦一个不可观测量变成可观测的,对称性就破缺了.

物理学中的对称性

数学变换	不可观测量	守恒律和选择定则
空间平移	绝对空间位置	动量
时间平移	绝对时间	能量
旋转	绝对空间方向	角动量
空间反演	绝对左或右	宇称
时间反演	绝对电荷符号	电荷共轭
粒子置换	全同粒子的差别	Bose 统计或 Fermi 统计
规范变换	不同电荷态间的相对位相	电荷

凝聚态物质世界都是对称破缺的产物：

晶体是平移对称破缺的产物(原子位置的周期性破坏了任意平移的不变性); 空间反演对称性的破缺产生了**铁电体**; 时间反演对称性的破缺产生**磁有序结构**; 规范对称性的破缺产生了**超流体与超导体**...

3. 有序相和基态

多粒子体系的行为由(1)粒子的统计行为(2)粒子间的相互作用决定.

有序-无序相变是多体系统的一般特征，涉及到系统的能量和熵(熵是系统中粒子无规分布程度的度量). 对体积恒定的系统, 平衡态要求自由能: $F=E-TS$ 取极小.

高温时, F 的极小值与最大熵值有关, 倾向于无序态;

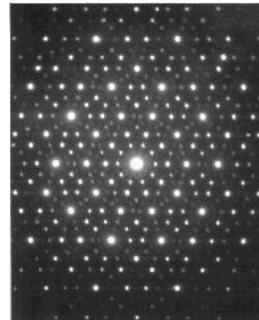
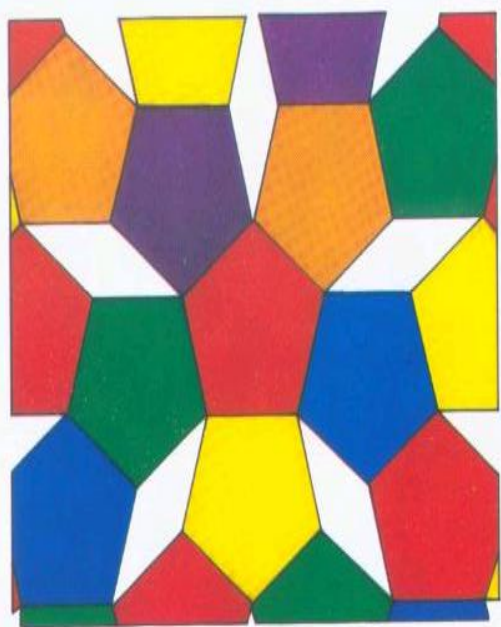
低温下, F 中内能占优势, 平衡态由内能极小决定, 系统处在有序态.

实验经验: 固体作为一个多粒子系统的基态是具有某种规则点阵的相。-----无精确证明

多粒子系统在低温为有序相的一个理论论证

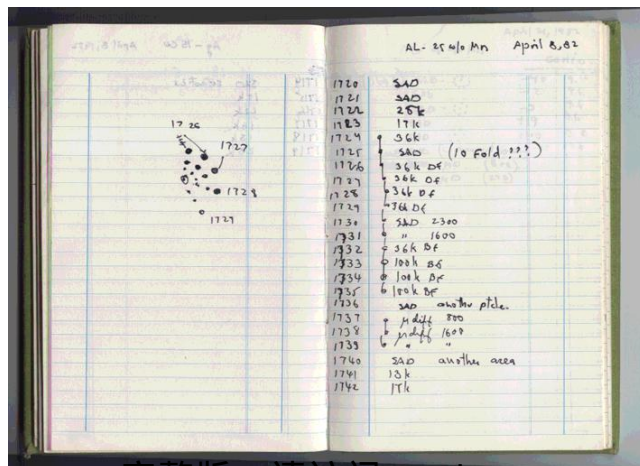
1. 一个小盒子， n 个原子，优化位置 $\rightarrow$ 能量最小构形
2. 设每个原子的平衡位置附近存在第二个能量极小位置，其能量比前者高一个单位
3. 小盒中 n 个原子的另一构形，能量上比平衡构形高 n 个单位
4. N 个原子的体系可用 $m=N/n$ 个小盒周期堆积而成，一个可能的低能构形是所有原子保持孤立小盒子时的位置
5. 小盒间的失配能量(表面能) $\sim n^{2/3}$ ，而改变内部位形的能量 $\sim n$
6. 当小盒大到一定尺度，表面能的改变小于内部位形能量的改变，内部原子不再变动 $\rightarrow$ 一个规则点阵

(1) 准晶体



1.D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn, "Metallic phase with with long-range orientational order and no translational symmetry," *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1951-1953.

1984年, Shechtman等在寻找既轻又硬的Al合金中,在急冷的Al-Mn合金中获得了具有五重对称,斑点明锐的电子衍射图,定出其点群为m35.



郭可信: 五次对称, 八次对称, 十二次对称

Dan.Shechtman (1941~): 2011 Nobel 化学奖 *for his discovery of quasicrystals.*

丹·舍特曼 (Dan.Shechtman) 于1941年出生于以色列特拉维夫，在以色列理工学院取得机械工程学士后，又取得材料科学硕士与博士学位。任以色列理工学院材料科学教授、美国 Ames Laboratory 助理教授、艾奥瓦州立大学材料科学教授。1982年4月8日，舍特曼在快速冷却的铝锰合金中发现一种新形态的二十面体相 (Icosahedral Phase) 分子结构，开辟了研究准晶体的全新领域。

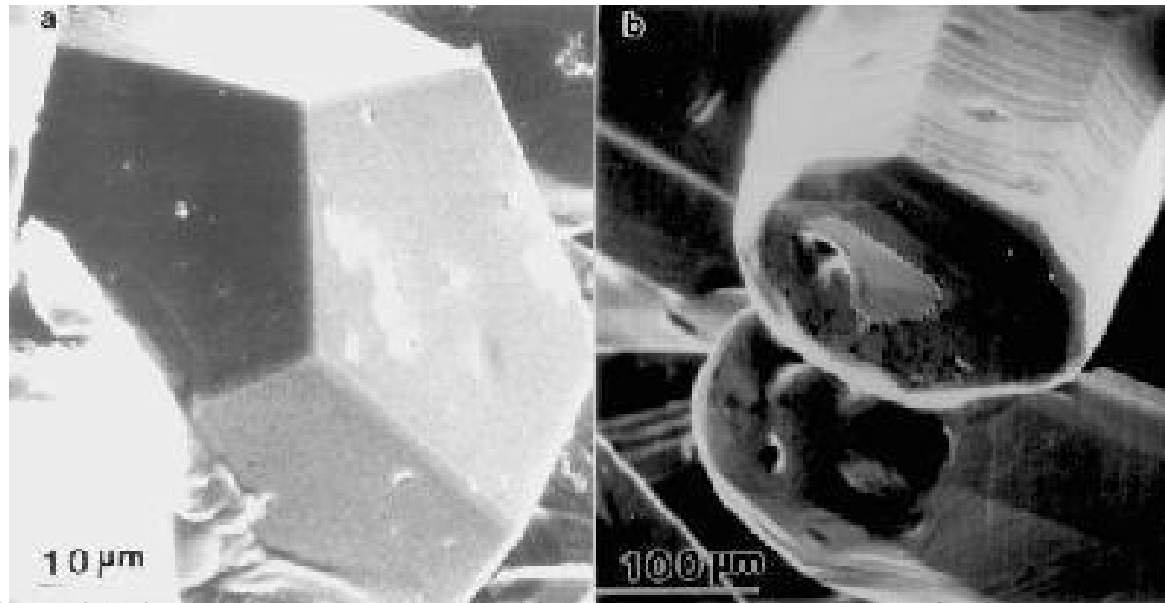


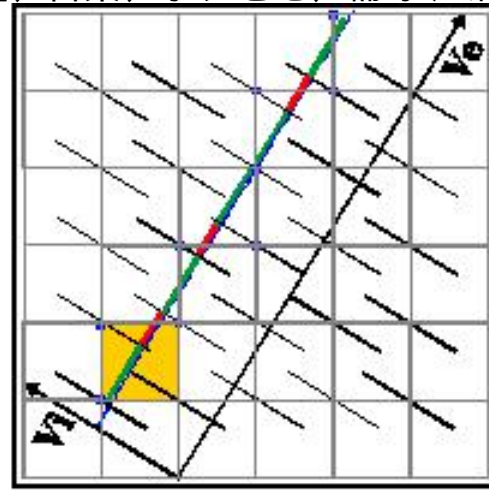
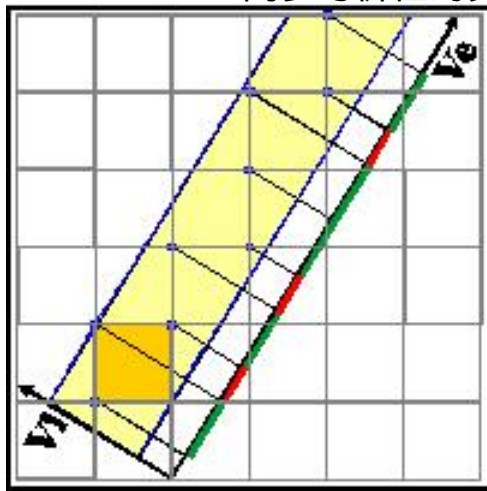
The Nobel Committee at the Royal Swedish Academy of Sciences said that "his discovery was extremely controversial," but that his work "eventually forced scientists to reconsider their conception of the very nature of matter."

准晶是固态物质的一种新的有序相,同时具有长程准周期平移序和晶体学上不允许的长程取向对称.

非公度晶体和准晶都具有准周期性,区别在非晶体学取向对称上.

对称理论: 不同取向对称轴之间存在着组合规律,对于可能的点群产生制约.在两个以上方向具有非晶体学对称轴的点群只可能是20面体型;只在一个方向有非晶体学对称轴的点群有很多: Nmm , N 取任意整数.





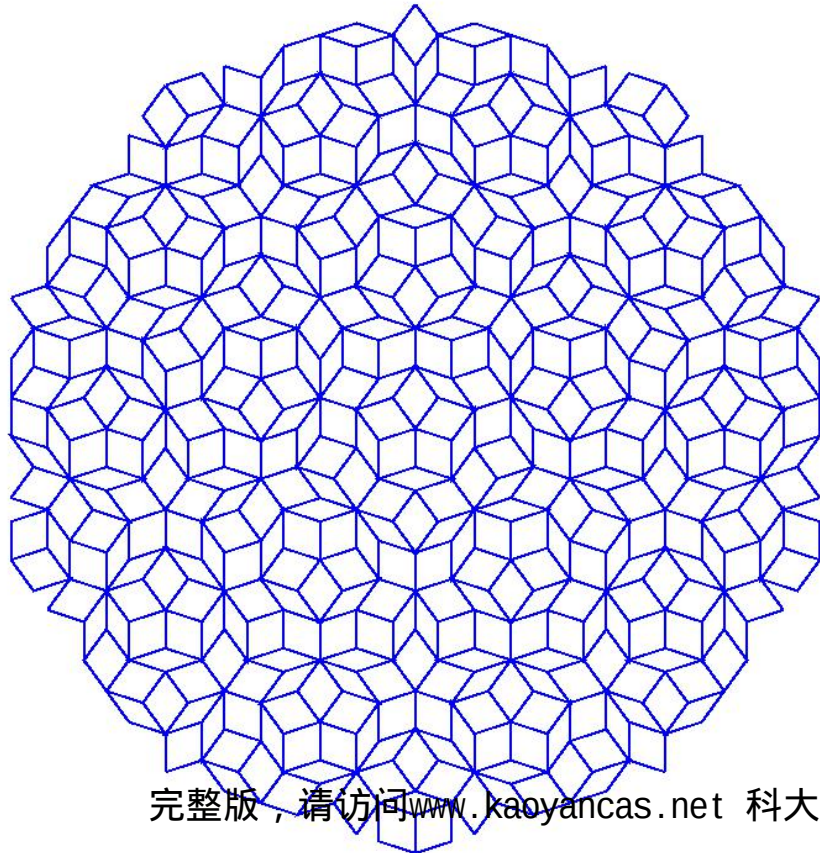
1-D Fibonacci chain:

$A \rightarrow AB$

$B \rightarrow A$

$R_{n+1} = \{R_n, R_{n-1}\},$

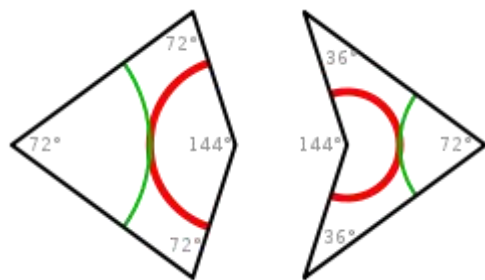
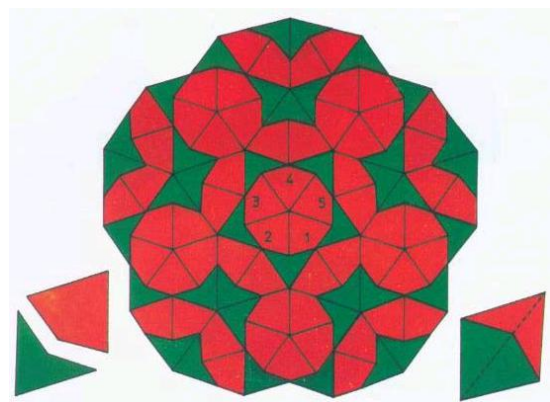
$R_0 = \{B\}, R_1 = \{A\}$



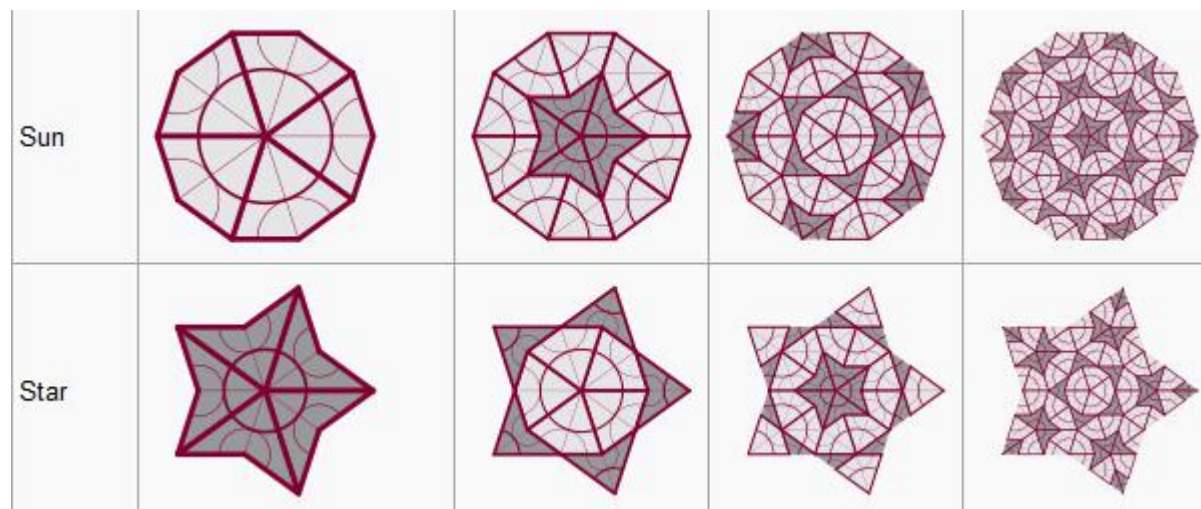
Penrose tiling

两个四边形的边长有
两种取值，之比为
1.618

2D Penrose tilings



deflation



Project 3

综述准晶体的奇异物性和可能用途

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

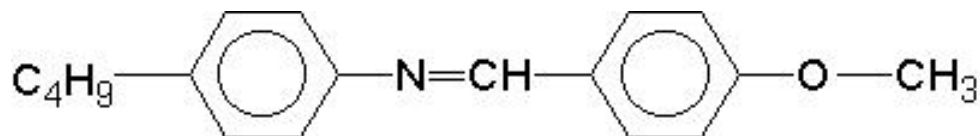
(2) 液晶

液晶相：具有各向异性的液态，由各向异性分子构成，且分子倾向定向排列。

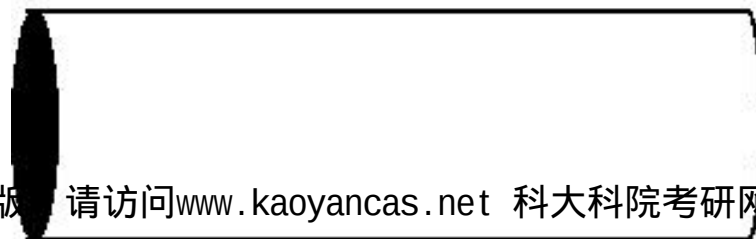
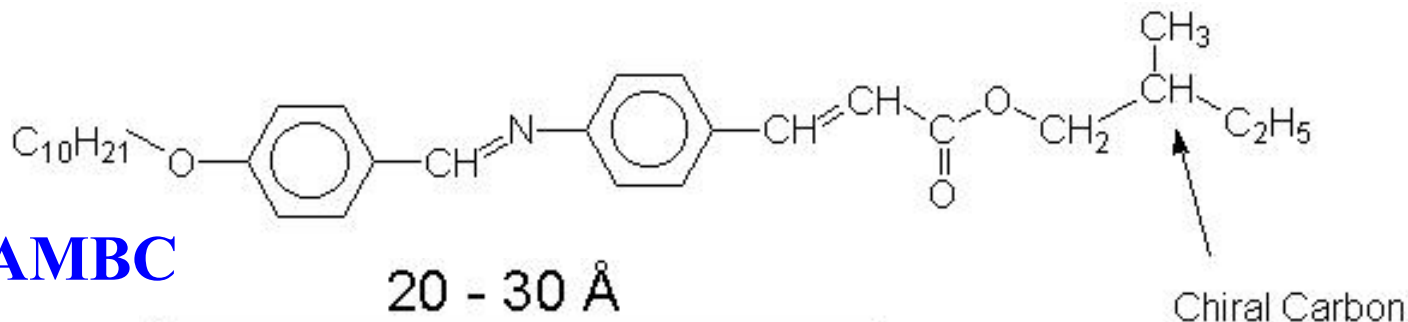
液晶：凡出现液晶相的物质

至今，这些分子均为有机分子，无机分子的液晶还没有发现

MBBA



DOBAMBC

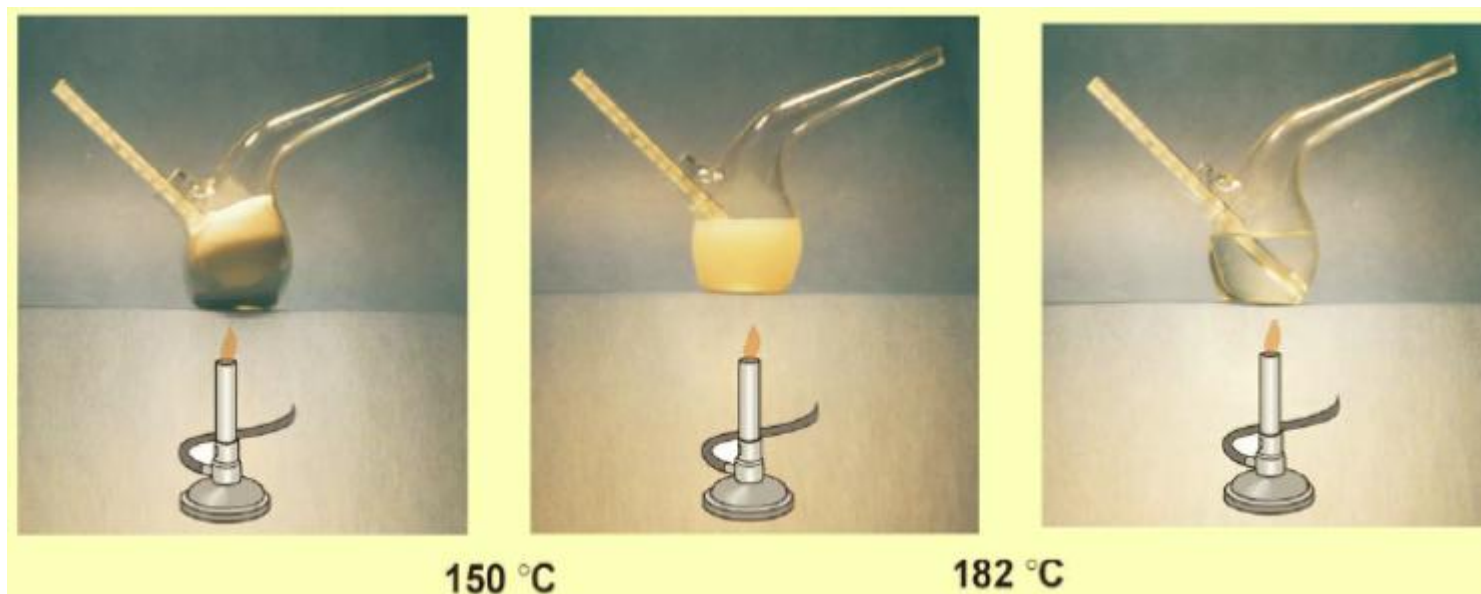


~ 5 Å

1888年，奥地利植物学家F.Reinitzer，胆菝醇苯酸酯晶体加热

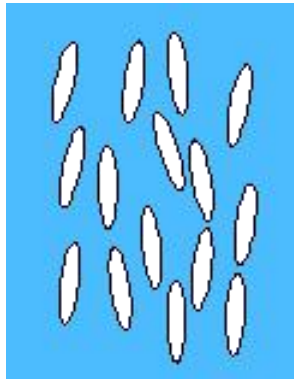
到 145.5°C 熔化 $\rightarrow$ 混浊液体，熔点； 178.5°C ，清亮液体，清亮点。

液晶相：处于熔点和清亮点之间的相





液晶的类别

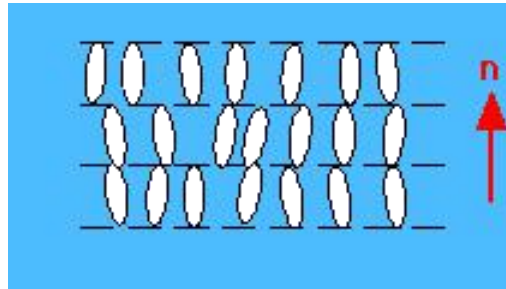


向列型液晶

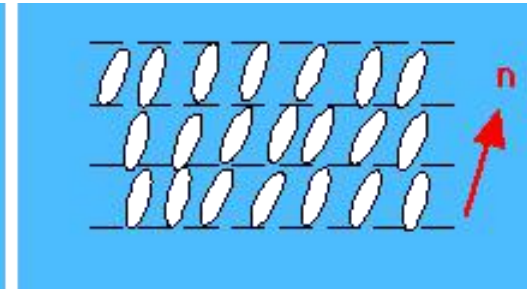
(the nematic phase)

high orientational order
but random positional
order.

A



C



近晶型液晶

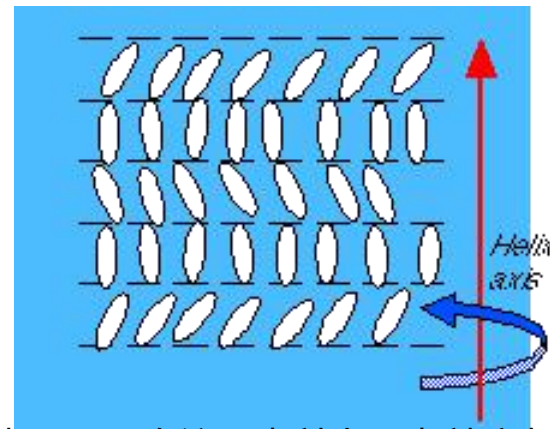
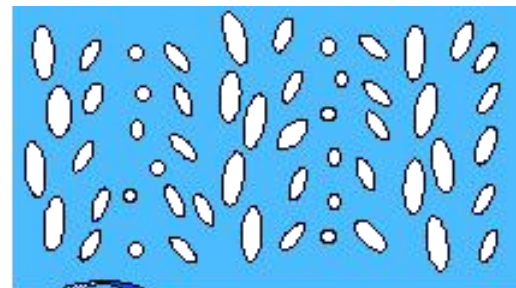
(the smectic phase)

a positional order along one
dimension

螺旋状液晶

手征

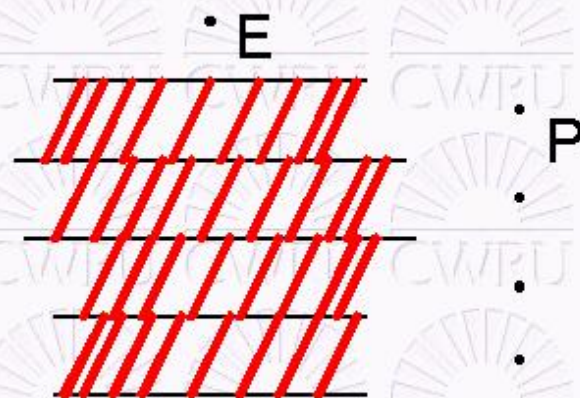
Chirality



Reported smectic phases

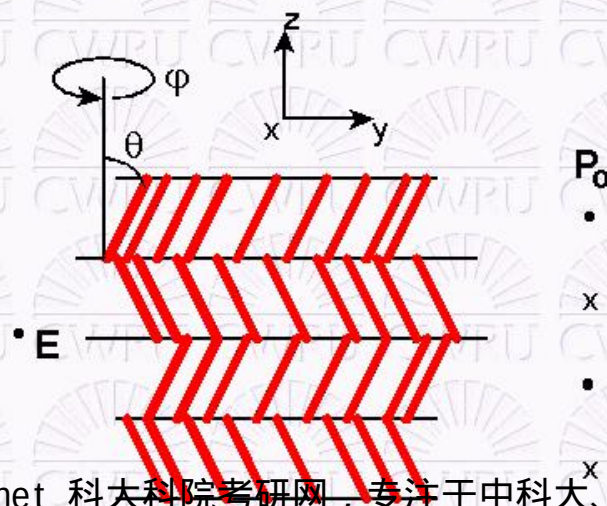
Smectic type	Phase type	Molecular packing	Tilt disposition
A	fluid	random	orthogonal
B	hexatic	hexagonal	orthogonal
C	fluid	random	tilted
D	plastic	micellar?, rod?	&endash;
E	crystal	orthorhombic	orthogonal
F	hexatic	pseudo-hexagonal	tilt to side
G	crystal	pseudo-hexagonal	tilt to side
H	crystal	herringbone monoclinic	tilted
I	hexatic	pseudo-hexagonal	tilt to apex
J	crystal	pseudo-hexagonal	tilt to apex
K	crystal	herringbone monoclinic	tilted
L	crystal	hexagonal	orthogonal

Smectic C* (Chiral) - Ferroelectric



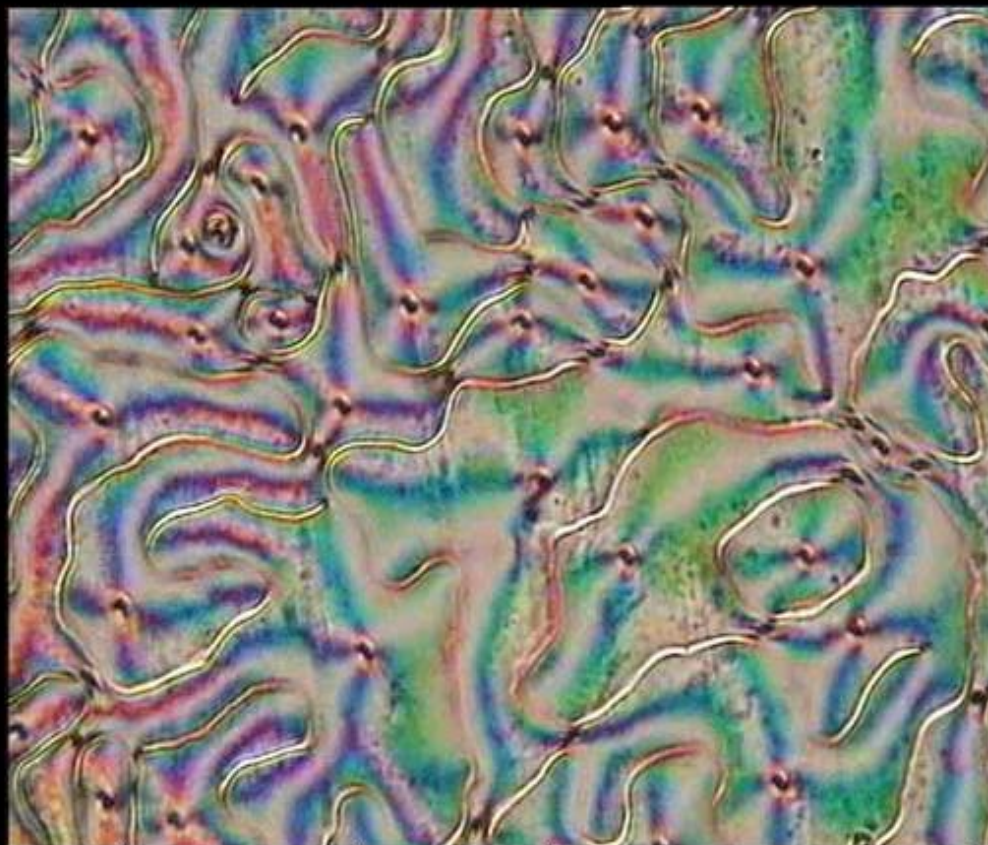
If the molecules are chiral, (lack inversion symmetry), Meyer, *et al* demonstrated on symmetry grounds that a polarization must exist parallel to the smectic and perpendicular to the molecules. The magnitude of the polarization is determined by molecular considerations, although its existence depends solely on symmetry. These materials can be used in rapidly switching electrooptic shutters, with response times in the microsecond range.

Antiferroelectric LCs



向列型液晶

Nematic Phase (thread-like texture)



Nematic thread-like texture. After these textures the nematic phase was named, as 'nematic' comes from the Greek word 'thread'. Photo courtesy of Ingo Dierking.

螺旋状液晶

Cholesteric Phase (fingerprint texture)

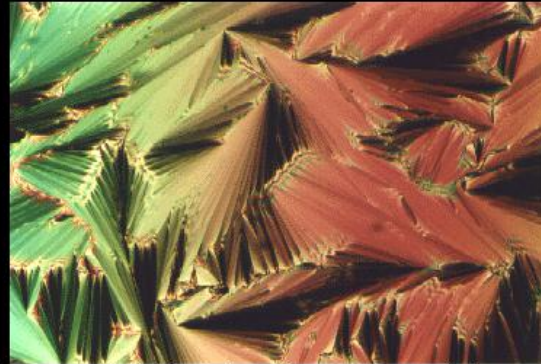


Cholesteric fingerprint texture. The line pattern is due to the helical structure of the cholesteric phase, with the helical axis in the plane of the substrate. Photo courtesy of Ingo Dierking.

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

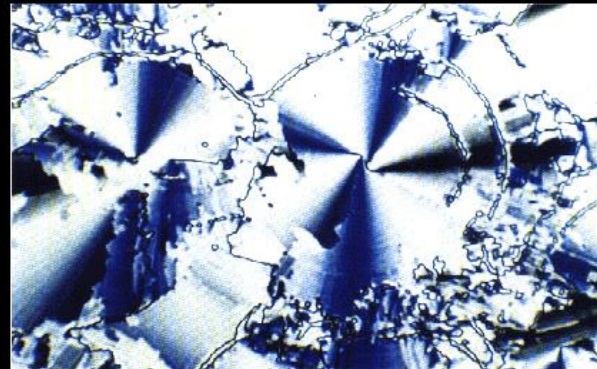
近晶型液晶

Smectic A* fan-shaped texture



Smectic A fan-shaped texture. The fans are slightly striated, not as smooth in appearance as for the cholesteric phase. Photo courtesy of Ingo Dierking.*

Smectic C* phase (SSFLC)



Cylindrical domains in a surface-stabilized ferroelectric liquid crystal between crossed polarizers. The molecular axes are approximately perpendicular to the smectic layers and create a fan or star texture. Photo courtesy of Noel Clark & Svan Lagerwall.

液晶分子形状：

(1) 长棒形分子 (2) 盘形分子 (3) 碗形分子 (4) 聚合物

热致液晶：单一化合物或几个化合物均匀混合形成

溶致液晶：包含溶剂化合物在内的两种或多种化合物所构成

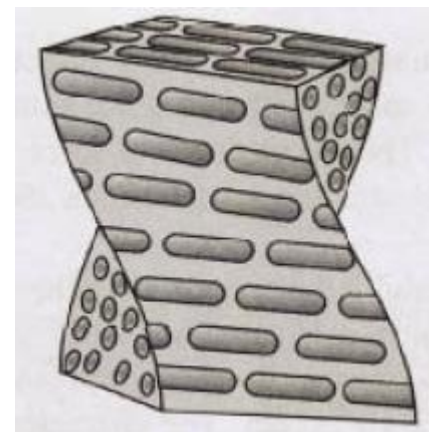
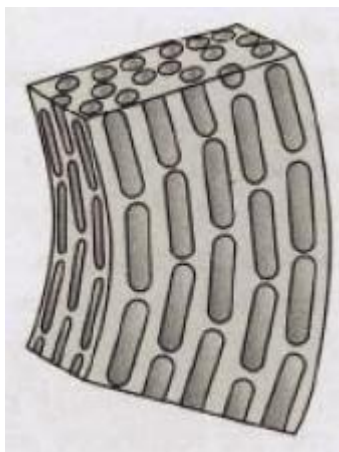
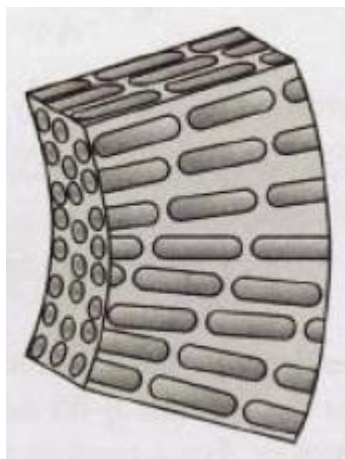
热致液晶的长程序源自分子之间的相互作用；溶致液晶的长程序源自溶剂与溶质分子间的相互作用，而溶质分子间的作用占次要地位。



指向矢 (director)：一个平滑的矢量场 n 描述液晶中分子的排列状态

形变：指向矢偏离了它在平衡状态下所指方向。

形变分类：(1)展曲(splay) (2)弯曲(bend) (3)扭曲(twist)



$$\nabla \cdot \vec{n} \neq 0 \quad \vec{n} \times (\nabla \times \vec{n}) \neq 0 \quad \vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n} \neq 0$$

散度

旋度

对层状A, C相: $\nabla \times \vec{n} = 0$ 无弯曲、扭曲形变

单轴液晶连续体理论：在外力作用下液晶发生小形变时力与形变之间的关系

g: 单位体积液晶的形变能量

$$g = \frac{1}{2} \left[K_{11} (\nabla \cdot \vec{n} - s_0)^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n} + t_0)^2 + K_{33} (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2 \right]$$

K_{11}, K_{22}, K_{33} 展曲、扭曲、弯曲弹性常数。

K_{33} 最大, K_{22} 最小, $10^{-12} \sim 10^{-11}$ N

S_0 : 自展曲

$$t_0 = \frac{2\pi}{p_0}$$

P_0 : 螺距

磁化率

$$\Psi_a = \Psi_{//} - \Psi_{\perp}$$

电导率

$$\sigma_a = \sigma_{//} - \sigma_{\perp}$$

极化率

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$$

磁场下：

$$g' = g - \frac{1}{2} \chi_a \left(\vec{n} \bullet \vec{H} \right)^2$$

电场下：

$$g' = g - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_a}{4\pi} \left(\vec{n} \bullet \vec{E} \right)^2$$

4. 相变和临界现象

(1). 相变

定义：一个多粒子系统在不同的温度和压强或其他外部条件下可以处在不同的状态，不同状态之间的转变叫相变.

相变的分类标志：热力学势及其导数的连续性.

热力学势：自由能，内能

一阶导数：压力(体积)，熵(温度)，平均磁化强度等

二阶导数：压缩系数，膨胀系数，比热，磁化率等.

一级相变或不连续相变：热力学势连续，一阶导数不连续的状态突变

二级相变或连续相变：热力学势和一阶导数连续，二阶导数不连续的状态突变

连续相变理论：平均场理论（唯象理论）

平均场理论:被多次发明的理论

1873: van de Waals 气液状态方程

1907: Wiess 铁磁相变的“分子场理论”

1934: 二元合金有序-无序转变的Bragg-Williams近似

1937: Landau 相变理论

Landau的二级相变理论：强调对称性的重要性，对称性的存在与否是不容模棱两可的，高对称性相中某一对称元素突然消失，就对应于相变的发生，导致低对称相的出现。

核心：对称破缺

特例：连续相变不存在对称性上的差别(汽-液相变)

序参量：低温有序相的一个标志，描述偏离对称的性质和程度。为某个物理量的平均值，可以是标量，矢量，复数或更加复杂的量。随对称性的不同，它在高温时为零，而低温下取有限值，在 T_c 处转变。对称破缺意味着序参量不位零的有序相的出现。

对于没有破缺对称性的系统，应选取某个对相变点上下两相之间的差别敏感的量与它在相变点的差别为序参量。

Landau理论的具体表达：

((1))自由能作为序参量的函数。序参量：标量、矢量、张量或复数。 $\vec{\eta}$ ：矢量，在相变点，将自由能展开：

$$F(T, \vec{\eta}) = F_0(T) + \alpha_2(T)|\eta|^2 + \alpha_4(T)|\eta|^4 + \dots$$

不含奇次幂项

高于相变温度时， $\vec{\eta} = 0$ 使系统自由能达到极小；

低于相变温度时， $\vec{\eta} \neq 0$ ，使系统自由能达到极小。

(2) $\alpha_2(T)$ 因子

$$T' > T_c \quad |\vec{\eta}| = 0 \quad \text{使自由能达到极小, } \alpha_2(T') > 0$$

$$T'' < T_c \quad |\vec{\eta}| \neq 0 \quad \text{使自由能达到极小, } \alpha_2(T'') < 0$$

$$\alpha_2(T') \rightarrow \alpha_2(T'') \quad \text{连续变化要求, } \alpha_2(T_c) = 0$$

$$\alpha_2(T) = \alpha_0 \bullet (T - T_c) \quad \alpha_0 > 0$$

(3) $\alpha_4(T)$ 因子，合理的稳定性，自由能不能随 $|\vec{\eta}|$ 取

大值而无限制地减小，序参量高幂次项所对应的展开系

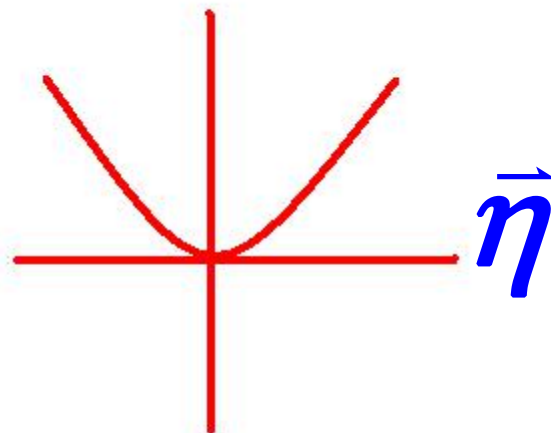
数不能持负值： $\alpha_4(T) > 0$

(4) 有序和无序：将自由能F对 $\vec{\eta}$ 取极小

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = (2\alpha_2(T) + 4\alpha_4(T)|\eta|^2)\vec{\eta} = 0$$

$$T > T_c$$

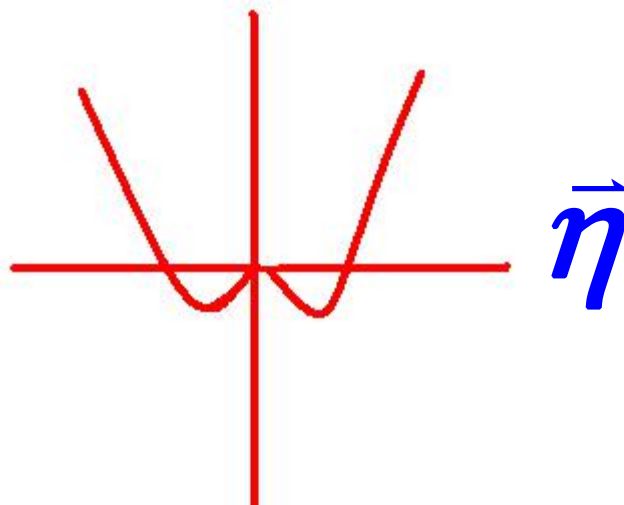
$\vec{\eta} = 0 \rightarrow$ 是出现极小值的唯一解，
对应无序态



$T < T_c$ 上述方程有非零解

$$2\alpha_0(T - T_c) + 4\alpha_4(T)|\eta|^2 = 0$$

$$\bar{\eta} = \pm \sqrt{\frac{\alpha_0(T_c - T)}{2\alpha_4(T)}} \left(\frac{\bar{\eta}}{|\eta|} \right)$$



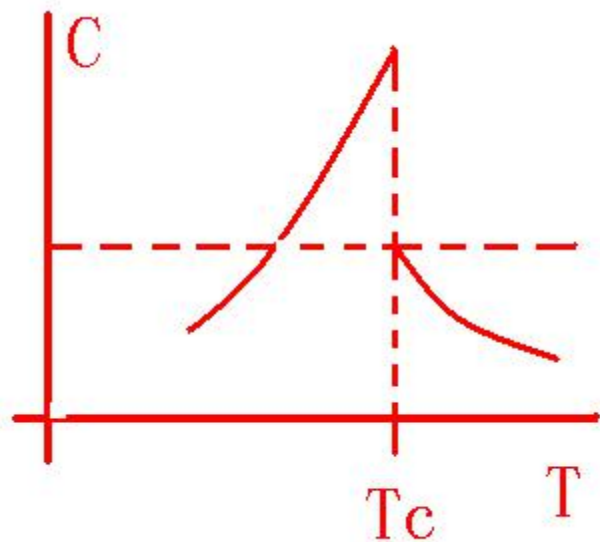
(5) λ 点

$$T > T_c \quad F(T, \eta) = F(T, \eta = 0)$$

$$T < T_c \quad F(T, \eta) = F(T, \eta = 0) - \alpha_0^2(T)(T - T_c)^2 / 4\alpha_4(T)$$

$\alpha_0(T)$, $\alpha_4(T)$ 均为温度的缓变函数

比热在相变温度点不连续:



$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

Project 4

写出序参量为标量或复数情况下的Landau相变理论

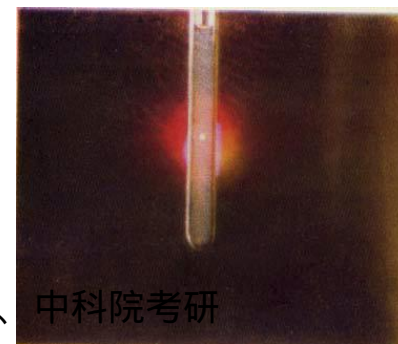
(2) 临界现象

临界点：两级相变的相变点

临界现象：物质处在或接近于临界点时所表现出来的独特行为

系统的某些自由度表现出长波尺度上的反常大涨落，与远离临界点的正常物质不同。这些大涨落使得凝聚态系统的正常宏观规律以某些剧烈和微妙的方式受到破坏。

临界指数 标度律 普适性



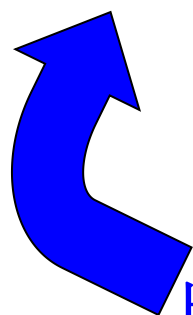
临界指数

以铁磁体为例。序参量： $\vec{M}$

(1). 用无外场作用下系统的磁比热 $C_m(T, B=0)$ 在临界点附近的温度依赖，定义临界指数 α 和 α'

$$C_m(T, B=0) \propto (T - T_c)^{-\alpha} \quad (T \rightarrow T_c + 0)$$

$$C_m(T, B=0) \propto (T_c - T)^{-\alpha'} \quad (T \rightarrow T_c - 0)$$



$$\alpha = \alpha'$$

比例系数可以不同！

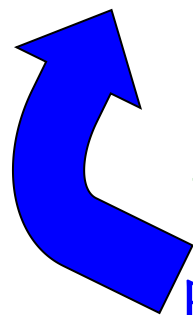
(2) 用自发磁化 $M(T, B=0)$ 在临界点附近的温度依赖定义临界指数 β

$$M(T, B=0) \propto (T_c - T)^\beta \quad (T \rightarrow T_c - 0)$$

(3) 用零场磁化率 $\chi(T, B \rightarrow 0) = \lim_{B \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T$ 的温度依赖定义临界指数 γ 和 γ'

$$\chi(T, B=0) \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (T \rightarrow T_c + 0)$$

$$\chi(T, B=0) \propto (T_c - T)^{-\gamma'} \quad (T \rightarrow T_c - 0)$$


$$\gamma' = \gamma$$

比例系数可以不同!

(4) 用磁化强度M在 $T=T_c$ 时对外场B作用的依赖定义临界指数 δ

$$\lim_{B \rightarrow 0} M(T_c, B) \propto B^{1/\delta}$$

(5) 自旋密度关联函数在 $T=T_c$ 时的距离r的依赖定义临界指数 η

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \langle (s(\vec{r}) - \langle s \rangle)(s(0) - \langle s \rangle) \rangle \propto r^{-(d-2+\eta)}$$

d: 体系的空间维数

(6) 关联函数：描述系统中不同位置上发生磁化强度涨落之间的相关性

$$G(r_1, r_2) = \langle (m(r_1) - \langle m(r_1) \rangle)(m(r_2) - \langle m(r_2) \rangle) \rangle = \langle \Delta m(r_1) \Delta m(r_2) \rangle$$

关联长度 ξ ：

$$G(r) = \frac{K_B T}{8\pi c} \frac{1}{r} \exp(-r/\xi)$$

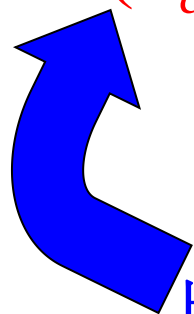
$$T=T_c, \quad \xi \rightarrow \infty$$

用关联长度在临界点附近的温度依赖定义临界指数 ν 和 ν' ：

$$\xi(T) \propto (T - T_c)^{-\nu} \quad (T \rightarrow T_c + 0)$$

$$\xi(T) \propto (T_c - T)^{-\nu'} \quad (T \rightarrow T_c - 0)$$

$$\nu = \nu'$$



比例系数可以不同！

6个临界指数中：除 α 联系着比热外，其余均与磁化强度（一般意义下的序参量）在临界点附近的行为联系着。

β 和 δ 直接表征序参量随温度或外作用场的变化， η 和 ν 涉及序参量的涨落。
标度律 $\alpha = \alpha'$ $\gamma' = \gamma$ $\nu = \nu'$ 实验积累

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

$$\alpha + \beta (\delta + 1) = 2$$

$$d \frac{\delta - 1}{\delta + 1} = 2 - \eta$$

d: 维度

两个独立变量！

$$\nu = \beta (1 + \delta) d$$

可从热力学关系推证

普适性(Kadanoff普适性假设):

一个系统的临界指数仅与其空间维数 d 及序参量的分量数 n 有关。

标度律和普适性原则直接导致重整化群理论

一. Widom的标度理论(1965)

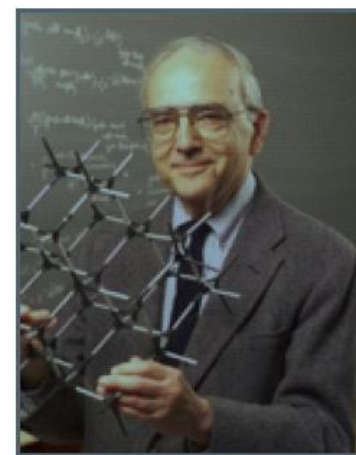
1. 广义齐次函数

Q_1, Q_2, Q_3 以某种物理规律相联系，它们的量纲之间：

$$[Q_3] = [Q_1]^a [Q_2]^b$$

在既定度量单位下，数值之间：

$$q_3 = \phi(q_1, q_2)$$



Ben Widom

如更改量度单位，则它们的数值要作相应的改变：

$$q'_1 = \alpha_1 q_1 \quad q'_2 = \alpha_2 q_2 \quad q'_3 = \alpha_3 q_3$$

根据量纲关系： $\alpha_3 = \alpha_1^a \alpha_2^b \quad q'_3 = \alpha_1^a \alpha_2^b q_3$

客观规律不受描述单位的影响：

$$q'_3 = \phi(q'_1, q'_2) = \phi(\alpha_1 q_1, \alpha_2 q_2) = \alpha_1^a \alpha_2^b \phi(q_1, q_2)$$

若令： $\alpha_1 = \lambda^p, \alpha_2 = \lambda^q$

则有： $\phi(\lambda^p q_1, \lambda^q q_2) = \lambda^{pa+qb} \phi(q_1, q_2)$ （一般要求）

如 $pa+qb=1$ ，上述 ϕ 称为广义齐次函数 $\phi(\lambda^p q_1, \lambda^q q_2) = \lambda \phi(q_1, q_2)$

2. 临界指数(铁磁系统为例)

假定：(1) 体系的单个格位自旋的自由能 $g(T, B)$ 可分成两部分

$$g(T, B) = g_r(T, B) + g_s(t, B) \quad t = \frac{T - T_c}{T_c}$$

g_r ：正常部分， g_s ：奇异部分

(2) g_s 为广义齐次函数：

$$g_s(\lambda^p t, \lambda^q B) = \lambda g_s(t, B)$$

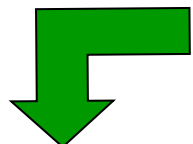
λ ：任意值， p, q 自由度的标度幂

标度理论本身不能决定 p, q ，但可通过这两个待定参数逐一地推演临界指数，论证标度关系

(a). 由 $M = -\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_T$

$$\frac{\partial}{\partial B} g_s(\lambda^p t, \lambda^q B) = \frac{\partial}{\partial B} \lambda g_s(t, B)$$

$$\lambda^q M(\lambda^p t, \lambda^q B) = \lambda M(t, B)$$

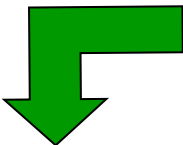
令： $B=0, \lambda = (-t)^{-1/p}$  常数

$$M(t, 0) = (-t)^{(1-q)/p} M(-1, 0)$$

比较 $M(T, B=0) \propto (T_c - T)^\beta$

$$\beta = (1-q)/p$$

$$\lambda^q M(\lambda^p t, \lambda^q B) = \lambda M(t, B)$$

(b). 令 $t=0$, $\lambda = B^{-1/q}$  常数

$$M(0, B) = B^{(1-q)/q} M(0, 1)$$

比较 $\lim_{B \rightarrow 0} M(T_c, B) \propto B^{1/\delta}$

$$\delta = q/(1-q)$$

(c). 磁化率 $\chi = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial B^2} \right)_{T,V}$

$$\lambda^{2q} \chi(\lambda^p t, \lambda^q B) = \lambda \chi(t, B)$$

如 $t > 0$, 令 $\lambda = t^{-1/p}$, $B=0$: $\chi(t, 0) = t^{(1-2q)/p} \chi(1, 0)$

如 $t < 0$, 令 $\lambda^p t = -1$, $B=0$: $\chi(t, 0) = (-t)^{-(2q-1)/p} \chi(-1, 0)$

比较 $\chi(T, B=0) \propto (T - T_c)^{-\gamma}$

$$\chi(T, B=0) \propto (T_c - T)^{-\gamma'} \quad \gamma = \gamma' = (2q-1)/p$$

(d). 恒场B作用下的磁比热 $C_B = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_B$

$$\lambda^{2p} C_B(\lambda^p t, \lambda^q B) = \lambda C_B(t, B)$$

如 $t > 0$, 令 $\lambda = t^{-1/p}$, $B=0$: $C_B(t, 0) = t^{(1-2p)/p} C_B(1, 0)$

如 $t < 0$, 令 $\lambda^p t = -1$, $B=0$: $C_B(t, 0) = (-t)^{-(2p-1)/p} C_B(-1, 0)$

比较 $C_m(T, B=0) \propto (T - T_c)^{-\alpha}$

$$C_m(T, B=0) \propto (T_c - T)^{-\alpha'}$$

$$\alpha = \alpha' = (2p-1)/p$$

由：

$$\beta = (1-q)/p$$

$$\delta = q/(1-q)$$

$$\gamma = \gamma' = (2q-1)/p$$

$$\alpha = \alpha' = (2p-1)/p$$

得：

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

$$\alpha + \beta (\delta + 1) = 2$$

3. 物态方程

假定：外作用磁场 B ，磁化强度 M 和无量纲相对温度 $t=(T-T_c)/T_c$ 具有广义齐次函数关系：

$$B(\lambda^p t, \lambda^q M) = \lambda B(t, M)$$

如令 $\lambda^q = M^{-1}$ ，Widom标度形式的状态方程：

$$B\left(\frac{t}{M^{p/q}}, 1\right) = \frac{B}{M^{1/q}}$$

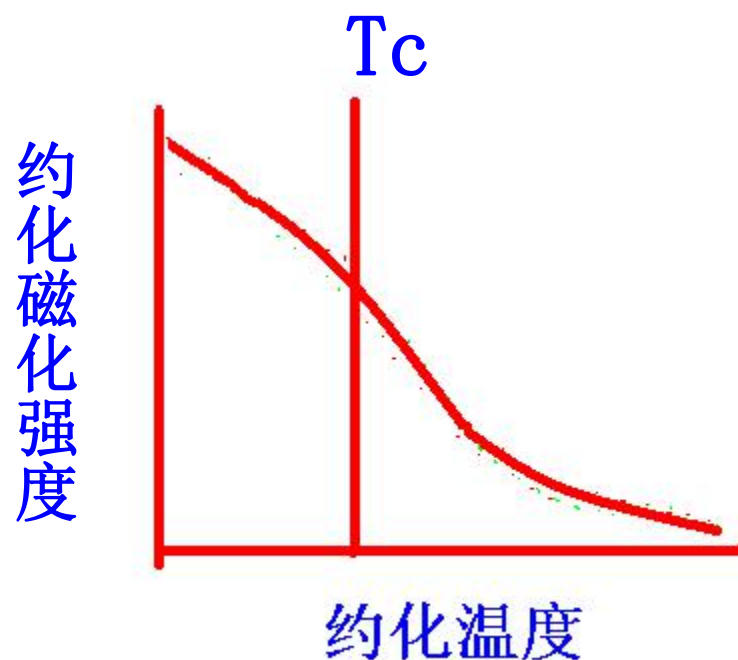
如令 $\lambda = B^{-1}$ ：

$$B\left(\frac{t}{B^p}, \frac{M}{B^q}\right) = 1$$

相对温度用 B^p 作标度，磁化强度用 B^q 作标度，两者之间存在普适函数关系

实验：

CrBr ₃	具有很强的各向异性
EuO	铁磁半导体
Ni	铁磁体
YIG	亚铁体
Pd ₃ Fe	铁磁合金



二 Kadanoff的标度理论(1966)

临界点最重要特征：关联长度 $\xi \rightarrow \infty$

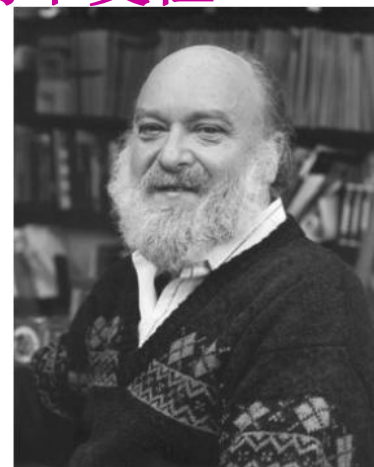
普适标度性： ξ 趋向无穷的事实将不再受以什么有限尺度作为测量而影响 $\rightarrow$ 关联长度趋向无穷具有尺度变换下的不变性
 $\rightarrow$ 标度变换

Ising 模型(1925)

讨论晶格铁磁性问题时，Heisenberg Hamiltonian:

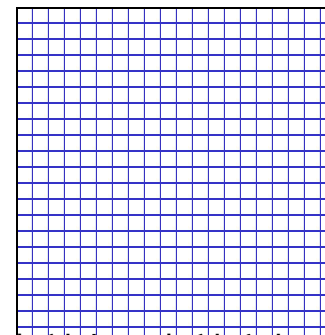
$$H = -J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -J \sum_{i,j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z)$$

Leo Kadanoff



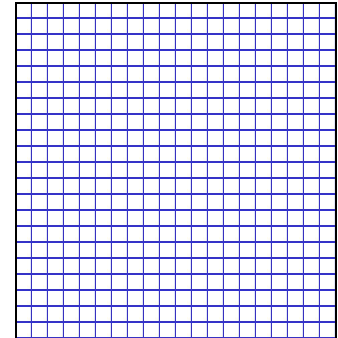
不计及“z”分量，约化为x-y模型

不计及“x, y”分量，约化为Ising模型

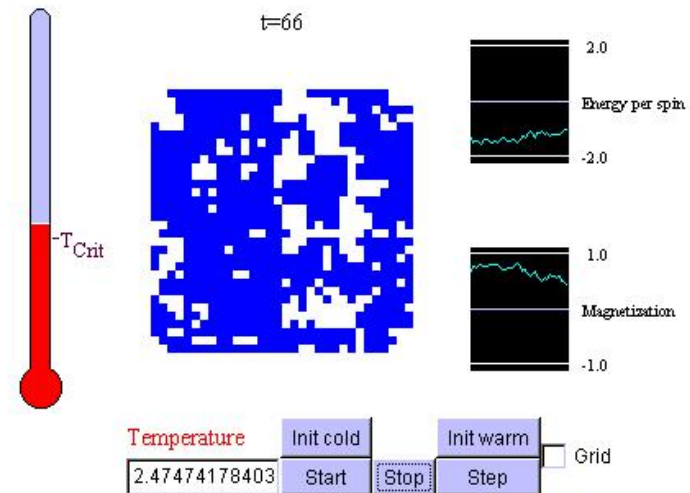


Ising Model

- Suppose we have a lattice, with L^d lattice sites and connections between them. (e.g. a square lattice).
- On each lattice site, is a single spin variable: $s_i = \pm 1$.
- The energy is:
where h is the parameter proportional to the magnetic field
- k is the coupling between nearest neighbors (i,j)
 - $k > 0$ ferromagnetic
 - $k < 0$ antiferromagnetic.



$$H\{s\} = -k \sum_{i \neq j} s_i s_j - h \sum_{i=1}^N s_i$$

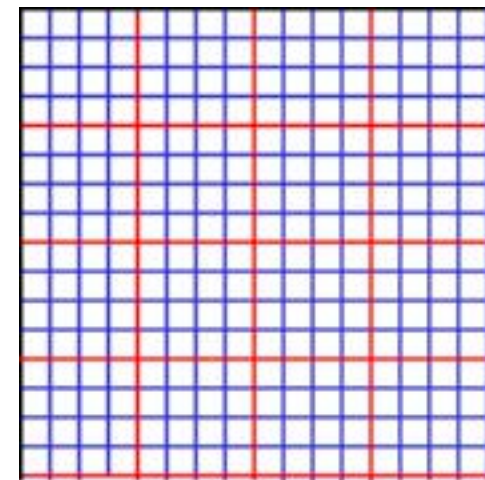


标度变换

(a) 在临界点附近，将晶格常数为 a 的点阵按块体 $(La)^d$ 进行分割
每个块体中格点数为 L^d ，系统包括块体的总数为 NL^{-d}

第 I 个块体的自旋 S'_I :
$$s'_I = \sum_{i \in I} s_i$$

$$s_i = \pm 1$$



这样:
$$-L^d < s'_I < L^d$$

定义一个新的块体自旋变量 s_I ， $s'_I = z s_I$ ， z 待定，
规定 s_I 的取值只能是 ± 1

这样以新的块体为基元的系统Hamiltonian:

$$H\{s\} = -k_L \sum_{I \neq J} s_I s_J - h_L \sum_{I=1}^{NL^{-d}} s_I$$

k_L : 近邻块体作用参数; h_L 磁场B对块体自旋作用参数

单个块体自由能 $g(t_L, h_L)$ 与单个格点自由能 $g(t, h)$ 具有相同的泛函形式:

$$g(t_L, h_L) = L^d g(t, h),$$

$$t = (T - T_c) / T_c$$

描述系统状态与临界点的“距离”

(b) 同一系统，两种描述，相关长度：

$$\xi_L = \xi / L, \xi_L = \xi(t_L, h_L) = L^{-1} \xi(t, h)$$

在块体表述中，系统的状态和临界点之间的“距离”变大

在新的标度下， $t_L > t$

假设： $t_L = L^x t, x > 0$

$$h \sum_{i=1}^N s_i = hz \sum_{I=1}^{NL^d} s_I$$

假设：

$$z = L^y$$

$$h_L = hz = L^y h,$$

$$-L^d \leq z \leq L^d, \rightarrow y < d$$

标度量纲：

在放大L倍尺度下，某一物理量A的数值相应变换为A' 时，

$$A \rightarrow A' = L^\lambda A$$

L的幂次 λ 就叫做物理量A的标度量纲。这样，x, y分别为t, h的标度量纲

$$g(L^x t, L^y h) = L^d g(t, h)$$

(c) 块体与块体之间的关联函数：

$$\begin{aligned} G_L &= \langle s_I, s_J \rangle - \langle s_I \rangle \langle s_J \rangle = z^{-2} [\langle s'_I, s'_J \rangle - \langle s'_I \rangle \langle s'_J \rangle] \\ &= z^{-2} \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} [\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle] = z^{-2} (L^d)^2 [\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle] \\ &= z^{-2} (L^d)^2 G \end{aligned}$$

G是格点描述的关联函数G(r, t)

$$G_L(r_L, t_L), \quad r_L = r / L$$

$$\Rightarrow G(L^{-1}r, L^x t) = L^{2(d-y)} G(r, t)$$

临界指数的推演

磁化强度 m

$$m(t, h) = - \left(\frac{\partial g(t, h)}{\partial h} \right)_t = -L^{-d} \frac{\partial g(L^x t, L^y h)}{\partial (L^y h)} \cdot \frac{\partial (L^y h)}{\partial h} = L^{y-d} m(L^x t, L^y h)$$

(1). 令 $h=0$, $L=(-t)^{-1/x}$, 则有 $m(t, 0) = (-t)^{(d-y)/x} m(-1, 0)$

↑
常数

比较 $M(T, B=0) \propto (T_c - T)^\beta$

得 $\beta = \frac{d-y}{x}$

(2). 令 $t=0$, $L=h^{-1/y}$, 则有 $m(0, h) = h^{(d-y)/y} m(0, 1)$

↑
常数

比较 $\lim_{B \rightarrow 0} M(T_c, B) \propto B^{1/\delta}$

得 $\delta = \frac{y}{d-y}$

(3). 磁化率是磁化强度对外磁场强度的导数

$$\chi(t, h) = \left(\frac{\partial m(t, h)}{\partial h} \right)_t = L^{y-d} \frac{\partial m(L^x t, L^y h)}{\partial (L^y h)} \bullet \frac{\partial (L^y h)}{\partial h} = L^{2y-d} \chi(L^x t, L^y h)$$

令 $h = 0, L = t^{-1/x}$ 则有 $\chi(t, 0) = t^{(d-2y)/x} \chi(1, 0)$

$$\chi(T, B = 0) \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad \gamma = \frac{2y - d}{x}$$

(4). 比热 $C(t, h) = - \left(\frac{\partial^2 g(t, h)}{\partial t^2} \right)_h = L^{2x-d} C(L^x t, L^y h)$

令 $h = 0, L = t^{-1/x}$ 则有 $C(t, 0) = t^{(d-2x)/x} C(1, 0)$

$$C_m(T, B = 0) \propto (T - T_c)^{-\alpha} \quad \alpha = (2x - d)/x$$

(5). 关联函数

$$G(L^{-1}r, L^x t) = L^{2(d-y)} G(r, t)$$

令 $t=0, L=r$

$$G(r, 0) = r^{2(y-d)} G(1, 0)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \langle (s(\vec{r}) - \langle s \rangle) (s(0) - \langle s \rangle) \rangle \propto r^{-(d-2+\eta)}$$

$$\eta = 2 + d - 2y$$

(6). 关联长度

$$\xi_L = \xi(L^x t, L^y h) = L^{-1} \xi(t, h)$$

$$\text{令 } h=0, L=t^{-1/x} \rightarrow \xi(t, 0) = t^{-1/x} \xi(1, 0)$$

$$\zeta(T) \propto (T - T_c)^{-\nu} \quad \nu = 1/x$$

标度律

$$\beta = \frac{d-y}{x}$$

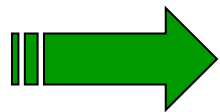
$$\delta = \frac{y}{d-y}$$

$$\gamma = \frac{2y-d}{x}$$

$$\alpha = (2x-d)/x$$

$$\eta = 2 + d - 2y$$

$$\nu = 1/x$$



$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

$$d \left(\frac{\delta - 1}{\delta + 1} \right) = 2 - \eta$$

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2$$

$$\nu = \beta(1 + \delta)/d$$

标度性，自相似变换

临界现象由块体行为主导，块体细节是次要的

三 连续相变临界现象的重整化群方法（70年代，K. Wilson）

KENNETH G. WILSON (1936~): 1982 Nobel 物理学奖
for his theory for critical phenomena in connection with phase transitions.



1936年6月8日，威尔逊出生于美国麻省沃尔瑟姆城。父亲E·布赖特·威尔逊(E. Bright Wilson)是美国哈佛大学著名的物理化学教授。1952年，威尔逊十五岁就考入英国牛津大学，一年后考入美国哈佛大学，十九岁就从哈佛大学毕业。然后去加州理工学院攻读博士学位，导师是盖尔曼(M. Gell-Mann)。1961年获物理学博士学位。1963年到康涅尔大学任教。1971年起被任命为该校教授。

重整化群方法

最初引入为解决量子电动力学中的红外发散问题引入

临界点附近关联长度 $\xi \rightarrow \infty$ 临界指数的普适性

牛顿力学在伽利略变换下形式不变

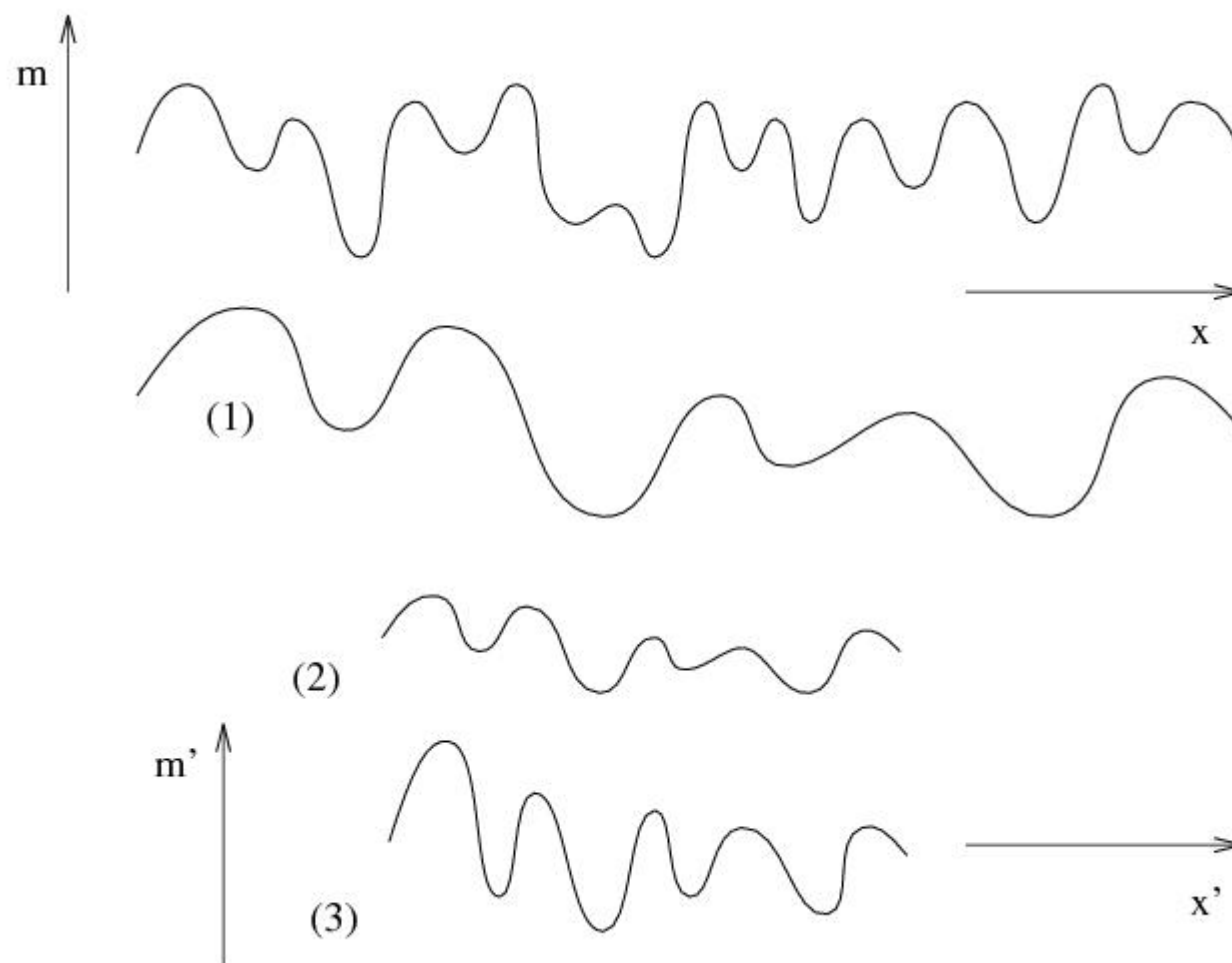
相对论力学在洛伦兹变换下形式不变

临界点现象具有标度变换不变 $\rightarrow$ 这种对称性可用重整化群来表示

将关联长度发散的**临界点**与非线性变换的**不动点**联系起来，建立一种与传统的统计方法不同的分析途径，这种途径不直接配分函数，而是研究保持配分函数形式不变的变换特性。

对连续相变的讨论：分析这种非线性变换的不动点和在不动点附近线性化之后的本征值，以此计算临界指数

重整化群方法的三个步骤



(1) 粗粒化; (2) 重新标度; (3) 重整化
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

(a) 一维Ising模型的重整化群计算

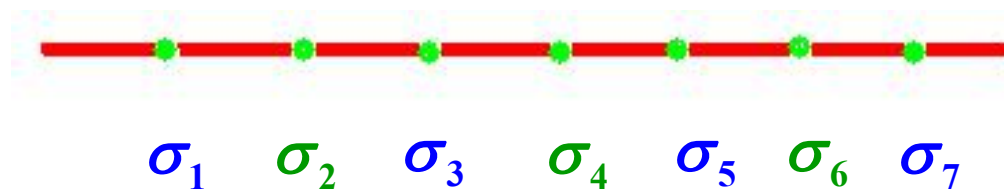
如何直接在晶格点阵上作kadanoff集团结构，获取使配分函数保持形式不变的变换

$$\hat{H} = \text{Const.} + \sum_{i \neq j} J \sigma_i \sigma_j \quad \sigma_i = \pm 1$$

配分函数：
$$Z = \text{Tre}^{-\beta H}$$

将温度纳入配分函数，令：
$$K = \frac{J}{k_B T}$$

$$Z = \sum_{\sigma} \exp[K \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j]$$



对奇、偶数分别求和：

$$Z = \sum_{\sigma_{\text{奇}}} \sum_{\sigma_{\text{偶}}} \exp[K(\dots + \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_4 + \dots)]$$

$$= \sum_{\{\sigma_{\text{奇}}\}} \dots \{\exp[K(\sigma_1 + \sigma_3)] + \exp[-K(\sigma_1 + \sigma_3)]\}$$

$$\bullet \{\exp[K(\sigma_3 + \sigma_5)] + \exp[-K(\sigma_3 + \sigma_5)]\} \dots$$

只有奇数编号变量等价于将晶格常数增大了一倍 ($a \rightarrow 2a$) 的“粗粒化”过程：

$$\sigma_1 = \sigma'_1, \sigma_3 = \sigma'_2, \sigma_5 = \sigma'_3 \dots$$

变化 $a \rightarrow 2a$ ，粗粒化， σ' ：集团变量， σ ：格点变量。

$$\begin{aligned} & \{\exp[K(\sigma_1 + \sigma_3)] + \exp[-K(\sigma_1 + \sigma_3)]\} \\ & \rightarrow \{\exp[K(\sigma'_1 + \sigma'_2)] + \exp[-K(\sigma'_1 + \sigma'_2)]\} \\ & = \phi(K) \exp(K' \sigma'_1 \sigma'_2) \end{aligned}$$

$$\{\sigma'_1, \sigma'_2\}$$

总共有四种可能的组态： $\{+ +\}$ 、 $\{- -\}$ 、 $\{+ -\}$ 、 $\{- +\}$ 。

$$\Rightarrow \begin{cases} \exp(2K) + \exp(-2K) = \phi(K) \exp(K') & \{++\}, \{--\} \\ 2 = \phi(K) \exp(-K') & \{+-\}, \{-+\} \end{cases} \Rightarrow \text{可解出:}$$

$$\begin{cases} \phi(K) = 2 \cosh^{\frac{1}{2}}(2K) \\ K' = \frac{1}{2} \ln[\cosh(2K)] \end{cases}$$

$$\text{双曲余玄: } \cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

配分函数：

$$Z\{K, \{\sigma\}, N\} = [\phi(K)]^{\frac{N}{2}} \sum_{\sigma'} \exp(K' \sum_{i,j'} \sigma'_i \sigma'_j) = [2 \cosh^{\frac{1}{2}}(2K)]^{\frac{N}{2}} Z(K', \{\sigma'\}, \frac{N}{2})$$

$K \rightarrow K'$ 的重整化变换： $K' = R_s(K)$ ($s=2$)

s ：在以上的步骤中晶格常数标度变换因子

$$\exp(2K') = \frac{1}{2} [\exp(2K) + \exp(-2K)]$$

通常情况：耦合系数经变换后是减少的

当 $K=0$ 或无限时：变换后不变 ($K'=0$ 或无限) $\rightarrow$ 不动点 K^*

不动点与相变临界点的对应： $K^* = \frac{J}{K_B T_c} = 0, \infty \rightarrow T_c = \infty$ 或 0

一维Ising模型在有限温域没有相变产生

通过 $Z\{K, \{\sigma\}, N\} = [\phi(K)]^2 Z(K', \{\sigma'\}, \frac{N}{2})$

可求得无量纲化的一个格位的平均自由能 $f(K)$ ：

$$f(K) = \frac{F}{NK_B T} = \frac{1}{2} \ln \phi(K) + \frac{1}{2} f'(K') \quad f \text{ 与 } f' \text{ 具有相同的函数形式}$$

$$= \frac{1}{2} \ln 2 + \frac{1}{2} K' + \frac{1}{2} f(K')$$

再迭代一次：
$$f(K) = \frac{1}{2} \ln 2 + \frac{1}{2} K' + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \ln 2 + \frac{1}{2} K'' + \frac{1}{2} f(K'') \right]$$

重复 n 次：
$$f(K) = \left(\sum_{m=1}^n \frac{1}{2^m} \right) \ln 2 + \sum_{m=1}^n \frac{1}{2^m} K^{(m)} + \frac{1}{2^n} f(K^{(n)})$$

每次变换均使耦合系数减少：
$$K^{(n)} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0, \sum_{m=1}^n \frac{1}{2^m} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 1$$

$$f(K) = \ln 2 + \sum_{m=1}^n \frac{1}{2^m} K^{(m)} \quad f(K \rightarrow 0) \rightarrow \ln 2$$

$$f(K) = \ln 2 + \ln[\cosh(K)] \quad \text{精确解}$$

(b) 重整化群方法

(一) 重整化群的定义

$$Z(\vec{K}, N) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp[-H(\vec{K}, \{\sigma_i\}, N)]$$

$K_B T$ 已纳入耦合参数

$$H(K, \{\sigma_i\}, N) = K_1 \sum_i \sigma_i + K_2 \sum_{(i,j)}^{(1)} \sigma_i \sigma_j + K_3 \sum_{(i,j)}^{(2)} \sigma_i \sigma_j + K_4 \sum_{(i,j,k)}^{(1)} \sigma_i \sigma_j \sigma_k \dots$$

$\sum^{(1)} (\sum^{(2)})$ 最近邻 (次近邻) 求和

长度测量的尺度放大 S 倍 ($a \rightarrow Sa$; $S > 1$):

块体 $H'(\sigma')$	} 两者具有相同的数学结构	$\sigma'_I, I = 1, 2, \dots, \frac{N}{d^s}$
格点 $H(\sigma)$		$\sigma_i, i = 1, 2, \dots, N$

$$\left. \begin{array}{l} H(\sigma) \rightarrow H'(\sigma') \\ H'(\sigma') = R_s H(\sigma) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{耦合系数} \\ \{K'_j, j=1,2,\dots\} \text{块体 一一对应} \\ \{K_j, j=1,2,\dots\} \text{格点 数值不同} \end{array}$$

定义耦合系数的参数空间 $\vec{K}\{K\}$ 参数集 $\vec{K}'\{K'\}$

$$\vec{K}' \rightarrow \vec{K} \text{ 的变换: } \vec{K}' = R_s(\vec{K}) \text{ 或 } \vec{K}_s = R_s(\vec{K})$$

R_s 为重整化变换：①粗粒平均，②重新标度
 $S < 1$ 变换无物理意义

$$R_s \bullet R_{s'} = R_{ss'}, S'' = S \cdot S'$$

R_s 的全体构成重整化群 (RG)

重整化群的性质：①封闭性

$$R_s, R_{s'} \in \text{RG}, R_{ss'} = R_s R_{s'} \in \text{RG}$$

②结合律 $(R_s R_{s'}) R_{s''} = R_s (R_{s'} R_{s''})$

③交换律 $R_s R_{s'} = R_{s'} R_s$

④存在单位元 $I = R_{s=1}$

⑤不存在逆元素。故RG：半群。

(二) 临界点和不动点

临界点附近，测量长度单位增大S倍时，关联长度的数值相应缩小S倍。

$$\left. \begin{array}{l} \xi(\bar{K}_s) = \xi(\bar{K}) / S, \bar{K}_s = R_s(\bar{K}), \\ \text{严格在临界点 } \bar{K}_c \\ \xi(R_s(\bar{K}_c)) = \xi(\bar{K}_c) / S = \infty \Rightarrow R_s(\bar{K}_c) = \bar{K}_c \rightarrow \text{RG的不动点} \end{array} \right\} \begin{array}{l} R_s(\bar{K}^*) = \bar{K}^*, R_s \in \text{RG}, \\ \text{临界点} \leftrightarrow \text{不动点} \end{array}$$

不动点不唯一

(三) 线性化→求临界指数

研究相变现象→讨论在不动点附近RG变换的特性

设：

$$\vec{K} = \vec{K}^* + \Delta\vec{K}$$

RG变换下： $\vec{K}_s = R_s(\vec{K})$ （非线性关系）

当 $\Delta\vec{K}$ 为小量时，在 $\vec{K}^*$ 附近作级数展开，
只取一阶项→ R_s 线性化：

$$\vec{K}_s = R_s(\vec{K}) = R_s(\vec{K}^* + \Delta\vec{K}) = R_s(\vec{K}^*) + \left. \frac{dR_s}{d\vec{K}} \right|_{\vec{K}=\vec{K}^*} \Delta\vec{K} + \dots = \vec{K}^* + \left. \frac{dR_s}{d\vec{K}} \right|_{\vec{K}=\vec{K}^*} \Delta\vec{K}$$

$$\vec{K}_s - \vec{K}^* = \Delta\vec{K}_s = \left. \frac{dR_s}{d\vec{K}} \right|_{\vec{K}=\vec{K}^*} \Delta\vec{K}, \quad \left. \frac{dR_s}{d\vec{K}} \right|_{\vec{K}=\vec{K}^*} \rightarrow \text{线性化算子}$$

假设耦合参数空间是二维的， $\vec{K} = (K_1, K_2), \vec{K}_s = (K_{s1}, K_{s2})$

线性化算子可以用二维矩阵A表示：

$$A = \begin{pmatrix} \frac{\partial K_{s1}}{\partial K_1} & \frac{\partial K_{s1}}{\partial K_2} \\ \frac{\partial K_{s2}}{\partial K_1} & \frac{\partial K_{s2}}{\partial K_2} \end{pmatrix}$$

将A对角化
本征值 λ_1, λ_2
本征矢 $\vec{e}_1, \vec{e}_2$

令 $\delta u_1, \delta u_2$ 为 $\Delta \vec{K} = \vec{K} - \vec{K}^*$ 在 $\vec{e}_1, \vec{e}_2$ 上的投影

令 $\delta u_{s1}, \delta u_{s2}$ 为 $\Delta \vec{K}_s = \vec{K}_s - \vec{K}^*$ 在 $\vec{e}_1, \vec{e}_2$ 上的投影

$$\begin{pmatrix} \delta u_{s1} \\ \delta u_{s2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta u_1 \\ \delta u_2 \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \delta u_{s1} = \lambda_1 \delta u_1 \\ \delta u_{s2} = \lambda_2 \delta u_2 \end{cases}$$

多次RG变换下：
 $\delta u_1 \rightarrow \lambda_1 \delta u_1 \rightarrow \lambda_1^2 \delta u_1 \rightarrow \dots;$
 $\delta u_2 \rightarrow \lambda_2 \delta u_2 \rightarrow \lambda_2^2 \delta u_2 \rightarrow \dots$

若本征值 $\lambda > 1$ ，多次RG变换后的结果使 $\vec{K}_S$ 远离不动点—>关涉 (relevant) 本征值。

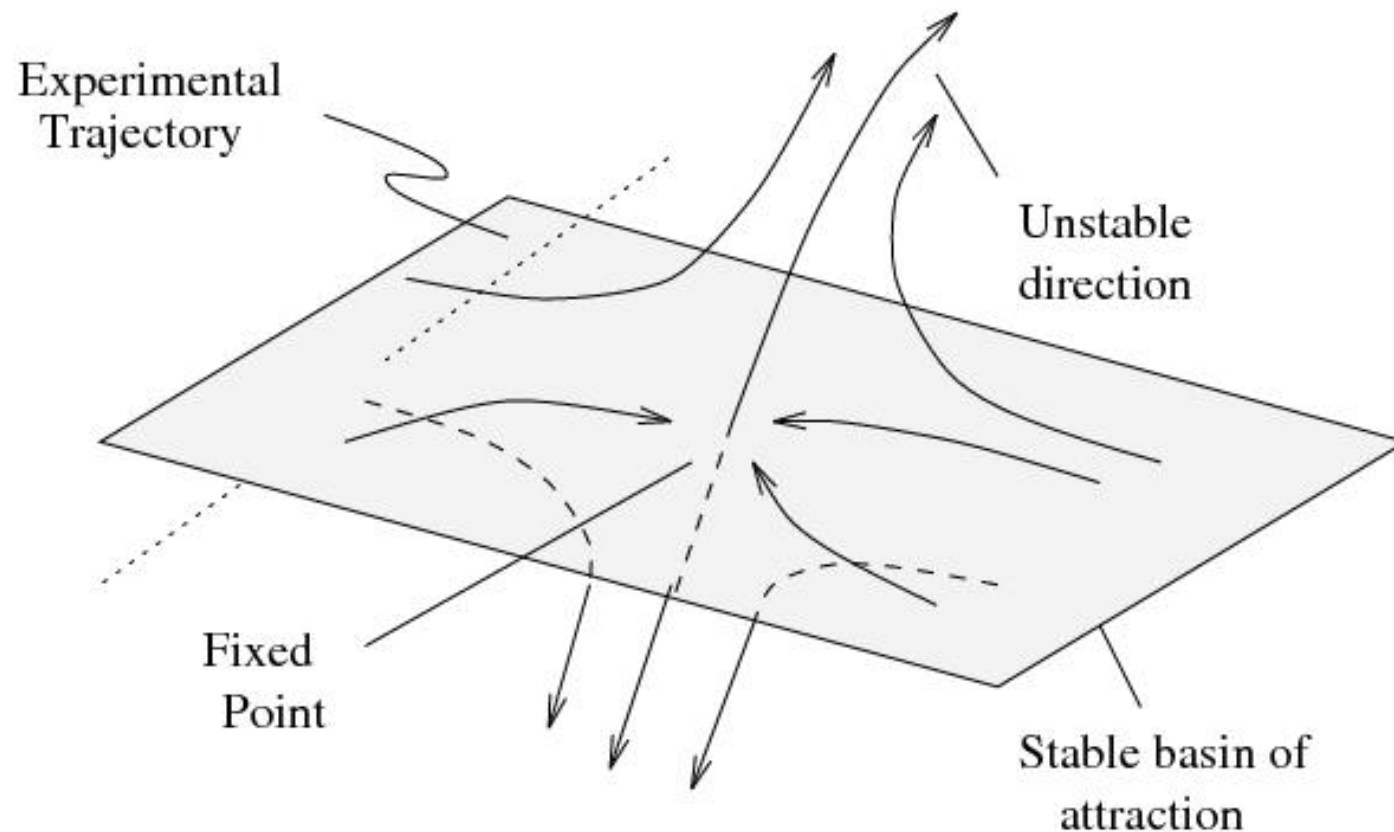
单格点的自由能：

$$g(\vec{K}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z(\vec{K}, N) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z(\vec{K}_S, N') = S^{-d} g(\vec{K}_S)$$

$\vec{K}$ 以 $\delta u_1, \delta u_2$ 作为变量： $g(\delta u_1, \delta u_2) = S^{-d} g(\lambda_1 \delta u_1, \lambda_2 \delta u_2)$

$$\text{令 } \delta u_1 = t, \delta u_2 = h \quad g(t, h) = S^{-d} g(\lambda_1 t, \lambda_2 h)$$

RG flows in a high dimensional space



$$g(t, h) = S^{-d}(\lambda_1 t, \lambda_2 h)$$

$$g(t, h) = L^{-d} g(L^x t, L^y h), S \rightarrow L, \lambda_1 \rightarrow S^x, \lambda_2 \rightarrow S^y$$

$$\Rightarrow x = \frac{\ln \lambda_1}{\ln S}, y = \frac{\ln \lambda_2}{\ln S}$$

通过x, y可推演全部临界指数。

重整化群与其他变换群的区别是很难作为一个抽象群来专门研究其结构，必须与所作用的对象即参数空间一起讨论。

K空间RG：解析解；实空间RG：物理意义明显。

Project 5

用重整化群方法计算一种二维Ising模型的临界指数

一些理论和实验临界指数

模型/实验	空间维数	序参量维数						
	d	n	α	β	γ	δ	η	ν
Ising	2	1	0	0.125	1.75	15.0	0.25	1
Heisenberg	2	3			2.5			
Ising	3	1	0.013	0.312	1.25	5.0		0.638
XY	3	2	-0.02		1.318			0.67
铁磁相变			0.16	0.33	1.33	4.1		
气液相变			0.12	0.346	1.37	4.4		

5. 元激发（准粒子）

有相互作用的多粒子体系的低能激发态，可以看成是一些独立的基本激发单元的集合，它们具有确定的能量，有时还有确定的动量。

元激发使一个复杂的多体系统简化成接近于理想气体的准粒子系统。元激发不是简单的数学简化，可以在实验上被观测，理论上进行推导。

实验：中子非弹性散射，**Brillouin**散射，**Raman**散射

理论：量子场论方法(**Green**函数，**Feynman**图和**Dyson**方法)

元激发：①元激发能谱；②满足的统计规律；③散射机理

元激发分类

集体激发 (多为Bose型):

- (1)离子-离子相互作用引起的晶格振动--声子(phonon);
- (2)磁性材料中的自旋-自旋相互作用引起的自旋波--磁振子(magnon);
- (3)金属中电子气相互作用引起的等离子体集体振荡--等离子激元(plasmaron);
- (4)光子和光学模声子耦合一极化激元(polariton)

个别激发 (多为Fermi型):

- (1)正常金属中相互作用的电子, 变换成屏蔽电子或准电子, 其有效质量增大(quasi-electron);
- (2)离子晶体中的电子或空穴在运动时带着周围极化场一起运动而形成的极化子(polaron);
- (3)半导体中的电子和空穴对(electron-hole pair)

(1) 声子(晶格—晶格相互作用)

$T=0K$ ，原子无振动，基态； $T>0K$ ，或加外场，原子在平衡态附近振动。简谐近似下，

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} (P_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2), \quad (P_i, Q_i : \text{简正坐标})$$

经正则变换，得到正则方程： $\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 3N)$
描述独立简谐振动

量子化：

$$\hat{P}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_i}$$
$$-\frac{1}{2} (-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2) \varphi_n(Q_i) = \varepsilon_n \varphi_n(Q_i)$$
$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i$$

简谐振动的能量量子 $\rightarrow$ 声子

固体的周期性：原子的小振动采用格波形式，格波的振幅与简谐坐标相对应。

声子：确定的能量，确定的动量。

声子数：描述简正振动的量子态。

晶格振动处于能量为 $(n_j(\vec{q}) + 1/2)\hbar\omega_j(\vec{q})$

状态→有 $n_j(\vec{q})$ 个第j支格波，波矢为 $\vec{q}$ 的声子。

声子数的变化，描述简正振动量子态之间的跃迁。

电子—晶格相互作用，电子从晶格获得 $\hbar\omega_j(\vec{q})$ 的能量
→电子吸收一个声子，晶格振动从量子态 $n_j(\vec{q})$ 跃迁到 $n_j(\vec{q}) - 1$ 态。

描述元激发的语言：二次量子化 粒子数表象（集体运动的元激发）

$$a_j^+(\vec{q}) = \left[\frac{\omega_j(\vec{q})}{2\hbar} \right]^{1/2} Q_j(\vec{q}) + i \left[2\hbar\omega_j(\vec{q}) \right]^{1/2} P_j(\vec{q}) \quad \text{产生}$$

$$a_j^+(\vec{q})\varphi_n[Q_j(\vec{q})] = \sqrt{n_j(\vec{q}) + 1}\varphi_{n+1}[Q_j(\vec{q})]$$

$$a_j(\vec{q}) = \left[\frac{\omega_j(\vec{q})}{2\hbar} \right]^{1/2} Q_j(\vec{q}) - i \left[2\hbar\omega_j(\vec{q}) \right]^{1/2} P_j(\vec{q}) \quad \text{湮灭}$$

$$a_j(\vec{q})\varphi_n[Q_j(\vec{q})] = \sqrt{n_j(\vec{q})}\varphi_{n-1}[Q_j(\vec{q})]$$

φ 声子本征态

$$a_j^+(\vec{q})a_j(\vec{q})\varphi_n[Q_j(\vec{q})] = n_j(\vec{q})\varphi_n[Q_j(\vec{q})]$$

$$\hat{n}_j = a_j^\dagger(\vec{q})a_j(\vec{q}) \quad \text{为声子数算符}$$

$$[a_j(\vec{q}), a_{j'}^\dagger(\vec{q}')] = \delta_{jj'}\delta_{\vec{q}\vec{q}'}; \quad [a_j(\vec{q}), a_{j'}(\vec{q}')] = [a_j^\dagger(\vec{q}), a_{j'}^\dagger(\vec{q}')] = 0$$

将 $Q_j(\vec{q}) = \left[\frac{\hbar}{2\omega_j(\vec{q})} \right]^{1/2} [a_j(\vec{q}) + a_j^\dagger(\vec{q})], P_j(\vec{q}) = -i \left[\frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{2} \right]^{1/2} [a_j(\vec{q}) - a_j^\dagger(\vec{q})]$

代入哈密顿量：

$$H = \frac{1}{2} \sum_{jq} [P_j^2(\vec{q}) + \omega_j^2(\vec{q})Q_j^2(\vec{q})] = \sum_{jq} \hbar\omega_j(\vec{q}) \left[a_j^\dagger(\vec{q})a_j(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right]$$

能量本征值为：

$$E = \sum_{jq} \left[n_j(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega_j(\vec{q})$$

晶格振动的激发态：用 $3N$ 个格波声子数的一种状态 $\{n_j(\bar{q})\}$ 表示 $|\{n_j(\bar{q})\}\rangle$

$$a_j^+(\bar{q})|n_j(\bar{q})\rangle = \sqrt{n_j(\bar{q})+1}|n_j(\bar{q})+1\rangle \quad a_j(\bar{q})|n_j(\bar{q})\rangle = \sqrt{n_j(\bar{q})}|n_j(\bar{q})-1\rangle$$

$$a_j^+(\bar{q})a_j(\bar{q})|n_j(\bar{q})\rangle = n_j(\bar{q})|n_j(\bar{q})\rangle$$

正则系综的统计理论：系统处于各 E_n 状态的相对几率：

$$\rho_n = e^{-\beta E_n} / Z \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}, \beta = \frac{1}{K_B T},$$

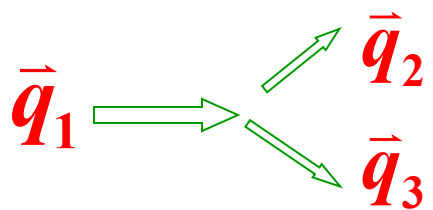
$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{n_j(\bar{q})\}} e^{-\beta \sum_{jq} [n_j(\bar{q}) + \frac{1}{2}] \hbar \omega_j(\bar{q})} = \prod_{jq} \left\{ \sum_{n_j(q)=0}^{\infty} e^{-\beta [n_j(\bar{q}) + \frac{1}{2}] \hbar \omega_j(\bar{q})} \right\} \\ &= \prod_{jq} e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_j(\bar{q})} \left\{ \sum_{n_j(q)=0}^{\infty} e^{-\beta n_j(\bar{q}) \hbar \omega_j(\bar{q})} \right\} = \prod_{jq} e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_j(\bar{q})} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_j(\bar{q})}} \end{aligned}$$

知道了 Z ，即可计算各热力学函数。平均能量：

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \sum_{jq} \left[\frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{e^{\beta \hbar \omega_j(\vec{q})} - 1} + \frac{1}{2} \hbar \omega_j(\vec{q}) \right] = \sum_{jq} \left[\bar{n}_j(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_j(\vec{q})$$

$$\bar{n}_j(\vec{q}) = 1 / (e^{\hbar \omega_j / K_B T} - 1) \quad \text{平均声子数 (Bose统计)}$$

非平衡态的散射过程：在简谐近似下，声子是理想的波色气体，声子间没有相互作用。非简谐作用可引入声子间的相互碰撞，保证声子气体能够达到热平衡状态：



$$\begin{cases} \hbar \omega(\vec{q}_1) = \hbar \omega(\vec{q}_2) + \hbar \omega(\vec{q}_3) \\ \vec{q}_1 = \vec{q}_2 + \vec{q}_3 \end{cases}$$

(2) 等离子激元和准电子

(a). 集体运动激发

电子-电子相互作用（多体系统）金属中的电子
电子气模型

金属→均匀正电荷背景+电子（jellium模型）

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + H^+$$

H^+ : 正电背景的作用(库仑作用)

经典图象：电子气整体相对与正电荷背景作一运动，相对位移为 x ，电场：

$$\epsilon = nex / \epsilon_0$$

n 单位体积中的电子数。电场作用于每个电子上的力：

$$- \epsilon e$$

$$nm \frac{d^2 x}{dt^2} = -n \varepsilon e = \frac{-n^2 e^2 x}{\varepsilon_0}; \frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_p^2 x = 0, \omega_p = \left(\frac{ne^2}{m \varepsilon_0} \right)^{1/2}$$

电子气相对正电背景的振荡：等离子体振荡。振荡的能量取值是量子化的，元激发为**等离激元**。

一般情况：电子密度的傅里叶分量作为集体坐标来描述：

$$\rho_{(\vec{r})} = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) = \sum_{\vec{q}} \sum_i e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i)} = \sum_{\vec{q}} \rho_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}; \rho_{\vec{q}} = \sum_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}, \rho_0 = n;$$

$$\dot{\rho}_{\vec{q}} = -i \sum_i (\vec{q} \cdot \vec{v}_i) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}, \vec{v}_i = \frac{d\vec{r}_i}{dt}; \ddot{\rho} = - \sum_i \{(\vec{q} \cdot \vec{v}_i)^2 + i(\vec{q} \cdot \dot{\vec{v}}_i)\} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}$$

$\dot{\bar{v}}_i$ 由经典力学方程得：

$$\dot{\bar{v}}_i = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 m} \nabla_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} = -\frac{ie^2}{m\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \sum_{q'} \frac{\bar{q}'}{q'^2} e^{i\bar{q}'(\bar{r}_j - \bar{r}_i)}$$

利用了：

$$\frac{e^2}{r} = \sum_q v_q e^{i\bar{q} \cdot \bar{r}}, v_q = \frac{4\pi e^2}{q^2}$$

$$\ddot{\rho}_q = -\sum_i (\bar{q} \cdot \bar{v}_i)^2 e^{-i\bar{q} \cdot \bar{r}_i} - \left(\frac{e^2}{m\epsilon_0} \right) \sum_q \frac{\bar{q} \cdot \bar{q}'}{q'^2} \rho_q \rho_{q-q'}$$

无规相似性(RPA)： $q \neq q'$ 各项的作用可忽略：

$$\ddot{\rho}_q + \omega_p^2 \rho_q = -\sum_i (\bar{q} \cdot \bar{v}_i)^2 e^{-i\bar{q} \cdot \bar{r}_i}$$

当 $q \rightarrow 0, \ddot{\rho}_q + \omega_p^2 \rho_q = 0$

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{m\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad \text{长波限的等离子振荡频率}$$

在长波限附近

$$\omega_q^2 = \omega_p^2 + \frac{3}{5} v_F^2 q^2 \quad \text{或} \quad \omega_q^2 = \omega_p^2 + \frac{3v_F^2}{10\omega_p} q^2 \quad v_F = \frac{\hbar k_F}{m} \quad \text{费米速度}$$

实际金属： $n = 10^{23} \text{ cm}^{-3}, \omega_p \sim 10^{16} \text{ Hz}, \hbar\omega_p \approx 10 \text{ eV}$

不能观测到。只有当高速电子穿过金属薄膜或光子在薄膜表面反射时，才能观察到等离激元。

二维电子气：

$$\omega(\bar{q}) = \frac{ne^2}{2m\epsilon_0} q^{1/2} + o(q^{5/2}), q \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$$

较容易激发！

(b). 电子的屏蔽效应

设在一缓变的外势 $\phi_{ex}(\vec{r})$ 作用下，原以均匀密度 $n_0 = \text{const.}$ 分布的自由电子气中的电子要发生相应的迁移，达到平衡后的密度 $n(\vec{r})$ 。电子气中的实际势：

$$\phi(\vec{r}) = \phi_{ex}(\vec{r}) + \phi_{ind}(\vec{r})$$

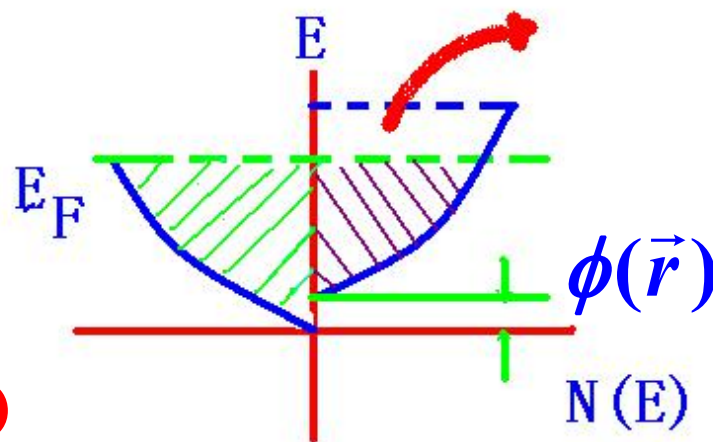
Poisson 方程
$$\nabla^2 \phi_{ind}(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon_0} (\rho(\vec{r}) - \rho_0(\vec{r})) = \frac{e}{\epsilon_0} (n(\vec{r}) - n_0)$$

缓变：系统 $\rightarrow$ 许多足够小的体元
(每个小体元中的密度及势近乎持恒)

$\rightarrow$ 分别按均匀电子气处理

位于 $\vec{r}$ 处小体元的能量因局域电势而提升，高出 Fermi 能的电子必须转移到其他区域：

$$n(\vec{r}) - n_0 = N(E_F) d\epsilon = N(E_F) \phi(\vec{r})$$



$N(E_F)$ Fermi 能级处的态密度

$$\nabla^2 \phi_{ind}(\vec{r}) = \frac{e}{\varepsilon_0} N(E_F) \phi(\vec{r})$$

由 $\phi_{ind} = \phi - \phi_{ex}$

$$\left[\nabla^2 - \frac{e}{\varepsilon_0} N(E_F) \right] \phi(\vec{r}) = \nabla^2 \phi_{ex}(\vec{r}) \rightarrow \text{Thomas-Fermi方程}$$

设外势是由在计算原点引入一试探电荷Q形成：

$$\nabla^2 \phi_{ex}(\vec{r}) = -\frac{Q}{\varepsilon_0} \delta(\vec{r}), \nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{Q}{\varepsilon_0} \delta(\vec{r}) + \frac{e}{\varepsilon_0} N(E_F) \phi(\vec{r})$$

傅氏变换： $\phi(\vec{r}) = \sum_k \phi_k \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})$

$$\frac{e}{\varepsilon_0} N(E_F) \equiv k_c^2, \delta(\vec{r}) = \sum_k \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \Rightarrow (k^2 + k_c^2) \phi_k = \frac{Q}{\varepsilon_0}, \phi_k = \frac{Q}{\varepsilon_0 (k^2 + k_c^2)}$$

$$\begin{aligned}\phi(\vec{r}) &= \sum_k \frac{Q}{\epsilon_0 (k^2 + k_c^2)} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \\&= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{Q}{\epsilon_0} \int_0^\infty \frac{2\pi k^2}{k^2 + k_c^2} dk \int_{-1}^1 e^{ikr \cos \theta} d \cos \theta \\&= \frac{1}{2\pi^2} \frac{Q}{\epsilon_0 r} \int_0^\infty \frac{k \sin(kr)}{k^2 + k_c^2} dk = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r} e^{-k_c r}\end{aligned}$$

汤川型Coulomb屏蔽势

作用尺度为 $\lambda \sim k_c^{-1}$ 的短程范围

电子+正屏蔽电荷层→准电子

Bohm-Pines理论(1951-1953)：库仑势傅立叶展开的长波部分 ($0 < q < q_c$) 表示为等离子集体振荡用于产生等离激元，在库仑势中剩下的短波成分 ($q > q_c$) 为短程的屏蔽效应（准电子）。

引入共轭场变量 P_k, Q_k ，经过正则变换后：

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{\sum_j \frac{P_j^2}{2m} + \frac{e^2}{2\varepsilon_0\Omega} \sum_i \sum_{(j \neq i)} \sum_{k > k_c} \frac{\exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j))}{k^2}}_{\text{I}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{k(\neq 0) < k_c} (P_{\vec{k}}^* P_{\vec{k}} + \omega^2 Q_{\vec{k}}^* Q_{\vec{k}})}_{\text{II}} \\
 & + \underbrace{\frac{e}{\sqrt{\varepsilon_0\Omega m}} \sum_{k < k_c} Q_k \frac{\vec{k}}{k} \sum_j (\vec{P}_j - \frac{\hbar \vec{k}}{2}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) - \frac{ne^2}{2\varepsilon_0} \sum_{k < k_c} \frac{1}{k^2} + \frac{e^2}{2\varepsilon_0\Omega m} \sum_{\substack{k, k' < k_c \\ k \neq k'}} \frac{\vec{k} - \vec{k}'}{kk'} Q_{k'} Q_k \sum_j \exp[i(\vec{k} + \vec{k}') \cdot \vec{r}_j]}_{\text{III}}
 \end{aligned}$$

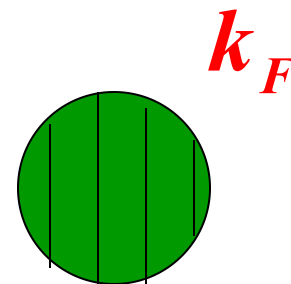
Ω ：电子气体积

第I项：（近似）
$$\sum_j \frac{P_j^2}{2m} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\Omega} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\exp(-\vec{k}_c \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j))}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

准电子→库仑势的短波展开

第II项： 等离激元（库仑势的长波展开）

第III项： 准电子—等离激元的相互作用



(c).个别电子—空穴对激发

必须考虑费米面的存在—>K空间分析问题图象更清楚

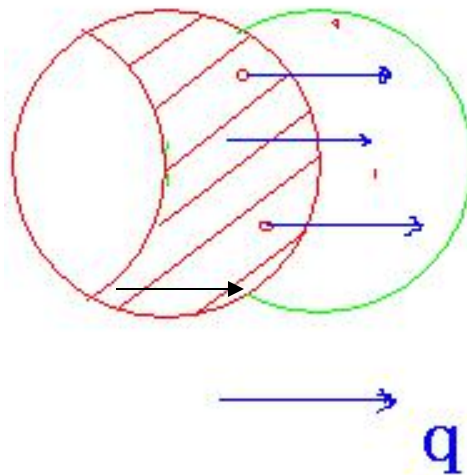
激发态：从费米球内 $\vec{k}$ 态上拿出一个电子放到球外 $\vec{k} + \vec{q}$

空状态上去，在金属的真空上产生一个 $\vec{k} + \vec{q}$ 电子和一个 $\vec{k}$

空穴

个别e-h对激发能量：
$$\hbar\omega_{kq} = \frac{\hbar^2(\vec{k} + \vec{q})^2}{2m} - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(q^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{q})$$

对于确定的 $\vec{q}$ ，存在一个受泡利原理限制的许可区域

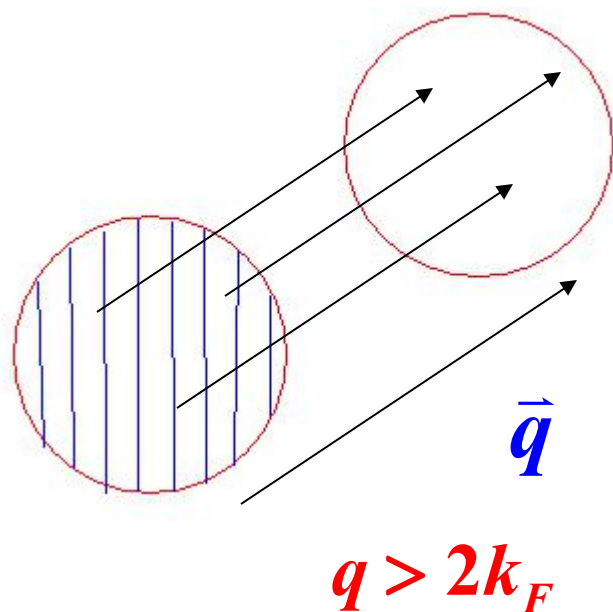


$$q < 2k_F$$

(1). $q < 2k_F$ 并非球内每个电子都可激发到球外

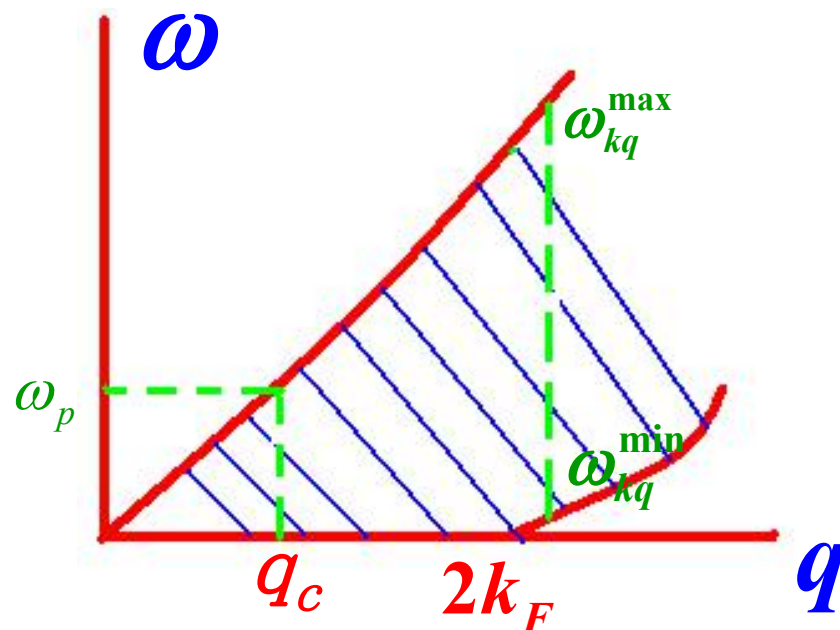
$$\hbar\omega_{kq}^{\max} = \frac{\hbar^2}{2m}(q^2 + 2k_F q), \hbar\omega_{kq}^{\min} = 0$$

(2). $q > 2k_F$ 球内每个电子都可激发到球外



$$\hbar\omega_{kq}^{\max} = \frac{\hbar^2}{2m}(q^2 + 2k_F q)$$

$$\hbar\omega_{kq}^{\min} = \frac{\hbar^2}{2m}(q^2 - 2k_F q)$$



e-h对能量与波矢的关系：

$q < q_c$: 等离子激元能量大于e-h对个别激发的最大能量，集体振荡既不可能被个别对所激发，也不可能衰减为个别的e-h对

$q > q_c$: 等离振荡为衰减波，只有个别激发

$q_c \sim k_c$ 尺度上相当

屏蔽作用、集体振荡、电子-空穴对激发都与电子可以自由移动的特性或说电子气的密度涨落有关，是电子相互作用的不同表现——一元化的研究途径

(d).介电函数

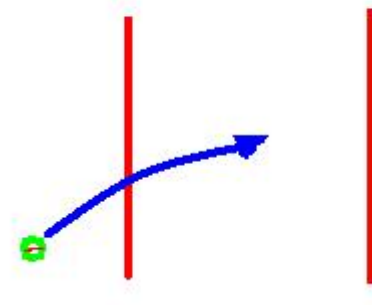
$\rho_e(r, t)$ (测试电荷) $\rightarrow \varphi_e(r, t) \rightarrow \rho_i(r, t)$ (感应电荷) $\rightarrow \varphi_i(r, t)$

$$\rho(r, t) = \rho_e(r, t) + \rho_i(r, t) \quad \varphi(r, t) = \varphi_e(r, t) + \varphi_i(r, t)$$

$$\nabla \cdot \vec{D}(r, t) = 4\pi\rho_e(r, t) \quad \nabla \cdot \vec{E}(r, t) = 4\pi(\rho_e(r, t) + \rho_i(r, t))$$

非局域关系:
$$\vec{D}(r, t) = \iint d^3r' dt' \epsilon(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t')$$

局域关系:
$$\vec{D}(r, t) = \epsilon \vec{E}(r, t)$$



富氏变换：
$$A(\vec{r}, t) = \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \cdot \frac{d\omega}{2\pi} A(\vec{q}, \omega) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

卷积定理：如 $f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 的富氏变换是 $c_1(\omega)$ 和 $c_2(\omega)$ ，则

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_1(\xi) f_2(x - \xi) d\xi \text{ 的富氏变换是 } c_1(\omega) c_2(\omega)$$

利用卷积定理：
$$\vec{D}(\vec{q}, \omega) = \varepsilon(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega)$$

$$i\vec{q} \cdot \vec{D}(\vec{q}, \omega) = 4\pi\rho_e(\vec{q}, \omega)$$

$$i\vec{q} \cdot \vec{E}(\vec{q}, \omega) = 4\pi\rho(\vec{q}, \omega) = 4\pi(\rho_e(\vec{q}, \omega) + \rho_i(\vec{q}, \omega))$$

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = \frac{\vec{q} \cdot \vec{D}(\vec{q}, \omega)}{\vec{q} \cdot \vec{E}(\vec{q}, \omega)} = \frac{\rho_e(\vec{q}, \omega)}{\rho(\vec{q}, \omega)} = 1 - \frac{\rho_i(\vec{q}, \omega)}{\rho(\vec{q}, \omega)}$$

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = -\nabla \varphi_e(\vec{r}, t) \quad \vec{E}(\vec{r}, t) = -\nabla \varphi(\vec{r}, t)$$

$$\nabla^2 \varphi_e(\vec{r}, t) = -4\pi \rho_e(\vec{r}, t)$$

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}, t) = -4\pi \rho(\vec{r}, t)$$

$$-q^2 \varphi_e(\vec{q}, \omega) = -4\pi \rho_e(\vec{q}, \omega)$$

$$-q^2 \varphi(\vec{q}, \omega) = -4\pi \rho(\vec{q}, \omega)$$

$$\therefore \quad \varepsilon(\vec{q}, \omega) = \frac{\varphi_e(\vec{q}, \omega)}{\varphi(\vec{q}, \omega)} = 1 - \frac{\varphi_i(\vec{q}, \omega)}{\varphi(\vec{q}, \omega)}$$

等离激元能谱： $\varepsilon(\vec{q}, \omega) = 0$ 之根 $\Rightarrow \omega = \omega(\vec{q})$

$$\text{若 } \rho_e(\vec{r}, t) = 0 \rightarrow \vec{D}(\vec{q}, \omega) = 0 \rightarrow \varepsilon(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega) = 0$$

$$\text{若 } \varepsilon(\vec{q}, \omega) = 0 \rightarrow \text{则可 } \vec{E}(\vec{q}, \omega) \neq 0 \rightarrow \text{等离子体振荡}$$

短程屏蔽库仑作用： $\varphi(\vec{q}, \omega) = \frac{\varphi_e(\vec{q}, \omega)}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)}$

$$\varphi(\vec{r}, t) = \iint \frac{d^3 q d\omega}{(2\pi)^4} \frac{\varphi_e(\vec{q}, \omega)}{\varepsilon(\vec{q}, \omega)} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \propto -\frac{e^2}{r} e^{-kcr}$$

Lindhard方程：

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \varphi(q) \sum_k n_k \left\{ \frac{1}{\hbar\omega_{kq} - \hbar(\omega + i\eta)} + \frac{1}{\hbar\omega_{kq} + \hbar(\omega + i\eta)} \right\}$$

$$\hbar\omega_{kq} \equiv E_{k+q} - E_k, \quad E_k = \frac{(\hbar k)^2}{2m}, \quad \varphi(q) \equiv \frac{e^2}{\Omega \varepsilon_0 q^2}$$

n_k 为 $T = 0K$ 时无相互作用电子气的 *Fermi*分布， ω_{kq} 为 $e-h$ 对的个别激发能。
利用：

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\eta} = \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x)$$

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

$$\text{Re } \varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_1(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{1}{\hbar} \varphi(q) \sum_k n_k \frac{2\omega_{kq}}{\omega_{kq}^2 - \omega^2}$$

$$\text{Im } \varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_2(\vec{q}, \omega) = \frac{\pi}{\hbar} \varphi(q) \sum_k n_k \left\{ \delta(\omega_{kq} - \omega) - \delta(\omega_{kq} + \omega) \right\}$$

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = \frac{\varphi_e(\vec{q}, \omega)}{\varphi(\vec{q}, \omega)} = 1 - \frac{\varphi_i(\vec{q}, \omega)}{\varphi(\vec{q}, \omega)}$$

无外部场时： $\varepsilon(\vec{q}, \omega)\varphi(\vec{q}, \omega) = 0$

电子一空穴对个别激发：

$$\text{Re } \varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_1(\vec{q}, \omega) = 0$$

$$\text{Im } \varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_2(\vec{q}, \omega) \neq 0$$

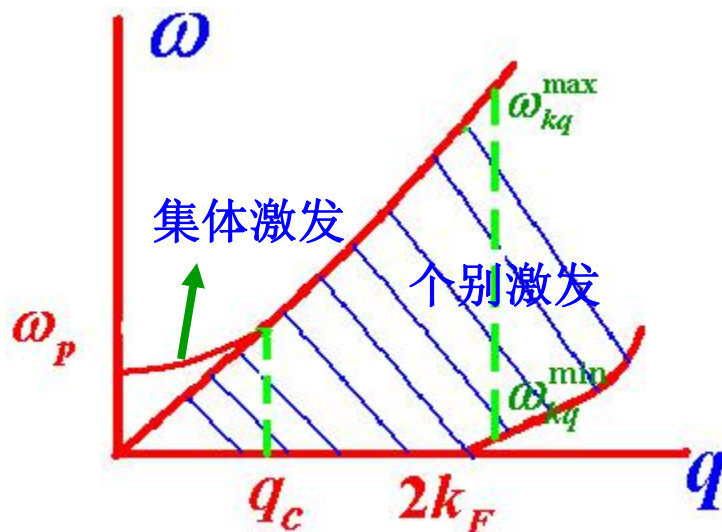
寿命暂短，不能持续存在

等离激元：

$$\text{Re } \varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_1(\vec{q}, \omega) = 0$$

$$\text{Im } \varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_2(\vec{q}, \omega) = 0$$

无阻尼集体振荡



静电屏蔽：

$$Q = Q_0 = \text{const.} \quad \text{或} \quad \omega=0 \Rightarrow \text{Im} \quad \varepsilon(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_2(\vec{q}, \omega) = 0$$

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{\varphi(q)}{\hbar} \sum_k n_k \frac{2\omega_{kq}}{\omega_{kq}^2 - \omega^2} \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} \sum_k \frac{4}{E_{k+q} - E_k}$$

$$\varepsilon_1(\vec{q}, 0) = 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} \cdot \frac{N}{(2E_F/3)} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right\}$$

(1) 汤川型屏蔽Coulomb作用

在长波限，上式对小量 $\Delta \equiv q/2k_F$ 展开：

$$\varepsilon_1(\vec{q}, 0) \sim 1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 q^2 E_F} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1 + \Delta^2}{4\Delta} \ln(1 + 2\Delta) \right\} \xrightarrow{\Delta \rightarrow 0} 1 + \lambda^2 / q^2$$

$$\lambda^2 = 3e^2 N / 2\varepsilon_0 E_F = 3q_c^2$$

$$\varphi(\vec{q}) = \frac{\varphi^e(\vec{q})}{\varepsilon_1(\vec{q}, 0)} = \frac{Q_0 / \varepsilon_0 q^2}{q + \lambda^2 / q^2} = \frac{Q_0}{\varepsilon_0 (q^2 + \lambda^2)}$$

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int dq \frac{Q_0}{\varepsilon_0 (q^2 + \lambda^2)} \cdot \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) = \frac{Q_0}{4\pi\varepsilon_0 r} e^{-\lambda r}$$

(2) Kohn异常

在涉及晶体中杂质和缺陷对电子或声子谱影响时，只考虑长波近似下的介电常数表达是不够精确的，利用严格的表达：

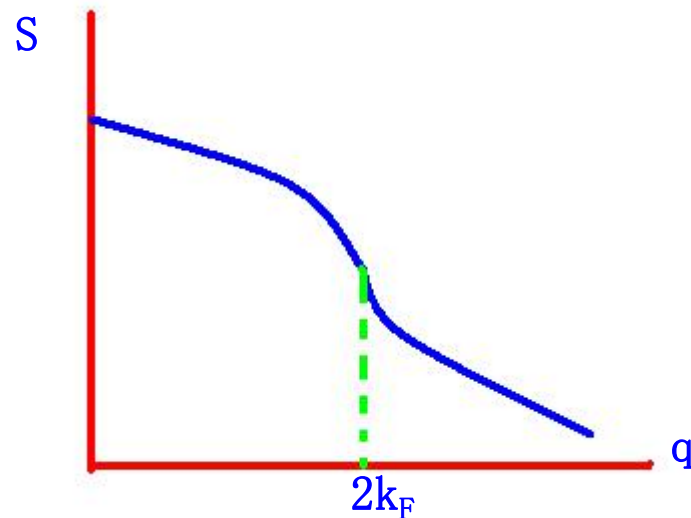
$$\varepsilon_1(\vec{q}, 0) = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2} S(q / 2k_F); \quad S(x) \equiv \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right]$$

$$q \rightarrow 0, \quad S(q / 2k_F) \rightarrow 1; \quad q \rightarrow \infty, \quad S(q / 2k_F) \rightarrow 0$$

$$q = 2k_F \text{ 时, } \frac{\partial S}{\partial q} \text{ 发散}$$

比较： $\varepsilon_1 \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} \sum_k \frac{4}{E_{k+q} - E_k}$

$$\varepsilon_1(\vec{q}, 0) = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2} S(q / 2k_F)$$



$$S(q / 2k_F) = \frac{8E_F}{3N} \sum_k \frac{1}{E_{k+q} - E_k}$$

求和中主导项为 $E_{k+q} - E_k$ 趋于零的项

$\vec{k}$: Fermi球内 $\vec{k} + \vec{q}$: Fermi球外

$\Rightarrow$ 主导项的 $\vec{k}$, $\vec{k} + \vec{q}$ 同时在Fermi附近 $\Rightarrow |\vec{q}| < 2k_F$

$|\vec{q}| > 2k_F$: 求和中分母趋零的大项 不存在 $\rightarrow S(q / k_F)$ 在 $q = 2k_F$ 有奇异性

介电常数在 $2k_F$ 处的奇异性对声子谱有重要影响: $q=2k_F$ 声子频率软化: Kohn异常。

根源: 导电电子对K空间的占据在Fermi面附近不连续

(3) Friedel振荡

设金属中有某种带电量为 Q_0 的杂质处于问题的计算原点上，则杂质电荷受电子气屏蔽后在基质金属中有效势：

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{Q_0}{\varepsilon_0} \sum_{\vec{q}} \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}}{q^2 \varepsilon_1(\vec{q}, 0)} = \frac{Q_0}{\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}}{q^2 + \lambda^2 S(q/k_F)} d\vec{q}$$

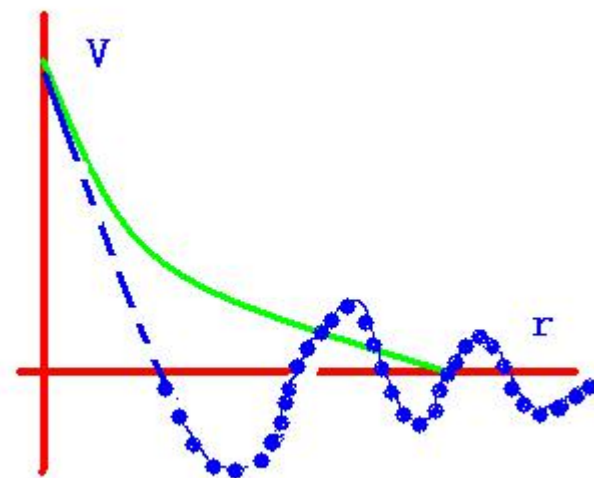
$$\varphi(\vec{r}) \propto \cos(2k_F r) / r^3$$

以振荡方式，相对缓慢地衰减
与Friedel势形成相应的屏蔽电子
密度 $\Delta\rho(\vec{r})$ 的空间分布：

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} (Q_0 \delta(\vec{r}) - |e| \Delta\rho(\vec{r}))$$

$$\Delta\rho(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{Q_0}{|e|} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \int \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_1(\vec{q}, 0)}\right) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{q}$$

$$r \rightarrow \infty, \quad \Delta\rho(\vec{r}) \propto \cos(2k_F r) / r^3$$



NMR信号展宽

(3) 极化子

一个在离子晶体中缓慢移动的电子与正、负电荷离子之间的Coulomb作用，将使其周围晶格极化，形成围绕电子的极化场，这个场反作用于电子则会改变电子原先的能量和状态。

将电子连同由于它对周围极化所构成的总体视为准粒子，叫极化子(polaron)

离子晶体的载流子都是极化子：研究极化子对离子晶体和极性半导体中的光跃迁过程及输运现象有重要意义。

极化子是慢电子与光学模纵声子(L0)相互作用系统的准粒子。

声子： $\omega_j(\vec{k}) \sim \vec{k}$ $\vec{k} = 0$ 时 $\omega_j = 0$ 的格波为声学模， $\omega_j \neq 0$ 的格波为光学模

格波的声学模在长波限 代表原胞内各原子的同 向运动，即原胞质心运 动
格波的光学模代表原子 相对于质心的运动

极化矢量与传播方向平 行叫纵波(L)， 垂直叫横波(T)。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

极化子的空间大小：晶格变形区域的大小

利用测不准关系估计：

设 LO 声子 $\hbar\omega_{LO}$

电子发射或吸收一个 LO 声子
将产生能量的不确定性

$$\Delta E = \hbar\omega_{LO}, \Delta E = \frac{(\hbar\Delta k)^2}{2m^*}$$

波矢的不确定性

$$\Delta k = \left(\frac{2m^*\omega_{LO}}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}}$$

位置的不确定性

$$\Delta r = \frac{1}{\Delta k} = \left(\frac{\hbar}{2m^*\omega_{LO}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

对多数离子晶体， m^* 与自由电子质量相当，极化子尺寸
 $\sim 10\text{\AA} \rightarrow$ 小极化子

对极性半导体， m^* 是自由电子质量的百分之几，极化子尺寸
 $\sim 100\text{\AA} \rightarrow$ 大极化子

大极化子：连续介质处理
小极化子：晶格模型处理

(1). 大极化子的Frohlich哈密顿量

$$H = H_e + H_p + H_{\text{int}}$$

$$H_e = \frac{p^2}{2m} \quad (m = m^*)$$

$$H_p = \sum_q \hbar \omega_L a_q^\dagger a_q \quad (\omega_L = \omega_{LO})$$

$$H_{\text{int}} = -e\phi(\vec{r})$$

$$\phi(\vec{r}) = -i4\pi F \sum_q \frac{1}{q} (a_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} - a_q^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}})$$

$$F = \left\{ \frac{\hbar \omega_L}{8\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \epsilon_0 : \text{静态介电常数} \quad \epsilon_\infty : \text{高频介电常数}$$

LLP 记号 (Lee - Low - Pines) :

$$H_{\text{int}} = \sum_q (V_q a_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + V_q^\dagger a_q^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}})$$

$$V_q \equiv i \frac{4\pi e F}{q} = i \frac{\hbar \omega_L}{q} \left(\frac{\hbar}{2m \omega_L} \right)^{\frac{1}{4}} (4\pi\alpha)^{\frac{1}{2}}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{2\hbar \omega_L} \left(\frac{2m \omega_L}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad \text{无量纲耦合常数}$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_q \hbar \omega_L a_q^\dagger a_q + \sum_q (V_q a_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + h.c.)$$

LLP正则变换

由于存在电-声相互作用，电子的动量 $p = \frac{\hbar}{i} \nabla$ 不再是运动积分。

如计入声子动量引入系统的总动量算符：

$$P_{0p} = p + \sum_q \hbar q a_q^+ a_q$$

可验证： $[H, P_{0p}] = 0$

$\Rightarrow$ 通过正则变换使总动量算符变为 c 数，而哈密顿量中不再含电子坐标：

$\phi = U_1 \varphi$, $U_1 = e^{(-i \sum_q a_q^+ a_q \vec{q} \cdot \vec{r})}$, φ 为变换前系统的波函数

$H \phi = E \phi$ 变换后

$$H \phi = E \phi \quad H \equiv U_1^{-1} H U_1 \quad U_1^{-1} P_{0p} U_1 = p$$

$$U_1^{-1} p U_1 = p - \sum_q \hbar \vec{q} a_q^+ a_q \quad U_1^{-1} a_q U_1 = a_q e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}} \quad U_1^{-1} a_q^+ U_1 = a_q^+ e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$\begin{aligned} H &= (p - \sum_q \hbar \vec{q} a_q^+ a_q)^2 / 2m + \sum_q \hbar \omega_L a_q^+ a_q + \sum_q (V_q a_q + V_q^+ a_q^+) \\ &= (P - \sum_q \hbar \vec{q} a_q^+ a_q)^2 / 2m + \sum_q \hbar \omega_L a_q^+ a_q + \sum_q (V_q a_q + V_q^+ a_q^+) \end{aligned}$$

不含电子坐标
以运动电子瞬时坐标为计算原点

在小 P 情况下：

$$E(\vec{P}) = E(0) + \frac{1}{2m^*} P^2 + \dots$$

$$= -\alpha \hbar \omega_L + \frac{P^2}{2m(1 + \alpha/6)} + \dots$$

m^* 为极化子有效质量

(2). 小极化子的哈密顿量

$$H = H_e + H_p + H_{\text{int}}$$

$$H_e = \varepsilon_0 \sum_l c_l^\dagger c_l - J \sum_l \sum_\rho c_{l+\rho}^\dagger c_l \quad TBA \text{ 哈密顿}$$

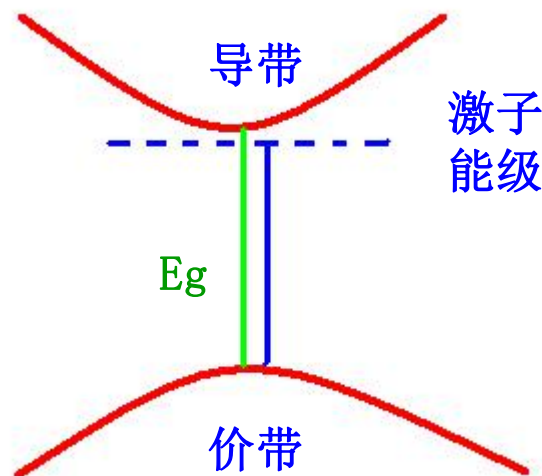
$$H_p = \sum_q \hbar \omega_q (a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2}) \quad \omega_q = \omega_{-q}$$

$$H_{\text{int}} = \sum_{ql} M_q e^{i\vec{q} \cdot \vec{l}} (a_q + a_{-q}^\dagger) c_l^\dagger c_l \quad M_q^\dagger = M_{-q}$$

小极化子的运动方式：(1). 能带传导 (2) 跳跃过程

(4) 激子

绝缘体和半导体的光吸收过程时提出



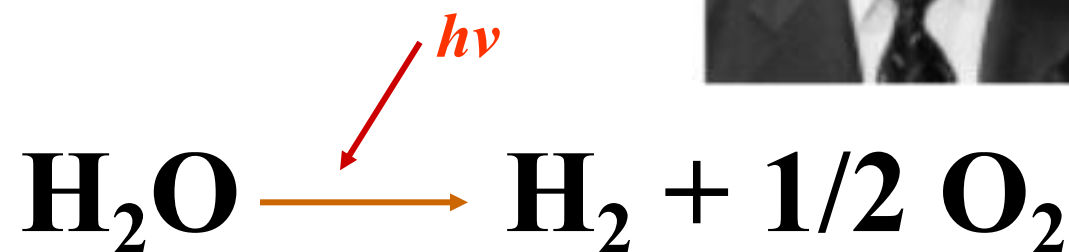
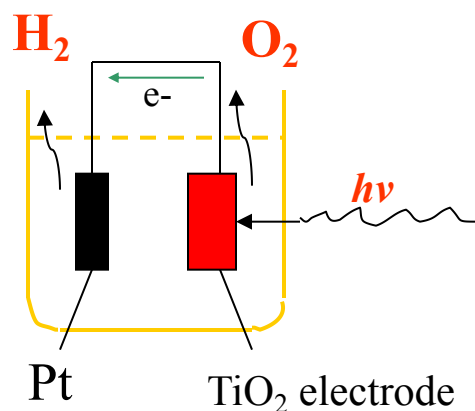
E_g : 能带论中在带边产生**独立**电子-空穴对的激发能量
元激发不再是形成独立的电子和空穴对，而是形成电子与空穴的束缚态，其所需元激发能量低于 E_g 。

激子：电子和空穴束缚对

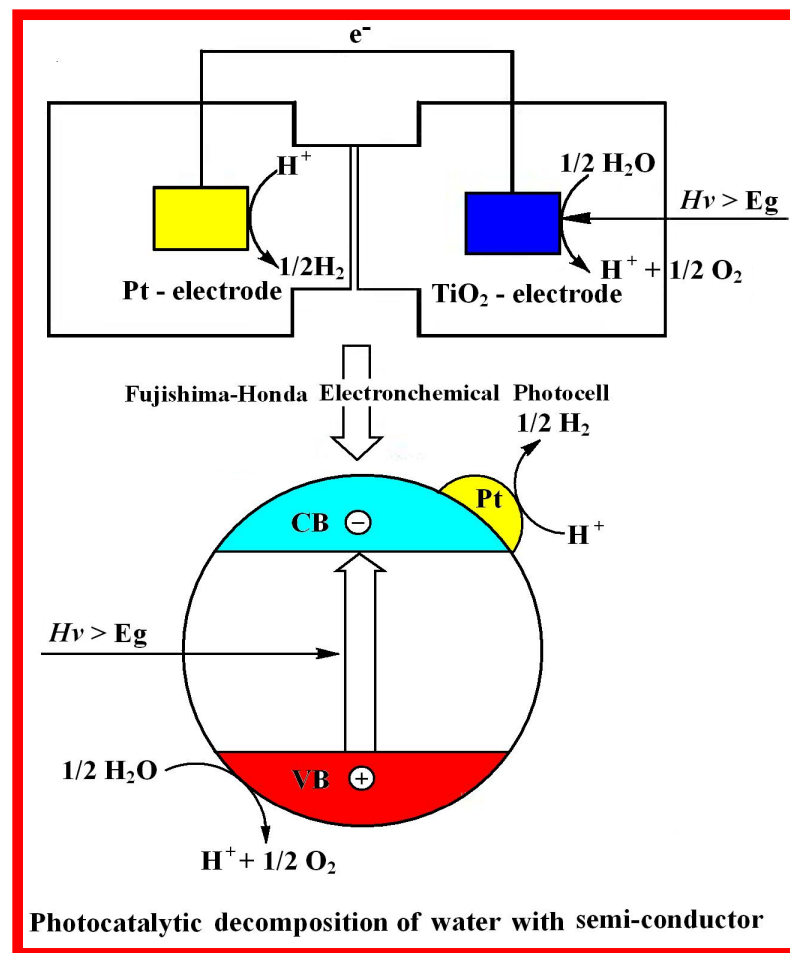
激子半径很大 $\rightarrow$ Wannier-Mott 激子

激子半径很小 $\rightarrow$ Frenkel 激子

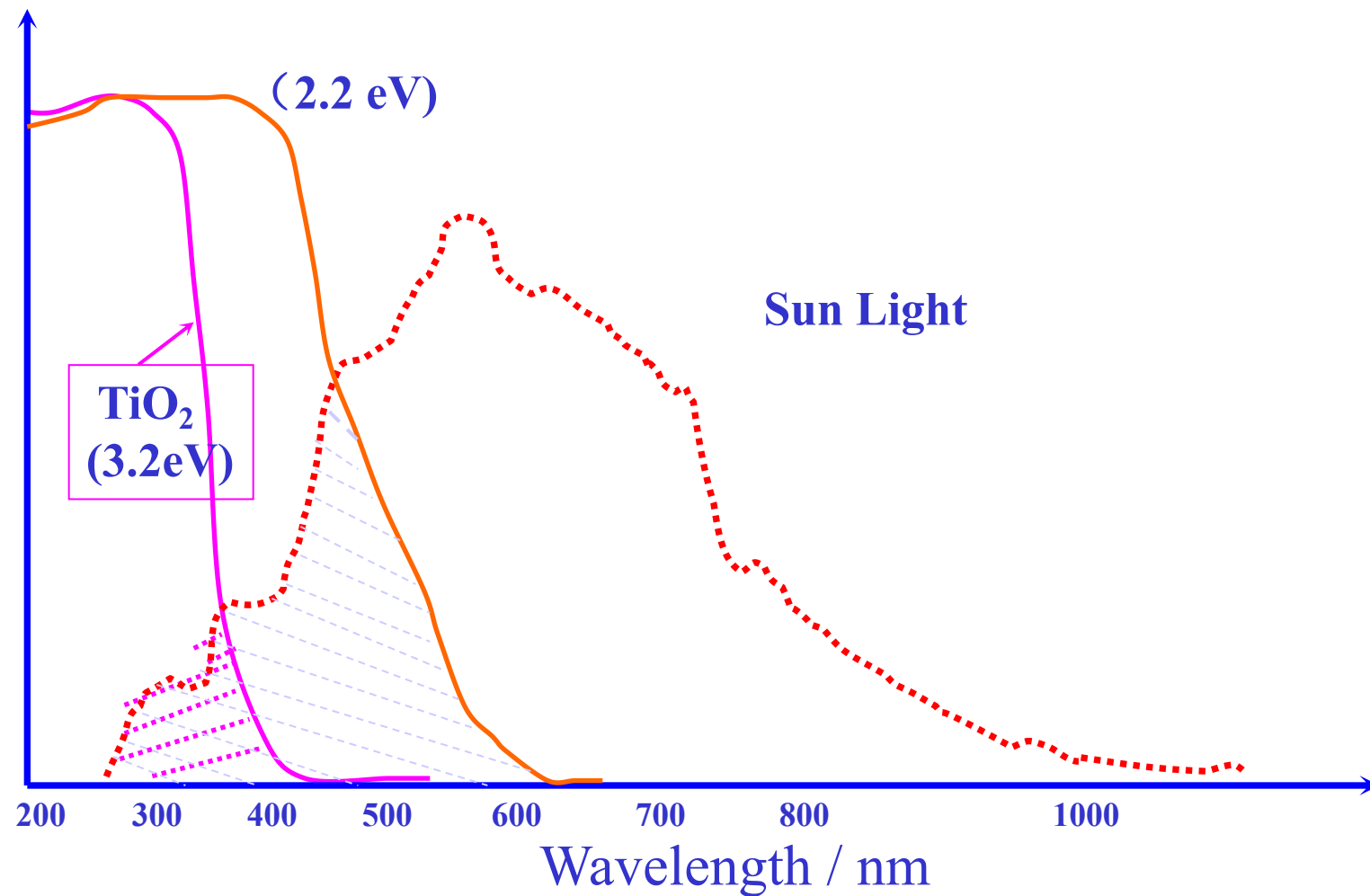
Fujishim & Honda: $\text{TiO}_2\text{-Pt}$



Nature 1972,238,37



Bard A. J, 《Science》, 1980, 207, 139



6. 广义刚度与缺陷

如有序介质处在更高的激发态，可产生非线性激发或拓扑型缺陷(涡线，位错和畴界)。它们是局域化的，对应于序参量为奇异性(singularity)之处。

缺陷的存在破坏了序参量的空间均匀性，影响凝聚态的一系列重要性质—>广义刚度

广义刚度：描述有序相(对称破缺)体系在能量取极小的情况下对外界的某种响应。它反应了有序相中**长距离**上粒子之间存在关联(相邻粒子间的相互作用是这种关联的基本原因)。



刚性移动：晶格从一端至另一端可以无损耗地传递这个力

广义刚度与大多数有序态的特殊性质有关：铁磁，超导，超流
永磁体的磁化不能一次改变一点儿，而必须整个宏观的畴一起
倒转，才能使磁性反转。

广义刚度是一个层现性质

物质结构可分一系列层次，各有其组成的”基本”粒子，特有的
长度尺度和能量尺度，不同层次之间除了耦合外，还存在脱
耦，使得从简单构筑复杂不那么容易。

每一不同的聚集层次，都会展现全新的性质，这些性质已超出
组成粒子的物理学的领域，称为层现性质 (Emergent property)

只作为较高物质层次的性质出现，在低层次没有它的地位。

还原论和重建论：将万事万物还原成简单的基本规律，从这些基本规律重建宇宙。

层展论：正、反过程不可逆。

Mandel遗传律、双螺旋、量子力学、原子核裂变。。。

谁最根本？谁最基本？谁推导了谁？

层展现象的精髓：不同物质结构的不同层次间耦合与脱耦的微妙的相互影响。

层展现象研究中：理论设想、实验证实和实际应用存在紧密联系。

P. W. Anderson, Science, 1972, 177:393

L. P. Kadanoff, From order to chaos. Singapore: World Scientific, 1993, 339.

超导电性

1911年K. Onnes：发现Hg在4.5K超导

1928年Bloch：应用量子力学解释金属的正常导电性
Pauli：解决超导机理时机已到。让Bloch做，failed.
副产品：证明超导的载流态不可能是基态。

1933年Meissner效应：热力学平衡态，抗磁体。

1934年London：超导体的电动力学性质的唯象理论：超导性是宏观量子现象，可用宏观波函数来描述，即规范对称性破缺（波函数相位的任意性没有了）。

1934年Ginzburg和Landau：用一类似宏观波函数的复变量作序参量构筑了基于有效场的超导唯象理论。

1950年Frohlich:提出基于电子与晶格振动相耦合的机制（微扰）。实验发现超导的同位数效应。

1957年Bardeen, Cooper和Schrieffer: BCS理论。预言了超导能隙的量级。

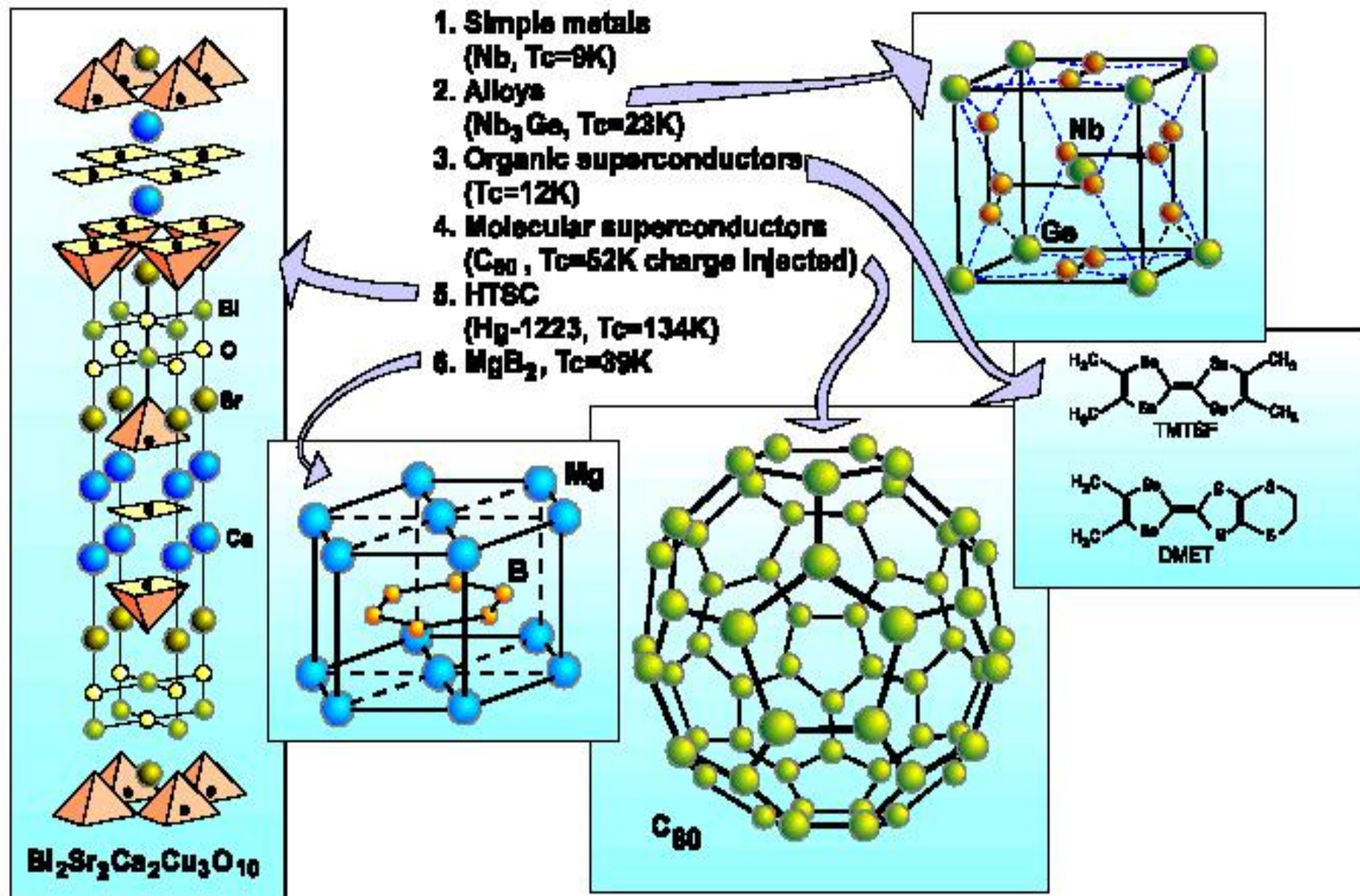
Bogoliubov, Eliashberg, Nambu, Anderson:扩展了BCS理论
Gor'kov: Ginzburg-Landau方程

1962年Josephson: 成对电子通过绝缘势垒的隧穿效应。

1970s, 非常规超导体发现: 重电子超导体和有机超导体
 $T_c=23.2\text{K}$

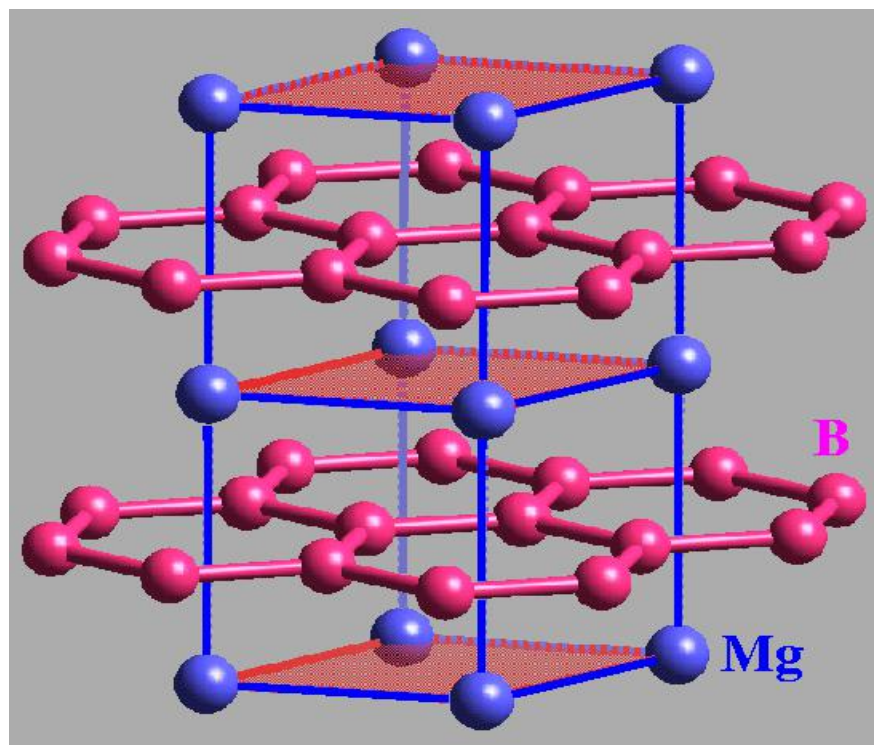
1986年Bednorz和Muller: 高温超导体
常压 $T_c=134\text{K}$, 高压 $T_c=163\text{K}$

1990s: 掺杂C60超导 $T_c>30\text{K}$



2001年：常规超导合金 (MgB_2) $T_c=39\text{K}$, 实用化

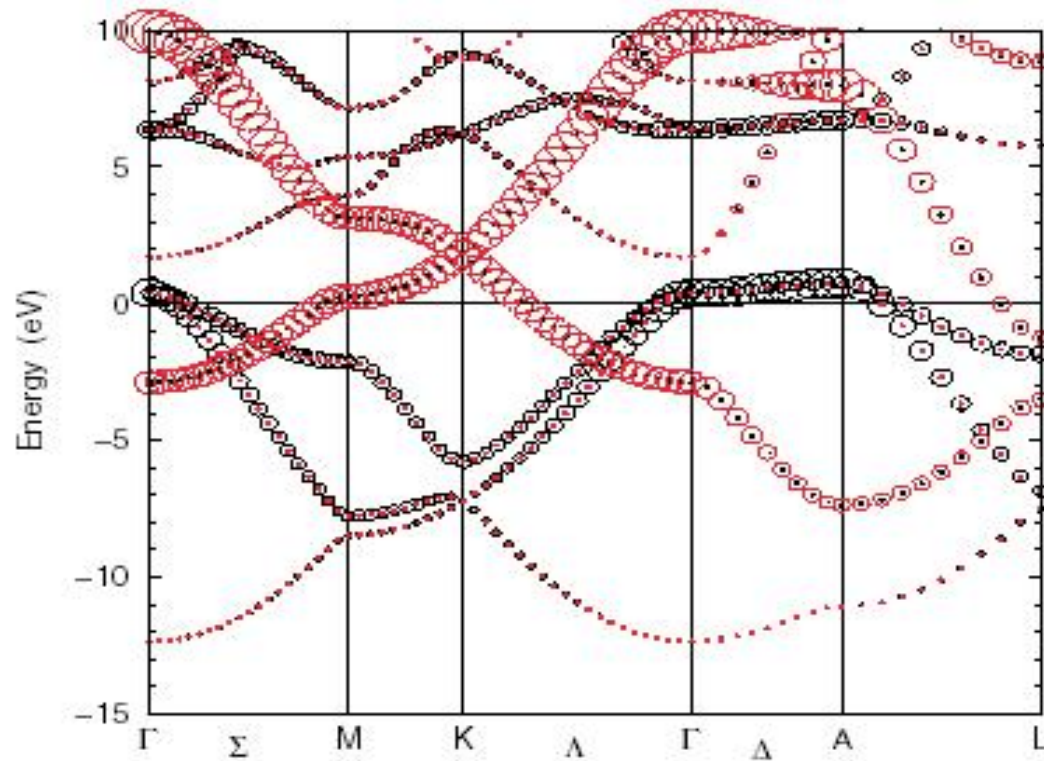
(J. Nagamatsu *et. al.*, Nature 410, 63 (2001))



- Simple structure, yet higher T_c
- Stable and Cheap

Band Structure of MgB_2

J.Kortus *et.al.*, Phys.Rev.Lett., 86, 4656 (2001)



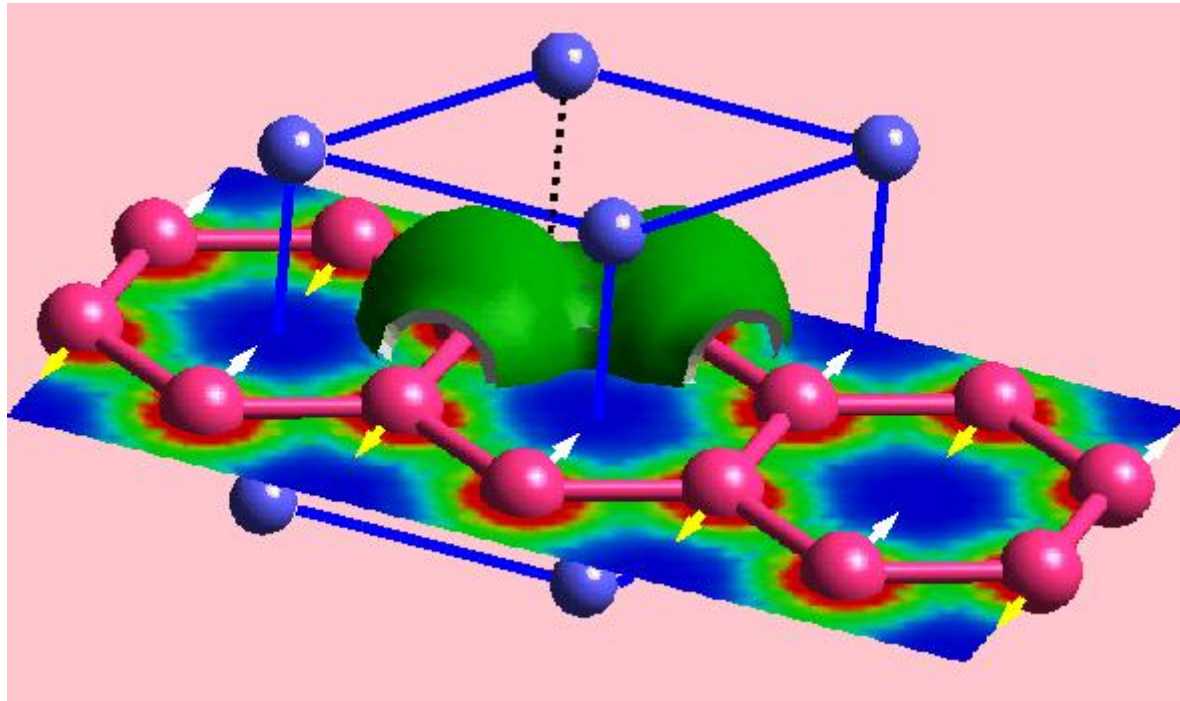
- B p character dominates
- Mg donates electrons to the B layer
- Fermi surfaces: 2 2D, 2 3D

• Black B π 2D character

• Red B σ 3D character

Superconductivity

the ultimate strong-coupled electron-phonon superconductor



The boron in-plane vibrational mode (E_{2g} shown by arrows) couples non-linearly to the boron sigma bands (shown by green), giving rise to high TC in MgB_2 .

2003年：Na_{0.3}CoO₂超导（5K），超导和磁序共存

Takada K/Nature422-53
Superconductivity in
Na_{0.35}CoO₂1.3H₂O

- 电极材料、热电材料
- 超导水合物
 - T_c=5K
 - 三角二维点阵
 - 与铜氧超导的类似之处

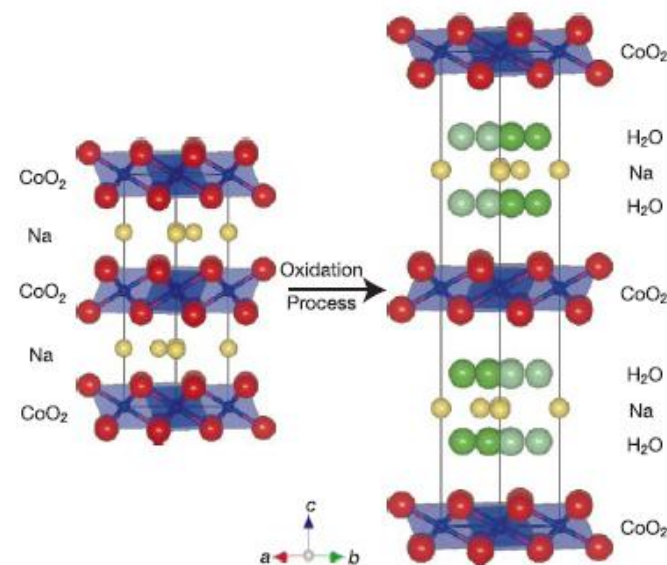


Figure 1 Structural views of Na_{0.7}CoO₂ (left) and Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O (right), where Na and H₂O sites are partially occupied. Na_{0.7}CoO₂ was prepared from Na₂CO₃ (99.99%) and Co₃O₄ (99.9%) by solid-state reaction at 800 °C for 8 h under oxygen gas flow. A fivefold excess of Br₂ regarding the Na content was dissolved in acetonitrile (CH₃CN). A well pulverized powder of Na_{0.7}CoO₂ was immersed in the Br₂/CH₃CN solution for 5 days to deintercalate Na⁺ ions; then the product was filtered, washed with CH₃CN and distilled water, and finally dried in an ambient atmosphere. No impurities were detected by energy dispersive X-ray analysis (EDX).

2004年：B doped Diamond 超导 ($\sim 4\text{K}$)

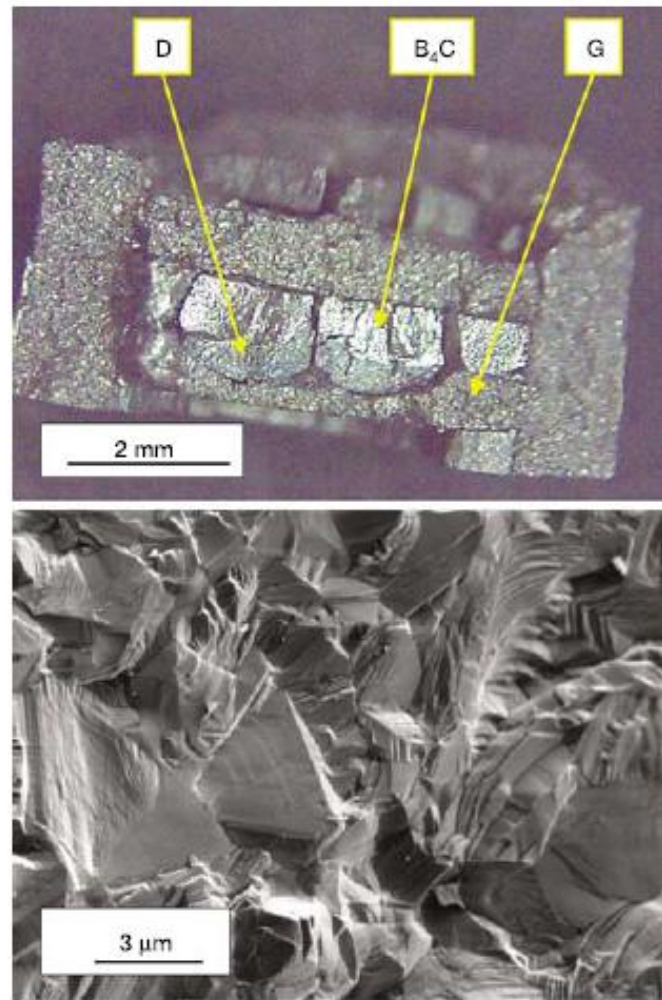
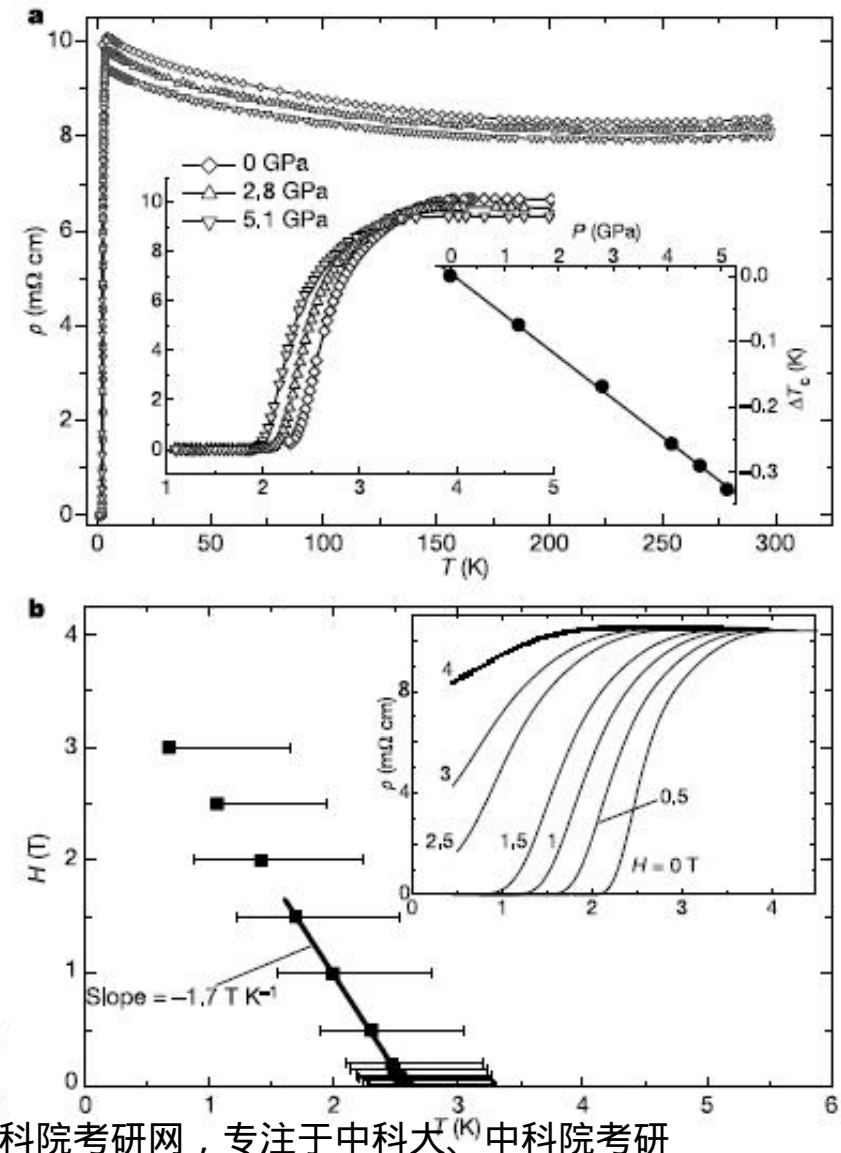


Figure 1 Optical and scanning electron microscopy images of the material. Top, central part of the high-pressure synthesis cell after subjecting graphite and B_4C to high-pressure, high-temperature conditions. D, diamond; G, graphite. Bottom, SEM image of B-doped diamond.



2008年： $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) (26K)

Kamihara, Y. et al., Iron-based layered superconductor $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296(2008).

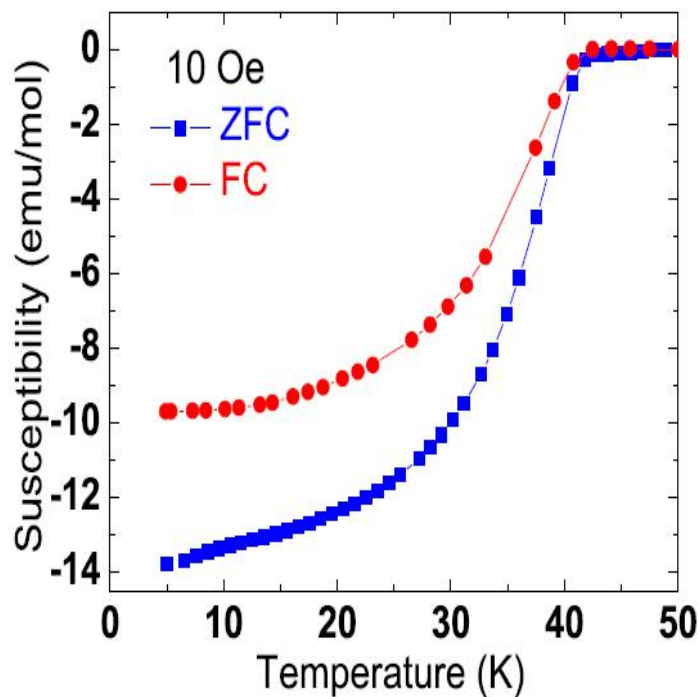
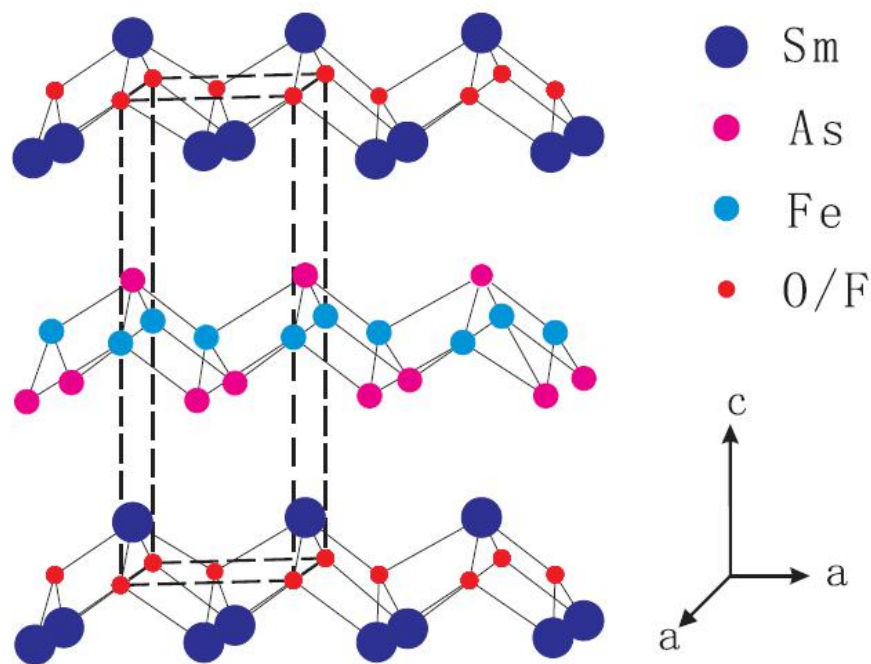


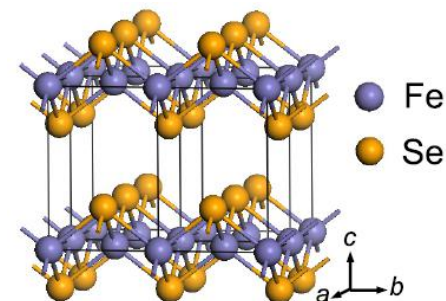
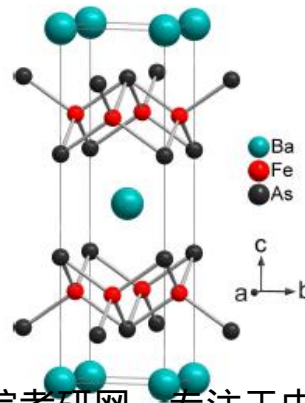
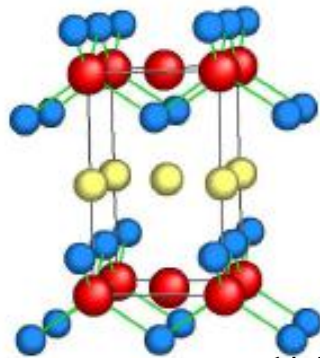
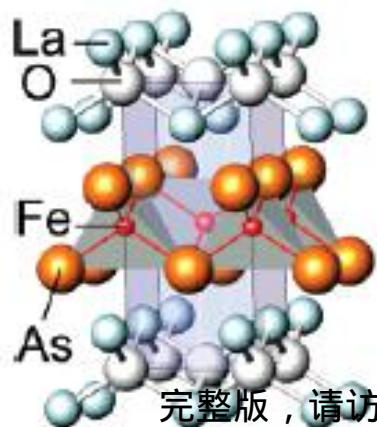
FIG. 1: Structural model of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ with the tetragonal ZrCuSiAs type structure.

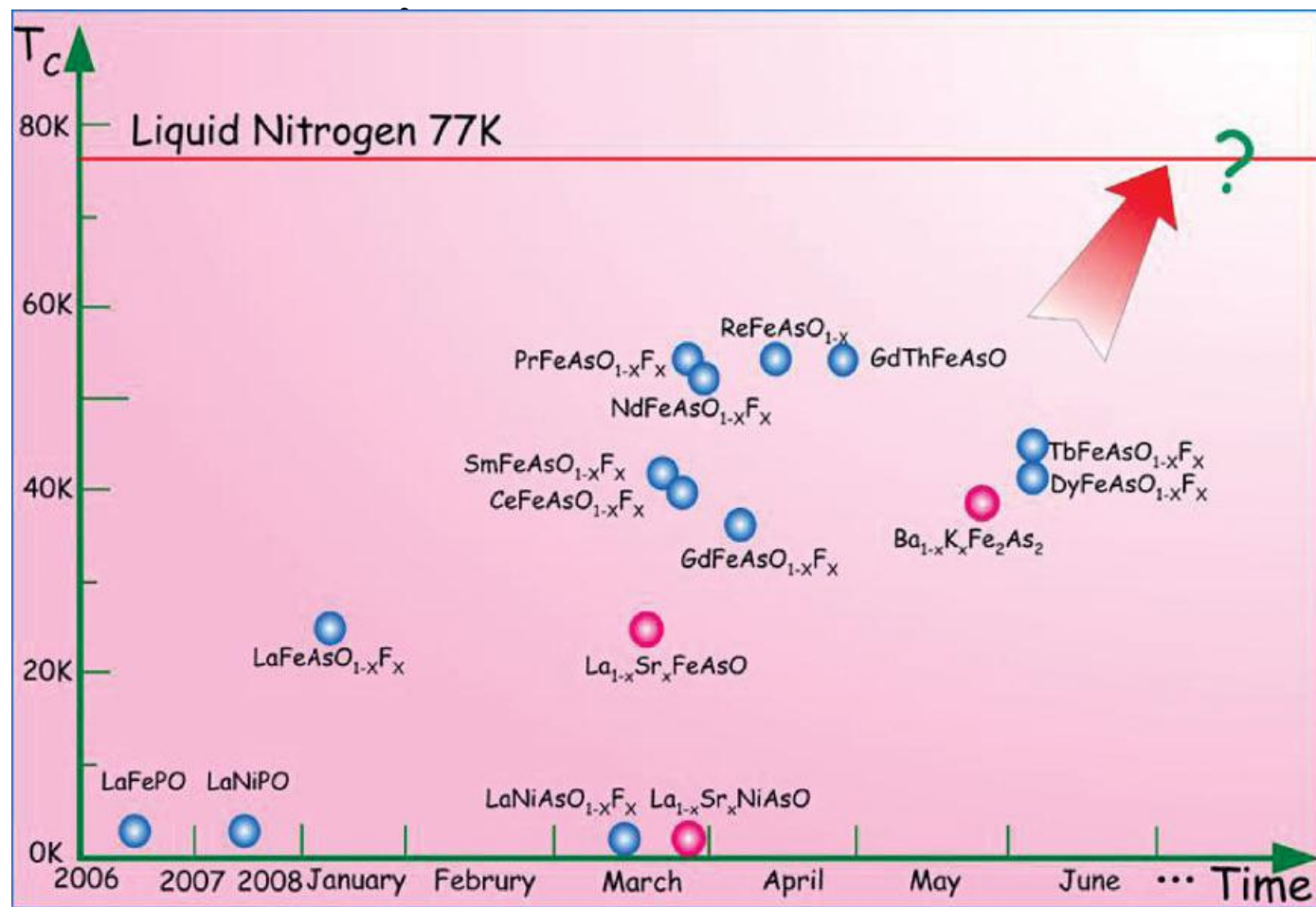
X. H. Chen: $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ $T_c=14\text{K}$

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

Iron-based superconductors

- ReFeMO series ($\text{Re}=\text{La, Sm, Gd, Pr, Ce}\dots$; $\text{M}=\text{As, P}\dots$)
- LiFeAs
- ReFe_2As_2 series ($\text{Re}=\text{Eu, Sr, Ba, Ca}\dots$)
- FeSe series





Hai-Hu Wen Adv. Mater. 2008, 9999, 1–6

对超导电性的研究已经产生8位Nobel奖！

还会有：

高温超导机理
室温超导体

层展性质研究：复杂性、不可预测性及丰富性

层展现象的另一个方面：从非常简单的相互作用之中展示出复杂结构。

Ising模型

一维模型严格解，和唯象的Landau二级相变理论相符合

二维模型严格解：1944年Onsager求得，20世纪统计物理的一个里程碑，在临界区域和Landau二级相变理论相差很远，引发临界现象领域的革命。

自旋玻璃的复杂结构，生物聚合物中的螺旋一线团转变理论，神经网络模型，量子相变。。。都有Ising模型的踪迹。

广义刚度的破缺→拓扑缺陷的产生（涡线，位错，畴界）

缺陷结构：比元激发更高的激发态。

序参量空间：序参量的拓扑不变量导致广义刚度的形成。

缺陷结构和对称破缺相的关系：拓扑理论（de Gennes, 1974）

一维序参量容许面缺陷；

二维序参量容许线缺陷；

三维（三维以上）序参量只容许点缺陷。

PIERRE-GILLES DE GENNES (1932~2007) 皮埃尔·德让纳

1991 Nobel Laureate in Physics

for discovering that methods developed for studying order phenomena in simple systems can be generalized to more complex forms of matter, in particular to liquid crystals and polymers.



P. G. de Gennes was born in Paris, France, in 1932. He majored from the École Normale in 1955. From 1955 to 1959, he was a research engineer at the Atomic Energy Center (Saclay), working mainly on neutron scattering and magnetism, with advice from A. Herpin, A. Abragam and J. Friedel (PhD 1957). During 1959 he was a postdoctoral visitor with C. Kittel at Berkeley, and then served for 27 months in the French Navy. In 1961, he became assistant professor in Orsay and soon started the Orsay group on *superconductors*. Later, 1968, he switched to liquid crystals. In 1971, he became Professor at the Collège de France, and was a participant of STRASACOL (a joint action of Strasbourg, Saclay and College de France) on *polymer physics*.

From 1980, he became interested in interfacial problems, in particular the *dynamics of wetting*. Recently, he has been concerned with the physical chemistry of *adhesion*.

20世纪60年代末，德让纳组建了液晶研究小组，很快这个小组就在液晶研究领域占据了领导地位。德让纳对液晶知识的一个重要贡献就是解释了30年来一直未弄清楚的向列型液晶中的奇异光散射，他用复杂的方法证明了这种奇异光散射是由于取向有序中的自涨落产生的。德让纳另一个重要贡献是给出了在液晶上施加微弱交流电场时转变点产生的条件。1974年德让纳著的《液晶物理学》一书现在已成为液晶领域的一本标准著作。

德让纳对高分子聚合物的贡献主要有三方面。一是关于溶液中柔性链无规线团的构象及统计理论。他成功地完成了将聚合物的问题属相变相联系的证明。从这个定理出发，他提出了高分子溶液的标度定律，从而大大发展了高分子的溶液理论。二是研究了高分子熔体的缠结线团动力学，提出了爬行模型，并已为科学界广泛接受。这个理论是高分子熔体的一切理论这基础，并且有重要的实际意义。三是研究了高分子聚合物界面的行为。

德让纳很善于处理复杂系统。他在研究中所涉及的一些系统在他之前很少有人认为有可能用普遍的物理描述并加以概括。德让纳证明了，在差异如此明显的物理系统中，如磁体、超导体、液晶和聚合物溶液的相变，可以采用令人惊叹的通用数学语言来描述。德让纳的工作表明，即使“不简单”的物理系统也能成功地用普遍方式来描述。他开辟了物理学的新领域，并激励大家在这些新领域中做了许多理论工作和实验工作。这些工作不仅是纯粹研究性的，也为液晶、聚合物的物质形态进行技术开发奠定更扎实的基础。也许就是因为他在极其广泛的不同物理系统中看出了有序现象的一般特性，并提出了这些系统从有序到无序的运动规律，因此有人把“当代的牛顿”这样高度赞扬的称号给予了德让纳。

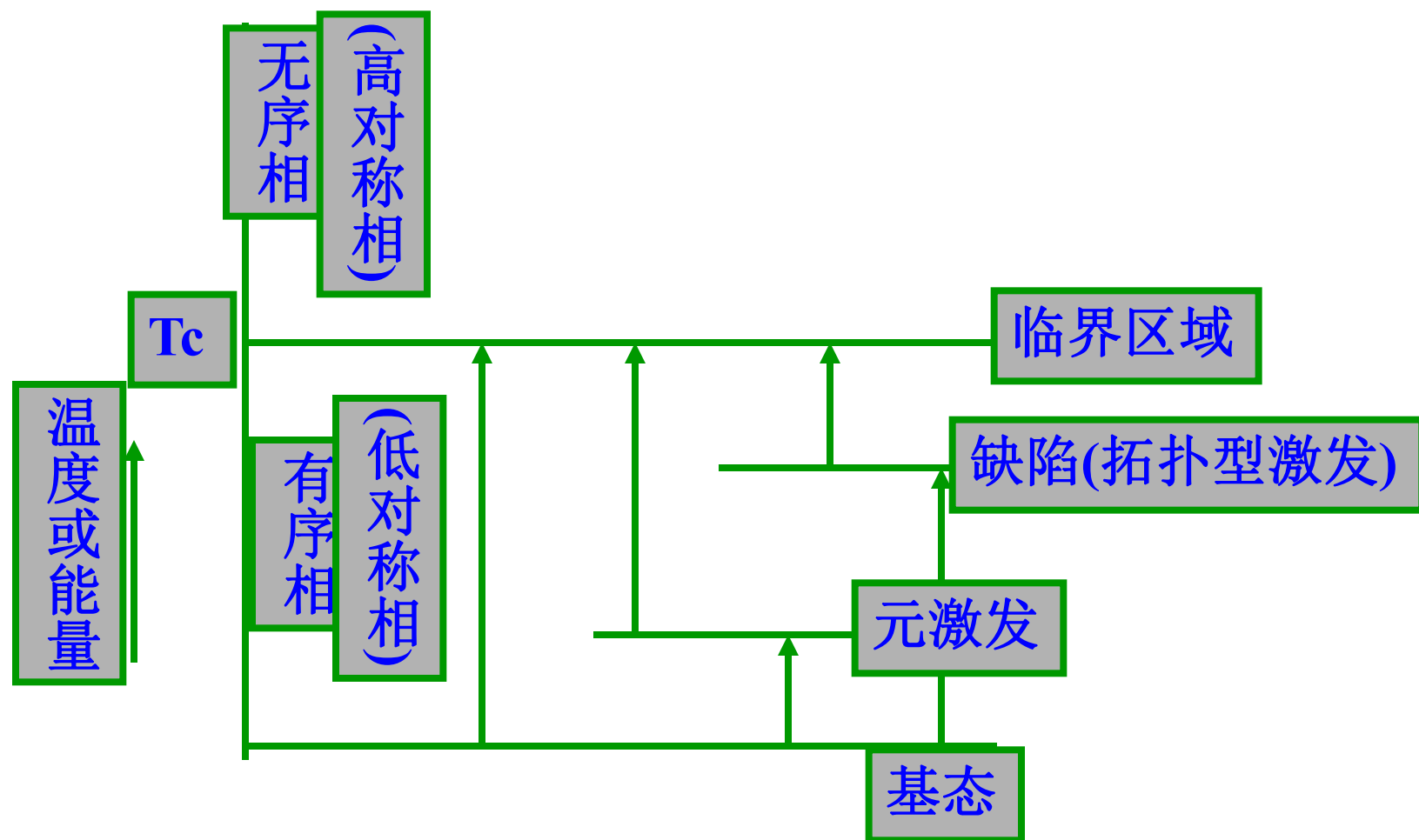
7. 凝聚态物理的范式

和固体物理相比，凝聚态物理：(1)研究对象日益扩大和复杂 (2)基本概念和理论工具已大为丰富 (3)作为固体物理学分支的金属物理，半导体物理，磁学，低温物理，电介质物理之间交叉日益密切 (4)一些新的分支如无序系统物理学，准晶物理学，介观系统物理学，团簇物理学被开拓和建立起来。

范式的核心概念：对称破缺

四个层次，相互关联：基态，元激发，缺陷和临界区域

简单性和复杂性的关系：基本定律在多粒子系统上长时间的作用将给出有趣的结构和事件。



与对称破缺有关的多粒子系统的能态示意图

凝聚态物理中的对称破缺现象主表

现象	破缺的对称性	高对称性	低对称性	序参量	元激发	广义刚度现象	缺陷
铁电性	空间反演	非极性晶体	极性晶体		光声子	铁电回滞	畴界
反铁电性	空间反演	非极性晶体	极性晶体		光声子		畴界
铁磁性	时间反演	顺磁体	铁磁体		自旋波	永磁性磁滞	畴界
反铁磁性	时间反演	顺磁体	铁磁体		自旋波	反铁磁共振中的微妙效应	畴界
超导电性	规范不变性	正常金属	超导体		电子	超导电性	涡线
^4He 超流性	规范不变性	正常液体	超流体		声子, 旋子	超流性	涡线
^3He 超流性	规范不变性	正常液体	各向异性超流体			超流性	涡线, 旋错, 点缺陷
向列型液晶	旋转	正常液体	取向液体			取向弹性	向错, 点缺陷
胆甾型或近晶型液晶	平移	取向液体	密度波			取向弹性	向错, 点缺陷, 位错
晶体	平移	液体	固体		声子	刚度	位错, 晶界, 点缺陷
电荷密度波	平移	正常电子气	密度波		相位子, 振幅子	滑动的 CDW	公度错, 位错
自旋密度波	平移	正常电子气	自旋密度波		相位子, 振幅子		公度错, 位错

序参量

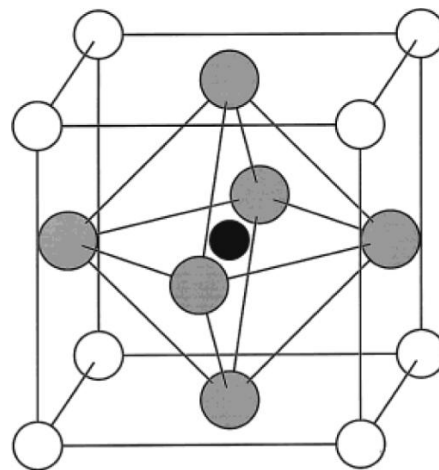
$\vec{P}$, $\vec{P}$ 子晶格, $\vec{M}$, $\vec{M}$ 子晶格, $\langle \psi \rangle = \sqrt{\rho} e^{-i\phi}$,

$\langle \psi \rangle = \sqrt{\rho} e^{-i\phi}$, $d_{ij} = \langle \psi \psi \rangle M_L M_S$, $|\vec{d}|$ directrix

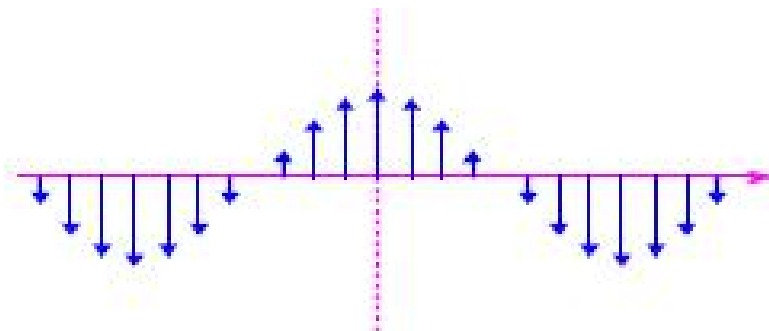
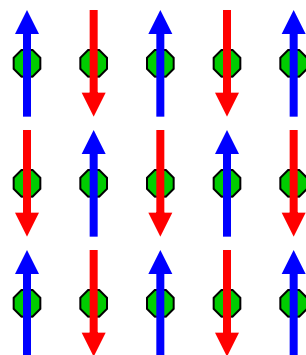
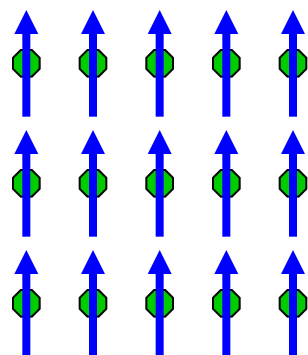
$\rho(Q)$, $\rho_{\vec{G}}$ 倒点阵上所有 $\vec{G}$, $\rho_{\vec{G}}$ 三角超晶格上 $\vec{G}$

$\rho_{\vec{G}}^+$

多铁- *Multiferroics*

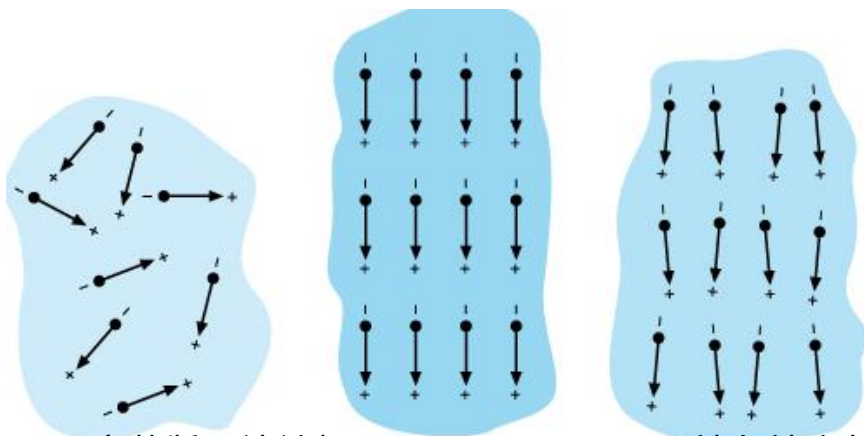


Magnetism: ordering of spins



Magnetization can be induced by H field

Ferroelectricity: polar arrangement of charges



Electric polarization can be induced by E field

(Ferro)magnetism vs. (Ferro)electricity

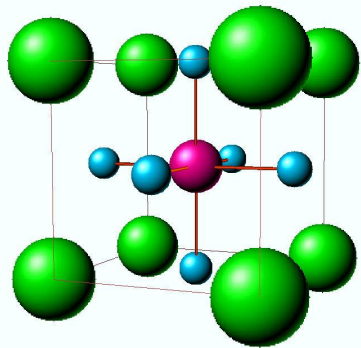
Magnetic moment:

unfilled d bands

impurities

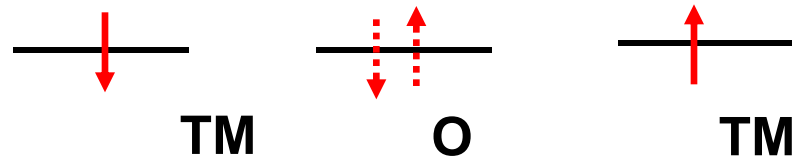
(La,Sr)MnO₃:
spins from : 3d³ or 3d⁴

Pauli vs. Coulomb

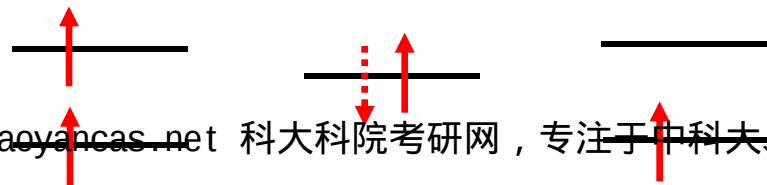


Mn

Exchange interactions: $J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$



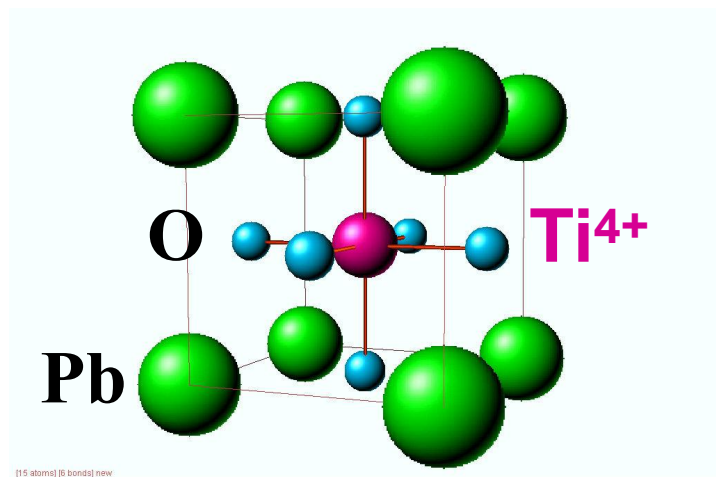
superexchange



double exchange

Large displacement often involved in ferroelectricity

• PbTiO_3 :
Pb-O covalent bond



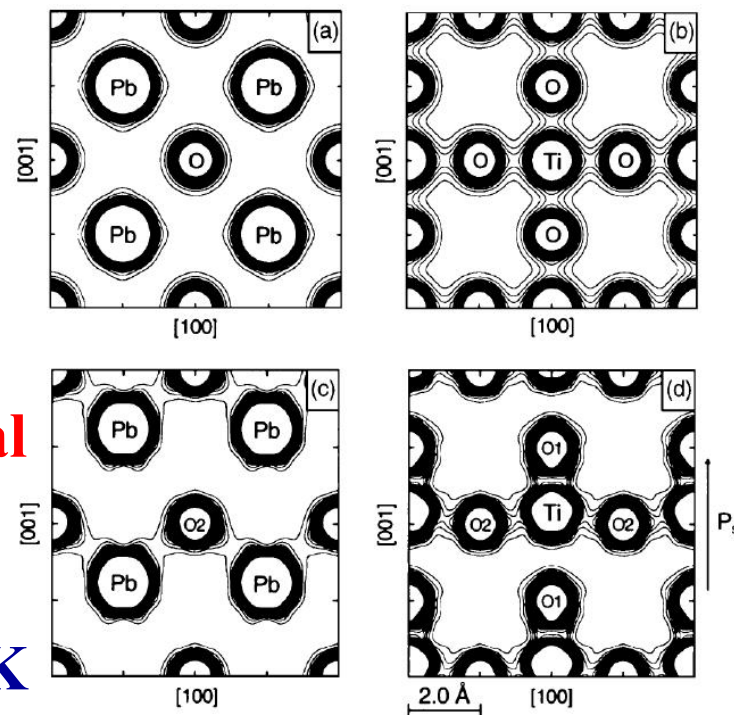
cubic
800 K

tetragonal
300 K

$T_c = 763 \text{ K}$

Pb-O plane

Ti-O plane

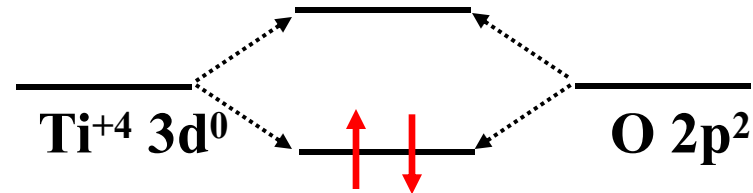
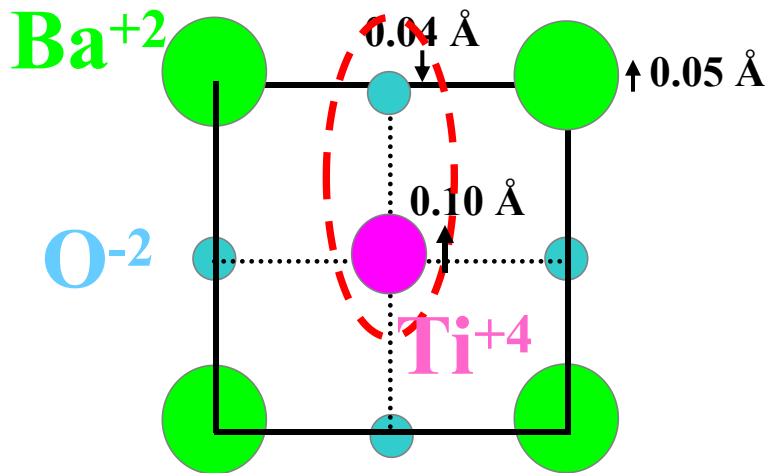


Kuroiwa et al, PRL87 217601 (2001)

(Ferro)magnetism vs. (Ferro)electricity

Classic examples: BaTiO_3 or PbTiO_3

polarization from cation/anion paired dipoles



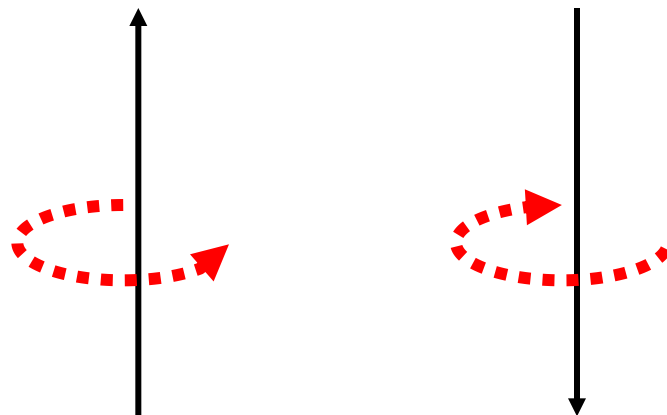
Filled or empty d band, no room for magnetism!

Two contrasting order parameters

Magnetization: time-reversal symmetry broken

$$t \Rightarrow -t: \vec{M} \Rightarrow -\vec{M}$$

$$\vec{P} \Rightarrow \vec{P}$$

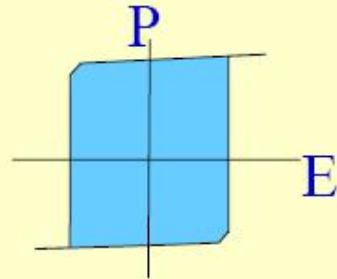


Polarization: inversion symmetry broken

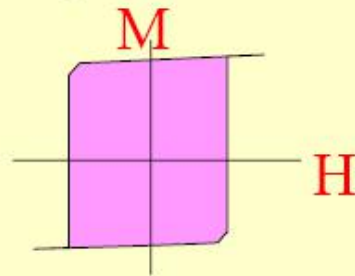
$$\vec{r} \Rightarrow -\vec{r}: \vec{P} \Rightarrow -\vec{P}, \vec{M} \Rightarrow \vec{M}$$

Magnetoelectrics (Multiferroics)

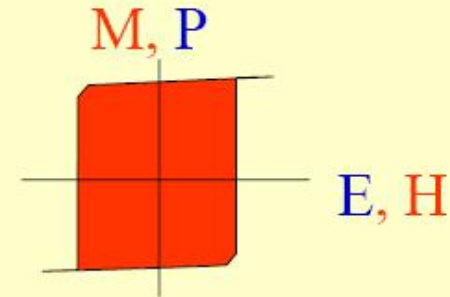
Ferroelectric Devices



Ferromagnetic Devices



Multiferroic Magnetoelectrics



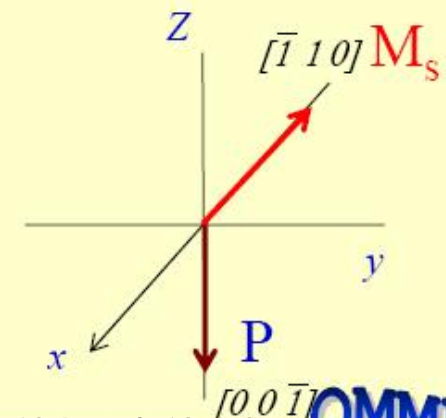
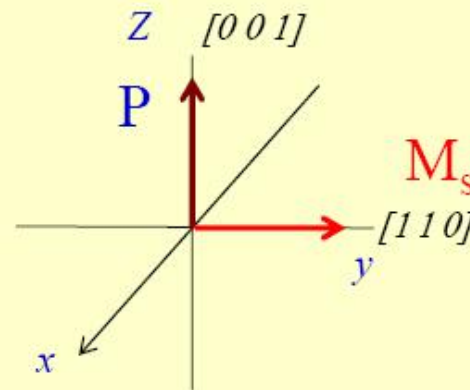
Multi-functionality !!

Why control of **M** with **E** ?
control of **P** with **H** ?

$$M_i = \alpha_{ij}^{ME} E_j \quad P_i = \alpha_{ij}^{EM} H_j$$

e.g.) Ni-I, boracite ($\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{12}\text{I}$)

Switching of **P** ($E \sim 1000\text{V/cm}$) by 180 deg.
with a rotation of **M** ($H \sim 0.1\text{ T}$) by 90 deg.



Linear Magnetolectric Effect

Polarization and magnetization of a medium:

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^e E_j \quad M_i = \chi_{ij}^m H_j$$

Covariant relativistic formulation:

$$\mu_0 c M^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \xi_{\mu\nu}^{\alpha\beta} F^{\mu\nu} \quad \text{with:}$$

Relativistic equivalence of electric and magnetic fields requires "**magneto-electric**" cross-correlation ($\sim \alpha$) in matter:

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^e E_j + \frac{1}{c} \alpha_{ij} H_j \quad M_i = \chi_{ij}^m H_j + \frac{1}{\mu_0 c} \alpha_{ji} E_j$$

$$M_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & cP_x & cP_y & cP_z \\ -cP_x & 0 & -M_z & M_y \\ -cP_y & M_z & 0 & -M_x \\ -cP_z & -M_y & M_x & 0 \end{pmatrix}$$

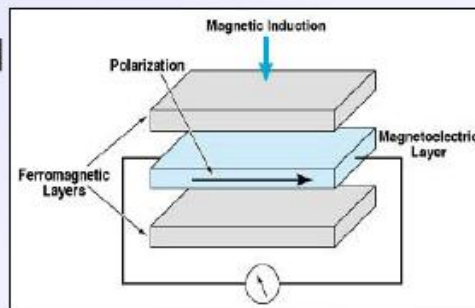
$$F_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ E_x & 0 & -cB_z & cB_y \\ E_y & cB_z & 0 & -cB_x \\ E_z & -cB_y & cB_x & 0 \end{pmatrix}$$

1960:

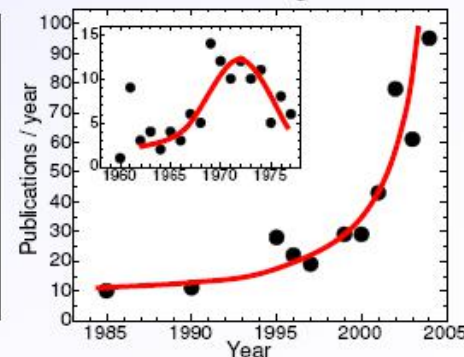
- Theoretically not well understood
- Small effect (10^{-5})
- Limited choice of compounds

2000:

- New theoretical concepts
- "Gigantic" effects: induction of phase transitions
- New materials: multiferroics, composites, "magnetoelectricity on design"



Publications on magnetoelectric



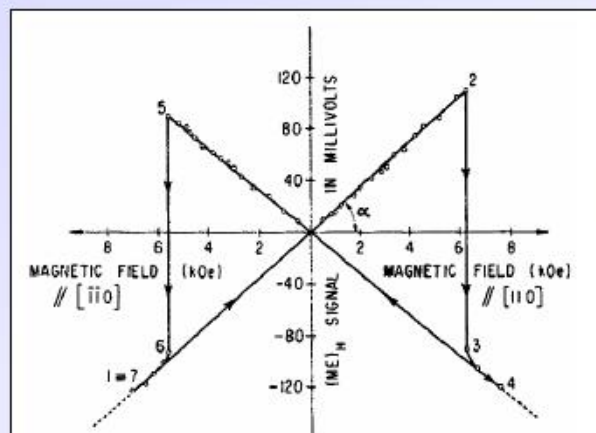
Multiferroic Compounds

Compounds with simultaneous (anti-)ferromagnetic, ferroelectric, ferrotoroidic and/or ferroelastic ordering (Aizu 1969)

⇒ **Multiferroics**

Compounds with only simultaneous magnetic and electric ordering

⇒ **Magnetic ferroelectrics** or **ferroelectromagnets**



Multiferroic hysteresis in $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ (Ascher et al. 1966)

1958 Idea of new compounds with coexisting magnetic and electric ordering by Smolenskii and Ioffe

1966 First experimental proof of a “multiferroic effect” by Ascher et al.

1975 Suggestions for technical applications based on multiferroic properties by Wood and Austin

...

2000 “Why are there so few magnetic ferroelectrics?” by Hill

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

Why Multiferroics?

The magnetoelectric coupling constant α_{ij} is small ($\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m$)

⇒ Applying external magnetic/electric fields lead only to small ME effects

Multiferroics with magnetic and electric ordering exhibit strong internal electromagnetic fields!

ME contribution to free energy: $H_{ME} = \alpha DB$ with $D = \epsilon_0(E+P)$, $B = \mu_0(H+M)$

⇒ **Observation of 'giant' ME effects**

- Magnetic or electric phase transitions
- Control of magnetization/polarization by electric/magnetic field

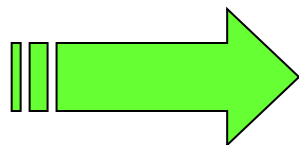
Other effects based on the coexisting orders in multiferroics:

- Interaction of magnetic and electric domains and domain walls
- Appearance of ME contributions to nonlinear optical signals

Recently discovery in the **coexistence** and **gigantic coupling** of **antiferromagnetism** and **ferroelectricity** in frustrated spin systems such RMnO_3 and RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Ho}, \dots$)

TbMnO_3 : Kimura et al., Nature 426, 55, (2003)

TbMn_2O_5 : Hur et al., Nature 429, 392 (2004)



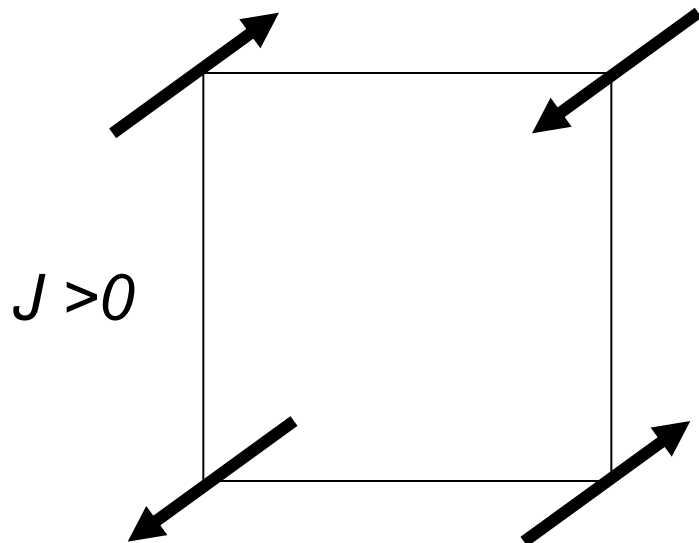
revived interest in
“**multiferroicity**”

Magnetism and ferroelectricity
coexist in materials called
“multiferroics.”

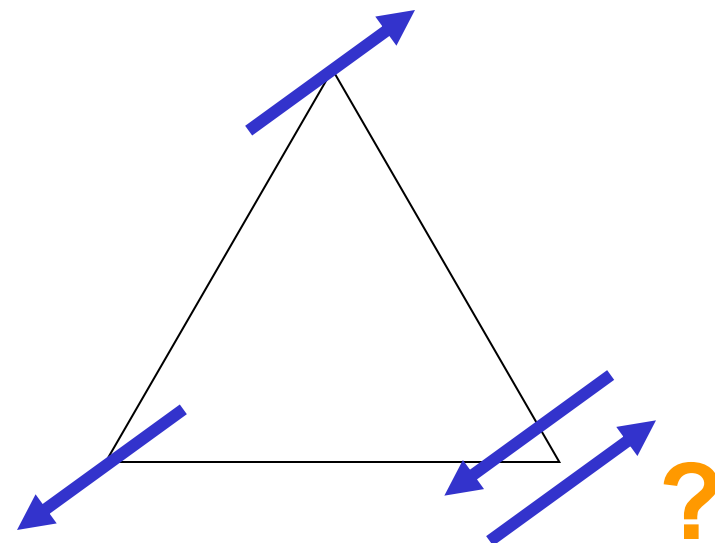
• $T_C < T_N$

• Frustrated magnetic systems.

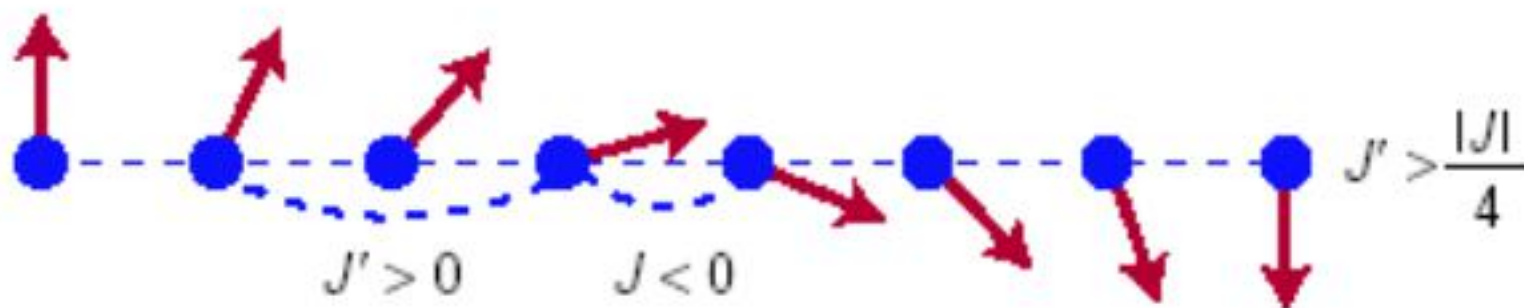
spin frustration

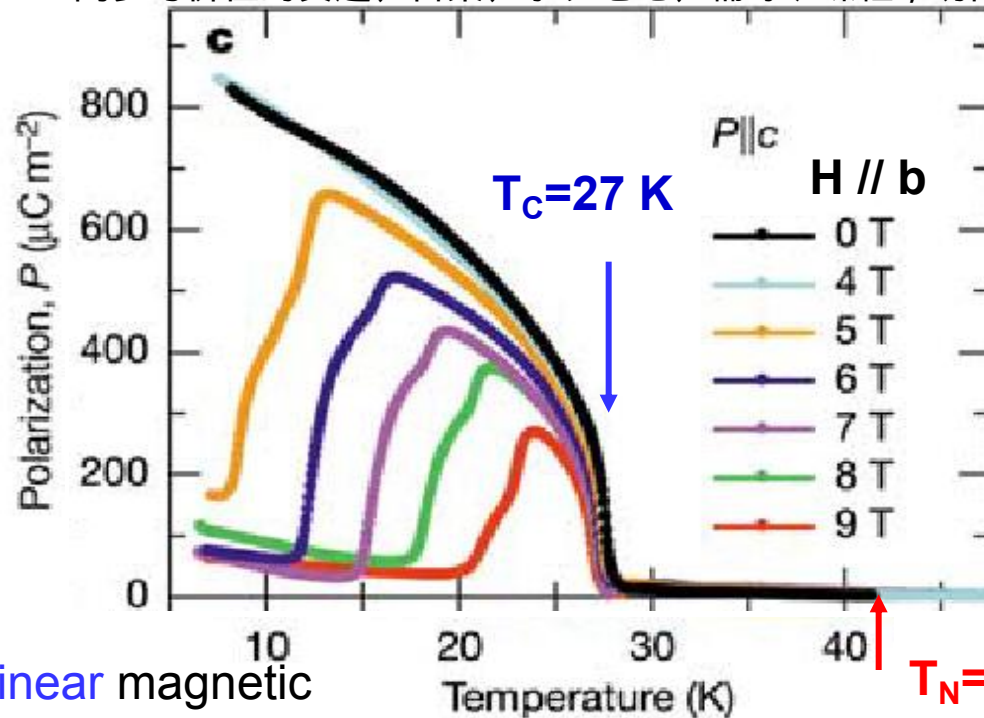


Normal antiferromagnet



geometrically frustrated magnetization





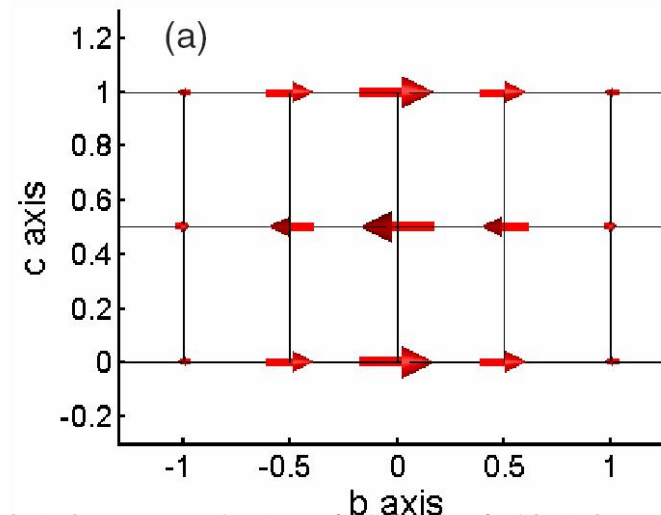
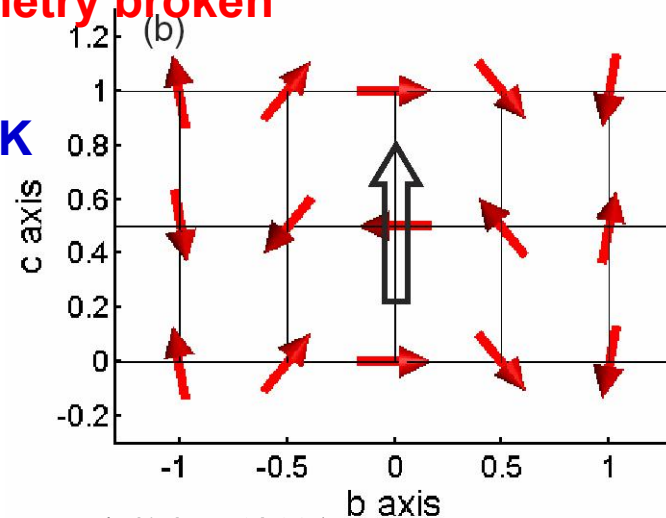
TbMnO₃
antiferromagnetic
T_N = 42 K

Kimura et al.
Nature, 426, 55 (2003)

non-collinear magnetic
order, **inversion**
symmetry broken

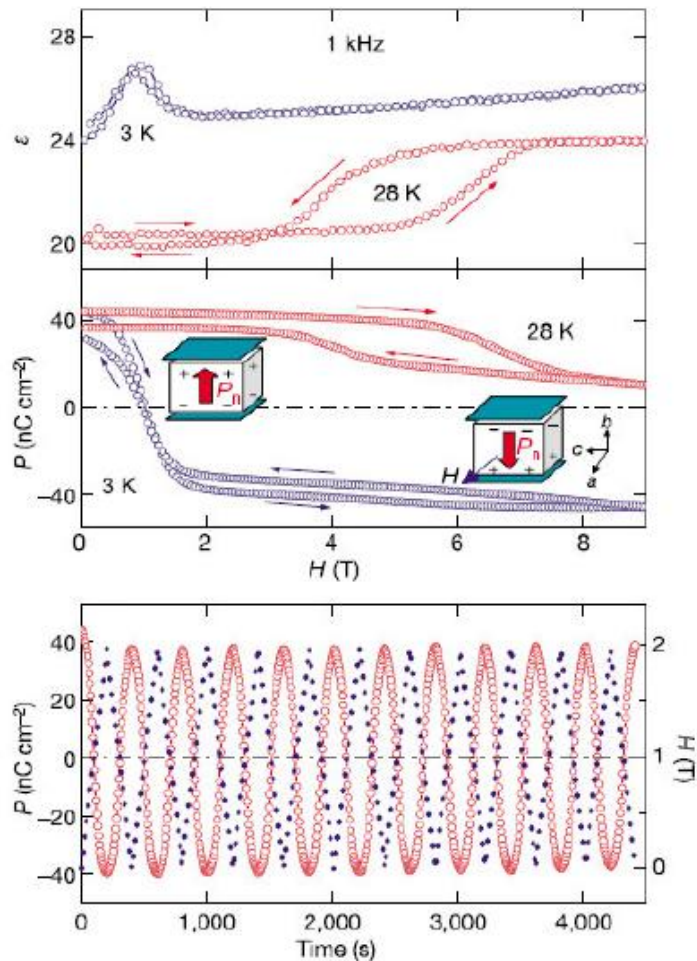
collinear magnetic
order, inversion
symmetric

T = 15 K



T = 35 K

Electric Polarization Control by Magnetic Field



Hur et. al., Nature **429**, 392 (2004)

Electric polarization reversal and memory in TbMn_2O_5 induced by magnetic fields:

Exchange interactions between Mn^{3+} , Mn^{4+} , Tb^{3+} spins and lattice polarization lead to several phase transitions.

Below 10 K:

Magnetic ordering of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ and Tb^{3+} spins

Ferroelectric polarization $P = P_1 + P_2(H)$ with P_1 antiparallel P_2

Modulation of $P_2(H)$ by external magnetic field leads to sign reversal of the overall polarization P

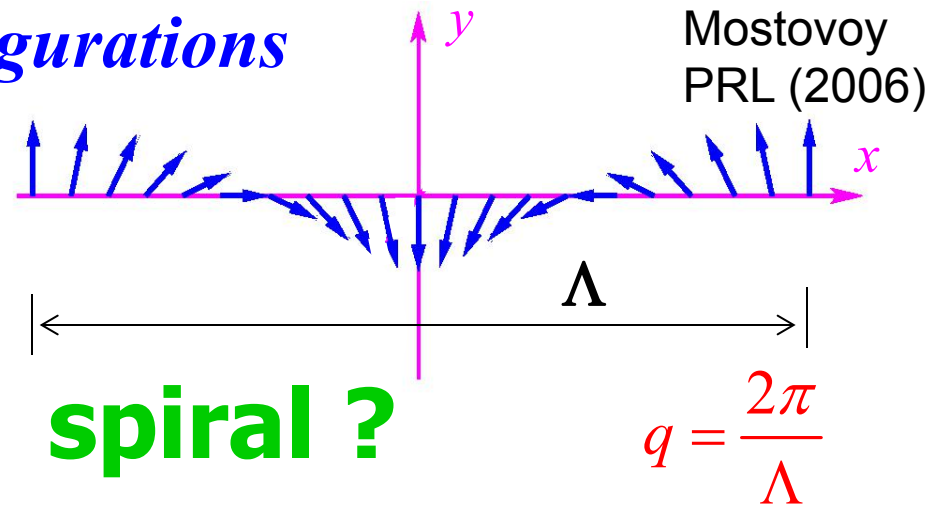
Frustrated magnets: RMnO_3 , RMn_2O_5

$T_C < T_N \rightarrow$ polarization governed by magnetism ?

Issues:

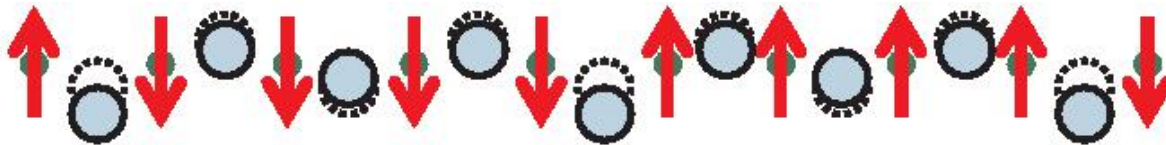
-What is the underlying mechanism of the gigantic ME effect?

-What kind of spin configurations supports electric polarization?



spiral ?

collinear ?



Optical Second Harmonic Generation

In general: Multipole expansion of source term $\vec{S}$ for SHG:

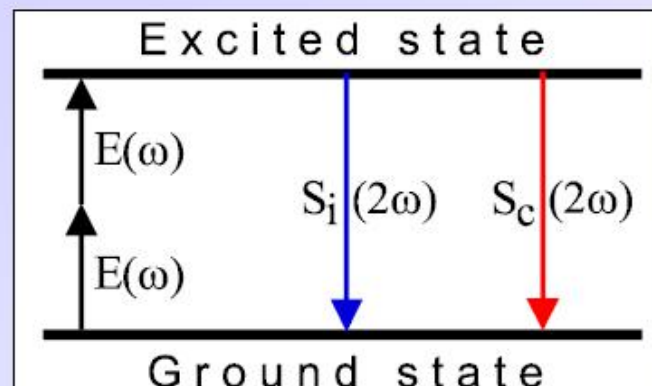
$$\vec{S} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} + \mu_0 \left(\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{M}^{NL}}{\partial t} \right) - \mu_0 \left(\vec{\nabla} \frac{\partial^2 \hat{Q}^{NL}}{\partial t^2} \right)$$

⇒ Three nonlinear contributions:

Electric dipole (ED): $\vec{P}^{NL}(2\omega) \propto \hat{\chi}^{ED} : \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega)$

Magnetic dipole (MD): $\vec{M}^{NL}(2\omega) \propto \hat{\chi}^{MD} : \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega)$

Electric quadrupole (EQ): $\hat{Q}^{NL}(2\omega) \propto \hat{\chi}^{EQ} : \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega)$



Incident
laser beam

Nonlinear signal:

electric, magnetic,
i-type $\propto \chi(i)$ c-type $\propto \chi(c)$

SH source term $S_i(2\omega) \propto \chi_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega)$

SH intensity: $I_{SH} \propto |S(c) + S(i)|^2$
 $\propto |\chi(c) + A e^{i\psi} \chi(i)|^2 I^2(\omega)$

$= \underbrace{(\chi^2(c) + A^2 \chi^2(i))}_{\text{always} > 0} + \underbrace{2A \chi(c) \chi(i) \cos \psi}_{\text{interference term}} I^2(\omega)$

Amplitude A and phase ψ can be
controlled in the experiment.

SHG in a Ferroelectromagnetic Multiferroic

Two-dimensional expansion of the Second Harmonic (SH) susceptibility χ for electric ($\mathcal{P}$) and magnetic (ℓ) order parameters

$$\vec{P}^{NL}(2\omega) = \epsilon_0 [\hat{\chi}(0) + \hat{\chi}(\wp) + \hat{\chi}(\ell) + \hat{\chi}(\wp\ell) + \dots] \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega)$$

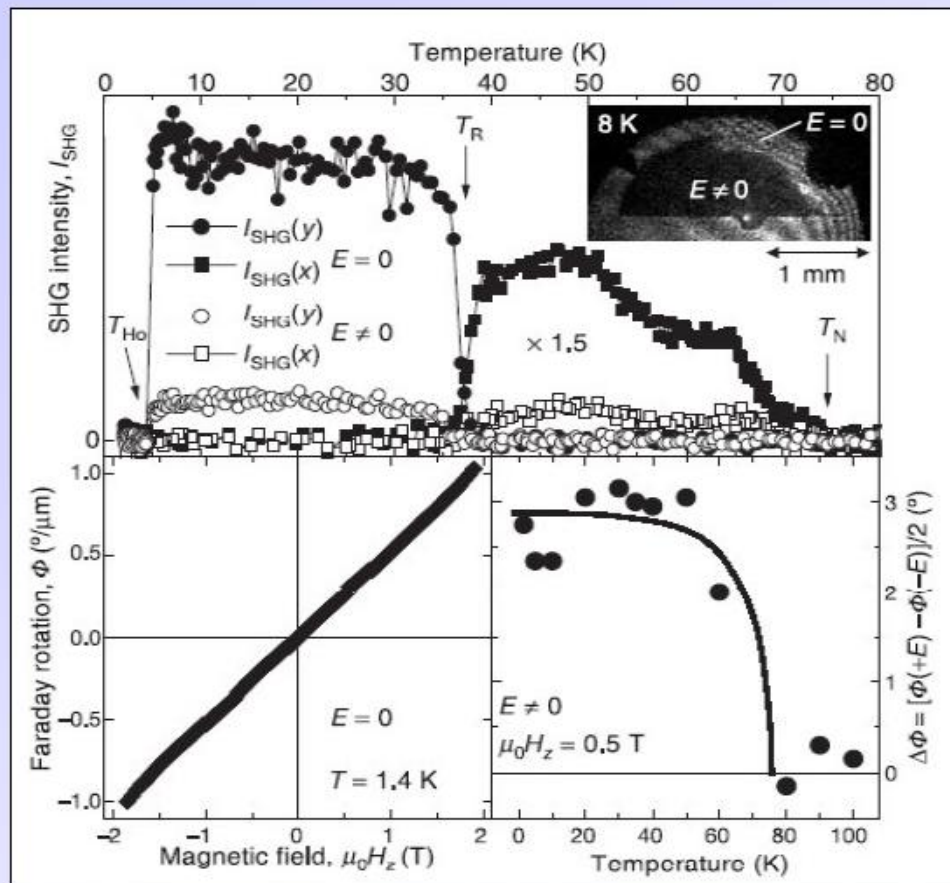
$\chi(0)$:	Paraelectric paramagnetic contribution	—	always allowed
$\chi(\mathcal{P})$:	(Anti)ferroelectric contribution	} [	allowed below the respective ordering temperature
$\chi(\ell)$:	(Anti)ferromagnetic contribution		
$\chi(\mathcal{P}\ell)$:	Multiferroic contribution		

- SHG allows simultaneous investigation of magnetic and electric structures
- Selective access to electric and magnetic sublattices
- Multiferroic contribution reveals the magneto-electric interaction between the sublattices

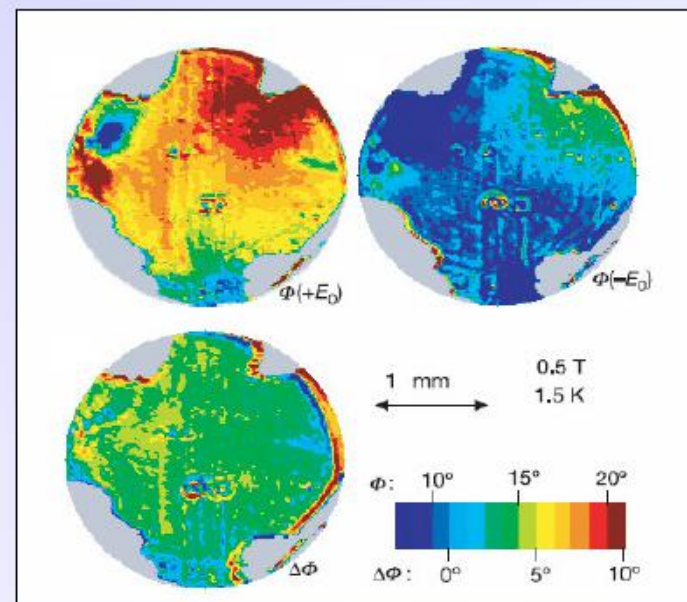
Magnetization Control by Electric Field

Electric field suppresses magnetic SHG and leads to additional field depended contribution to Faraday rotation

⇒ Induction of magnetic phase transition!



Nature 430, 541 (2004)



ME contribution to free energy:

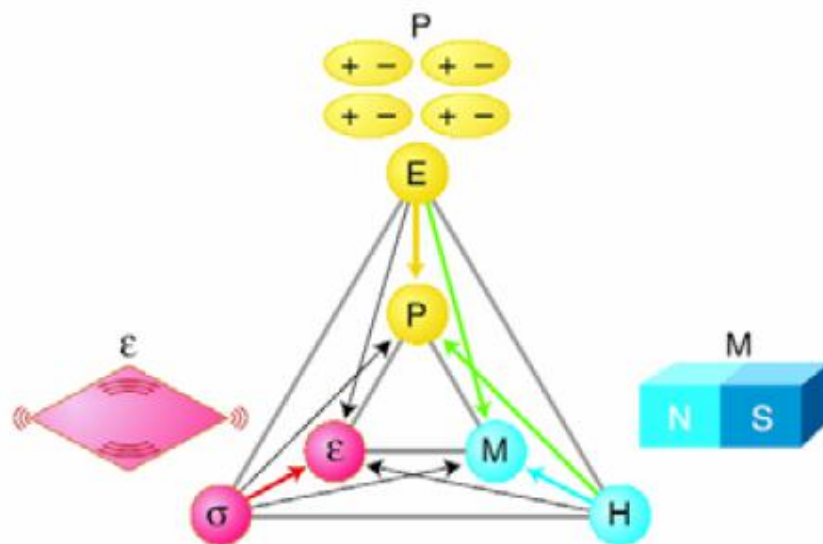
$$H \propto \alpha_{zz} P_z S_z^{\text{Ho}}$$

Ferroelectric poling and ferromagnetic ordering of Ho^{3+} spins

⇒ 'giant' ME effect

The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics

Nicola A. Spaldin and Manfred Fiebig



Phase control in ferroics and multiferroics. The electric field E , magnetic field H , and stress σ control the electric polarization P , magnetization M , and strain ϵ , respectively. In a ferroic material, P , M , or ϵ are spontaneously formed to produce ferromagnetism, ferroelectricity, or ferroelasticity, respectively. In a multiferroic, the coexistence of at least two ferroic forms of ordering leads to additional interactions. In a magnetoelectric multiferroic, a magnetic field may control P or an electric field may control M (green arrows).

Science 309, 391 July 15 (2005)

Why (this is interesting?)

(Renaissance?)

How (this can happen?)

(do you measure?)

What (can you do)?

(kind of systems)?

小结

1.1 范式

1. 什么叫范式？

2. 学科的范式

3. 学科发展的范式

1.2 固体物理的范式

1. 范式的建立

2. 范式的内容

3. 范式的定量表述 (1) 标量波 (2) 矢量波 (光子晶体) (3) 张量波

4. 范式的开拓和深化

1.3 量子化学的范式

1. 量子化学(1) 价键理论(2) 分子轨道理论

2. 范式

3. 计算机模拟技术

1.4 凝聚态物理的范式

1. Landau 和 Anderson 的贡献

2. 对称性和对称破缺

3. 有序相和基态(1) 准晶体(2) 液晶

4. 相变和临界现象(1) 相变(Landau的二级相变理论) (2) 临界现象(临界指数、标度律、普适性、Widom的标度理论、Kadanoff的标度理论、重整化群方法)

- 5. 元激发（准粒子）（1）声子（2）等离子激元和准电子（3）极化子（4）激子
- 6. 广义刚度与缺陷
- 7. 凝聚态物理的范式（1）范式（2）多铁

FAQ

Q. Project要多少，何时交？

A. (1). 没有必须做的Project, 也没有字数要求。按自己的能力、兴趣、时间，做自己满意的Project. (2). 在本课程结束前，随时可交Project. (3). 本课程的Project主要集中在课程的前半段, 总数在10个左右。

Q. 如何下载更新的讲稿？

A. 不时访问

<http://staff.ustc.edu.cn/~jlyang/course/assp.htm>