

# 凝聚态物理

---

## 写在前面

---

这份资料综合ppt, 板书的相关内容, 根据答疑得到的信息, 已经尽可能完备且精简, 但有可能小错误。

杨森老师答疑时表示: 考试很简单, 你只需要学会求导, 学会求“门到窗子的距离”, 就能考试。

但作为这门课的第一届学生, 我们需要抱有怀疑的态度。因此, 尽可能精简的资料仍然很长...

Written By JZX

---

## Chapter 1 晶体的周期性结构

---

### 量子力学发展回顾 (感觉不重要)

#### 相关概念

**两朵乌云:** 迈克尔逊-莫雷实验“零”结果——没有以太风-》相对论建立; 黑体辐射“紫外灾变”——》量子物理诞生。

**黑体辐射:** 物体内的分子, 原子收到热激发而发射电磁辐射的现象。

**黑体:** 100%吸收投射到它上面的电磁辐射, 不反射。

拟合  $W(\lambda, T)$ : 维恩经验公式——波长小符合; 瑞利金斯公式——波长大较好; 普朗克: 拟合较好, 提出**量子假设**——能量不是连续的, 也不是无限可分的。

光电效应实验: 结果无法用经典理论解释。

**密立根实验:** 第一次直接从实验中测定了**普朗克常数** $h$ 。

#### 原子结构理论发展

德谟克利特: 物质是由最小的不可再分的例子构成。

道尔顿: 不可分割的**原子**。

汤姆孙: 证明阴极射线是带电粒子流, 后命名为**电子**。

卢瑟福: 原子核式结构模型, 提出**中子假设**。

查德威克: 发现中子。

#### 玻尔模型

目的: 解决卢瑟福原子模型的稳定性问题, 给出原子的大小。

基本假设:

1. 定态条件假设——原子可以保持稳定性: 电子只能处在一些分立的允许轨道上运动, 且不存在能量辐射。
2. 频率条件假设: 当电子从一定态能量为 $E_m$ 的允许轨道跃迁到另一一定态能量的允许轨道时, 会以**电磁波形式**, 释放或吸收能量。变化能量为

$$h\nu = |E_m - E_n|$$

两条基本假设的意义：历史上首次将原子所辐射的光谱线的频率定量的与原子结构联系起来（受到巴尔末公式的启发）。

氢原子基态电子能量： $-13.6\text{eV}$ ，电子的电离能： $13.6\text{eV}$ ，基态电子速度： $c/137$ 。

贡献：给出了量子化的原子结构，成功地给出了对氢原子结构的定量描述，揭开了30年来令人费解的氢光谱之谜，开始改变了人们对微观世界的认识观念。

问题：在光谱线的精细结构以及多电子原子体系等未能给出合理解释，根本原因是在玻尔理论中却同时存在着两种不协调的概念——经典的连续性和量子的不连续性。换句话说，它的不足之处在于保留了经典粒子的观念，把电子的运动仍然看做经典力学描述下的轨道运动。

## 固体物理概述

物质分为四大类：等离子体（火焰上部的高温部分，极光），气体，液体，固体。

固体物理的研究对象：组成粒子，固体结构（石墨vs金刚石），组成粒子之间的相互作用与运动规律。

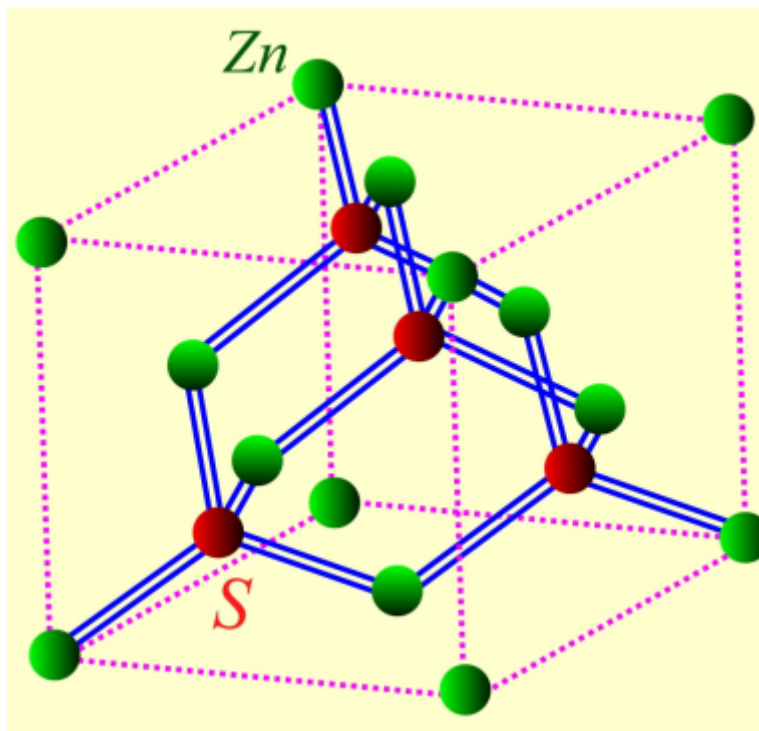
固体分类：晶体，非晶体，准晶体。

## 晶体结构

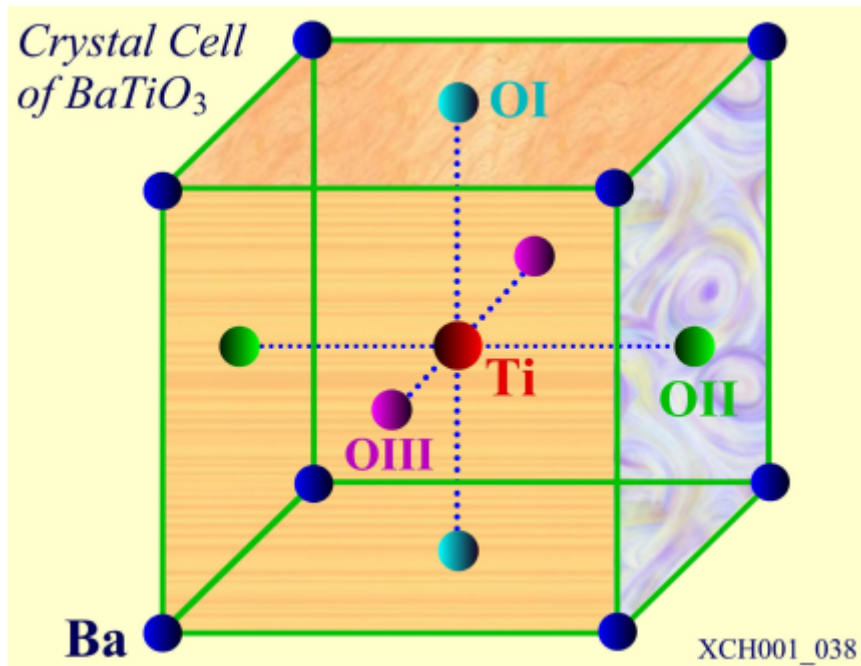
晶格：晶体中原子相对排列的具体形式

### 实例：

1. 简单立方晶格 (Po)：配位数6
2. 体心立方晶格 (Li, Na, K...)：原子球排列方式表示为AB AB AB..., 配位数8
3. 六角密排晶格 (Be, Mg, Zn...)：原子球排列方式表示为AB AB AB..., 原子球在一个平面内最紧密的排列方式，任意一个球与6个球相切，配位数12
4. 面心立方晶格 (Cu, Ag, Au...)：原子球排列方式表示为ABC ABC..., 配位数12
5. 金刚石晶格结构 (Ge, Si等半导体晶体)：一个C与其他四个C构成一个正四面体，配位数4
6. 几种化合物晶体：
  1.  $\text{NaCl}$ ：分别构成面心立方。
  2.  $\text{CsCl}$ ：两个简单立方晶格彼此沿立方体空间对角线位移 $1/2$ 的长度套构而成。
  3.  $\text{ZnS}$ ：闪锌矿结构，与金刚石类似。



4.  $\text{CaTiO}_3$ :



## 晶格的对称性

32种点群，14种布拉伐格子，分为7个晶系。

14种布拉伐格子&7个晶系：三斜晶系[简单三斜]，单斜晶系[简单单斜，底心单斜]，正交晶系[简单正交，底心正交，体心正交，面心正交]，三角晶系[三角]，四方晶系[简单四方，体心四方]，六角晶系[六角]，立方晶系[简单立方，体心立方，面心立方]。

晶系	单胞基矢的特性	布拉伐格子	所属点群
三斜晶系	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $a_1 \neq a_2 \neq a_3$	简单三斜	$C_1, C_2$
单斜晶系	$a_2 \perp a_1, a_3$ $a_1 \neq a_2 \neq a_3$	简单单斜 底心单斜	$C_2, C_s, C_{2h}$
正交晶系	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $a_1 \perp a_2 \perp a_3$	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	$D_2, C_{2v}, D_{2h}$
三角晶系	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\neq 90^\circ < 120^\circ$	三角	$C_3, C_{3v}, D_3$ $C_{3h}, D_{3d}$
四方晶系	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 体心四方	$C_4, C_{4h}$ $D_2, C_{4v}$ $D_{2d}, S_4, D_{4h}$
六角晶系	$\angle a_1 a_2 = 120^\circ$ $a_3 \perp a_1, a_2$ $a_1 = a_2 \neq a_3$	六角	$C_6, C_{6h}, D_6, C_{3v}$ $D_{3h}, C_{3v}, D_{3d}$
立方晶系	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 体心立方 面心立方	$T, T_h, T_d$ $O, O_h$

## 晶体的衍射

如何观测晶体结构：X射线衍射

布拉格公式：X射线入射某一晶面，相邻两个晶面反射线的光程差：

$$\delta = 2d \sin(\theta)$$

衍射极大值的条件（布拉格定律）：其中d为晶面间距，\theta为入射角。

$$2d \sin(\theta) = \mu \lambda, \mu \in \mathbb{Z}$$

成立条件：满足 $\lambda \leq 2d$ ，不能用可见光。要求\theta和\lambda相匹配。

布拉格定律只是晶体周期性的结果，不涉及基元中原子的具体排列情况。

扫描隧道显微镜（STM）：利用量子力学的隧道效应，局限性是只能用于导电材料。

原子力显微镜（AFM）：可用于绝缘体！

## 本章所涉及的计算

- 晶面的表示：用晶体方向指数 $[u, v, w]$ 可表示晶面。其中 $u, v, w$ 分别是在 $a_1, a_2, a_3$ 轴上截距的倒数。若截距为无穷，则取0。若与轴交于负半轴，则将符号写在数字上（类似于共轭写法）。
- 晶面间距计算——立体几何。
- 布拉格公式。

## Chapter2 晶体结合与晶格振动

### 晶体结合

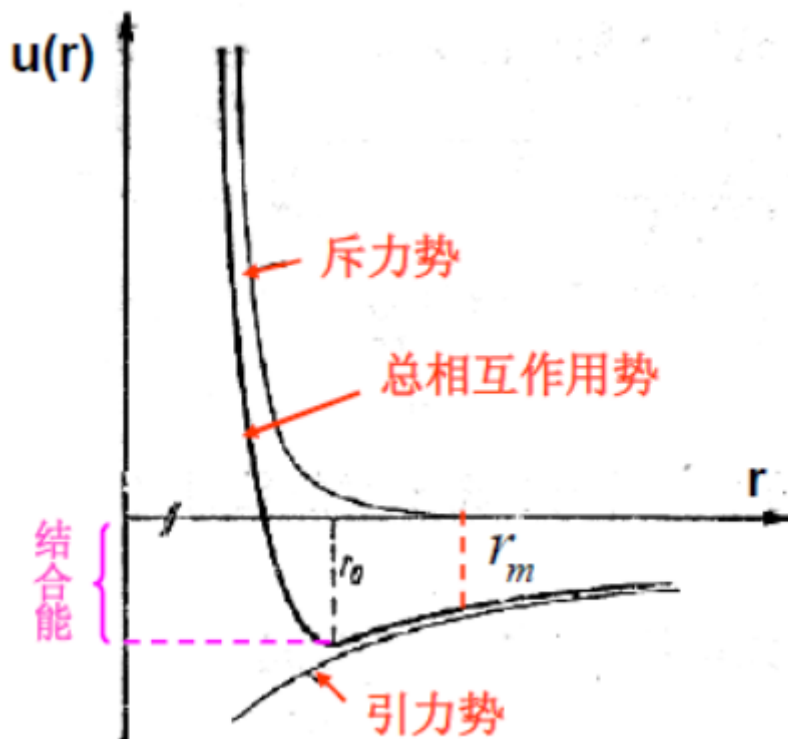
四种结合类型：离子性结合，共价结合，金属结合，范德瓦尔斯结合。一种固体可以兼有多种结合形式。

五类晶体：离子晶体，共价晶体，金属晶体，分子晶体，氢键晶体。

一对例子之间的相互作用势一般可以表示为引力势和斥力势之和。

$$u(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$$

系数 $a, b, m, n > 0$ ，可由实验确定。第一项为吸引能 (引力势)，第二项为排斥能 (斥力势)，若两粒子要稳定结合在一起，则必须满足 $n > m$ 。



## 结合类型

1. 离子性结合：离子键，库伦吸引力，排斥力产生于泡利不相容原理。离子晶体导电性能差，熔点高，膨胀系数少。当排斥力和吸引力相互平衡时，形成稳定的离子晶体。
2. 共价结合：共价键，两个基本特征：饱和性和方向性。共价键是由未配对的电子形成。成键原因：成键能量低。共价键的强弱取决于形成共价键的两个电子轨道相互交叠的程度。
3. 金属性结合：电子公有化——每个最外层电子不再束缚在所在原子上，而是在整个晶体中运动，为所有原子共有。电子云——共有化电子，原子实——沉浸在电子云。依靠库仑力和一定的排斥力平衡。有很大的范性。原子排列越紧凑，库仑能越低，结合越稳定（因此大多数金属为密排结构）。良好的导电性。结合能比离子型结合和共价结合略低，但过度经书结合能较大。
4. 范德瓦尔斯结合。由分子偶极矩的静电吸引作用而结合，价电子在结合过程中保持原来的电子状态。由范德华力结合。
5. 氢键结合：H与O, F, N氢键结合。

6. 晶体的结合方式取决于**负电性的强弱**。

*Mulliken*负电性定义：0.18（电离能+亲和能）

电离能：原子失去一个电子所需要吸收的能量；亲和能：中性原子得到一个电子成为负离子放出的能量。

元素周期表从上到下，电负性渐弱；从左往右，电负性渐强；越往下，每一周期内电负性差别越小。（结合电子结构容易理解）。

类型	结合力	特点	形成	代表	结合能
离子晶体	离子键：正、负离子相间排列，通过库仑静电力相互吸引	熔点高，硬度大，膨胀系数小，易沿解理面劈裂，高温下有良好的离子导电性	周期表左右两边负电性差异大的原子之间相互结合	NaCl CsCl LiF	强 数ev/键
共价晶体	共价键：两原子共有自旋相反的配对电子而键合	硬度大，熔点高，低温下导电性较差，为绝缘体或半导体。化学惰性大，由于饱和性、方向性，决定了原子排列只能取有限的几种形式	负电性接近且较大的原子或同种原子相互结合	金刚石 Si Ge InSb	强 数ev/键
金属晶体	金属键：共有化价电子云与处在其中的正离子实通过库仑力而键合	电导率、热导率高，密度大、延展性好。对原子排列无特殊要求，取密堆积排列	负电性小的原子相互结合	Na, Cu Ag, Au Fe	较强 ~1ev/键
分子晶体	范德瓦尔斯键：由偶极矩的相互作用聚合	低熔点、低沸点、易压缩、电绝缘，对原子排列无特殊要求，取密堆积排列	惰性原子，周期表右下方负电性大的原子之间相互结合	惰性(气体)晶体,有机化合物晶体	弱 ~0.1ev/键
氢键晶体	氢键：氢原子的电子参与形成共价键后，裸露的氢核与另一负电性较强的原子通过静电作用结合	熔点和沸点介于离子晶体和分子晶体之间，密度小，有许多分子聚合的趋势，介电系数大	氢原子和负电性很大的原子(O, F, N, Cl)相互结合	冰 HF NH <sub>3</sub>	弱 ~0.1ev/键

## 静止晶格模型（晶体点阵模型）

核心：认为周期性排列原子在格点上固定不动。认为原子核近乎不动，电子高速运动。

优势：对X光衍射发生的条件，晶体的结合能，能带理论，由电子运动决定的晶体物理性质由较好的描述。

缺陷：不能解释比热，热膨胀等平衡性质；不能解释电导，热导等运输性质；**不能解释辐射与晶体相互作用的过程**。（模型与温度无关，无热膨胀；电导率无限大；绝缘体绝热且绝声；不考虑中子与晶体相互作用）

## 如何解释相互作用？——晶格振动

经典理论：只有绝对零度，原子才静止。

量子理论：即使在绝对零度，由于测不准原理，也不静止，有“零点振动”。

*Dulong – Petit*定律——热容量是原子热运动在宏观上的最直接表现。

经典理论下的解释：一摩尔固体有 $N_A$ 个原子，有 $3N_A$ 个振动自由度，按能量均分定律，每个自由度平均热能为 $k_B T$ ，摩尔热容量：

$$3N_A k_B = 3R$$

实验表明，在较低温度下，热容量随着温度的降低而下降，且温度趋近于0时，热容量趋近于0。

量子理论下的解释：*Einstein*利用*Plank*量子假说进行解释。

## 如何研究晶格振动？

利用波动方程以及相关结论，先研究一位经典情况，后推广到三维，利用三维进行修正。

考察一维单原子链的振动：

发现原子以同一频率 $\omega$ ，同一振幅 $A$ 振动，相邻原子相位差 $aq$  ( $a$ 是原子间距， $q$ 是波矢)。**原子振动形成了波，称为格波** (离散的)。利用振动方程解的结论，带入方程，解得晶格振动谱 (估计不用记)：

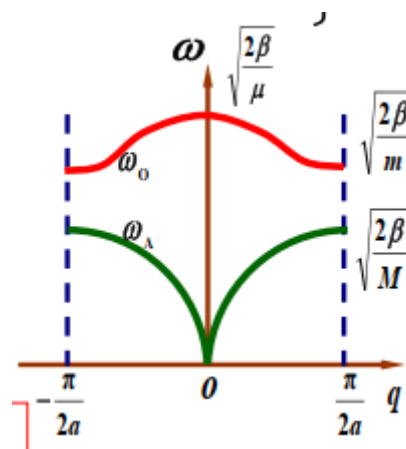
$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{aq}{2} \right|$$

色散关系： $\omega$ 是 $q$ 的周期性偶函数。一般考察 $-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a}$ ，称为**简约布里渊区**

推广到双原子链振动：

光学支格波：相邻原子振动方向相反。声学支格波：相邻原子振动方向相同。长光学波：代表原胞中两个原子的相对振动。

通过方程求解分析，得出 $\omega$ 是 $q$ 周期为 $\pi/a$ 的周期偶函数。色散曲线如下图所示。将振动分为两支，振动表示成两支的叠加：上方为光学支，下方为声学支。当 $Q \rightarrow 0$ 时，波长很长，**可以看作原胞质心近似不动**。此时声学波频率为0，振动变为长光学波。定性的说，长光学波代表原胞中两个原子的相对振动。



进一步，将能量量子化：

由 $N$ 个原子组成的一维单原子链的振动等价于 $N$ 个谐振子的振动，谐振子的振动频率就是晶格振动频率。

晶格振动的能量量子化的，能量单位为 $\hbar\omega$ 。**格波的能量量子——声子**。声子能量 $\hbar\omega$ ，准动量 $\hbar q$ 。声子不是粒子，表示一种振动状态，称为“准粒子”。一个格波称为一种声子 (一个 $\omega, q$ 对就是一个声子)。声子是玻色型的准粒子，遵循玻色统计。当电子 (或光子) 与晶格振动相互作用时，交换能量以 $\hbar\omega$ 为单位，若电子从晶格获得 $\hbar\omega$ 能量，称为吸收一个电子，若电子给晶格 $\hbar\omega$ 能量，称为发射一个声子。

## 热容

定义：物体温度升高1K所需要增加的能量。

### 经典热容理论

*Dulong - Petit*定律——恒压下元素的原子热容为 $C_P = 25J/k * mol$

柯普定律——化合物分子热容=各元素原子热容之和。

**热容是与T无关的常数**。但在实际材料中，低温 $C_V$ 的实验值与 $T^3$ 成比例，渐趋于0，而不是一个恒量。

## 量子理论

质点振动以弹性波形式在晶体中传播——声频支格波，且格波能量量子化。可以通过每个振子的频谱算得 $C_V$ 。但是太困难了。因此提出**爱因斯坦模型**和**德拜模型**。

### 爱因斯坦模型

要点：认为晶体中所有原子都以相同频率振动，设为 $\nu_0$ 。认为晶格振动能量是量子化的。体系规定N个原子组成，共有 $3N$ 个振动。

得到**爱因斯坦特征温度** $\theta_E = \frac{h\nu_0}{k}$ ，**爱因斯坦比热函数** $f_E(\frac{\theta_E}{k})$ ， $C_V = 3Rf_E(\frac{\theta_E}{k})$

结论：模型在高温区符合结果，低温区 $C_V$ 按指数规律随T而变化，而不是三次方关系。

误差原因：忽略各个格波之间的频率差别，过于简化假设。

### 德拜比热模型

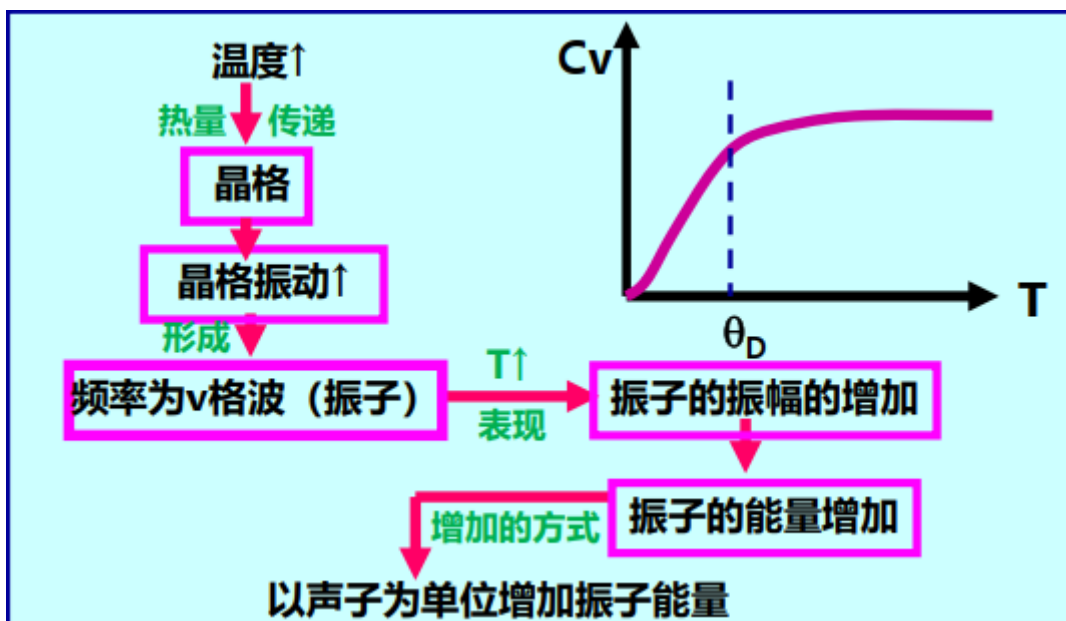
要点：考虑晶体中原子的相互作用，每个原子都有其固有频率。认为晶体中只有两支横波，一支纵波，共三支弹性波。体系规定N个原子组成，共有 $3N$ 个振动。

得到**德拜特征温度** $\theta_D = \frac{h\nu_{max}}{k}$ ， $C_V = 3Rf_E(\frac{\theta_D}{k})$

结论：高温区，符合**Dulong – Petit**定律；低温区，与T成三次方正比，**德拜定律**。

他和实验结果极为吻合，温度越低，近似越好。

## 热熔的本质



## 本章考点

结合能的计算，平衡位置的计算。晶体结合的类型。静止晶格模型。格波，声学支，光学支，长光学波，声子的定义，经典比热模型，爱因斯坦比热模型，德拜比热模型的大致叙述。



# 金属电子论

## 总述经典模型

### 自由电子经典理论

价电子可以在金属体内自由运动，如同理想气体中的粒子，相互作用忽略不计。平衡时电子的速度服从麦克斯韦玻尔兹曼分布。

优势：能解释电导的微观机理

劣势：理论计算的电子比热和实验不同。

### 自由电子量子理论

电子服从费米-狄拉克统计

优势：解释了电子对晶体热容的贡献；

劣势：不能解释绝缘体，半导体，导体的区别

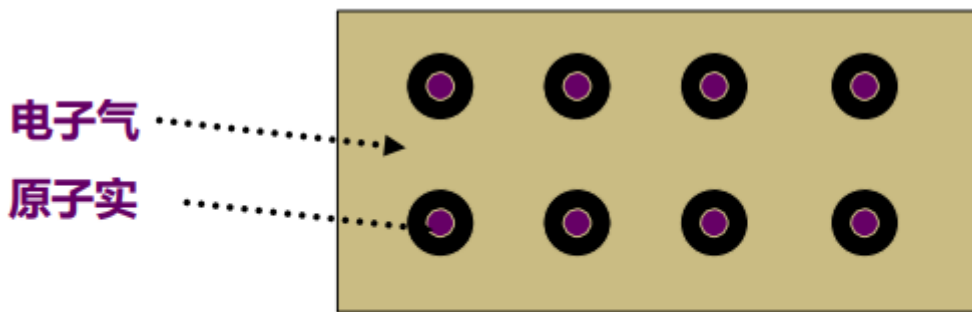
### 能带理论

## 经典自由电子论（特鲁德模型）

相关定义：

原子实——原子核+内层电子

外层电子——价电子



## 金属中电子气模型

相关特征参量：金属密度为 $\rho$ ，原子量为 $M$ ，每个原子提供 $Z$ 个传导电子，电子气浓度 $n = \frac{\rho}{M} N_A Z$ ，是理想气体浓度的1000倍。经典半径 $r$ 。

基本假设：

1. 独立电子假设：忽略电子-电子之间的相互作用。
2. 自由电子假设：除了碰撞瞬间，忽略电子-原子实之间的相互作用。
3. 碰撞假设：忽略电子之间的相互碰撞，只与原子实碰撞。碰撞前后速度毫无关联，只与碰撞出温度相适应。
4. 弛豫时间近似：外电场为0时，两次碰撞之间电子自由飞行。平均自由时间 $\tau$ ——两次碰撞之间的时间。时间间隔 $dt$ 内，一个电子与原子实的平均碰撞次数为 $dt/\tau$
5. 隐含假设：分析电子运动时，使用经典理论、平衡状态。电子气服从麦克斯韦-玻尔兹曼统计。

$$\text{电导率} \sigma = \frac{ne^2L}{m_e\nu}$$

成功之处：形式上推导出欧姆定律

缺点：理论不符合实验值。理论认为电子有粒子性，无波动，电子全部参与导电，导热。但是电子不是经典粒子，具有波动性。

实验表明，金属中自由电子对热容的贡献很小，只有理论值的百分之一。

## 量子自由电子论

模型假设：

1. 遵循量子力学规律
2. 电子在有限深方势阱中运动，电子间的相互作用可忽略不计。
3. 电子按能量的分布遵从费米狄拉克统计。
4. 电子的填充满足泡利不相容原理。
5. 电子在运动中存在一定的散射机制。但是考虑所有正电荷构成的平均势场，电子各自独立的在平均势场中运动。

由薛定谔方程，电子能量  $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 。k为电子波矢。波矢取值不连续，每个k代表一个量子态。在k空间中，**电子态的分布是均匀的，只与金属的体积有关。**

在k空间中，自由电子的等能面为球面。定义：能态密度  $N(E) = \frac{dZ}{dE} = CE^{\frac{1}{2}}$ ,  $C = \frac{V(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3}$  (公式包不考的)。**电子的能态密度并不是均匀分布的，电子能量越高，能态密度就越大。**

结果：

1. 对电子热容量有贡献的（参与导热的）电子只是在费米面附近厚度  $\sim k_B T \sim 0.01 E_F^0$  的一层电子。这层电子占电子总数的很小一部分。
2. 对电子Pauli顺磁性有贡献的（参与导电的）电子只是在费米面附近厚度  $\sim k_B T \sim 0.01 E_F^0$  的一小部分电子。
3. 能简单解释霍尔效应，提供了霍尔效应计算方式。
4. 人们对电导有两种不同解释：一种是金属所有电子都参与导电，但漂移速度较小；一种是只有在费米面附近的一小部分电子才对金属的导电有贡献，但电子具有很高的速度 ( $10^6$ 数量级)。这一模型利用第二种解释，得到

$$\sigma = \frac{ne^2}{m_e v_F}$$

## 自由电子模型总结

优点：

1. 非常简单。
2. 在理解金属物理本质方面，已经相当成功。较好的解释电子热容量，Pauli顺磁，Wiedemann - Franz定律，热电子发射与接触电势。

劣势：太过简单，不同金属之间的差异仅仅归结于电子密度n和功函数W的不同，完全不考虑电子与晶格之间的相互作用，有很多实验结果无法解释。

# 能带理论

## 概述

固体物理最核心的内容。说明了导体和非导体的区别。

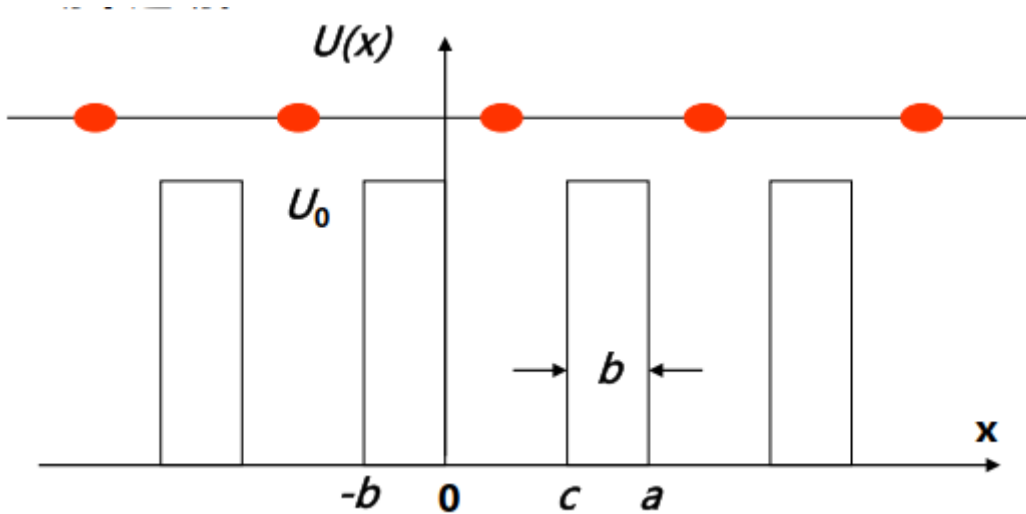
是单电子近似的理论——每个电子的运动看成是独立的在一个等效势场中的运动。

出发点：电子不在束缚于个别原子，而是在整个固体内运动——共有化电子。假定原子实处在其平衡位置，把原子实偏离平衡位置的影响看成微扰。

理想晶体——晶格具有周期性，等效势场 $V(r)$ 具有周期性。

## Kroning-Penney模型

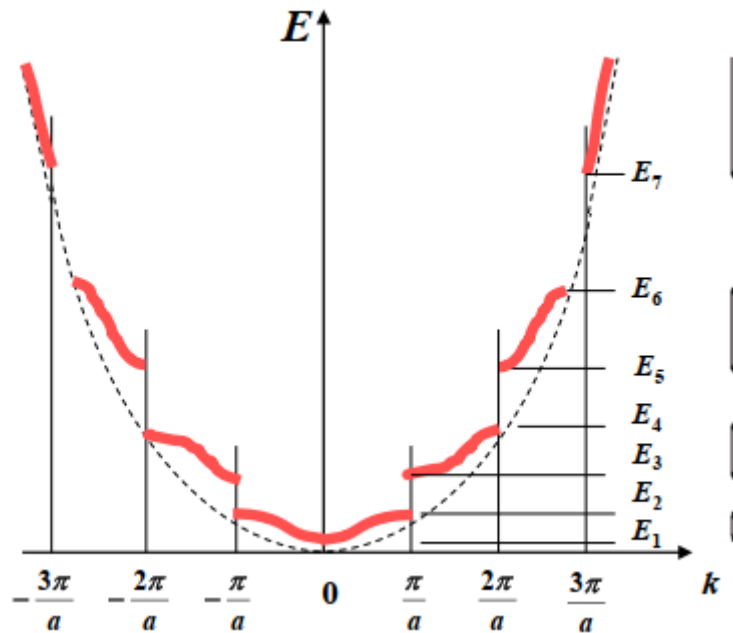
将周期场简化成周期性方势阱，如下图所示。



**在  $0 < x < a$  一个周期的区域中，电子的势能为**

$$U(x) = \begin{cases} 0 & (0 < x < c) \\ U_0 & (c < x < a) \end{cases}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$



如上图，图中有取值的E为能带，相邻能带之间的趋于称为禁带。晶体中电子的能量只能取能带中的数值。

内层电子的能带较窄，外层电子的能带较宽。晶体的点阵常数 $a$ 越小，能带的宽度就越大，有可能重叠。排满电子的能带称为满带，未排电子的称为空带。

## 能带中电子的排布

原则：泡利不相容+能量最小原理。

孤立原子的一个能级  $E_{nl}$ ，它最多能容纳  $2(2l + 1)$  个电子。

这一能级分裂成由  $N$  条能级组成的能带后，能带最多能容纳  $2N(2l + 1)$  个电子。

导体，半导体，绝缘体区别：导体的共有化电子很容易从低能级跃迁到高能级上；绝缘体禁带太宽，很难跃迁；半导体，满带和空带之间也是禁带，但禁带很窄，所以可能跃迁。

本征半导体：外电场作用下，导带中的电子和满带中的空穴都参与导电

掺杂半导体：通过掺入部分杂质，提高半导体的导电能力，改变导电机构。

N 型半导体：在硅半导体中掺入少量五价元素

P 型半导体：在硅半导体中掺入少量三价元素

## 超导，纳米（没讲，不写）

## 相与相变

### 相关定义

构成物质的分子的聚合状态称物质的聚集态，简称物态

凝聚态：液态和固态统称

自然界中存在等离子态，超密态，固态，液态，气态

## 固态

分类：晶体，非晶体

晶体：粒子在空间呈周期性规则排列，有规则几何外形，物理性质各向异性，有固定熔点和溶解热。

非晶体：粒子排列短程有序，长程无序，物理性质各向同性，无固定熔点。

## 液态

形状不确定，物理性质各向同性。

分子排列短程有序，长程无序。

运动形式：分子在平衡位置附近振动，平衡位置不断移动。

## 气态

粒子排列没有一定的规律

分子间距离很大，可以被压缩膨胀。

动能比较高

## 等离子态

即等离子体，由有足够数量的自由带电粒子所组成的在宏观上呈现电中性的物质系统。

## 超密态

密度极高，由极高的压力压缩而成。

## 玻色-爱因斯坦凝聚态 (BEC)

一种量子态，一群玻色子在冷却至接近绝对零度时形成的一种气态的，超流性的物态。

基本特征：大量玻色子在低温下进入同一量子态，表现出宏观量子现象。

玻色子：具有整数自旋的粒子，遵从玻色-爱因斯坦分布，在低温下不受泡利不相容原理限制，可以集体占据相同的量子态。

特点：量子相干性，宏观量子效应，波动性，超流性，能量分布（绝大多数玻色子会占据最低的量子态）。

实际应用：量子模拟，量子计算与量子信息，精密测量，超流性研究。

## 相与相变

**相**：指在热力学平衡态下，其物理、化学性质完全相同、成分相同的均匀物质的聚集态

任何气体或气体混合物只有一个相（气相）；液体通常只有液相；固体对于不同的点阵结构，分属不同的相，故同意固体可以有多种不同的相。

**相变**：物质在压强、温度等外界条件不变的情况下，从一个相转变为另一个相的过程称为相变。

**相变表现**：从一种结构转变为另一种结构，化学成分不连续变化，物理性能突变。

**相变的分类**：

1. 固液相变，固固相变，液气相变，气固相变。

2. 一级相变，二级相变。
3. 成核-生长，马氏体相变，有序-无序相变。

**一级相变：**相变时两相的化学势相等但化学势的一阶导数不相等的称为一级相变。

**一级相变特点：**

1. 相变时有相变潜热及体积变化。
2. 体系的宏观状态将发生突变。
3. 有过热过冷的亚稳态存在，相变点为两相共存区。
4. 两相均为自由能极小的状态，相变点即自由能曲线的交点。

**二级相变：**相变时如果两相的化学势相等，化学势的一阶导数也相等，但二阶导数不等的称为二级相变。

**二级相变特点：**

1. 产生相变时没有相变潜热及体积变化。
2. 体系在相变前后的宏观状态为连续变化，而微观对称性产生突变。
3. 由于二级相变是微观对称性的突变，因而没有亚稳态，也不可能有两相共存区。
4. 在相变点自由能函数及其一阶导数为连续，而二阶导数不连续，有奇异性。

**成核-长大型相变（最普遍的机理）：**

由程度较大，范围较小的浓度起伏开始发生相变，并形成新相核心。两个过程都需要活化能。

**马氏体相变：**

晶体在外力的作用下，通过晶体的一个分立体积的剪切作用以极快的速度进行的相变称为马氏体相变。

**马氏体相变特点：**

1. 母相和马氏体之间不改变结晶学方位的关系，新相与母相之间有严格的取向关系。
2. 相变时不发生扩散，是一种无扩散转变。马氏体相变为一级相变。
3. 马氏体转变速度很快。
4. 马氏体相变过程也包括成核和长大。整个动力学决定于成核过程，冷却时需过冷至一定温度，使具有足够的成核驱动力时，才开始相变。

**有序-无序相变**

随温度升降而出现低温有序和高温无序的可逆转变过程称为有序-无序转变。

有序化转变包括：位置有序化，位向有序化，电子旋转态的有序化，结构中缺陷引起的有序化。

**超导相变**

1908年，Onnes发现，突然极小电阻。超导体从正常态转变为超导态（0电阻）时的温度称为超导转变温度 $T_c$ 。

**超导材料基本特征：**零电阻效应，迈斯纳效应（完全排斥磁场）。

**超导材料临界参数：**临界温度，临界磁场，临界密度。

**高温超导：**临界温度达到77K以上的超导材料。

## 相变与AI!

Hopfield网络借鉴了物理学中用于描述磁性材料相变的Ising模型!

### What Is Ising?

用来解释铁磁系统相变的一个简单模型，通过将磁铁受热过程中的相互作用情况简化为线性箭头矢链，其中每个箭头都能感应到左右两个相邻箭头的影晌，从而来解决磁铁受热相变过程中的细节问题。

如果两个相邻方格的小磁针状态一致（例如都是朝上），则系统的总能量减1单位，否则如果不同就加1单位。外界还可能存在磁场，如果小磁针方向与外场方向一致，则能量也会降低。

定义总能量

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - \mu B \sum_1^N s_i$$

$J$ 为自选耦合系数， $S_i, S_j$ 为自旋量子数，取值 + 1或 - 1

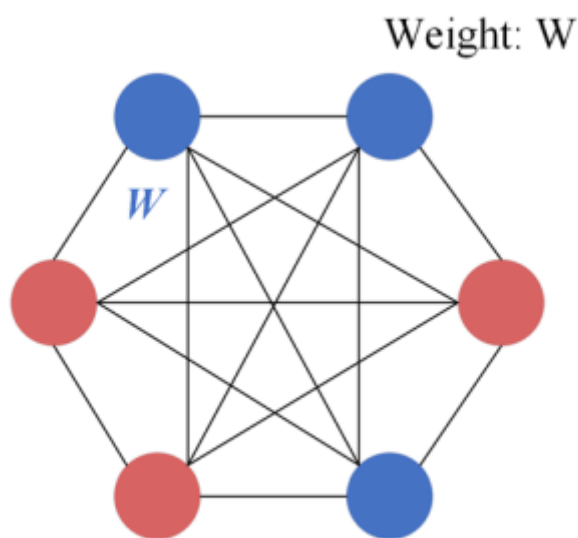
但是小磁针处于噪声环境中，热涨落会引起小磁针的状态随机反转。用温度衡量这种影响的随机性。

我们的模板时总能量达到最小，因此在两种作用的平衡下，系统会最终进入一种稳态，在物理意义下，这种分布即为材料在某一温度和磁场情况下的磁性状态。

**显著性质：**随着系统演化，能量自发降低。由此出现了HopField网络。

Hopfield通过训练，让网络记住某些相应的模式，并在适当的条件下提取出来，以将loss自发演化到最小状态。

具体而言，Hopfield网络简架构图如下图所示。先监督训练，对每条边训练出权重。之后模拟Ising模型的方式，改变每个节点里的值，使收敛到某个已记忆过的向量中（能量最小化）。



(b) Hopfield Model