

第四章 势垒散射与隧穿

上一章中，对于典型的简单体系，我们通过严格求解薛定谔方程，得到了电子的本征状态和本征能量。这一章开始，我们将接触到更加复杂的体系。本章主要考虑势能函数跃变导致的散射和隧穿效应。

第一节 势垒散射

我们考虑阶跃型的势能函数：

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ U & x \geq 0 \end{cases}, \quad (1)$$

其中 U 为给定的大于零的实数。

一维粒子的定态薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (2)$$

我们按照本征能量 E 的大小，分别求解相应的本征函数。

1. $E > U$ 的情况

我们首先分别在势能跃变点 ($x=0$) 的左侧和右侧求解薛定谔方程。当 $E > U$ 时，(2)式可以写为

$$\begin{aligned} \psi''(x) + k_1^2 \psi(x) &= 0 & x < 0 \\ \psi''(x) + k_2^2 \psi(x) &= 0 & x > 0 \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar$, $k_2 = \sqrt{2m(E-U)}/\hbar$ 。

所以在 $x < 0$ 区域内，波函数可以表达成

$$\psi_1(x) = A_1 \exp(ik_1 x) + A'_1 \exp(-ik_1 x) \quad (4)$$

的形式，其中 A_1 和 A'_1 为待定的系数。

在 $x > 0$ 区域内，波函数可以表达成

$$\psi_2(x) = B_1 \exp(ik_2 x) + B'_1 \exp(-ik_2 x) \quad (5)$$

的形式，其中 B_1 和 B'_1 为待定的系数。

对于势能有限的情况，在跃变处，波函数和其导数都需要满足连续条件，即：

$$\begin{aligned}\psi(x=0_-) &= \psi(x=0_+) \\ \psi'(x=0_-) &= \psi'(x=0_+)\end{aligned}\quad (6)$$

把(4)和(5)代入上式，得到

$$\begin{aligned}A_1 + A'_1 &= B_1 + B'_1 \\ k_1(A_1 - A'_1) &= k_2(B_1 - B'_1)\end{aligned}\quad (7)$$

上式有四个未知数 A_1 、 A'_1 、 B_1 、 B'_1 中的任意两个，就可以得到另外两个。

为了看清楚这个边界条件的物理意义，我们注意到(4)式中的 $A_1 \exp(ik_1 x)$ 代表一束向右传播的平面波入射到跃变处，而 $A'_1 \exp(-ik_1 x)$ 代表一束向左传播的平面波从跃变处出射；(5)式中的 $B_1 \exp(ik_2 x)$ 代表一束向右传播的平面波从跃变处出射，而 $B'_1 \exp(-ik_2 x)$ 代表一束向左传播的平面波入射到跃变处。

当我们考虑平面波的源是从左侧入射的时候（对应于 $A_1 \exp(ik_1 x)$ 项），这个入射波在跃变处只会发生反射（对应于 $A'_1 \exp(-ik_1 x)$ 项）和透射（对应于 $B_1 \exp(ik_2 x)$ 项），而不会产生从右侧入射到跃变处的分量（对应于 $B'_1 \exp(-ik_2 x)$ 项），所以对于这种情况，我们知道 $B'_1 = 0$ 。

从而根据(7)，我们解出

$$\begin{aligned}A'_1 &= \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} A_1 \\ B_1 &= \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A_1\end{aligned}\quad (8)$$

为了更清楚地看出反射和透射地意义，我们注意到根据第二章的(32)、(33)式，一维平面波 $A \exp(ikx)$ 具有几率流密度

$$j = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 \quad (9)$$

所以我们应该定义反射波和入射波的几率流密度之比为反射系数 R ，透射波和入射波的几率流密度之比为透射系数 T ，即

$$\begin{aligned}R &= \frac{|A'_1|^2}{|A_1|^2} \\ T &= \frac{|B_1|^2 k_2}{|A_1|^2 k_1}\end{aligned}\quad (10)$$

把(8)代入上式，得到

$$\begin{aligned} R &= \frac{(k_1 - k_2)^2}{(k_1 + k_2)^2} \\ T &= \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} \end{aligned} \quad (11)$$

从而有

$$R + T = 1 \quad (12)$$

即透射系数与反射系数之和为 1，这是粒子数守恒（或者说总几率守恒）的必然要求：单位时间流出跃变点的粒子数（或者几率密度）应该等于单位时间内流入跃变点的粒子数（或者几率密度）。

当考虑 B'_1 项时，相当于又有一束平面波从跃变点的右侧入射，这时它的反射项会叠加到 $B_1 \exp(ik_2 x)$ 中，而透射项会叠加到 $A'_1 \exp(-ik_1 x)$ 中。或者等价地，我们可以直接利用(7)式，解出出射波振幅 A'_1 、 B_1 与入射波振幅 A_1 、 B'_1 之间的依赖关系

$$\begin{bmatrix} A'_1 \\ B_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} & \frac{2k_2}{k_1 + k_2} \\ \frac{2k_1}{k_1 + k_2} & -\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ B'_1 \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} A_1 \\ B'_1 \end{bmatrix} \quad (13)$$

其中 $S = \begin{bmatrix} \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} & \frac{2k_2}{k_1 + k_2} \\ \frac{2k_1}{k_1 + k_2} & -\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \end{bmatrix}$ 称为散射矩阵。

等价地，我们也可以通过(7)式，得到 B_1 、 B'_1 与 A_1 、 A'_1 之间的依赖关系

$$\begin{bmatrix} B_1 \\ B'_1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + \frac{k_1}{k_2} & 1 - \frac{k_1}{k_2} \\ 1 - \frac{k_1}{k_2} & 1 + \frac{k_1}{k_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{bmatrix} \quad (14)$$

其中 $T = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + \frac{k_1}{k_2} & 1 - \frac{k_1}{k_2} \\ 1 - \frac{k_1}{k_2} & 1 + \frac{k_1}{k_2} \end{bmatrix}$ 称为传输矩阵。

平面波传播一段距离 L 之后，会发生相位的变化，右向传播与左向传播的平面波分别获得相位 kL 和 $-kL$ ，于是我们可以定义传播矩阵

$$P(L) = \begin{bmatrix} \exp(ikL) & 0 \\ 0 & \exp(-ikL) \end{bmatrix} \quad (15)$$

当我们考虑多个阶跃势垒的级联时，可以利用传输矩阵和传播矩阵，把复杂的多个边界条件问题转化为矩阵乘法的问题。

注意到粒子入射到阶跃势垒中，既有反射，也有透射的现象体现了其波动特性：如果粒子没有波动特性，而只是一个经典的质点，那么一个阶跃的势垒相当于一个在很小范围内的恒定力场。当入射粒子的能量（即动能）大于势垒高度 U 的时候，粒子虽然在这个力场中发生了减速，但是一定可以穿过力场的作用范围，到达 $x>0$ 的区域，或者说总是会发生 100% 的透射，而没有任何反射。

2. $0<E<U$ 的情况

当 $0<E<U$ 时，(2)式可以写为

$$\begin{aligned}\psi''(x) + k_1^2\psi(x) &= 0 & x < 0 \\ \psi''(x) - \lambda_2^2\psi(x) &= 0 & x > 0\end{aligned}\quad (16)$$

其中 $k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar$, $\lambda_2 = \sqrt{2m(U-E)}/\hbar$ 。

所以在 $x<0$ 区域内，波函数依然可以表达成(4)的形式，但是在 $x>0$ 区域内，波函数应该写作

$$\psi_2(x) = B_1 \exp(-\lambda_2 x) + B'_1 \exp(\lambda_2 x) \quad (17)$$

的形式。

由于 $B'_1 \exp(\lambda_2 x)$ 项会导致波函数在 $x \rightarrow \infty$ 时发散，所以 $B'_1 = 0$ 。利用边界条件(6)，可以得到

$$\begin{aligned}A'_1 &= \frac{k_1 - i\lambda_2}{k_1 + i\lambda_2} A_1 \\ B_1 &= \frac{2k_1}{k_1 + i\lambda_2} A_1\end{aligned}\quad (18)$$

这相当于在(8)式中将 k_2 换成 $i\lambda_2$ 。

如果从传输矩阵的观点来看，我们直接将(14)式中的 k_2 换成 $i\lambda_2$ 就可以得到 $0<E<U$ 的情况下的传输矩阵，即

$$\begin{bmatrix} B_1 \\ B'_1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + \frac{k_1}{i\lambda_2} & 1 - \frac{k_1}{i\lambda_2} \\ 1 - \frac{k_1}{i\lambda_2} & 1 + \frac{k_1}{i\lambda_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A'_1 \end{bmatrix} \quad (19)$$

而 $B'_1 = 0$ 是由于传播矩阵 $\begin{bmatrix} \exp(-\lambda_2 L) & 0 \\ 0 & \exp(\lambda_2 L) \end{bmatrix}$ 在 $L \rightarrow \infty$ 发散的要求。

代入反射系数的计算公式(11)，我们发现 $R=1$ ，即粒子 100% 发生了反射。这与经典质点的情况是一致的：当入射质点的动能小于势垒高度时，质点在力场中运动速度逐渐减小到零，

并且发生运动的方向，最终被反射回来。

然而与经典质点不同的是，虽然发生了 100% 反射，但是在 $x>0$ 的区域内，波函数并不为零，而是以 $B_1 \exp(-\lambda_2 x)$ 的形式指数衰减。这种指数衰减的波称为倏逝波。这个情况非常类似光的全反射：光从光密介质入射到光疏介质中，当入射角大于临界角时，会发生全反射；但是全反射时，光疏介质中并不是没有任何电磁场，而是电磁场以倏逝波的形式被束缚在界面附近。

3. $E<0$ 的情况

$E<0$ 时，(2)式可以写为

$$\begin{aligned}\psi''(x) - \lambda_1^2 \psi(x) &= 0 & x < 0 \\ \psi''(x) - \lambda_2^2 \psi(x) &= 0 & x > 0\end{aligned}\quad (20)$$

其中 $\lambda_1 = \sqrt{-2mE}/\hbar$, $\lambda_2 = \sqrt{2m(U-E)}/\hbar$ 。所以在 $x<0$ 区域内，波函数依然可以表达成

$$\psi_1(x) = A_1 \exp(-\lambda_1 x) + A'_1 \exp(\lambda_1 x) \quad (21)$$

而在 $x>0$ 区域内，波函数依然由(17)式给出。

由于波函数在 $x \rightarrow \pm\infty$ 处不应该发散，所以 $A_1 = B'_1 = 0$ 。利用边界条件(6)，很容易进一步得到 $A'_1 = B_1 = 0$ ，即不存在波函数满足 $E<0$ 。

第二节 隧穿与共振隧穿

1. 量子隧穿

上一节中，我们知道当入射粒子能量低于势垒高度时，阶跃势垒将 100% 反射粒子。但是由于粒子的波动特性，在跳变点的右侧依然存在倏逝波。如果我们在 $x > 0$ 的区域再放置一个向下跳变的阶跃势垒，那么这个倏逝波有可能会穿过这个势垒，再次转化成平面波（类比光路可逆原理）。这就是量子隧穿。

为了定量描述这一问题，我们假设一维粒子在如下势场中运动

$$V(x) = \begin{cases} U & 0 < x < a \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (22)$$

并且考虑 $0 < E < U$ 的情况。

代入定态薛定谔方程，我们得到波函数在三个区域中的形式分别为

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= A \exp(ikx) + A' \exp(-ikx) & x < 0 \\ \psi_2(x) &= B \exp(-\lambda x) + B' \exp(\lambda x) & 0 < x < a \\ \psi_3(x) &= C \exp(ikx) + C' \exp(-ikx) & x > a \end{aligned} \quad (23)$$

其中 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, $\lambda = \sqrt{2m(U-E)}/\hbar$ 。

利用上一节传输矩阵的思想，我们得到

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} C \\ C' \end{bmatrix} &= T_2 P(a) T_1 \begin{bmatrix} A \\ A' \end{bmatrix} = \left(\frac{1}{2}\right) \begin{bmatrix} 1 + \frac{i\lambda}{k} & 1 - \frac{i\lambda}{k} \\ 1 - \frac{i\lambda}{k} & 1 + \frac{i\lambda}{k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-\lambda a} & 0 \\ 0 & e^{\lambda a} \end{bmatrix} \left(\frac{1}{2}\right) \begin{bmatrix} 1 + \frac{k}{i\lambda} & 1 - \frac{k}{i\lambda} \\ 1 - \frac{k}{i\lambda} & 1 + \frac{k}{i\lambda} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ A' \end{bmatrix} = \\ &= \frac{1}{4} \begin{bmatrix} \left(1 + \frac{i\lambda}{k}\right)\left(1 + \frac{k}{i\lambda}\right)e^{-\lambda a} + \left(1 - \frac{i\lambda}{k}\right)\left(1 - \frac{k}{i\lambda}\right)e^{\lambda a} & \left(1 + \frac{i\lambda}{k}\right)\left(1 - \frac{k}{i\lambda}\right)e^{-\lambda a} + \left(1 - \frac{i\lambda}{k}\right)\left(1 + \frac{k}{i\lambda}\right)e^{\lambda a} \\ \left(1 - \frac{i\lambda}{k}\right)\left(1 + \frac{k}{i\lambda}\right)e^{-\lambda a} + \left(1 + \frac{i\lambda}{k}\right)\left(1 - \frac{k}{i\lambda}\right)e^{\lambda a} & \left(1 - \frac{i\lambda}{k}\right)\left(1 - \frac{k}{i\lambda}\right)e^{-\lambda a} + \left(1 + \frac{i\lambda}{k}\right)\left(1 + \frac{k}{i\lambda}\right)e^{\lambda a} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ A' \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{4ik\lambda} \begin{bmatrix} -(\lambda - ik)^2 e^{-\lambda a} + (\lambda + ik)^2 e^{\lambda a} & (\lambda^2 + k^2)(-e^{-\lambda a} + e^{\lambda a}) \\ (\lambda^2 + k^2)(e^{-\lambda a} - e^{\lambda a}) & (\lambda + ik)^2 e^{-\lambda a} - (\lambda - ik)^2 e^{\lambda a} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ A' \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (24)$$

由于平面波的来源只是 $A \exp(ikx)$ 项，我们要求 $C' = 0$ ，代入上式解得

$$\begin{aligned} A' &= \frac{(\lambda^2 + k^2)(e^{\lambda a} - e^{-\lambda a})}{(\lambda + ik)^2 e^{-\lambda a} - (\lambda - ik)^2 e^{\lambda a}} A \\ C &= \frac{4i\lambda k e^{-ika}}{(\lambda + ik)^2 e^{-\lambda a} - (\lambda - ik)^2 e^{\lambda a}} A \end{aligned} \quad (25)$$

即透射系数 $T = \frac{|C|^2}{|A|^2}$ 不为零。当 $E \ll U$ 时，有 $k \ll \lambda$ ，从而

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2} \sim \frac{16E}{U} e^{-2\lambda a} \quad (26)$$

即透射系数随着势垒的厚度 a 增加而指数衰减。

隧穿是一种纯量子效应，或者说它是粒子具有波动特性的推论。如果是一个 $0 < E < U$ 的经典质点从左侧入射到高度为 U ，宽度为 a 的势垒处，根据上一节的讨论，它只会被弹性反射回 $x < 0$ 的区域，而绝对没有任何可能出现在 $x > a$ 的区域。

人们利用量子隧穿的原理，制造出了扫描隧道显微镜（STM）、隧道二极管、浮栅存储器等。

2. 共振隧穿

略。

第五章 周期势场的薛定谔方程

第一节 定态微扰方法

通过前面几章的学习，我们掌握了简单体系的薛定谔方程的解。因为这些体系比较简单，所以定态薛定谔方程是可以严格求解的。但是对于很多实际体系，哈密顿量往往是比较复杂的，这个时候薛定谔方程可能并没有解析解。一个切实可行的办法就是我们先去抓主要矛盾，通过适当的近似（零级近似），把复杂的哈密顿量近似为一个有解析解的简单的哈密顿量，从而先去得到这个简单体系的解。然后在这个简单解的基础上，逐步加入零级近似中没有考虑到的因素。

具体来说，我们把系统的哈密顿量分为两个部分： $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$ ，其中 $\hat{H}^{(0)}$ 是零级近似的哈密顿量，即主要矛盾，而 $\hat{H}^{(1)}$ 是次要矛盾，即一个小量。我们假设 $\hat{H}^{(0)}$ 的本征方程可以严格求解，其全部结果为

$$\hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (1)$$

其中 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 已经归一化。那么我们在此基础上考虑 \hat{H} 的本征方程。

首先因为 $\hat{H}^{(1)}$ 比较小，所以我们可以预期 \hat{H} 的解与 $\hat{H}^{(0)}$ 的解相差不多，所以 \hat{H} 的解应该是在 $E_n^{(0)}$ 和 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 的基础上做一些小的修正。我们把这些修正写成逐级展开的形式，上标代表小量的级数：

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots, \quad (2)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots, \quad (3)$$

然后把它们代入 \hat{H} 的本征方程，

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (4)$$

有：

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}) (|\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= (E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots) (|\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (5)$$

上式应该在各级小量上都成立，所以我们逐级展开，并且要求左右相等，有：

零级展开: $\hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$, 这就是方程(4)

$$\text{一级展开: } \hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (6)$$

$$\text{二级展开: } \hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (7)$$

以此类推。

1. 非简并微扰

我们先处理一级展开项: 在(6)式两边同时作用左矢 $\langle\psi_n^{(0)}|$, 有

$$\begin{aligned} \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \\ &= \langle\psi_n^{(0)}|E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(0)}|E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} \end{aligned}$$

从而得到

$$E_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (8)$$

这是本征能量的一阶修正, 它就是 $\hat{H}^{(1)}$ 在态 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 的期望值。

在(6)式两边同时作用左矢 $\langle\psi_m^{(0)}|$, 并且要求 $m \neq n$ (从而 $\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = 0$), 有

$$\begin{aligned} \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle &= E_m^{(0)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \\ &= \langle\psi_m^{(0)}|E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_m^{(0)}|E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle \end{aligned}$$

如果(1)式不存在简并, 那么 $E_n^{(0)}$ 和 $E_m^{(0)}$ 一定不相等, 我们得到

$$\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

由于 $\{|\psi_m^{(0)}\rangle\}$ 是厄米算符 $\hat{H}^{(0)}$ 的所有本征矢量, 它一定是一组完备的基矢, 即 $|\psi_n^{(1)}\rangle$ 也一定可以用它们展开, 那么上式相当于给出了相应的展开系数。所以 $|\psi_n^{(1)}\rangle$ 可以写作:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle \quad (9)$$

这就是波函数的一阶修正。注意上式中我们没有加入 $m = n$ 的项, 这是因为加入这一项只相当于在最终的 $|\psi_n\rangle$ 上附加了一个相位因子, 而这不改变系统的量子状态 (详细推导略)。(9)

式说明, 原则上每个 $|\psi_m^{(0)}\rangle$ 都参与到 $|\psi_n\rangle$ 的一阶修正中, 并且其相应的贡献大小正比于矩阵元 $\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle$, 反比于 $|\psi_n^{(0)}\rangle$ 和 $|\psi_m^{(0)}\rangle$ 的能量差。

我们从矩阵元的角度去理解非简并微扰，即以 $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$ 为基矢，矩阵 $\hat{H}^{(1)}$ 的对角元 $\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle$ 就是本征能量的一阶修正；而矩阵 $\hat{H}^{(1)}$ 的第 n 列非对角元作为分母分别贡献到本征态的一阶修正中。

我们对(7)式进行类似的处理，最终可以得到能量的二阶修正为

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (10)$$

同理也可以得到波函数的二阶修正，以及能量和波函数的更高阶修正，我们这里不再给出具体的表达式。

2. 简并微扰

得到(9)式的前提是 $\hat{H}^{(0)}$ 不存在简并。如果这一要求不成立，那么在(9)式中，简并的那些项会导致 $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} = 0$ ，从而使得整个表达式发散。这说明这些项应该出现在比一级修正更低阶的修正，即零级修正中。换句话说，对于 $\hat{H}^{(0)}$ 存在简并的情况，我们应该先做态矢的零级修正，再去做一阶微扰。

我们可以从矩阵的角度去理解这件事情。以 $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$ 为基矢，如果存在简并， $\hat{H}^{(0)}$ 成为对角矩阵，如果 $\hat{H}^{(0)}$ 存在简并，例如 $|\psi_{n1}^{(0)}\rangle$ 、 $|\psi_{n2}^{(0)}\rangle$ 、...、 $|\psi_{nM}^{(0)}\rangle$ 具有相同的本征能量 $E_n^{(0)}$ （简并度为 M ），那么对角矩阵 $\hat{H}^{(0)}$ 可以写成

$$H^{(0)} = \begin{bmatrix} E_1^{(0)} & & & & & \\ & \ddots & & & & \\ & & E_{n-1}^{(0)} & & & \\ & & & \boxed{\begin{matrix} E_{n1}^{(0)} & & \\ & E_{n2}^{(0)} & \\ & & \ddots \\ & & & E_{nM}^{(0)} \end{matrix}} & & \\ & & & & E_{n+1}^{(0)} & \\ & & & & & \ddots \\ & & & & & & E_N^{(0)} \end{bmatrix} \quad (11)$$

其中空白的矩阵元都是 0。红色方框部分是一个 $M \times M$ 的子矩阵，记作 $\tilde{H}_{M \times M}^{(0)}$ ，它其实就是常数 $E_n^{(0)}$ 乘以单位子矩阵 $I_{M \times M}$ ，因为 $E_{n1}^{(0)} = E_{n2}^{(0)} = \dots = E_{nM}^{(0)} = E_n^{(0)}$ 。在一阶微扰公式(9)中，正是这些本征能量对应的本征态之间发生了强烈的耦合（即分母为零）。

与此同时， $\hat{H}^{(1)}$ 矩阵可以写作

$$H^{(1)} = \begin{bmatrix} & & & \\ & \boxed{\begin{matrix} H_{n1,n1}^{(1)} & H_{n1,n2}^{(1)} & \dots & H_{n1,nM}^{(1)} \\ H_{n2,n1}^{(1)} & H_{n2,n2}^{(1)} & \dots & H_{n2,nM}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{nM,n1}^{(1)} & H_{nM,n2}^{(1)} & \dots & H_{nM,nM}^{(1)} \end{matrix}} & & \\ & & & \end{bmatrix} \quad (12)$$

其中空白的矩阵元可能取任意值，我们忽略不写，只关注与 $\tilde{H}_{M \times M}^{(0)}$ 同样位置的那个矩阵元 $\tilde{H}_{M \times M}^{(1)}$ 。这个子矩阵中的非对角元素作为分母，出现在 $|\psi_{nm}\rangle$ 的一阶微扰公式(9)中分子为零的那些项中。如果我们可以设法把这个子矩阵化成对角矩阵，那么这些非对角元就都是零了，这样原本由于分子为零导致的(9)式的发散，就可以避免了。同时，由于我们前面说到 $\tilde{H}_{M \times M}^{(1)}$ 的对角元就是本征能量的一级修正，所以通过这个对角化的过程，我们同时得到了本征能量 E_{n1} 、 E_{n2} 、... E_{nM} 的一级修正。

这个将 $\tilde{H}_{M \times M}^{(1)}$ 对角化的过程称为简并微扰。

具体来说，我们希望将 $|\psi_{n1}^{(0)}\rangle$ 、 $|\psi_{n2}^{(0)}\rangle$ 、...、 $|\psi_{nM}^{(0)}\rangle$ 重新进行线性组合得到一组新的集合 $\{|\phi_{n1}^{(0)}\rangle$ 、 $|\phi_{n2}^{(0)}\rangle$ 、...、 $|\phi_{nM}^{(0)}\rangle\}$ ，即态矢的零级修正，并且用这组新的集合作为基矢去展开 $\tilde{H}_{M \times M}^{(0)}$ 和 $\tilde{H}_{M \times M}^{(1)}$ 。由于 $|\psi_{n1}^{(0)}\rangle$ 、 $|\psi_{n2}^{(0)}\rangle$ 、...、 $|\psi_{nM}^{(0)}\rangle$ 都是 $\tilde{H}_{M \times M}^{(0)}$ 的对应于本征值为 $E_n^{(0)}$ 的本征态矢，所以在新的基矢 $\{|\phi_{n1}^{(0)}\rangle$ 、 $|\phi_{n2}^{(0)}\rangle$ 、...、 $|\phi_{nM}^{(0)}\rangle\}$ 下， $\tilde{H}_{M \times M}^{(0)}$ 自动依然是对角矩阵。而为了使得 $\tilde{H}_{M \times M}^{(1)}$ 在新的基矢下成为对角矩阵，我们需要 $\{|\phi_{n1}^{(0)}\rangle$ 、 $|\phi_{n2}^{(0)}\rangle$ 、...、 $|\phi_{nM}^{(0)}\rangle\}$ 中的任意一个元素 $|\phi_{nm}^{(0)}\rangle$ 满足 $\tilde{H}_{M \times M}^{(1)}$ 的本征方程

$$\tilde{H}_{M \times M}^{(1)} |\phi_{nm}^{(0)}\rangle = E_{nm}^{(1)} |\phi_{nm}^{(0)}\rangle \quad \forall m \in \{1, 2, \dots, M\} \quad (13)$$

记

$$|\phi_{nm}^{(0)}\rangle = \sum_{m'} c_{mm'} |\psi_{nm'}^{(0)}\rangle \quad (14)$$

(13)式可以写为矩阵方程

$$\begin{bmatrix} H_{n1,n1}^{(1)} & H_{n1,n2}^{(1)} & \dots & H_{n1,nM}^{(1)} \\ H_{n2,n1}^{(1)} & H_{n2,n2}^{(1)} & \dots & H_{n2,nM}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{nM,n1}^{(1)} & H_{nM,n2}^{(1)} & \dots & H_{nM,nM}^{(1)} \end{bmatrix} (c_m) = E_{nm}^{(1)} (c_m) \quad \forall m \in \{1, 2, \dots, M\} \quad (15)$$

其中 $(c_m) = \begin{pmatrix} c_{m1} \\ c_{m2} \\ \vdots \\ c_{mM} \end{pmatrix}$ 为待求的本征列矢量。这个矩阵 $\tilde{H}_{M \times M}^{(1)}$ 的本征方程也称为久期方程。解

这个方程, 我们得到 M 个本征矢量 (c_m) , 它们就是零级修正后的本征态矢 $|\phi_{nm}^{(0)}\rangle$ 对 $\{|\psi_{n1}^{(0)}\rangle, |\psi_{n2}^{(0)}\rangle, \dots, |\psi_{nM}^{(0)}\rangle\}$ 的展开系数, 而相应的 M 个本征值 $E_{nm}^{(1)}$ 就是一级修正后的本征能量。

通过上述简并态微扰的方法, 我们得到了原本简并的这些状态所对应的能量的一级修正和波函数的零级修正, 后续的展开可以类似于非简并微扰, 对(5)式继续整理得到其它的修正结果。

为了使上述描述具体化, 我们举一个例子:

假设一个体系原本的哈密顿量为 $H^{(0)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$, 微扰哈密顿量为 $H^{(1)} = \begin{bmatrix} 0 & \alpha & 0 \\ \alpha & 0 & \beta \\ 0 & \beta & \gamma \end{bmatrix}$, 其

中 α, β, γ 都是远小于 1 的实数。

我们注意到 $H^{(0)}$ 存在简并, 即 $E_{11}^{(0)} = E_{12}^{(0)} = E_1^{(0)} = 1, E_2^{(0)} = 2$, 我们先要做简并微扰, 即对角化子矩阵 $\tilde{H}_{2 \times 2}^{(1)} = \begin{bmatrix} 0 & \alpha \\ \alpha & 0 \end{bmatrix}$, 解其本征方程(13)或者(15), 得到

$$E_{11}^{(1)} = \alpha, E_{12}^{(1)} = -\alpha$$

如果只是为了计算简并态的能量一级修正, 到这一步我们就已经得到了结果。

进一步, 我们计算与 $E_{11}^{(1)}$ 和 $E_{12}^{(1)}$ 相对应的本征态, 得到

$$(c_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \Rightarrow |\phi_{11}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_{11}^{(0)}\rangle + |\psi_{12}^{(0)}\rangle \} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$(c_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \Rightarrow |\phi_{12}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_{11}^{(0)}\rangle - |\psi_{12}^{(0)}\rangle \} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

我们用 $|\phi_{11}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ 、 $|\phi_{12}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$ 和原来的第三个基矢 $|\psi_2^{(0)}\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ 作为新的基矢,

去展开哈密顿量为 $H^{(0)}$ 和 $H^{(1)}$, 有

$$H'^{(0)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}, \quad H'^{(1)} = \begin{bmatrix} \alpha & 0 & \frac{\beta}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\alpha & -\frac{\beta}{\sqrt{2}} \\ \frac{\beta}{\sqrt{2}} & -\frac{\beta}{\sqrt{2}} & \gamma \end{bmatrix}$$

从而最终所有状态的能量一阶修正为 $H'^{(1)}$ 的对角元: $E_{11}^{(1)} = \alpha$, $E_{12}^{(1)} = -\alpha$, $E_2^{(1)} = \gamma$ 。进一步利用 $H'^{(1)}$ 的非对角元, 可以得到态矢的一级修正项等等。

第二节 布洛赫定理

从这一节开始，我们来学习固体中的电子运动状态。

一、晶体结构简介

1. 晶体

在氢原子一节中，我们知道电子围绕原子核运动，其本征波函数可能是球对称的（例如 s 轨道），也有可能是不对称从而具有空间取向的（例如 p 轨道）。当大量的原子紧密结合在一起时，相邻的原子可以通过共有电子产生净的吸引作用，从而降低体系的能量（即化学键），形成稳固的结构，即固体。

假如成键的电子是处于波函数球对称的状态，那么我们可以把原子想象成一个个大小相同的球体，以二维排布为例（如图 5-1），我们发现这些球体最紧密的排布方式是周期的。

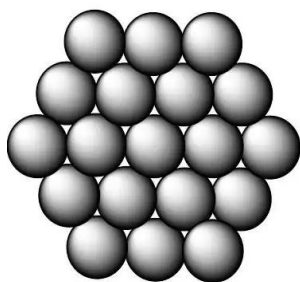


图 5-1 球体的二维密堆积结构

假如成键的电子是处于波函数具有空间取向的状态，那么由于空间取向性，相邻的原子也会在空间中形成规则的周期排布。例如图 5-2 给出了硅的成键电子云分布和相应的硅晶体结构。

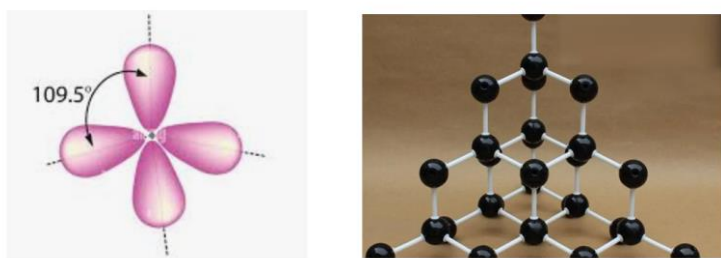


图 5-2 硅的成键电子云分布和相应的晶体结构

综上所述，固体在理想状态下往往形成原子周期排布的结构，我们称为晶体。理解清楚晶体的周期结构是进一步理解电子在其中运动状态的基础。

2. 周期结构与布拉维格子

所谓周期结构，就是说如果把整个结构按照某些特定的矢量平移，得到的新结构与原来的结构没有任何区别。

这第一就要求我们的周期结构需要扩展到无穷远，不然平移一个矢量之后，边界都移动了，更无从谈起结构不发生任何改变。这个要求对于实际的晶体，严格来说是不成立的。但是由于晶体的宏观尺度一般远大于原子尺度，我们可以近似认为晶体都是无穷大的。

第二，所谓的“某些特定矢量”到底是哪些矢量？

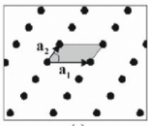
首先我们知道，对于任何一个给定的周期结构，“这些特定矢量”一定不只包含一个矢量，而是一系列矢量：因为假如一个矢量能够满足给定结构的平移不变，那么这个矢量乘以 2，乘以 3 等等也一定能够满足这个结构的平移不变；如果两个矢量都能满足给定结构的平移不变，那么这两个矢量的和（差）也一定能够满足这个结构的平移不变。或者总而言之，如果一些矢量 $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots$ 能够满足给定结构的平移不变，那么这些矢量的任意整数线性组合 $n_1 \mathbf{R}_1 + n_2 \mathbf{R}_2 + n_3 \mathbf{R}_3 + \dots$ 也一定能够满足这个结构的平移不变，其中 n_1, n_2, n_3 等等是任意整数。这意味着“这些特定矢量”的集合实际上是有无穷多个元素的。

不管这个集合多么复杂，我们确定的一点是一旦给定了某个周期结构，“这些特定矢量”的集合也就给定了。我们把这个集合中的每个矢量表示为欧式空间中的一个点（例如用让每个矢量都从原点出发，取矢量的末端点），那么所有这些点组成的点阵，就称为与给定的周期结构对应的布拉维格子。所以布拉维格子与“这些特定矢量”的集合是等价的两个概念，确定一个周期结构的布拉维格子，就是确定这个结构在哪些矢量下平移不变。

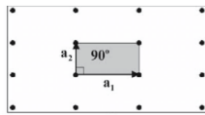
我们根据“这些特定矢量”的集合（等价于布拉维格子）所包含的基矢个数来划分我们周期结构的维度。如果“这些特定矢量”的集合只有一个基矢，换句话说它里面所有的元素都可以表示成 $\mathbf{R}_n = n\mathbf{a}$ 的形式，那么这个周期结构是一维周期结构；如果“这些特定矢量”的集合只有两个基矢，换句话说它里面所有的元素都可以表示成 $\mathbf{R}_{n1,n2} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$ 的形式，那么这个周期结构是二维周期结构；如果“这些特定矢量”的集合只有三个基矢，换句话说它里面所有的元素都可以表示成 $\mathbf{R}_{n1,n2,n3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ 的形式，那么这个周期结构是三维周期结构；对于三维空间内的周期结构，不可能再有更多的基矢了。

原则上来说，上述分类已经足以对所有的周期结构进行描述了：一维周期结构就是一个基本单元（可以是多个原子组成的）在一个方向上周期重复；二维周期结构就是一个基本单元（可以是多个原子组成的）在两个不同方向上周期重复；三维周期结构就是一个基本单元（可以是多个原子组成的）在三个不同方向上周期重复。

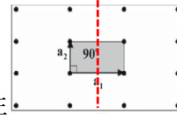
对于二维和三维，为了进一步区分周期结构的对称性，又把布拉维格子分成了一些小类，例如对于二维布拉维格子，最一般的形式是 $\mathbf{R}_{n1,n2} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$ ，假如我们随机选取 \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 ，

大概率会得到  这样的布拉维格子，这称为倾斜二维布拉维格子。

但是如果凑巧 \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 之间的夹角为 90 度，那么得到的周期结构将会是这样的

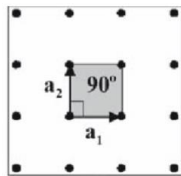


，这个布拉维格子除了上述的具有平移对称性，还会有其他一些对称性，

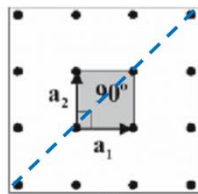


例如关于红色虚线表示的轴，它具有镜面对称性；再例如这个布拉维格子具有 180 度的旋转对称性。所以为了突出这个布拉维格子比一般的倾斜格子有更高的对称性，我们称这个格子为矩形格子。

如果再进一步凑巧， \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 的幅度也是相等的，那么那么得到的周期结构将会是这样的

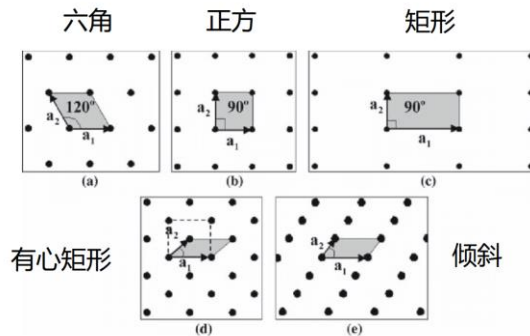


，它比矩形格子的对称性还要高，例如它关于蓝色虚线也是镜面对称的



，再比如它具有 90 度的旋转对称性。所以这个布拉维格子被称为正方格子。

人们总结了所有这些特殊情况，发现二维布拉维格子总共就只有下述五种可能：



六角: $a_1=a_2, \theta=120^\circ$

正方: $a_1=a_2, \theta=90^\circ$

矩形: $a_1 \neq a_2, \theta=90^\circ$

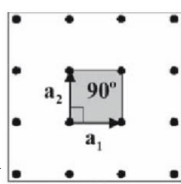
有心矩形: $2 \cdot a_2 \cdot \cos\theta = a_1, \theta \neq 60^\circ$

倾斜: 非上述情况

图 5-3 五种二维布拉维格子

对于三维，类似的形式是 $\mathbf{R}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ ，对于某些 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 的某些取值，布拉维格子的对称性会变高，所以总结下来一共有 14 种布拉维格子。

注意我们这里说的对称性是布拉维格子的对称性，而不是真正的周期结构的对称性。因为我们知道对于真正的周期结构，每个布拉维格点对应于一个基本周期单元。例如某个周期结构



具有正方布拉维格点，虽然布拉维格点具有 90 度的旋转对称性，但是如果

每个周期单元的形状关于 90 度旋转不对称，整个周期结构依然关于 90 度旋转不对称。

3. 元胞与晶胞

对于三维晶体，矢量 $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ 所张成的平面六面体称作物体的元胞。

对于二维晶体，矢量 $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2\}$ 所张成的平面四边形是晶体的元胞。

对于一维晶体，矢量 \mathbf{a}_1 所张成的一维线段（区间）是晶体的元胞。

元胞(primitive cell)是晶体的最小重复单元。

在实际体系中，我们往往出于对称性和直观等考虑，选取比元胞大一些的单元作为基本考察对象，这些比元胞大的单元统称为惯用晶胞(conventional cell)。由于元胞和惯用晶胞都可以看作晶体的重复单元，我们统称它们为晶胞(unit cell)。

4. 常见的晶体结构

简立方是最简单的晶体结构，如图 5-4 所示，它们惯用晶胞（也是元胞）为立方体，且立方体的每个顶点有一个格点。

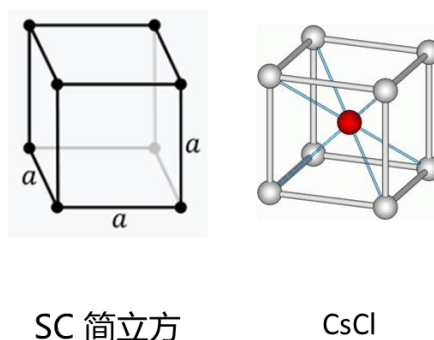


图 5-4 简立方晶格及其例子（CsCl 中，一个 Cs 和一个 Cl 组成了基本重复单元，这个基本重复单元按照简立方晶格的方式周期排布）

另外一种常见的晶体结构是体心立方（例如金属 Fe），如图 5-5 所示，它们惯用晶胞也是立方体，除了立方体的每个顶点有一个格点以外，立方体的中心也有一个格点。注意图 5-5 所示的只是体心立方晶格的惯用晶胞，而不是其元胞。（思考一：体心立方的元胞是什么？思考二：为什么图 5-4 中的 CsCl 不是体心立方？）

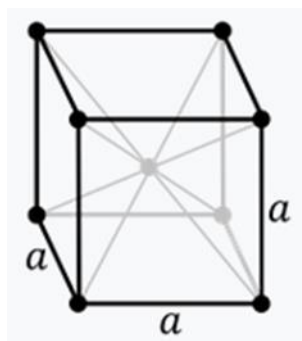


图 5-5 体心立方晶格

还有一种常见的晶体结构是面心立方（例如金属 Cu, Ag 等），如图 5-6 所示，它们惯用晶胞也是立方体，除了立方体的每个顶点有一个格点以外，立方体每个面的中心也有一个格点。注意图 5-6 所示的只是体心立方晶格的惯用晶胞，而不是其元胞。（思考一：面心立方的元胞是什么？思考二：为什么图 5-6 右图中的 NaCl 是面心立方？）

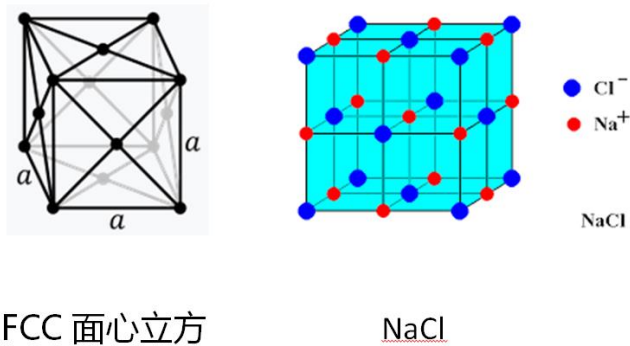


图 5-6 面心立方晶格及其例子 NaCl

有意思的是，面心立方实际上是一种三维密堆积结构。当以图 5-1 所示的二维密堆积为基础，往高度方向再去堆积球体时，我们会发现，这实际上相当于把二维密堆积球体进行一层层的堆叠。在保证最紧密堆积的前提下，不同层之间的相对位置可以有不同的选择自由，如图 5-7 中的 ABC 所标出。当各层之间按照 ABCABCABC...的方式堆叠时，从另外一个角度去看这个结构，可以发现它就是面心立方。当各层之间按照 ABABABAB...的方式堆叠时，会形成另外一种晶格结构，叫做六角密排结构。金属 Co 在自然状态下是六角密排结构。

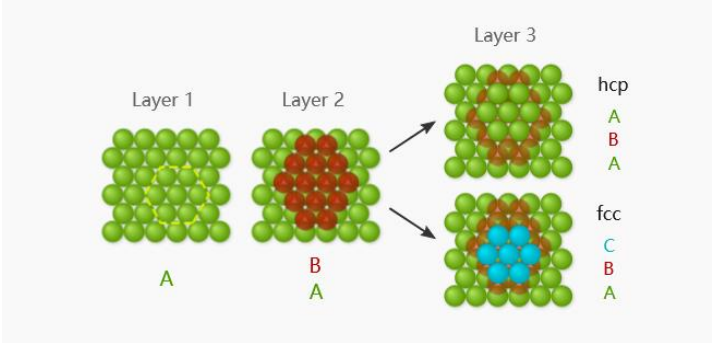


图 5-7 面心立方与六角密排结构

5. 晶向、晶面和它们的标志（参见黄昆 1-3 节）

集成电路中的器件一般都需要用硅、锗、砷化镓等半导体单晶作为衬底进行制备，而这些衬底的表面就是周期性晶体的表面。同一种半导体，不同的表面取向，电子在其表面的传输往往具有不同的特性（如迁移率等）。为了区分不同的晶体表面，以及晶体中不同的方向，我们需要对晶面、晶向有一个通用的标记。

布拉伐格子的格点可以看成分列在一系列相互平行的直线系上,这些直线系称为晶列。图 1-16 中用实线和虚线表示出两个不同的晶列,由此可见,同一个格子可以形成方向不同的晶列,每一个晶列定义了一个方向,称为晶向。如果从一个原子沿晶向到最近的原子的位移矢量为

$$l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$$

则晶向就用 l_1, l_2, l_3 来标志,写成 $[l_1l_2l_3]$, 标志晶向的这组数称为晶向指数。

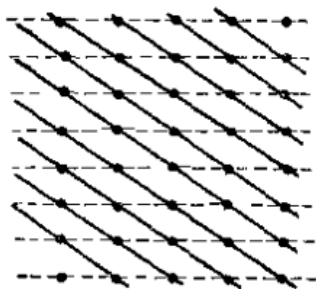


图 1-16 晶列

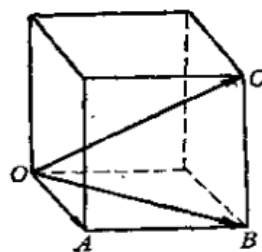


图 1-17 立方晶格中的 $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ 晶向

以简单立方晶格为例,图 1-17 中画出了立方原胞。显然立方边 OA 的晶向为 $[100]$; 面对角线 OB 的晶向为 $[110]$; 体对角线 OC 的晶向为 $[111]$ 。当然,立方边、面对角线、体对角线都不止一个,其它的晶向指数的确定方法和以上是一样的,然而要涉及负值的指数,按惯例负值的指数是用头顶上加一横来表示的。立方边一共有六个不同的晶向,如图 1-18 所示分别用 $[100][010][001][\bar{1}00][0\bar{1}0][00\bar{1}]$ 表示。由于晶格的对称性,这六个晶向并没有什么区别,晶体在这些方向上的性质是完全相同的。统称这些等效的晶向时,写成 $\langle 100 \rangle$ 。沿立方体对角线的晶向共有 8 个,如图 1-19

所示,它们显然也是等效的,统称这些晶向时,写成 $\langle 111 \rangle$ 。面对角线的晶向共有 12 个,如图 1-20 所示。在这张图中,每一对方向相反的晶向,只注明其中一个的晶向指数。统称面对角线的等效晶向时,写做 $\langle 110 \rangle$ 。

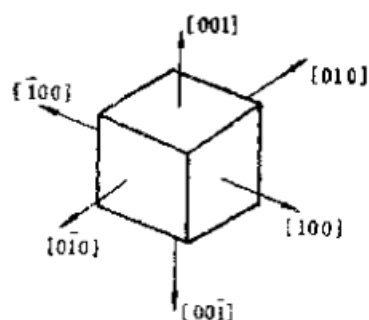


图 1-18 $\{100\}$ 及其等效晶向

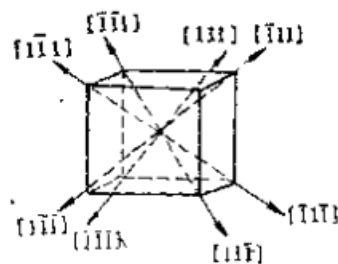


图 1-19 $\{111\}$ 及其等效晶向

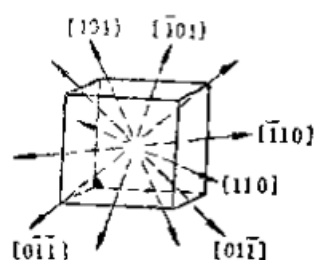


图 1-20 $\{110\}$ 及其等效晶向

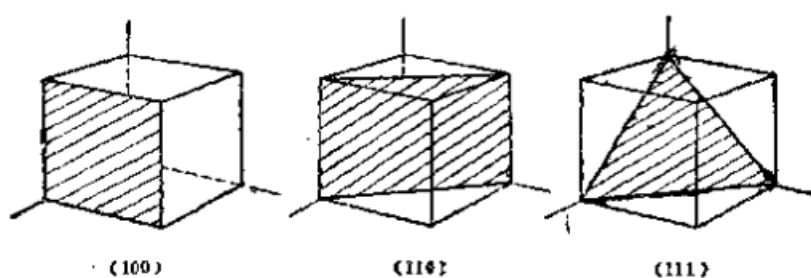


图 1-21 立方晶格中的 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 面

布拉伐格子的格点还可以看成分列在平行等距的平面系上，这样的平面称为晶面。和晶列的情况相似，同一个格子可以有无穷多方向不同的晶面系。图 1-21 中以简单立方为例画出了三个不同方向的晶面。

具体讨论晶体时，常常要谈到某些具体晶面，因此，需要有一定的办法标志不同的晶面。常用的是所谓密勒指数。密勒指数可以这样来确定：设想选一格点为原点并作出沿 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 的轴线。我们注意，所有格点都在晶面系上，所以必然有一晶面通过原点，其它晶面既然相互等距，将均匀切割各轴。如果，我们从原点顺序地考查一个个面切割第一轴的情况，显然必将遇到一个面切割在 $+\mathbf{a}_1$ 或 $-\mathbf{a}_1$ ，因为在 $\pm\mathbf{a}_1$ 存在着格点。假使，这是从原点算起的第 h_1 个面，那末晶面系的第一个面的截距必然是 $\pm\mathbf{a}_1$ 的分数，可以写成

$$\mathbf{a}_1/h_1$$

h_1 为正或负的整数。同样可以论证第一个面在其它两个轴上的截距将为

$$\mathbf{a}_2/h_2 \quad \text{和} \quad \mathbf{a}_3/h_3, \quad (h_2, h_3 \text{ 是整数})$$

平常就是用 $(h_1 h_2 h_3)$ 来标记这个晶面系，称为密勒指数， $|h_1|$ 、 $|h_2|$ 、 $|h_3|$ 实际表明等距的晶面分别把基矢 \mathbf{a}_1 (或 $-\mathbf{a}_1$)、 \mathbf{a}_2 (或 $-\mathbf{a}_2$)、 \mathbf{a}_3 (或 $-\mathbf{a}_3$) 分割成多少个等份。它们也是以 $|\mathbf{a}_1|$ 、 $|\mathbf{a}_2|$ 、 $|\mathbf{a}_3|$ 为各轴的长度单位所求得的晶面截距的倒数值。如果晶面系和某一个轴平行，截距将为 ∞ ，所以相应的指数为 0。在图 1-21 中给出了简单立方晶格的几个晶面的密勒指数。可以证明，简单立方晶格中一个晶面的密勒指数是和晶面法线的晶向指数完全相同的。这给确定晶面指数提供了一个简便途径。例如与立方边 $[100]$ 、面对角线 $[110]$ 和体对角线 $[111]$ 垂直的晶面就分别是 (100) 、 (110) 、 (111) 面，如图 1-22 中所示。与其它的立方边、面对角线和体对角线相垂直的晶面，显然是和以上晶面等效的，统称

一类等效晶面时,用花括号代替圆括号,写成 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 等。这几个常用的等效晶面,可以用正立方体、正八面体、正十二面体表示出来,如图 1-22 所示。

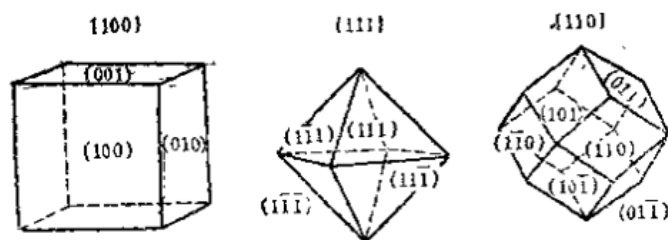


图 1-22 立方晶格中的等效晶面

对于符号相反的晶面指数需要作一些说明。图 1-22 中各多面体相对的两个面都是相互平行的,它们的晶面指数正好相反,例如八面体一个前面的晶面是 (111) ,与它相对的背面就是 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 。因为符号相反的晶面指数所标志的晶面是相互平行的,所以对标志晶格里面的晶面来讲,是没有什么区别的,因而 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 的等效晶面数分别为 3、4、6。符号相反的晶面指数只是在区别晶体的外表面时才是有意义的。

上面以简单立方晶格为例所列举的一些晶向和晶面,在实际问题当中都是很重要的。对于布拉伐格子为面心立方或体心立方的晶格,在标志晶向、晶面时,常常并不是从晶格原胞的基矢出发,而是基于立方单胞的三个基矢,这时它们的晶向、晶面指数,实际上是借用了简单立方晶格的结果。以金刚石晶格为例,图 1-8 中立方单胞的体对角线方向,仍然称为 $[111]$ 方向,与之垂直的晶面仍然称为 (111) 面。在图 1-23 中沿 $[111]$ 方向画出了原子的排列,可以看出其 (111) 面为一个双层密排面。双层面内部相互作用强,两个相邻双层面之间相互作用弱。在晶体生长、晶面解理、化学腐蚀等情况下,表面往往有倾向成为 (111) 面的趋势。

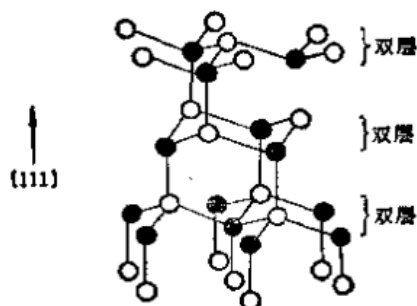


图 1-23 金刚石晶格中的双层密排面

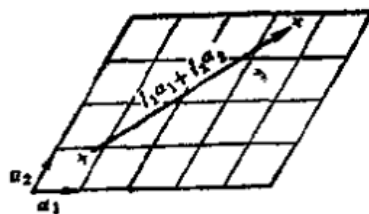


图 1-24 晶格的周期性

二、单电子近似

晶体是一种周期排布的原子结构。原子可以分解为离子实（包括原子核和内层电子）与外层电子。为了完整描述整个体系的量子状态，需要把所有的离子实和外层电子作为一个量子体系进行考虑，从而整个体系的波函数应该写为：

$$\psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots) \quad (16)$$

其中 $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots$ 代表所有离子实的位置， $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots$ 代表所有电子的位置，而系统的哈密顿量需要考虑所有这些粒子两两之间的相互作用：

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2M_i} \right) \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 + \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \\ & + \frac{1}{2} \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{ij} \frac{e Q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \end{aligned} \quad (17)$$

上式中第一项是离子实的动能，我们简写作 \hat{T}_I ；第二项是电子的动能，我们简写作 \hat{T}_e ；第三项是离子实与离子实之间的库伦相互作用，我们简写作 \hat{V}_{I-I} ；第四项是电子与电子之间的库伦相互作用，我们简写作 \hat{V}_{e-e} ；第五项是离子实与电子之间的库伦相互作用，我们简写作 \hat{V}_{I-e} 。

体系的量子状态由定态薛定谔方程

$$\hat{H}\psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots) = E\psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots)$$

解出。然而除非在特殊情况下，这个方程目前并没有得到解析解，即使是数值解也会随着粒子数的稍微增加变得无比复杂而不可行。所以一个切实可行的办法是做合理的近似。

1. 绝热近似(玻恩-奥本海默近似)

首先注意到离子实的质量远大于电子的质量，我们可以认为电子的运动比离子实快很多，所以在离子实运动（即晶格振动）的每个瞬间，电子都会很快地去适应离子实体系的这种位形。这时我们可以把波函数分离变量为离子部分和电子部分，

$$\psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots) = \psi_I(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots) \psi_{e, \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots\}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots) \quad (18)$$

并且对于任意给定的 $\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots\}$ 集合，先去求解（即对角化）电子部分的哈密顿量：

$$\begin{aligned} \hat{H}_{e, \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots\}} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{I-e, \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots\}} \\ &= \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{ij} \frac{e Q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & \hat{H}_{e, \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots\}} \psi_{e, \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots\}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots) \\ &= E_e(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots) \psi_{e, \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots\}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots) \end{aligned} \quad (20)$$

然后得到对应于 $\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots\}$ 的基态电子能量 $E_e(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots)$ 后，将其代替 $\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{I-e}$ 三项代入到原来的哈密顿量中：

$$\hat{H} = \hat{H}_I = \hat{T}_I + \hat{V}_{I-I} + E_e(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots) \quad (21)$$

并且用这个哈密顿量解出离子实的状态：

$$\hat{H}_I \psi_I(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots) = E \psi_I(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots) \quad (22)$$

从而与(20)式的解一起，组合成完整体系的波函数(18)，而 E 成为相应的本征能量。

进一步地，作为理解晶体系统的第一步，我们在绝热近似的基础上，忽略离子实的运动（晶格振动），或者说认为体系处于绝对零度下。这样我们就先不用考虑(21)式和(22)式，并且

且在(19)式中， $-\sum_{ij} \frac{e Q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}$ 项中的 $\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3 \dots\}$ 全部位于周期排列的位点上。

2. 平均场近似

(19)式依然非常复杂,为进一步简化问题,我们把电子-电子之间的相互作用看作一种平均的势场,并且这种平均的势场是适应离子实位置周期性的。从而(19)式的最后两项合并成为一个周期的势能项:

$$\frac{1}{2} \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{ij} \frac{e Q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} = \sum_i V(\mathbf{r}_i)$$

注意这个 $V(\mathbf{r}_i)$ 与所考虑的电子是哪一个没有关系,所有的电子都感受到相同的平均势场。从而电子体系的哈密顿量简化为:

$$\hat{H}_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_i V(\mathbf{r}_i) \right) = \sum_i \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V(\mathbf{r}_i) \right) \right] = \sum_i \hat{H}_i \quad (23)$$

通过对波函数直接分离变量:

$$\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots, \quad (24)$$

我们可以把这个哈密顿量的本征方程

$$\hat{H}_e \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots) = \sum_i \hat{H}_i \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots) = E \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots)$$

分解为一个个独立的单电子本征方程

$$\hat{H}_i \psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (25)$$

总的本征函数是一个个单电子本征函数 $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ 的乘积,总的本征能量是一个个单电子本征能量 E_i 的和。

由于(25)式中的下标 i 并没有对不同的电子引入任何不同之处,我们可以删掉这个下标,直接把单电子的薛定谔方程写作:

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (26)$$

其中 $V(\mathbf{r})$ 是周期函数,周期由离子实的排布周期决定。

经过这样的简化,我们最终把晶体这样一个包含大量离子实和电子的体系简化成了独立的单电子体系,求解(11)式(即周期势场中的定态薛定谔方程),就能够较好地描述晶体中的电子状态。

需要注意由于电子是费米子,它们的总波函数(包含自旋)应该是反对称的,即(24)式应当改写为反对称的形式。但是这不影响我们的结论,我们将在第六章阐述相关内容。

三、一维周期势场中薛定谔方程的解

1. 平面波展开与基本方程

我们的任务是解(26)式。我们依然从简单情形出发,先考虑一维周期势场,这时薛定谔方程为

$$\hat{H} \psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad (27)$$

其中 $V(x)$ 是一维周期函数,满足 $V(x+a) = V(x)$,即周期为 a 。

由于周期函数总是可以进行傅里叶展开,我们把势场展开为

$$V(x) = \sum_n V_n \exp(iG_n x) \quad (28)$$

其中 $G_n = nG = \frac{2\pi n}{a}$, n 取所有整数。这说明势场 $V(x)$ 的傅里叶频谱并不是连续分布的,而是

只具有离散的 $\exp(iG_n x)$ 分量。这提示我们如果对波函数也进行平面波展开(傅里叶分析),可能会简化结果。

我们把波函数写作平面波叠加的形式：

$$\psi(x) = \int c(k') \exp(ik'x) dk' \quad (29)$$

其中 $c(k')$ 是对应于平面波分量 $\exp(ik'x)$ 的展开系数。我们把(28)和(29)式代入(27)，得到

$$\begin{aligned} & \int \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} c(k') \exp(ik'x) dk' + \sum_n V_n \int c(k') \exp[i(k' + G_n)x] dk' \\ & = E \int c(k') \exp(ik'x) dk' \end{aligned}$$

为了得到 $c(k')$ 的方程，我们把上式两边同时与平面波 $\exp(ikx)$ 内积，有

$$\begin{aligned} & \int \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} c(k') \exp[i(k' - k)x] dk' dx + \sum_n V_n \int c(k') \exp[i(k' + G_n - k)x] dk' dx \\ & = E \int c(k') \exp[i(k' - k)x] dk' dx \end{aligned}$$

利用 $\int \exp[i(k' - k)x] dx \sim \delta(k' - k)$ ，上式成为

$$\int \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} c(k') \delta(k' - k) dk' + \sum_n V_n \int c(k') \delta(k' + G_n - k) dk' = E \int c(k') \delta(k' - k) dk'$$

即

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} c(k) + \sum_n V_n c(k - G_n) = E c(k) \quad (30)$$

(30)是这一部分的基本方程。

(1) 基本方程的解与布洛赫定理

我们上面把定态薛定谔方程(27)化为了关于平面波展开系数 $c(k)$ 的方程。利用这个方程解出 $c(k)$ ，我们就解出了(27)中的 $\psi(x)$ 。

首先，由于 $V(x)$ 的存在，简单的平面波 $\exp(ikx)$ 不再是(27)的解，因为根据(30)式，对于给定的 k ， $c(k)$ 的值不能任意取，而是依赖于所有的 $c(k - nG)$ (其中 n 取所有允许值)；同样的道理， $c(k - G)$ 值也依赖于所有的 $c(k - nG)$ ， $c(k - 2G)$ 值也依赖于所有的 $c(k - nG)$ ， $c(k + G)$ 值也依赖于所有的 $c(k - nG)$ ， $c(k + 2G)$ 值也依赖于所有的 $c(k - nG)$ ，等等。所以(30)式实际上关于 $c(k - nG)$ 的一个线性方程组（不考虑 E 的话，未知数个数等于方程个数），我们也可以把它写成矩阵方程的形式，即

$$\begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \varepsilon_{k-G} + V_0 & V_{-1} & V_{-2} & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & V_1 & \varepsilon_k + V_0 & V_{-1} & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & V_2 & V_1 & \varepsilon_{k+G} + V_0 & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c(k-G) \\ c(k) \\ c(k+G) \\ \vdots \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c(k-G) \\ c(k) \\ c(k+G) \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (31)$$

其中 $\varepsilon_{k-nG} = \frac{\hbar^2 (k-nG)^2}{2m}$ 。

(31)式可以看作矩阵 $M = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \varepsilon_{k-G} + V_0 & V_{-1} & V_{-2} & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & V_1 & \varepsilon_k + V_0 & V_{-1} & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & V_2 & V_1 & \varepsilon_{k+G} + V_0 & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}$ 的本征方程。解这

个本征方程，我们得到一系列的本征函数和本征能量： $\{|\psi_n\rangle = \begin{bmatrix} c_n(k-G) \\ c_n(k) \\ c_n(k+G) \\ \vdots \end{bmatrix}, E_n\}$ 。

注意到 $\begin{bmatrix} \vdots \\ c(k-G) \\ c(k) \\ c(k+G) \\ \vdots \end{bmatrix}$ 实际上是 $\psi(x)$ 的平面波展开系数，我们恢复原来的展开式形式，有

$$\psi_n(x) = \sum_m c_n(k-mG) \exp[i(k-mG)x],$$

我们把 $c_n(k-mG)$ 简写为 $c_{nk,m}$ ，并且提取出公共项 $\exp(ikx)$ ，有

$$\psi_{nk}(x) = \exp(ikx) \sum_m c_{nk,m} \exp(iG_m x),$$

上式加入了下标 k ，因为不同的 k 将导致不同的 M 矩阵，从而我们的解也依赖于一开始 k 的选取。由于 $\sum_m c_{nk,m} \exp(iG_m x)$ 就是一个周期函数的傅里叶展开形式【或者直接验证 $\sum_m c_{nk,m} \exp[iG_m(x+a)] = \sum_m c_{nk,m} \exp(iG_m x)$ 】，所以上式可以进一步写作

$$\psi_{nk}(x) = \exp(ikx) u_{nk}(x) \quad (32)$$

其中 $u_{nk}(x)$ 是周期函数： $u_{nk}(x+a) = u_{nk}(x)$ 。相应的本征能量记作 E_{nk} ，或者 $E_n(k)$ 。

这就是布洛赫定理，即周期势场中的定态波函数一定是一个受周期调制的平面波的形式，这个形式也称为布洛赫波函数。布洛赫波函数中的平面波项 $\exp(ikx)$ 体现了外层电子脱离离子实自由运动的趋势，而周期函数 $u_{nk}(x)$ 项体现了离子实对外层电子的束缚趋势。这两个趋势的共同作用导致了受周期调制的平面波这一本征波函数的形式。

四、三维周期势场中薛定谔方程的解

根据第一部分的内容，三维周期结构可以用三维布拉格点阵来表示，换句话说，三维周期势场 $V(\mathbf{r})$ 应该满足

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{n1,n2,n3}) = V(\mathbf{r}), \quad \mathbf{R}_{n1,n2,n3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad \forall n_1, n_2, n_3 \in Z \quad (33)$$

三维周期势场可以写成傅里叶展开的形式

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n1,n2,n3} V_{n1,n2,n3} \exp(i\mathbf{G}_{n1,n2,n3} \cdot \mathbf{r}) \quad (34)$$

其中 $\mathbf{G}_{n1,n2,n3}$ 为与布拉格点 $\mathbf{R}_{n1,n2,n3}$ 对应的倒格矢，即

$$\mathbf{G}_{n1,n2,n3} = n_1 \mathbf{g}_1 + n_2 \mathbf{g}_2 + n_3 \mathbf{g}_3 \quad \forall n_1, n_2, n_3 \in Z \quad (35)$$

其中

$$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{g}_2 = \frac{2\pi \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{g}_3 = \frac{2\pi \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \quad (36)$$

从而满足

$$\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (37)$$

与一维情况完全类似，这样的周期势场使得哈密顿量在平面波基矢下成为分块对角矩阵，从而定态波函数成为布洛赫函数：

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (38)$$

相应的本征能量记为 E_{nk} ，或者 $E_n(\mathbf{k})$ 。

第三节 电子能带

根据上节得内容，我们得到了电子在周期势场中的本征波函数为布洛赫函数 $\psi_{n,k}(x) = u_{n,k}(x) \exp(ikx)$ ，并且形成一个个能带。函数 $u_{n,k}(x)$ 的具体形式取决于周期势场 $V(x)$ 的具体形式，由基本方程 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} c(k) + \sum_n V_n c(k - G_n) = E c(k)$ 给出。然而这个方程是一个高阶（严格来说是无穷阶）的矩阵方程，不做近似的话是无法得到解析解的。本节我们讨论通过微扰近似得到的结果。

1. 准平面波近似

晶体中电子具有两个相互竞争的趋势：一个是自由运动的趋势，另一个是被离子实束缚的趋势。我们前面说过，布洛赫定理就是两种趋势共同作用的体现。现在我们假设电子自由运动的趋势很强，而被离子实束缚的趋势很弱。转化成数学语言，就是说哈密顿量 $\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$ 中的势能项 $V(x)$ 非常小。这时我们可以令 $\hat{H}^{(0)} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ ，而把 $V(x)$ 作为微扰。

根据 3.1 节， $\hat{H}^{(0)}$ 的本征函数就是平面波 $\exp(ikx)$ ，并且当 $V(x)$ 非常小的时候，我们可以期待 \hat{H} 的本征函数一定非常接近近平面波。对比布洛赫函数的形式 $\psi_{n,k}(x) = u_{n,k}(x) \exp(ikx)$ （注意布洛赫定理的推导没有做任何近似，所以是任何情况下都应该成立的），我们可以得出结论，当 $V(x)$ 很小的时候， $u_{n,k}(x)$ 趋于某个常数，从而 $\psi_{n,k}(x)$ 趋于 $\exp(ikx)$ 。

但是这里存在一个问题，平面波的波矢 k 是可以任意取值的；而根据 5.2 节，布洛赫函数的波矢 k 应该取值于第一布里渊区 $(-\pi/a, \pi/a)$ 内。

为了解决这一矛盾，我们回忆 5.2 节的内容：

注意到 $\begin{bmatrix} \vdots \\ c(k-G) \\ c(k) \\ c(k+G) \\ \vdots \end{bmatrix}$ 实际上是 $\psi(x)$ 的平面波展开系数，我们恢复原来的展开式形式，有。

$$\psi_n(x) = \sum_m c_n(k - mG) \exp[i(k - mG)x],$$

我们把 $c_n(k - mG)$ 简写为 $c_{nk,m}$ ，并且提取出公共项 $\exp(ikx)$ ，有。

$$\psi_{nk}(x) = \exp(ikx) \sum_m c_{nk,m} \exp(iG_m x),$$

上式加入下标 k ，因为不同的 k 将导致不同的 M 矩阵，从而我们的解也依赖于一开始 k 的选取。由于 $\sum_m c_{nk,m} \exp(iG_m x)$ 就是一个周期函数的傅里叶展开形式【或者直接验证 $\sum_m c_{nk,m} \exp[iG_m(x+a)] = \sum_m c_{nk,m} \exp(iG_m x)$ 】，所以上式可以进一步写作。

$$\psi_{nk}(x) = \exp(ikx) u_{nk}(x) \quad (32)$$

其中 $u_{nk}(x)$ 是周期函数： $u_{nk}(x+a) = u_{nk}(x)$ 。相应的本征能量记作 E_{nk} 。

假如某个布洛赫函数为 $\psi_{n,k}(x)$ ，那么它的平面波分量一定全部是由波矢为 $k - G_n$ 的平面波构成。或者反过来说，假如某个布洛赫函数 $\psi_{n,k}(x)$ 具有平面波分量 $\exp(ik'x)$ ，且 k' 位于 $(-\pi/a, \pi/a)$ 以外，那么它的布洛赫波矢 k 一定是 k' 通过加上某个倒格矢 G_n 后得到的位于区间 $(-\pi/a, \pi/a)$ 内的值。

有了这个结论，回到我们的问题：假如我们有了 $\hat{H}^{(0)}$ 的某个本征函数 $\exp(ik'x)$ ，那么通过对它做小的修增得到的 \hat{H} 的本征函数 $\psi_{n,k}(x)$ ，其主要的平面波分量一定依然是 $\exp(ik'x)$ ，所以其布洛赫波矢 k 一定是 k' 通过加上某个倒格矢 G_n 后得到的位于区间 $(-\pi/a, \pi/a)$ 内的值。

具体来说，当 $-\pi/a \leq k' \leq \pi/a$ 时， $k = k'$ ；当 $\pi/a \leq k' \leq 3\pi/a$ 时， $k = k' - 2\pi/a$ ；当 $-3\pi/a \leq k' \leq -\pi/a$ 时， $k = k' + 2\pi/a$ ；以此类推。与此同时，由于 $\psi_{n,k}(x)$ 是通过 $\exp(ik'x)$ 做小的修正得到的，那么它的能量 $E_{n,k}$ 一定也非常接近平面波的能量 $\hbar^2 k'^2/2m$ 。综上所述，作为最粗略的近似，我们可以在平面波 $\exp(ik'x)$ 的色散曲线的基础上，通过把波矢折叠到第一布里渊区内，得到 $\psi_{n,k}(x)$ 的本征能量 $E_{n,k}$ 。

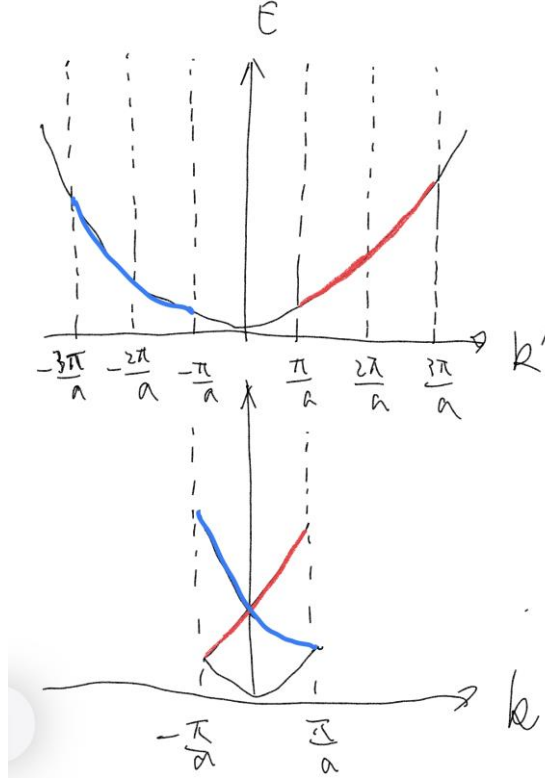


图 5-8 准平面波近似下的能带

我们进一步来考虑本征能量的修正。我们注意到平面波 $\exp(ik'x)$ 和 $\exp(-ik'x)$ 的能量是简并的，所以微扰的第一步应该是对它们做简并微扰。但是根据 5.2 节的基本方程，

$$\begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \varepsilon_{k-G} + V_0 & V_{-1} & V_{-2} & \ddots \\ \ddots & \ddots & V_1 & \varepsilon_k + V_0 & V_{-1} & \ddots \\ \ddots & \ddots & V_2 & V_1 & \varepsilon_{k+G} + V_0 & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ \vdots \\ c(k-G) \\ c(k) \\ c(k+G) \\ \vdots \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \vdots \\ \vdots \\ c(k-G) \\ c(k) \\ c(k+G) \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (31)$$

只有波矢相差为某个倒格矢 G_n 的两个平面波才会在一个基本方程里面。所以这告诉我们，只有当 $k' - (-k') = G_n$ 时，才需要做简并微扰。当 $n = 1$ 时，有 $k' = \pi/a$ ，即我们需要对波矢为 π/a 和 $-\pi/a$ 的两个平面波做简并微扰；当 $n = 2$ 时，有 $k' = 2\pi/a$ ，即我们需要对波矢为 $2\pi/a$ 和 $-2\pi/a$ 的两个平面波做简并微扰；当 $n = 3$ 时，有 $k' = 3\pi/a$ ，即我们需要对波矢为 $3\pi/a$ 和 $-3\pi/a$ 的两个平面波做简并微扰；以此类推。

所谓简并微扰，就是只把简并的两个状态作为基矢，让哈密顿量对其展开写成 2×2 矩阵形式，然后对角化这个矩阵得到修正后的本征能量（注意这两个基矢正交而不完备，所以这个 2×2 矩阵只是完整哈密顿量的子矩阵）。根据 5.2 节(31)式，我们知道这个哈密顿量就是

$$\begin{bmatrix} \ddots & \ddots & & & & \\ \ddots & \ddots & & & & \\ & \ddots & \varepsilon_{k-G} + V_0 & V_{-1} & V_{-2} & \\ & & V_1 & \varepsilon_k + V_0 & V_{-1} & \\ & & V_2 & V_1 & \varepsilon_{k+G} + V_0 & \\ & & & & & \ddots \\ & & & & & \ddots \end{bmatrix}$$

我们要做的就是从这个里面挑出对应于 $\exp(ik'x)$ 和 $\exp(-ik'x)$ 的矩阵元：当 $n = 1$ 时，我们得到相应的子矩阵（我们假设 $V_0 = 0$ ，因为它可以被吸收进能量零点的选取中）

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2(\pi/a)^2}{2m} & V_1 \\ V_{-1} & \frac{\hbar^2(\pi/a)^2}{2m} \end{bmatrix} = \frac{\hbar^2(\pi/a)^2}{2m} I + \text{Re}(V_1)\sigma_x + \text{Im}(V_1)\sigma_y$$

（其中利用了实周期函数的傅里叶系数满足 $V_n = V_n^*$ ）。根据 3.3 节，我们知道它的两个本征值为 $\frac{\hbar^2(\pi/a)^2}{2m} + |V_1|$ 和 $\frac{\hbar^2(\pi/a)^2}{2m} - |V_1|$ ，即原本简并的两个状态 $\exp(i\frac{\pi}{a}x)$ 和 $\exp(-i\frac{\pi}{a}x)$ 由于周期势场的存在，消除了简并，产生了大小为 $2|V_1|$ 的能量差。翻译成布洛赫函数 $\psi_{n,k}(x)$ 的语言，就是 $E_n(k)$ 的第一个能带和第二个能带，在布里渊区的边界 $k = \pm\pi/a$ 处打开了 $2|V_1|$ 的带隙。

同理，当 $n = 2$ 时，我们得到原本简并的两个状态 $\exp(i\frac{2\pi}{a}x)$ 和 $\exp(-i\frac{2\pi}{a}x)$ 由于周期势场的存在，消除了简并，产生了大小为 $2|V_2|$ 的能量差，即就是 $E_n(k)$ 的第二个能带和第三个能带，在布里渊区的中心 $k = 0$ 打开了 $2|V_2|$ 的带隙。以此类推。

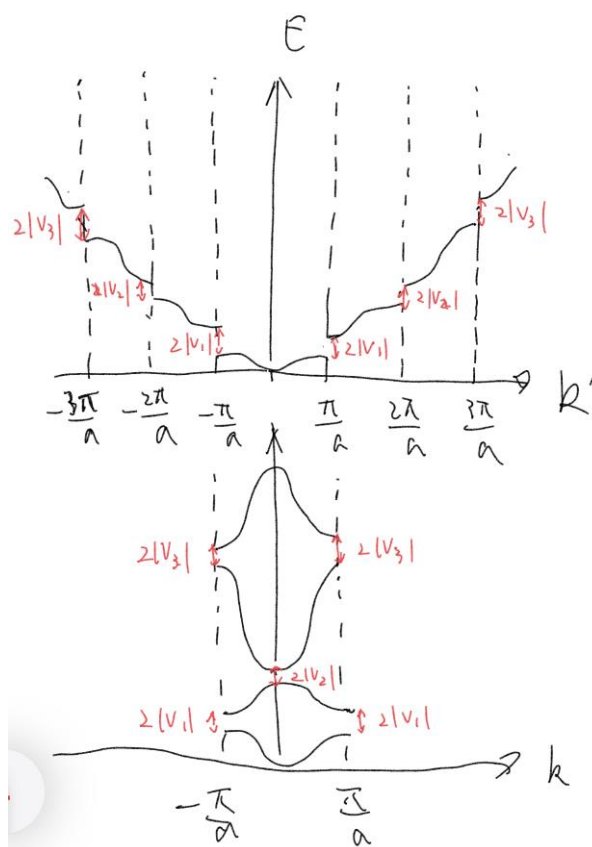


图 5-9 准平面波近似下带隙的产生

2. 紧束缚近似

现在我们考虑另外一个相反的极端情况：电子自由运动的趋势很弱，而被离子实束缚的趋势很强。这时单原子哈密顿量成为零级哈密顿量 $\hat{H}^{(0)}$ ，而所有其余的项 $\hat{H} - \hat{H}^{(0)}$ 成为微扰项。 $\hat{H}^{(0)}$ 的本征函数是一个个单原子波函数 $\Phi(x - a_n)$ ，其中 a_n 是第 n 个离子实的位置， n 取 0 到 $N-1$ 之间的任意整数， N 代表了原子的个数（我们考虑的系统是同种原子组成的一维周期链，周期为 a ）。由于这些离子实是相同的，所以这些本征函数是简并的，能量为该原子能级的能量，我们记作 E_0 。根据简并微扰思路，我们应该把波函数的零级修正写作

$$\psi(x) = \sum_n c_n \Phi(x - a_n), \quad (39)$$

即对这些简并波函数做线性组合以消除简并。

根据布洛赫定理， $\psi_k(x) = u_k(x) \exp(ikx)$ ，其中 $u_k(x + a_m) = u_k(x)$ ，这给 c_n 的取值带来了限制，我们看看具体是什么限制（我们忽略了能带的下标 n ，因为同一个原子能级简并微扰出来的是同一个能带）。我们把 $\psi_k(x)$ 平移 $-a_m$ ，根据(39)式，有

$$\psi_k(x + a_m) = \sum_n c_n \Phi(x + a_m - a_n) = \sum_n c_n \Phi(x - a_{n-m}) = \sum_n c_{n+m} \Phi(x - a_n), \quad (40)$$

但是根据布洛赫定理，有

$$\begin{aligned} \psi_k(x + a_m) &= \psi_k(x + a_m) \exp[ik(x + a_m)] = \exp(ika_m) u(x) \exp(ikx) \\ &= \exp(ika_m) \psi_k(x) = \sum_n c_n \exp(ika_m) \Phi(x - a_n) \end{aligned} \quad (41)$$

由于我们假设了电子被离子实束缚的趋势很强，所以可以认为不同原子处对应的 $\Phi(x - a_n)$ 是互相正交的，所以我们得到(40)、(41)式中各项的系数相等，即 $c_{n+m} = c_n \exp(ika_m)$ 。取 $n = 0$ ，我们有

$$c_m = \exp(ika_m) c_0 \quad (42)$$

代回式(39)，我们看出 c_0 就成为归一化因子，如果我们假设了 $\{\Phi(x - a_n)\}$ 之间是正交归一的，那么 $c_0 = 1/\sqrt{N}$ 。最终我们得到

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(ika_n) \Phi(x - a_n), \quad (43)$$

即不需要 \hat{H} 的具体表达式，仅仅通过布洛赫定理，我们已经得到了波函数的简并微扰修正值。下面我们再求能量的修正值。事实上我们仍然不需要 \hat{H} 的具体表达式，我们需要做的只是注意到由于电子被离子实束缚的趋势很强，只有相邻原子波函数的交叠才需要考虑，所以 $\hat{H} - \hat{H}^{(0)}$ 对于 $\{\Phi(x - a_n)\}$ 展开的矩阵元，只有形如 $H_{n,n-1}$ 和 $H_{n,n+1}$ 这些非对角元才不为零。由于每个原子所处的周边环境是相同的， $H_{n,n-1}$ 一定与 n 无关，我们假设它是一个常数 t ，那么根据 $\hat{H} - \hat{H}^{(0)}$ 的厄米特性，一定有 $H_{n,n+1} = H_{n+1,n}^* = t^*$ ，所以 \hat{H} 对于 $\{\Phi(x - a_n)\}$ 展开的矩阵为

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 0 & 0 & \ddots \\ \ddots & t & E_0 & t^* & 0 & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & t & E_0 & t^* & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & 0 & t & E_0 & t^* & \ddots \\ \ddots & 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}, \quad (44)$$

在矩阵表示下，(43)式对应的 $\psi_k(x)$ 成为一个列矢量 $\frac{1}{\sqrt{N}} \begin{bmatrix} \vdots \\ \exp(ika_{n-1}) \\ \exp(ika_n) \\ \exp(ika_{n+1}) \\ \vdots \end{bmatrix}$ ，由于我们已经直到这

就是 \hat{H} 的本征矢量，我们直接把 \hat{H} 作用在上面去求本征值（为简洁，我们忽略了 $\frac{1}{\sqrt{N}}$ 因子）：

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 0 & 0 & \ddots \\ \ddots & t & E_0 & t^* & 0 & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & t & E_0 & t^* & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & 0 & t & E_0 & t^* & \ddots \\ \ddots & 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots \\ \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ \vdots \\ \exp(ika_{n-1}) \\ \exp(ika_n) \\ \exp(ika_{n+1}) \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} = \\
 & \begin{bmatrix} \vdots \\ \vdots \\ t \exp(ika_{n-2}) + E_0 \exp(ika_{n-1}) + t^* \exp(ika_n) \\ t \exp(ika_{n-1}) + E_0 \exp(ika_n) + t^* \exp(ika_{n+1}) \\ t \exp(ika_n) + E_0 \exp(ika_{n+1}) + t^* \exp(ika_{n+2}) \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} = \\
 & [E_0 + t \exp(-ika) + t^* \exp(ika)] \begin{bmatrix} \vdots \\ \exp(ika_{n-1}) \\ \exp(ika_n) \\ \exp(ika_{n+1}) \\ \vdots \end{bmatrix} = \\
 & \{E_0 + 2|t|\cos[ka - \arg(t)]\} \begin{bmatrix} \vdots \\ \exp(ika_{n-1}) \\ \exp(ika_n) \\ \exp(ika_{n+1}) \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (45)
 \end{aligned}$$

从而我们得到 $\psi_k(x)$ 的本征能量为 $E(k) = E_0 + 2|t|\cos[ka - \arg(t)]$ ，即原本一个个分立的能级，通过简并微扰，成为了一个连续的能带，如下图所示。

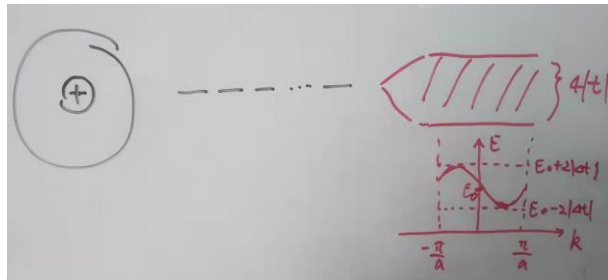


图 5-10 紧束缚近似下能带的形成

注意在推导(45)式的过程中，我们其实忽略了矩阵边界处（也就是晶体边界）的情况，这是因为我们假设了晶体很大，所以边界占的比重可以忽略。或者我们也可以用周期边界条件，认为第 N 个原子就是第 0 个原子，即一维原子链首尾相接形成一个环，这样的话(44)式实际上是

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} E_0 & t^* & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & t \\ \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 0 & 0 & \ddots \\ \ddots & t & E_0 & t^* & 0 & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & t & E_0 & t^* & 0 & \ddots \\ \ddots & 0 & 0 & t & E_0 & t^* & \ddots \\ \ddots & 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots \\ t^* & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & t & E_0 \end{bmatrix}$$

从而我们的推导对于边界处也是成立的。这就是周期边界条件（玻恩-冯·卡门边界条件）的方便之处。

3. 三维晶体的能带

三维情况下,布洛赫函数中波矢 \mathbf{k} 的取值集合中,任意两个元素同样不能相差倒格矢 $\mathbf{G}_{n1,n2,n3}$ 。我们同样把这个集合称为第一布里渊区。例如硅具有面心立方结构,它的倒格矢是体心立方结构,相应的第一布里渊区如下图所示。

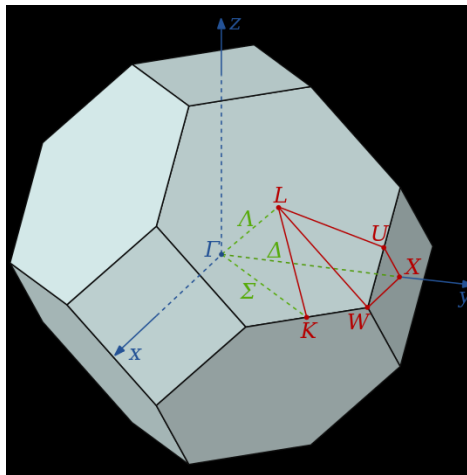


图 5-11 硅的第一布里渊区

由于三维晶体的第一布里渊区是一个体积单元,我们难以类似一维晶体那样,直接画出它的色散关系。一个常用的方法是选取第一布里渊区中的一些代表路径,把沿着这些路径的 \mathbf{k} 作为横轴,能量作为纵轴,画出沿路径的 $E-\mathbf{k}$ 关系,如下图所示。

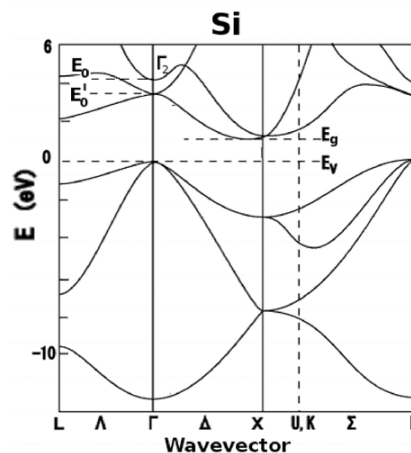


图 5-12 硅的能带图

第四节 电子、空穴与声子

1. 布洛赫电子的运动

类似于自由电子，我们可以利用布洛赫函数组成波包，去用经典质点的观念理解电子的运动。我们假设电子的初始波函数由某个确定的能带中，中心波矢位于 k ，宽度为 $\Delta k \ll k$ 的一系列布洛赫函数叠加而成，从而可以写为

$$\begin{aligned}\psi(x, t=0) &= \int_{-\Delta k/2}^{\Delta k/2} c(\delta k) \psi_{n(k+\delta k)}(x) d\delta k \\ &= \exp(ikx) \int_{-\Delta k/2}^{\Delta k/2} c(\delta k) \exp(i\delta kx) u_{n(k+\delta k)}(x) d\delta k\end{aligned}$$

我们假设相比于 $\exp(ikx)$ ， $u_{nk}(x)$ 是一个缓变函数，所以当 k 改变时，它的变化也比 $\exp(ikx)$ 的变化缓慢，从而可以把上式写为

$$\psi(x, t=0) = \exp(ikx) u_{nk}(x) \int_{-\Delta k/2}^{\Delta k/2} c(\delta k) \exp(i\delta kx) d\delta k \quad (46)$$

类似于 3.1 节平面波的叠加，我们把这样的叠加状态称为布洛赫波包。根据第二章的知识，我们得到

$$\psi(x, t) = \exp(ikx) u_{nk}(x) \int_{-\Delta k/2}^{\Delta k/2} c(\delta k) \exp(i\delta kx) \exp[-\frac{i}{\hbar} E_n(k)t] d\delta k$$

类似于平面波的情况，这样的波包随时间的演化在一阶近似下就是函数整体在以群速度

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \quad (47)$$

进行运动。换句话说，当我们以经典质点的观念去理解布洛赫电子的时候，处于状态 k 的电子在实空间（即实际的空间，与波矢 k 组成的倒空间相对应）中在以 v_g 的速度运动。

类似的，在三维情况下，群速度的表达式为

$$\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(\mathbf{k}) \quad (48)$$

在外场的作用下，布洛赫电子可能会发生状态的改变。假设外力 \mathbf{F} 作用了一段时间 dt ，那么由于这段时间内电子的位移为 $d\mathbf{r} = \mathbf{v}_g dt$ ，外力将做功 $W = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_g dt$ ，于是电子的能量应该相应地提升。由于布洛赫电子的能量是波矢的函数，能量的改变也对应于电子波矢的改变 $d\mathbf{k}$ ，从而 $dE = \hbar \mathbf{v}_g \cdot d\mathbf{k}$ 。利用 $\Delta E = W$ ，有

$$\mathbf{F} = \frac{d}{dt}(\hbar \mathbf{k}) \quad (49)$$

我们把 $\hbar \mathbf{k}$ 称为布洛赫电子的准动量，它与经典质点的动量类似，在外场下的变化率等于外力。

有了速度、动量的概念以后，我们需要再考察一下电子的加速度。经典质点满足牛顿第二定律 $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ ，对于布洛赫电子，我们注意到由于外场导致了波矢 \mathbf{k} 的变化，从而根据(48)，电子的群速度也会发生变化，这相当于电子在外场下产生了一个加速度。我们有

$$\mathbf{a} = \frac{d}{dt} \mathbf{v}_g = \nabla_k \mathbf{v}_g \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla \nabla_k E(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{F}$$

或者写成分量的形式，有

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}_x \\ \mathbf{a}_y \\ \mathbf{a}_z \end{bmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{F}_x \\ \mathbf{F}_y \\ \mathbf{F}_z \end{bmatrix} \quad (50)$$

我们把矩阵 $\frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix}$ 记作 $[\frac{1}{m^*}]$ ，称为布洛赫电子的“倒有效质量张量”，它的

逆矩阵 $[m^*]$ 称为布洛赫电子的“有效质量张量”。与经典质点不同，布洛赫电子的“质量”一般来说不再是个标量，而是一个实对称张量（矩阵），这说明在 x 方向施加的外力，不光能够引起 x 方向的加速度，还有可能引起 y 和 z 方向的加速度。这是因为电子的速度变化是由波矢 \mathbf{k} 变化，从而色散关系的梯度发生变化导致的，而色散关系 $E(\mathbf{k})$ 对于不同的物质可以具有不同的形式，所以它的梯度变化可以具有不同的分量。

对于一维情况，上述情况得到简化，有效质量回归为一个标量

$$m^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (51)$$

有了群速度、准动量、有效质量的概念，我们就可以用类似经典质点的观点去理解布洛赫电子的运动：布洛赫电子具有本征的运动速度，在外场（外力）作用下，布洛赫电子的准动量发生改变（即波矢发生改变），并且根据牛顿第二定律产生加速度。

2. 能带的导电特性

我们假设某个能带的色散关系如下图所示【为简单起见，我们假设它关于 $k=0$ 是对称的。实际上色散曲线不是对称的，以下结论依然不变（为什么？）】。

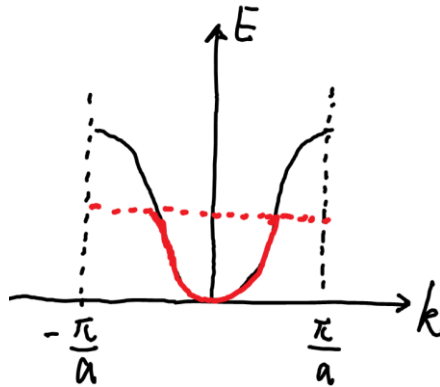
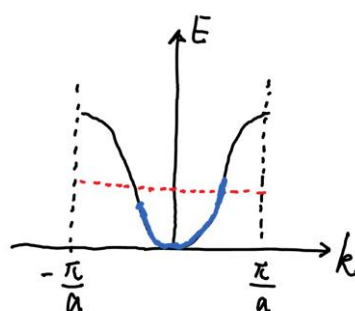


图 5-13 无外场时电子的占据情况

$k > 0$ 的电子具有正的群速度， $k < 0$ 的电子具有负的群速度。

在绝对零度下，电子将按照能量从低到高的顺序填充这一能带。假设这个能带没有被填满，那么被填充的状态如图中红色线段所示。每个状态上的电子都具有特定的群速度，由(47)式给出。向左运动的电子提供一份向右的电流，向右运动的电子提供一份向左的电流。由于色散曲线关于 $k=0$ 轴对称，这些被填充的状态中，每有一个群速度向左的电子，一定也有一个群速度大小和它相等，方向相反（即向右）的电子。从而总体来说，所有电子产生的电流互相抵消，整个体系不体现出净电流。

但是如果我们这时加上一个向左的电场，每个电子都将受到一个向右的力，根据(49)式，所有的电子都要随时间向右线性改变它们的 k 。这相当于图 5-13 中的红线受到了一个向右的拉力。下图示意了经过外场作用一小段时间之后，原本的红线被外场拉成了整体偏右的蓝线。



5-14 外场作用下电子的占据情况

由于所有电子的状态在 k 轴上右移，导致总体来说， $k=0$ 轴右侧的电子比左侧的电子更多。在这个状态下，体系中向右运动的电子多于向左运动的电子，从而整体出现一个净的向左的电流。

由于实际体系中总是存在大量的散射（来源于晶格热运动、缺陷等等），这些散射的效果是使得系统回到能量最低的状态，即图 5-13 所示的状态。这相当于图 5-14 中所示的蓝色曲线段受到了一个向左的回复力，希望将它拉回成图 5-13 中的红线。

在稳定状态下，外场希望能带中的电子整体沿色散曲线右移，散射希望电子整体左移回到初始状态，二者平衡的结果依然是电子整体沿色散曲线向右移动一个小的距离，从而在外场的作用下，未填满的能带产生了一个向左的电流。这就是导体导电的原因。

上面我们讨论的是能带未填满的情况，如果能带是填满的，那么情况将有所不同：虽然外场作用下每个电子的状态都在 k 轴上右移，但是由于能带是满的，如图 5-15 所示，电子整体右移的结果是使得原本在布里渊区最右侧的那些 k 状态被移到了第一布里渊区以外。而我们知道第一布里渊区右侧以外的状态与第一布里渊区最左侧的那些状态是等价的，所以电子整体右移的结果与电子不做任何移动，总体来说是没有任何区别的。换句话说，满带在电场作用下，整体没有任何变化。由于满带中群速度向左的电子和群速度向右的电子一样多，满带不管是自然状态下，还是在外场作用下，均不可能存在电流。换句话说，满带不导电。

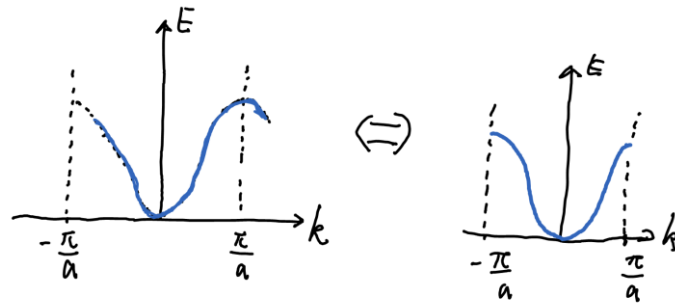


图 5-15 满带不导电

3. 导体、绝缘体、半导体：

基于上述结论，我们得到：如果一个晶体中，所有的能带要么是被占满的，要么是空的，那么这个晶体不导电。这就是绝缘体（或者绝对零度下的半导体）。反之，如果一个晶体中，存在被部分占据的能带，那么这个晶体是导电的。这就是导体。

那么怎么知道一个能带是被占满还是部分占据呢？我们需要计算能带中的状态个数和电子个数。

为了计算能带中状态的个数，类似于 3.1 节的自由电子气，我们引入波恩-冯卡曼边界条件，要求波函数对于宏观有限的晶体满足周期边界条件。例如对于一维晶体，我们要求

$$e^{ikL} = 1 \quad (52)$$

其中 L 是一维晶体的长度。从而在宏观有限的晶体中，布洛赫波矢不再是连续取值，而是取离散值

$$k_n = \frac{2\pi}{L} n \quad (53)$$

或者说每个布洛赫状态在 k 轴上占据

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L} \quad (54)$$

的长度，从而布里渊区内的电子状态数为

$$N_{\text{状态}} = 2 \times \frac{2\pi}{\Delta k} = 2 \frac{L}{a} = 2N_{\text{周期}} \quad (55)$$

其中的 2 因子是因为考虑了电子的自旋。这告诉我们，一个能带中电子状态的总数等于晶体中周期数目的两倍，或者说晶胞数目的两倍。

这个结论对于二维和三维的情况也是成立的，证明从略。

从这个事实出发，我们可以理解大部分单质材料的导电特性。通过前面氢原子的学习，我们知道单质原子形成一个个分立的能级，而紧束缚近似告诉我们，当这些原子堆积在一起形成晶体时，每一个能级都分裂成为能带。通过原子能级的电子占据数，我们可以去判断相应的晶体的能带占据情况，从而判断它的导电特性。

例如对于金属锂，它的单原子电子占据情况为 1s 轨道占据 2 个电子（占满），2s 轨道占据一

个电子（半满）。锂单晶的晶格结构式 bcc 结构，虽然 bcc 惯用晶胞中含有 2 个锂原子，但是我们可以选择 bcc 的元胞（最小重复单元）作为我们考虑能带的基本单元，这样每个元胞里只有一个锂原子。假设一个锂晶体包含 N 个元胞，那么它也包含 N 个锂原子。

锂晶体中，原本锂原子的 1s 轨道分裂成为 1s 能带，并且具有 $2N$ 个电子状态。由于原本每个锂原子具有两个 1s 电子，所以晶体中总共有 $2N$ 个电子占据 1s 能带。这告诉我们锂晶体的 1s 能带是占满的，从而这个能带不导电。

我们再考虑锂原子的 2s 轨道。在锂晶体中，2s 轨道分裂成为 2s 能带，并且具有 $2N$ 个电子状态。由于原本每个锂原子只有一个 2s 电子，所以晶体中总共有 N 个电子占据 2s 能带。这告诉我们锂晶体的 2s 能带是半满的，从而这个能带是导电的。这解释了锂为什么是金属。

再以硅为例，硅的晶体结构是双原子 fcc 结构，即 fcc 结构的元胞中有两个硅原子。硅的内层电子状态为 $1s^2 2s^2 2p^6$ ，这些内层轨道形成的能带都是填满的。硅原子的外层电子状态为 $3s^2 3p^2$ ，在形成晶体时，通过 sp^3 杂化成为四个价键，与相邻的四个硅连接。由于每个元胞有两个硅原子，所以总共有 8 个 sp^3 杂化轨道。但是这 8 个轨道并不是完全简并的，而是分成了能量较低的 4 个成键态和能量较高的 4 个反键态。当形成硅晶体时，假设元胞总数为 N ，那么 4 个成键态中的每一个都扩展成为一个具有 $2N$ 个状态的能带，由于这些成键态的能量本来相差不多，4 个这样的能带交叠成为一个大的能带，总共具有 $8N$ 个状态。同理，4 个反键态扩展成为一个具有 $8N$ 个状态的大能带。由于每个元胞有 2 个硅原子，每个硅原子有 4 个外层电子，晶体中总共具有 $8N$ 个外层电子。这些电子填满了成键态组成的大能带（成为价带），而反键态组成的大能带是空的（称为导带）。因此硅在绝对零度下是绝缘体。由于硅的带隙较低，大约为 1.12eV ，室温下，价带中可以有少部分电子受到热激发跃迁到导带中，从而价带和导带都变成了部分填充，具备较弱的导电能力。这种带隙较低，绝对零度下绝缘，热激发可以产生弱导电性的物质称为半导体。

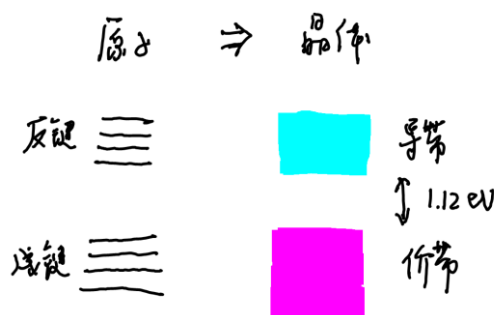


图 5-16 硅的能带来源

4. 空穴

通过前面的学习，我们了解到全满的能带是不导电的。但是如果我们在此基础上，去掉一个电子，那么根据能量最低的原则，这个空缺的位置一定出现在能带的顶部。在外场作用下，能带中所有的电子波矢发生同步的变化，即在 k 空间中“移动”，从而这个空缺的位置也相当于在 k 空间中同步“移动”。我们可以把这种空缺看作一个等效的粒子，称为空穴。能带中某个 k 状态上缺少了一个电子，我们看作这个 k 状态上有一个空穴。

电子体系的基态（没有电子的状态）是空带，电子相当于这个基态基础上的激发态；而空穴体系的“基态”（没有空穴的状态）是满带，空穴相当于这个基态基础上的“激发态”。注意对于空穴，我们在“基态”和“激发态”上打了引号，因为这里的“激发态”实际上比“基态”能量低，或者说“激发态”的能量是负的。

对于一个能带，电子的描述和空穴的描述是等价的。例如全满的能带是没有空穴的能带，也是填满了电子的能带；全空的能带是没有电子的能带，也是填满了空穴的能带。但是对于几乎空的能带，我们习惯用电子的语言，这样更方便；同理，对于几乎满的能带，我们习惯用空穴的语言，同样是因为更方便。电子和空穴统称为载流子，它们的运动可以产生电流。

我们看一下空穴作为一种粒子，应该具有什么样的电荷、波矢、速度、质量。

首先，由于电子电荷为 $-e$ ，电子的空缺状态应该与之相反，即空穴带电荷 $+e$ 。

其次，我们考虑在空带中的 k 状态同时加入一个电子和一个空穴。由于这相当于什么都没做，我们得到的结果依然是空带。由于我们什么都没做，体系的动量应该是守恒的。这告诉我们，同一个 k 状态的电子和空穴动量之和为 0。我们前面了解到，周期势场中，动量由准动量 $\hbar k$ 表示，这说明：如果 k 状态空缺一个电子，那么对应的空穴的波矢为 $-k$ 。同样的道理，由于我们什么都没做，体系的能量也应该是守恒的，从而同一个 k 状态的电子和空穴能量之和为 0。或者说：如果 k 状态空缺一个电子，那么对应的空穴的能量为 $-E(k)$ ，其中 $E(k)$ 为电子的色散关系。

由于载流子的速度定义为波包的群速度，或者说能量对波矢的倒数，根据上述结论，我们容易看出，如果 k 状态空缺一个电子，那么对应的空穴的群速度为 $\frac{d[-E(k)]}{d(-k)} = \frac{d[E(k)]}{dk}$ ，与此处电子的群速度相同。

同理，如果 k 状态空缺一个电子，那么对应的空穴的有效质量为 $\frac{d^2[-E(k)]}{d(-k)^2} = -\frac{d^2E(k)}{dk^2}$ ，与此处电子的有效质量相反。由于我们主要是对于带顶空缺电子的状态采用空穴的语言，不难看出带顶处的空穴总是具有正的有效质量。

总结一下：如果 k 状态的电子具有电荷 $-e$ ，波矢 k ，准动量 $\hbar k$ ，有效质量 m^* ，群速度 v_g ，那么当我们把 k 状态空缺一个电子看作是具有一个空穴，这空穴具有电荷 $+e$ ，波矢 $-k$ ，准动量 $-\hbar k$ ，有效质量 $-m^*$ ，群速度 v_g 。

作为一个例子，我们考虑一个仅有一个空穴的能带，在电场作用下的导电情况。

按照电子的观点，这个能带除了顶部的状态，全部被电子占据。我们定义所有的矢量向右为正，向左为负。假设电场为正，即电子受力为负，那么在电场和我们前面所说的“回复力”的共同作用下，所有电子的状态将向负向平移一定的波矢，如图 5-17 所示。在这种情况下，色散曲线右侧的电子比左侧多出一个，由于图中能带右侧的电子具有负的群速度（即向左的群速度），从而整体来说，能带中电子的总速度是向左了，从而产生一个向右（与电场同方向）的电流。

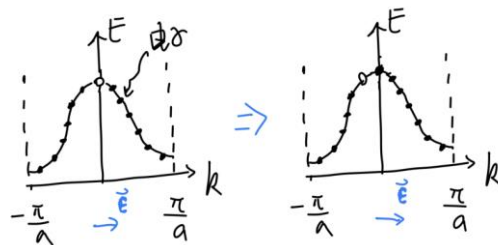


图 5-17 电子观点下，近满带的导电

等价地，如果按照空穴的观点，这个能带除了顶部状态被一个空穴占据，其余状态是空的（没

有空穴)。外场作用下, 由于空穴带正电, 受到一个向右的力, 从而在“回复力”的共同作用下, 其准动量向右增加一定的量, 或者说它的波矢变为一个正的量。注意到与这个空穴对应的电子空位在色散曲线的左侧, 因为“如果 k 状态空缺一个电子, 那么对应的空穴的波矢为 $-k$ ”, 这与前述电子的观点是完全一致的, 如图 5-18 所示。由于这个空位在色散曲线的左侧, 所以对应的空穴具有正的群速度。由于空穴具有正的电荷, 所以产生了正向(向右)的电流。

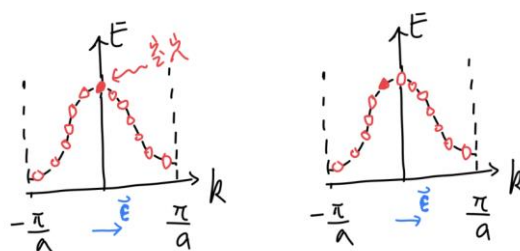


图 5-18 空穴观点下, 近满带的导电

5. 准粒子

虽然周期势场中电子的状态应该由布洛赫函数表示, 但是通过这一节的内容, 我们认识到, 在很多情况下, 我们可以把晶格对电子的作用体现在电子质量的重新定义上, 把布洛赫电子近似看成自由电子, 回归到 3.1 节中的自由电子气, 只不过要把电子的质量替换成有效质量。我们也可以等价地, 定义空穴这种粒子, 把晶格对电子的作用体现为自由空穴气。经过重新定义质量的电子和空穴, 我们统称为准粒子。

6. 声子

我们此前一直忽略了晶格(离子)的运动。根据绝热近似, 我们在解出电子体系的状态之后, 需要将电子体系的能量作为离子势能的一项, 代入到离子体系的薛定谔方程中。不管这个势能最终是什么形式, 离子体系的哈密顿量一定可以写成

$$\begin{aligned}\hat{H}_I &= \sum_n \left(-\frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \right) \\ &= \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(x_1, x_2, x_3 \dots) \right)\end{aligned}\tag{56}$$

的形式。其中 $\{x_1, x_2, x_3 \dots\}$ 是 $\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots\}$ 的分量的逐一罗列。

从经典质点的观点看, 在绝对零度下, 这些离子处于势能最低的状态, 即平衡状态。当温度大于零时, 离子开始在平衡位置附近做热运动。所以平衡态一定满足

$$\left. \frac{\partial}{\partial x_i} V \right|_{\{x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots\}} = 0 \quad (57)$$

其中 $\{x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots\}$ 表示离子的平衡位置。我们首先做如下变量代换：

$$\delta x_i = x_i - x_i^{(0)} \quad (58)$$

并且把势能项在平衡位置附近进行泰勒展开：

$$V(x_1, x_2, \dots) = V(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots) + \sum_{ij} \frac{\partial^2 V}{\partial(\delta x_i) \partial(\delta x_j)} \delta x_i \delta x_j \quad (59)$$

由于我们是在平衡位置附近展开，所以一阶项自动为零。而(59)中的 $V(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots)$ 是一个常数，可以吸收到能量零点的定义中去，所以最终势能可以写成

$$V(\delta x_1, \delta x_2, \dots) = [\delta x_1, \delta x_2, \dots] \left[\frac{\partial^2 V}{\partial(\delta x_i) \partial(\delta x_j)} \right] \begin{bmatrix} \delta x_1 \\ \delta x_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (60)$$

这样的形式，其中矩阵 $\left[\frac{\partial^2 V}{\partial(\delta x_i) \partial(\delta x_j)} \right]$ 是实对称矩阵（因为二阶导数的对称性）。

我们现在用量子力学的方法去处理离子在平衡位置附近的振动。首先利用(60)，在二阶近似下，把离子体系的哈密顿量(56)改写为

$$\begin{aligned} \hat{H}_I &= \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial(\delta x_i)^2} + V(\delta x_1, \delta x_2, \dots) \right) \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial(\delta x_1)}, \frac{\partial}{\partial(\delta x_2)}, \dots \right] \begin{bmatrix} -\frac{\hbar^2}{2M_1} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2M_2} & 0 \\ 0 & 0 & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial(\delta x_1)} \\ \frac{\partial}{\partial(\delta x_2)} \\ \vdots \end{bmatrix} + [\delta x_1, \delta x_2, \dots] \left[\frac{\partial^2 V}{\partial(\delta x_i) \partial(\delta x_j)} \right] \begin{bmatrix} \delta x_1 \\ \delta x_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \end{aligned}$$

我们再通过变量代换 $\eta_i = \sqrt{2M_i} \delta x_i$ ，我们把上式转化为

$$\hat{H}_I = -\hbar^2 \left[\frac{\partial}{\partial \eta_1}, \frac{\partial}{\partial \eta_2}, \dots \right] \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial \eta_1} \\ \frac{\partial}{\partial \eta_2} \\ \vdots \end{bmatrix} + [\eta_1, \eta_2, \dots] \left[\frac{\partial^2 V}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right] \begin{bmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (61)$$

由于 $\left[\frac{\partial^2 V}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right]$ 是实对称矩阵，我们总可以通过重新线性组合 $\{\eta_1, \eta_2, \dots\}$ ，将 $\left[\frac{\partial^2 V}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right]$ 化为一个对角矩阵。根据线性代数的知识，这个线性组合一定可以写成一个正交变换

$$\begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = [O] \begin{bmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

其中 $[O]$ 是正交矩阵，满足 $[O][O]^\tau = [O]^\tau [O] = I$ ，且 $[O] \left[\frac{\partial^2 V}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right] [O]^\tau = [D]$ 是一个对角矩阵。

很容易看出，经过这样一个变换，(61)式成为

$$\begin{aligned}\hat{H}_I &= -\hbar^2 \left[\frac{\partial}{\partial \xi_1}, \frac{\partial}{\partial \xi_2}, \dots \right] [O][O]^\tau \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial \xi_1} \\ \frac{\partial}{\partial \xi_2} \\ \vdots \end{bmatrix} + [\xi_1, \xi_2, \dots][O] \left[\frac{\partial^2 V}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right] [O]^\tau \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \\ &= -\hbar^2 \left[\frac{\partial}{\partial \xi_1}, \frac{\partial}{\partial \xi_2}, \dots \right] \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial \xi_1} \\ \frac{\partial}{\partial \xi_2} \\ \vdots \end{bmatrix} + [\xi_1, \xi_2, \dots][D] \begin{bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \vdots \end{bmatrix}\end{aligned}$$

其中 $[D]$ 是某个对角矩阵。我们把上式按照矩阵乘法写成求和的形式，得到

$$\hat{H}_I = \sum_i [-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + D_{ii} \xi_i^2] \quad (62)$$

即离子体系的哈密顿量也可以写成一个个单独的哈密顿量求和的形式。求和号中的每一项本质上都是2.4节中介绍的谐振子哈密顿量。所以晶格的振动可以看作是一个个独立的谐振子，这些谐振子的频率由 $[D]$ 矩阵中相应的对角元 D_{ii} 决定，并且每个谐振子的本征状态都由相应的整数 n_i 标记。需要注意的是，由于我们是通过正交变换得到的(62)，所以这些谐振子对应的坐标 ξ_i 不再对应于某个离子的坐标，而是大量离子坐标的某个线性组合。换句话说，这些谐振子中的每一个，一般来说都是反映了大量晶格的一种集体运动模式。

我们可以用态矢 $|n_1, n_2, \dots\rangle$ 表示第一个谐振子处于状态 n_1 ，第二个谐振子处于状态 n_2, \dots 的这样一种晶格运动状态。根据2.4的内容，我们把这样一种状态，也称作第一种晶格振动模式具有 n_1 个声子，第二种晶格振动模式具有 n_2 个声子，...

7. 元激发

声子是一种大量晶格集体运动的激发态，我们称为元激发。固体中还可以存在其它类型的元激发，例如磁性体系中，大量磁矩集体运动的激发态，我们称为“磁振子”；等离子体震荡对应的激发态我们称为“等离激元”；等等。

作为一个完整的描述，我们可以把固态物质理解为一个粒子的容器，电子、空穴等准粒子以及声子等元激发存在于其中，并且可以存在相互作用。例如电子和空穴可以通过声子的散射，逐渐达到热平衡状态；声子与声子之间也可以发生互相散射（注意到(62)式的前提是(59)的二阶泰勒展开形式，当我们考虑更高次展开时，不同模式的声子之间可以存在相互作用）。同时，这个容器中的粒子还可以与外界环境发生能量和粒子的交换，例如我们将一个半导体器件通过金属电极连接到电源的两端，就相当于这个器件与外界可以发生载流子的交换；把

一块固体物质置于光照的环境中，固体中的准粒子和元激发就可以与光子发生相互作用，等等。这样一个准粒子、元激发容器的模型可以较好地解释固体的很多物理性质。

第六章 半导体器件中的量子物理

第一节 全同粒子的统计分布

1. 全同粒子

在经典物理中,假设一个体系由若干个一样的小球或者质点组成,我们时时刻刻都可以追踪每个质点的轨迹,从而总可以对不同的质点进行固定的编号。我们以两个质点组成的体系为例,如果初始 $t=0$ 时刻,我们发现一个质点位于 x_1 处,另一个质点位于 x_2 处;此后的某一时刻 t ,我们发现一个质点位于 x_1' 处,另一个质点位于 x_2' 处。从原则上来说,我们是可以区分 t 时刻位于 x_1' 处的质点,对应于 $t=0$ 时刻位于 x_1 处的质点,还是对应于 $t=0$ 时刻位于 x_2 处的质点;同理,我们也可以区分 t 时刻位于 x_2' 处的质点,对应于 $t=0$ 时刻位于 x_1 处的质点,还是对应于 $t=0$ 时刻位于 x_2 处的质点:我们只需要追踪每个粒子的轨迹就可以了。

但是这种可区分的特性,在量子物理中是不存在的。我们考虑两个相同的粒子,假设在初始 $t=0$ 时刻,我们通过位置测量使得一个粒子塌缩于 x_1 处,另一个粒子塌缩于 x_2 处;此后两粒子体系的量子状态按照薛定谔方程去演化,并且在时刻 t ,我们再做一次位置测量,发现一个粒子位于 x_1' 处,另一个粒子位于 x_2' 处。这时,与经典物理有着本质不同的是,我们即使从原则上,也无法区分 t 时刻位于 x_1' 处的粒子,对应于 $t=0$ 时刻位于 x_1 处的粒子,还是对应于 $t=0$ 时刻位于 x_2 处的粒子;我们也无法区分 t 时刻位于 x_2' 处的粒子,对应于 $t=0$ 时刻位于 x_1 处的粒子,还是对应于 $t=0$ 时刻位于 x_2 处的粒子。因为量子物理中,粒子的运动是波的传播, t 时刻 x_1 处的振幅,既有可能来源于 $t=0$ 时刻 x_1' 处的波源,也完全有可能来源于 $t=0$ 时刻 x_2' 处的波源,我们无法把它单独归结于二者之中的任何一个。这称为全同粒子的不可区分性。

然而,回忆第二章,我们定义多粒子体系的波函数时,曾经说过“多粒子体系波函数写成 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 的形式,其中 \mathbf{r}_n 是第 n 个粒子的位置矢量, N 是体系的粒子个数”。注意到在定义波函数的时候,我们用下标 n 对粒子进行了编号,这实际上与我们刚才介绍的全同粒子的不可区分性是矛盾的!实际上我们想给出的是“有一个粒子位于 \mathbf{r}_1 处,另一个粒子位于 \mathbf{r}_2 处, ..., 还有一个粒子位于 \mathbf{r}_N 处”这样一种量子状态,但是为了表达成波函数的形式,我们又不得不对粒子进行编号。

为了解决这个矛盾，我们注意到，如果我们的波函数满足“当我们交换任意两个粒子的下标时，波函数所代表的量子状态不发生变化”这个要求，那么我们就可以安全地用波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 去表达“有一个粒子位于 \mathbf{r}_1 处，另一个粒子位于 \mathbf{r}_2 处，...，还有一个粒子位于 \mathbf{r}_N 处”这样一种量子状态，因为编号的具体方式不再影响其所描述的量子状态。

我们来看一下“当我们交换任意两个粒子的下标时，波函数所代表的量子状态不发生变化”这个要求的数学表述是什么。在 $\psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots)$ 中，如果我们交换 i 和 j 两个下标，那么波函数变为 $\hat{P}_{ij}\psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) = \psi(\dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots)$ ，其中 \hat{P}_{ij} 表示“交换 i 和 j 两个下标”这个操作。由于我们要求波函数代表的量子状态不变，这意味着交换前后的波函数只能相差一个复常数 c ，即

$$\hat{P}_{ij}\psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) = \psi(\dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) = c\psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) \quad (1)$$

如果我们用 \hat{P}_{ij} 作用两次，根据 \hat{P}_{ij} 的定义，有

$$\hat{P}_{ij}\hat{P}_{ij}\psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) = \hat{P}_{ij}\psi(\dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) = \psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) \quad (2)$$

根据(1)式，又有

$$\hat{P}_{ij}\hat{P}_{ij}\psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) = \hat{P}_{ij}c\psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) = c^2\psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) \quad (3)$$

结合(2)和(3)，我们有 $c^2 = 1$ ，即 $c = \pm 1$ 。

事实上， c 取+1 还是-1 取决于我们考虑的是何种粒子。 c 取+1 的粒子称为玻色子， c 取-1 的粒子称为费米子。根据相对论量子力学的结论，自旋为整数的粒子为玻色子，自旋为半整数的粒子为费米子。声子、光子、磁振子、等离激元等都是玻色子，电子、空穴、质子、中子等都是费米子。

有了上述基础，我们再回过头来看看全同玻色子体系，由于它的波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 对于任意两个粒子的下标的交换保持不变，波函数对于下标的任意重新排列也一定保持不变，因为下标的任意重新排列一定可以分解成若干次两两交换的级联。我们记作

$$\hat{P}\psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) = \psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) \quad (4)$$

其中 \hat{P} 表示对下标进行任意的一种重新排列。满足这个条件的波函数称为完全对称波函数。

对于全同费米子体系，由于它的波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 对于任意两个粒子的下标的交换总是会变号，波函数对于下标的任意重新排列或者保持不变，或者发生变号。我们记作

$$\hat{P}\psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) = (-1)^P\psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots) \quad (5)$$

其中数字 P 表示 \hat{P} 这样一种下标的重新排列，所包含的两两下标交换的次数。当它包含偶数次下标两两交换时，波函数不发生变号；当它包含奇数次下标两两交换时，波函数变号。满足这个条件的波函数称为完全反对称波函数。

从任意的波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 出发，我们可以构造完全对称波函数（忽略归一化因子）：

$$\psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_P \hat{P} \{\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots)\} \quad (6)$$

其中求和表示对所有可能的下标重新排列进行求和。很容易验证这样构造的 $\psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 一定满足(4)式。

同理，从任意的波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 出发，我们可以构造完全反对称波函数（忽略归一化因子）：

$$\psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_P (-1)^P \hat{P} \{\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots)\} \quad (7)$$

其中求和表示对所有可能的下标重新排列进行求和。很容易验证这样构造的 $\psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 一定满足(5)式：因为偶数次两两交换作用在 $\psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 上面之后，求和号中原来做了偶数次两两交换的那些项，总体来说依然是做了偶数次两两交换；求和号中原来做了奇数次两两交换的那些项，总体来说依然是做了奇数次两两交换，所以波函数没有变化。而奇数次两两交换作用在 $\psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 上面之后，求和号中原来做了偶数次两两交换的那些项，总体来说做了奇数次两两交换；求和号中原来做了奇数次两两交换的那些项，总体来说做了偶数次两两交换：波函数相当于整体乘以了-1。

例如对于三个粒子的情况，从任意波函数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ 出发，按照(6)式，我们可以构造完全对称波函数

$$\begin{aligned} \phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \sim & \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) + \psi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ & + \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) + \psi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

也可以按照(7)式，构造完全反对称波函数

$$\begin{aligned} \phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \sim & \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) + \psi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ & - \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) - \psi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) - \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

2. 近独立全同粒子

回顾 5.2 节的(23)式，晶体实际上是一个多电子体系。但是我们通过各种近似，把哈密顿量最终写成了单电子哈密顿量求和的形式，这种形式对应着没有相互作用的全同粒子体系。

一般地，如果一个体系由 N 个全同粒子组成，并且它们之间没有相互作用，那么它们的哈密顿量一定可以写成每个粒子哈密顿量的和；由于这些粒子是全同的，它们与外场的作用也是相同的，所以每个单粒子的哈密顿量是相同的，即体系的哈密顿量为

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}^S(\nabla_i, \mathbf{r}_i) \quad (8)$$

其中 \hat{H}^S 为单粒子哈密顿量， \mathbf{r}_i 是第*i*个粒子的位置。在这种情况下，对角化 \hat{H} 等价于对角化 \hat{H}^S ，具体来说：

(1) 我们首先对角化单粒子哈密顿量 \hat{H}^S ，即解出满足

$$\hat{H}^S \psi_j^S(\mathbf{r}) = E_j^S \psi_j^S(\mathbf{r}) \quad (9)$$

的所有本征值 E_j^S 和本征波函数 $\psi_j^S(\mathbf{r})$ ，其中 $j=1,2,\dots,M$ ， M 是 \hat{H}^S 的独立本征波函数的个数。

(2) 然后利用这些单粒子波函数 $\psi_j^S(\mathbf{r})$ 取组合体系的波函数，即任意选定一组 N 个下标： $\{j_1, j_2, \dots, j_N\}$ ，并将 N 粒子体系的波函数写作

$$\psi_{\{j_1, j_2, \dots, j_N\}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_{j_1}^S(\mathbf{r}_1) \psi_{j_2}^S(\mathbf{r}_2) \dots = \prod_n \psi_{j_n}^S(\mathbf{r}_n) \quad (10)$$

其中 $i=1,2,\dots,N$ ， j_n 在 $1,2,\dots,M$ 中取值，并且互相之间可以相等也可以不相等。

很容易验证(10)式的波函数一定式(8)中 \hat{H} 的本征函数，并且对应的其本征能量为

$$E_{\{j_1, j_2, \dots, j_N\}} = E_{j_1}^S + E_{j_2}^S + \dots + E_{j_N}^S \quad (11)$$

(3) 最后，我们根据这些粒子是玻色子还是费米子，把波函数(10)按照(6)式的方式进行对称化（玻色子），或者按照(7)式的方式进行反对称化（费米子）。很容易验证经过这样对称化或者反对称化的波函数依然是 \hat{H} 的本征函数，并且对应的其本征能量依然由(11)式给出。

注意选定了集合 $\{j_1, j_2, \dots, j_N\}$ ，多粒子波函数也就确定了；每一个不同的 $\{j_1, j_2, \dots, j_N\}$ 集合都分别给出一个不同的多粒子波函数；所以有时候也直接把 $\psi_{\{j_1, j_2, \dots, j_N\}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 记作态矢 $|j_1, j_2, \dots, j_N\rangle$ （这里不同顺序的 j_1, j_2, \dots, j_N 对应同一个态矢，因为在对称化和反对称化的过程中，波函数对所有可能的顺序做了求和）。

我们可以把 $|j_1, j_2, \dots, j_N\rangle$ 这样一个状态看作单粒子状态 $\{j_1, j_2, \dots, j_N\}$ 分别被一个占据或者填充的状态。这也是为什么我们前面在 2.1 节平面波、2.4 节氢原子、第五章中，都是先解出单电子的定态薛定谔方程，然后再考虑往这些定态中去填充电子。这里需要特别注意的一点是对于费米子， $\{j_1, j_2, \dots, j_N\}$ 的集合中，任意两个元素不能相同，否则在反对称化的过程中，波函数将自动变为 0。换句话说，对于费米子来说，同一个单粒子状态最多只能填充一个粒子。这就是泡利不相容原理。

（具体例子请同学们结合 ppt 和习题体会）

我们还可以用另外一种方式去表示粒子的占据方式：那些不属于集合 $\{j_1, j_2, \dots, j_N\}$ 的状态，并

没有被粒子占据，或者说它们的占据数是 0；那些在 $\{j_1, j_2, \dots, j_N\}$ 中出现一次的状态，被一个粒子占据，或者说它们的占据数是 1；那些在 $\{j_1, j_2, \dots, j_N\}$ 中出现两次的状态，被两个粒子占据，或者说它们的占据数是 2；以此类推。由于 j 的取值范围是 $1, 2, \dots, M$ ，我们可以用 M 个整数 $\{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ 表示每个单粒子状态的占据数。这样的集合 $\{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ 和集合 $\{j_1, j_2, \dots, j_N\}$ 显然是等价的。所以我们可以等价地，用 $|n_1, n_2, \dots, n_M\rangle$ 去代表多粒子体系的状态。注意对于费米子， $\{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ 的取值范围是 0 和 1；对于玻色子， $\{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ 的取值范围是任意非负整数。

例如某个四粒子体系的状态为 $|j_1 = 3, j_2 = 1, j_3 = 3, j_4 = 5\rangle$ ，这意味着第三个单粒子状态占据了两个粒子，第一个单粒子状态占据了一个粒子，第五个单粒子状态占据了一个粒子，所以这个状态也可以记作 $|n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 2, n_4 = 0, n_5 = 1, \dots\rangle$ ，省略号表示其余的状态占据数都是零。

3. 统计物理简介

1.3 节中，我们曾经简单介绍了统计物理的思想，并且引入了微观状态的几率密度

$$w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$$

和宏观状态的几率密度

$$\rho(V, E, \dots) \sim \sum_{(V, E, \dots)} w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$$

通过本课程的学习，我们知道对于量子体系来说，其微观状态应该是由量子数，或者说波函数的下标来区分。例如(10)式中的 $\{j_1, j_2, \dots, j_N\}$ ，或者等价的 $\{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ 。所以我们这里把微观状态的几率密度记作

$$w(n_1, n_2, \dots, n_M) \quad (12)$$

并且只关注体系的能量 E 和粒子数 N 这两个宏观状态，即

$$\rho(E, N) \sim \sum_{(E, N)} w(n_1, n_2, \dots, n_M) \quad (13)$$

我们的多粒子体系总是处于一定的环境中，与环境进行能量、粒子的交换。如果我们把多粒子体系看作系统 1，把环境看作系统 2，那么这两个系统组成的总系统可以看作一个孤立系统（我们总可以把环境取得足够大，从而总体系是孤立的。子体系 1、子体系 2、总系统分别具有能量、粒子数、熵，并且满足关系

$$\begin{aligned} E^{\text{总}} &= E^{(1)} + E^{(2)} \\ N^{\text{总}} &= N^{(1)} + N^{(2)} \\ S^{\text{总}} &= S^{(1)} + S^{(2)} \end{aligned} \quad (14)$$

根据 1.3 节，一个系统的熵是其能量、粒子数的函数，且孤立系统的熵在平衡状态下总是取最大值。所以多粒子体系与环境进行能量、粒子的交换的结果，是使得总体系的熵取最大值。

取最大值意味着对所有变量的导数为零, 换句话说, 在平衡状态下, 多粒子体系假如具有一定的能量 $E^{(1)}$ 和粒子数 $N^{(1)}$, 当这两个数值发生一个小的扰动时, 总体系的熵不会发生变化。即

$$\frac{\partial S^{\mathcal{E}}}{\partial E^{(1)}} = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial E^{(1)}} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial E^{(1)}} = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial E^{(1)}} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial E^{(2)}} = 0$$

注意到上式中我们利用了能量守恒, 及总系统的能量 $E^{\mathcal{E}}$ 是个常数, 因为它是个孤立系统。于是有

$$\frac{\partial S^{(1)}}{\partial E^{(1)}} = \frac{\partial S^{(2)}}{\partial E^{(2)}} = \frac{1}{T} \quad (15)$$

即热平衡下, 体系和环境各自的熵对能量的导数相等, 我们把这个导数的倒数 T 定义为温度。同理, 根据总粒子数守恒, 我们有

$$\frac{\partial S^{(1)}}{\partial N^{(1)}} = \frac{\partial S^{(2)}}{\partial N^{(2)}} = -\frac{\mu}{T} \quad (16)$$

即热平衡下, 体系和环境各自的熵对粒子数的导数相等, 我们把这个导数定义为 $-\frac{\mu}{T}$, 其中 μ 称为化学势。

我们现在来考虑, 当多粒子体系的微观状态 $|n_1, n_2, \dots, n_M\rangle$ 确定了的前提下, 总系统的熵是多少。根据(14)式, 总系统的熵是两个子系统熵的和, 而子系统 1 的微观状态已经确定, 即其微观状态的个数是 1, 或者说熵是 0, 所以总系统的熵 $S^{\mathcal{E}}$ 就是子系统 2 的熵 $S^{(2)}$ 。而确定了子系统 1 的微观状态后, 我们知道了子系统 1 的粒子数一定为

$$N^{(1)} = \sum_i n_i \quad (17)$$

子系统 1 的能量一定为

$$E^{(1)} = \sum_i n_i E_i^S \quad (18)$$

其中 E_i^S 是每个单粒子状态的能量 (回顾(9)和(11)式)。

相比于巨大的环境来说, 多粒子体系一般来说小得几乎可以忽略。所以在(14)式中, $E^{(1)}$ 、 $N^{(1)}$ 实际上都是小量, 于是我们可以将 $S^{(2)}$ 看作 $E^{(1)}$ 和 $N^{(1)}$ 的函数进行一阶泰勒展开:

$$\begin{aligned} S^{\mathcal{E}} &= S^{(2)} = S^{(2)} \Big|_{E^{(1)}=0, N^{(1)}=0} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial E^{(1)}} E^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial N^{(1)}} N^{(1)} \\ &= S^{(2)} \Big|_{E^{(2)}=E^{\mathcal{E}}, N^{(2)}=N^{\mathcal{E}}} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial E^{(2)}} E^{(1)} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial N^{(2)}} N^{(1)} \\ &= S^{(2)} \Big|_{E^{(2)}=E^{\mathcal{E}}, N^{(2)}=N^{\mathcal{E}}} - \frac{1}{T} E^{(1)} + \frac{\mu}{T} N^{(1)} \end{aligned}$$

由于熵的定义是体系微观状态个数的对数 (1.3 节式(24)), 我们得到当多粒子体系的微观状态 $|n_1, n_2, \dots, n_M\rangle$ 确定了的前提下, 总体系的微观状态个数为

$$\Omega^{\mathcal{E}} = \exp\left(\frac{S^{\mathcal{E}}}{k_B}\right) = \exp\left(\frac{S^{(2)} \Big|_{E^{(2)}=E^{\mathcal{E}}, N^{(2)}=N^{\mathcal{E}}}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E^{(1)} - \mu N^{(1)}}{k_B T}\right)$$

由于一个状态出现的几率正比于其包含的微观状态的个数, 所以等价地, 我们说, 当一个不限定能量和粒子数的 (即可以与环境进行能量和粒子交换的) 多粒子体系处于一个温度为 T , 化学势为 μ 的环境中并且达到平衡时, 它的每个微观状态 $|n_1, n_2, \dots, n_M\rangle$ 出现的几率为

$$p(n_1, n_2, \dots, n_M) \sim \exp\left(-\frac{E - \mu N}{k_B T}\right) \quad (19)$$

其中我们忽略了归一化常数，并且 E 和 N 也都是 (n_1, n_2, \dots, n_M) 的函数，分别由(17)和(18)式给出。我们定义配分函数 Z 为(19)式中的指数因子对多粒子体系所有可能的微观状态的求和，即

$$Z = \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_M\}} \exp\left(-\frac{E - \mu N}{k_B T}\right) = \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_M\}} \exp\left[-\sum_i \frac{n_i(E_i^S - \mu)}{k_B T}\right] \quad (20)$$

由于对所有可能的 $\{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ 进行了求和， Z 不再是某个 (n_1, n_2, \dots, n_M) 组合的函数，而只是单粒子状态能量集合 $\{E_i^S\}$ 和温度 T 、化学势 μ 的函数。有了 Z ，我们就可以得到微观状态 $|n_1, n_2, \dots, n_M\rangle$ 出现的绝对几率

$$p(n_1, n_2, \dots, n_M) = \exp\left(-\frac{E - \mu N}{k_B T}\right) / Z \quad (21)$$

也可以得到平衡状态下，任意一个单粒子状态 i 的平均占据数（即平均被几个粒子占据）

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_M\}} n_i p(n_1, n_2, \dots, n_M) \\ \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_M\}} n_i \prod_j \exp\left[-\frac{n_j(E_j^S - \mu)}{k_B T}\right] / Z &= -\frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial E_i^S} \end{aligned} \quad (22)$$

4. 全同粒子的统计分布

我们现在对于玻色子和费米子，分别计算它们的配分函数从而得到单粒子状态的平均占据数。

(1) 对于玻色子，由于 $\{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ 的取值范围是任意非负整数，有

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_M\}} \prod_i \exp\left[-\frac{n_i(E_i^S - \mu)}{k_B T}\right] \\ &= \prod_i \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{n(E_i^S - \mu)}{k_B T}\right] = \prod_i \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(E_i^S - \mu)}{k_B T}\right]} \end{aligned} \quad (23)$$

从而根据(22)式，有

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i^S - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (24)$$

这个分布称为玻色-爱因斯坦分布。这个分布对于总粒子数 N 确定的多粒子体系也是成立的。对于这种情况，化学势将根据粒子数目进行调整，以满足

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle \quad (25)$$

首先由于 $\langle n_i \rangle$ 一定是非负的，这意味着化学势 μ 一定要小于单粒子的基态能量。

我们只对 T 趋于零的情况加以讨论：当 T 趋于零时， $\exp\left(\frac{E_i^S - \mu}{k_B T}\right)$ 只要大于零就会成为无穷大，从而导致占据数为 0，所以这时化学势 μ 会无限逼近单粒子的基态能量，从而导致所有的玻色子在绝对零度下都占据到单粒子的基态上来。这是符合“绝对零度下，体系总是处于

总能量最低的状态”这个原则的。大量的玻色子占据同一个单粒子状态形成的这种宏观状态可以体现出显著的宏观量子特性，称为玻色-爱因斯坦凝聚。

(2) 对于费米子，由于 $\{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ 的取值范围只能是 0 或者 1，有

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_M\}} \prod_i \exp\left[-\frac{n_i(E_i^S - \mu)}{k_B T}\right] \\ &= \prod_i \sum_{n=0}^1 \exp\left[-\frac{n(E_i^S - \mu)}{k_B T}\right] = \prod_i \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{(E_i^S - \mu)}{k_B T}\right]} \end{aligned} \quad (26)$$

从而根据(22)式，有

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i^S - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (27)$$

这个分布称为费米-狄拉克分布。这个分布对于总粒子数 N 确定的多粒子体系也是成立的。对于这种情况，化学势 μ 将根据粒子数目进行调整，以满足

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle \quad (28)$$

对于费米子，化学势 μ 也称为费米能级，或者费米能，记作 E_F 。所以很多时候费米-狄拉克分布也写作

$$\langle n \rangle = f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (29)$$

5. 费米-狄拉克分布

对于微电子学科来说，一个核心的关注点就是理解电子在半导体器件中的传输性质。我们知道电子是一种费米子，所以费米-狄拉克分布对于我们来说至关重要。

我们首先看一下当温度 $T=0$ 时，这个分布长成什么样子：当 $T=0$ 时，只要 $E > E_F$ ， $\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)$ 就为无穷大，从而 $\langle n_i \rangle = 0$ ；反之，只要 $E < E_F$ ， $\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)$ 就为零，从而 $\langle n_i \rangle = 1$ 。所以在绝对零度下，所有本征能量低于费米能级的那些状态都被一个电子占据，而所有本征能量高于费米能级的那些状态都不被电子占据。这与我们在 3.1 节中提到的是完全一致的：根据泡利不相容原理，每个状态最多只能被一个电子占据，从而在绝对零度下，电子总是按照能量从低到高的顺序逐渐填充各能级。对于金属（例如自由电子气体系）来说，最高的被填充的那个能级对应的能量就是费米能。

我们再看一下当温度大于零时，体系的填充状态。这中情况下，当 $E > E_F$ 时， $\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)$ 不

再是无穷大，而是一个大于 1 的有限值，随着 E_i^S 增加到无穷大而逐渐增加到无穷大，从而 $\langle n_i \rangle < \frac{1}{2}$ ，且随着 E 的增加而逐渐减小到零；当 $E < E_F$ 时， $\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)$ 不再是零，而是一个小于 1 的有限值，随着 E 增加到无穷大而逐渐减小到零，从而 $\langle n_i \rangle > \frac{1}{2}$ ，且随着 E 的增加而逐渐增加到 1。原本在 $T=0$ 下突变的分布变为了渐变的分布，且温度越高，变化得越缓。不同温度下得费米-狄拉克分布如图 6-1 所示，其中 $T_3 > T_2 > T_1 > T_0 = 0$ 。

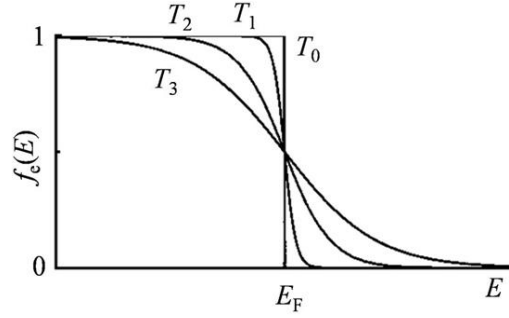


图 6-1 不同温度下的费米-狄拉克分布

第四节 开放体系与跃迁

1. 含时微扰方法

我们前面介绍定态微扰理论的时候,是考虑在哈密顿量零级近似的基础上加入不随时间变化的的小量,并且计算加入这个小量之后,系统的本征能量和本征波函数的修正。有了新的本征能量和本征波函数,微扰后的体系波函数随时间的演化问题就迎刃解决了。

然而在很多情况下,我们依然对零级哈密顿量的本征波函数更感兴趣,而对新的本征波函数并不那么关心,这样我们希望直接将微扰之后体系波函数用零级哈密顿量的本征波函数展开(因为这些本征波函数是完备基矢),通过研究展开系数随时间的变化,得到系统处于不同零级本征波函数的几率随时间的演化。

在另外一些情况下,系统会受到一个随时间(快速)变化的扰动,这时任一时刻,加入扰动后系统的本征能量和本征波函数都是不同的,定态微扰的思路本身已经不再可行,所以与上一情况类似,我们也需要直接考虑体系波函数对零级哈密顿量本征波函数的展开系数随时间的演化。

具体来说,假设系统的零级哈密顿量为 \hat{H}_0 ,一阶的扰动为 $\hat{H}'(t)$ (它可以是一个与时间有关的量,也可以与时间无关),并且假设零级哈密顿量的本征能量和本征态(假设已经正交归一化)已解出:

$$\hat{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (1)$$

我们把系统任意时刻的态矢 $|\psi(t)\rangle$ 用 $\{|n\rangle\}$ 展开:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m \tilde{c}_m(t)|m\rangle = \sum_m c_m(t)\exp(-iE_m t/\hbar)|m\rangle \quad (2)$$

注意我们重新定义了 $c_m(t) = \tilde{c}_m(t)\exp(iE_m t/\hbar)$,这会使得后面的公式更加简洁。

把(2)式代入薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = [\hat{H}_0 + \hat{H}'(t)]|\psi(t)\rangle \quad (3)$$

我们得到

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_m \dot{c}_m(t)\exp(-iE_m t/\hbar)|m\rangle + \sum_m c_m(t)\exp(-iE_m t/\hbar)E_m|m\rangle \\ &= \sum_m c_m(t)\exp(-iE_m t/\hbar)E_m|m\rangle + \sum_m c_m(t)\exp(-iE_m t/\hbar)\hat{H}'(t)|m\rangle \end{aligned}$$

即

$$i\hbar \sum_m \dot{c}_m(t)\exp(-iE_m t/\hbar)|m\rangle = \sum_m c_m(t)\exp(-iE_m t/\hbar)\hat{H}'(t)|m\rangle$$

将等式两边同时与左矢 $\langle n|$ 做内积,利用 $\{|n\rangle\}$ 的正交归一性质,我们得到

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = \sum_m c_m(t)\langle n|\hat{H}'(t)|m\rangle\exp[-\frac{i(E_m-E_n)t}{\hbar}]$$

其中 $\langle n|\hat{H}'(t)|m\rangle$ 就是 $\hat{H}'(t)$ 的矩阵元 $H'_{nm}(t)$ ，并且我们定义 $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$ ，有

$$i\hbar\dot{c}_n(t) = \sum_m c_m(t)H'_{nm}(t)\exp(-i\omega_{mn}t) \quad (4)$$

目前为止我们并没有假设 $\hat{H}'(t)$ 是小量，所以(4)式是对于一般的情况始终成立的。它反映了当系统外加一个扰动时，波函数对 $\{|n\rangle\}$ 的展开系数随时间的演化。

下面我们采用微扰的思想，对这些展开系数按照阶数展开，即令

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t) + \dots \quad (5)$$

并且代入(4)式，有

$$i\hbar[\dot{c}_n^{(0)}(t) + \dot{c}_n^{(1)}(t) + \dots] = \sum_m [c_m^{(0)}(t) + c_m^{(1)}(t) + \dots]H'_{nm}(t)\exp(-i\omega_{mn}t)$$

注意到 $H'_{nm}(t)$ 根据假设是一阶小量，我们整理上式，让每阶小量分别左右相等，有

$$\dot{c}_n^{(0)}(t) = 0 \quad (6)$$

即 $c_n^{(0)}(t)$ 与时间无关，可以写作 $c_n^{(0)}$ ；

$$i\hbar\dot{c}_n^{(1)}(t) = \sum_m c_m^{(0)}H'_{nm}\exp(-i\omega_{mn}t) \quad (7)$$

假如初始时刻（ $t=0$ ）系统处于 \hat{H}_0 的本征态 $|k\rangle$ ，那么 $c_m^{(0)} = \delta_{mk}$ ，代入上式，有

$$i\hbar\dot{c}_n^{(1)}(t) = H'_{nk}\exp(-i\omega_{kn}t) \quad (8)$$

直接对上式积分，有($n \neq k$)

$$c_n(t) \cong c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{nk}(\tau)\exp(-i\omega_{kn}\tau)d\tau \quad (9)$$

2. 典型情况一

我们首先考虑 $\hat{H}'(t)$ 与时间无关的情况，这时候可以略去时间变量，写作 \hat{H}' 。代入(9)式，我们有

$$c_n(t) \cong c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} H'_{nk} \int_0^t \exp(-i\omega_{kn}\tau) d\tau = -\frac{i}{\hbar} H'_{nk} \frac{\sin(\frac{\omega_{kn}t}{2})}{\frac{\omega_{kn}}{2}} \exp\left(-\frac{i\omega_{kn}t}{2}\right) \quad (10)$$

$c_n(t)$ 反映了一开始系统处于 \hat{H}_0 的本征态 $|k\rangle$ ，但是经过一段时间 t 之后，它处于另外一个本征态 $|n\rangle$ 的几率幅。系统一开始处于态 $|k\rangle$ ，后来处于态 $|n\rangle$ 这件事其实就是系统在不同状态之间的跃迁，所以 $c_n(t)$ 反映的是系统从 $|k\rangle$ 跃迁到 $|n\rangle$ 的几率幅。我们一般更关注的是跃迁几率，即 $c_n(t)$ 的模平方：

$$W_{k \rightarrow n}(t) = |c_n(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |H'_{nk}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{kn}t/2)}{(\omega_{kn}/2)^2} \quad (11)$$

从上式我们可以得知，跃迁几率是一个从 0 到峰值周期震荡的函数，震荡的圆频率为

$\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}$ ，即 $|k\rangle$ 和 $|n\rangle$ 的能量差越大，震荡越快；震荡的峰值方面， $|k\rangle$ 和 $|n\rangle$ 对应的微扰

矩阵元 H'_{nk} 越大, 跃迁几率的峰值越大; ω_{kn} 即 $|k\rangle$ 和 $|n\rangle$ 的能量差越大, 跃迁几率的峰值越小。

3. 典型情况二

对于上述典型情况, 由于跃迁几率周期性地震荡, 当我们观察的速度远慢于这一震荡频率时, 平均来说, 跃迁几率是一个不随时间变化的量。

但是我们注意到(11)式只对 $\omega_{kn} \neq 0$ 才有意义, 或者说, 它只对初态和末态能量不同才成立。当末态能量和初态能量相同时, (11)式中的分子和分母同时为零, 我们需要去考察在这种情况下, (11)式的渐进形式。

我们令 $x = \frac{\omega_{nk}}{2}$, 并且注意到积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(x)}{x^2} dx = \pi$$

于是 $\frac{\sin^2(xt)}{(xt)^2} t = \frac{\sin^2(xt)}{x^2 t}$ 相当于函数 $\frac{\sin^2(x)}{x^2}$ 在横向被压缩了 t 倍, 在纵向被拉伸了 t 倍, 从而保持积分不变。这意味着当 t 很大的时候, $\frac{\sin^2(xt)}{x^2 t}$ 趋近于 δ 函数, 即: $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(xt)}{x^2 t} t = \pi t \delta(x)$ 。

代回到(11)式中, 我们有,

$$W_{k \rightarrow n}(t) = \frac{2\pi t}{\hbar} |H'_{nk}|^2 \delta(E_n - E_k) \quad (12)$$

这说明当 t 很大且存在与初态简并的状态时, 体系向这些简并状态的跃迁几率将随时间线性增加, 即跃迁是稳定进行的。这是与(11)的结果很不同的。对于这种稳定的跃迁, 我们可以定义跃迁速率 $w = W/t$, 即

$$w_{k \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{nk}|^2 \delta(E_n - E_k) \quad (13)$$

(13)式称为费米黄金规则。

4. 典型情况三

前面两种情况, 我们都假设了微扰 $\hat{H}'(t)$ 与时间无关。现在我们来考虑 $\hat{H}'(t)$ 与时间有关的情况。我们假设它以余弦方式振荡的, 即

$$\hat{H}'(t) = 2\hat{F} \cos(\omega t) = \hat{F}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (14)$$

其中算符 \hat{F} 与时间无关。

对于电子体系来说, 一个典型的这样的微扰就是光照。由于光总可以分解为各单色分立, 当我们只考虑其中某一个单色分量对电子体系的微扰时, 这个分量的电场矢量总可以写成 $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$ 的形式。当我们考虑的电子体系尺度远小于光的波长时(这一般是成立的, 可见光的波长一般为 $500nm$ 量级), 这个电场对电子来说是均匀的, 所以电子感受到的势能为:

$$V(t) = \mathbf{er} \cdot \mathbf{E}(t) = \mathbf{er} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \quad (15)$$

这个势能就是相比于没有光照的体系来说的微扰项，它显然满足(14)的形式。

这时(10)式应该改成

$$\begin{aligned} c_n(t) &\cong -\frac{i}{\hbar} F_{nk} \int_0^t \{\exp[-i(\omega_{kn} + \omega)\tau] + \exp[-i(\omega_{kn} - \omega)\tau]\} d\tau \\ &= -\frac{i}{\hbar} F_{nk} \left\{ \frac{\sin\left[\frac{(\omega_{kn} + \omega)t}{2}\right]}{\frac{(\omega_{kn} + \omega)}{2}} \exp\left[-\frac{i(\omega_{kn} + \omega)t}{2}\right] + \frac{\sin\left[\frac{(\omega_{kn} - \omega)t}{2}\right]}{\frac{(\omega_{kn} - \omega)}{2}} \exp\left[-\frac{i(\omega_{kn} - \omega)t}{2}\right] \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

从而

$$\begin{aligned} W_{k \rightarrow n}(t) &= |c_n(t)|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |F_{nk}|^2 \left\{ \frac{\sin^2\left[\frac{(\omega_{kn} + \omega)t}{2}\right]}{\left[\frac{(\omega_{kn} + \omega)t}{2}\right]^2} + \frac{\sin^2\left[\frac{(\omega_{kn} - \omega)t}{2}\right]}{\left[\frac{(\omega_{kn} - \omega)t}{2}\right]^2} + 2 \frac{\sin\left[\frac{(\omega_{kn} + \omega)t}{2}\right]}{\frac{(\omega_{kn} + \omega)}{2}} \frac{\sin\left[\frac{(\omega_{kn} - \omega)t}{2}\right]}{\frac{(\omega_{kn} - \omega)}{2}} \cos(\omega t) \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

我们主要关注使得(17)式中分子为零的那些末态，因为从较长的时间来看，它们导致的跃迁几率远大于其它末态。

类似于典型情况二，较容易看出，上式中的第三项交叉项的贡献远小于另外两项，剩下的两项利用极限公式 $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(xt)}{x^2 t} = \pi t \delta(x)$ 为

$$W_{k \rightarrow n}(t) = \frac{2\pi t}{\hbar} |F_{nk}|^2 \delta(E_n - E_k - \hbar\omega) + \frac{2\pi t}{\hbar} |F_{nk}|^2 \delta(E_n - E_k + \hbar\omega) \quad (18)$$

或者等价地表达为跃迁速率

$$w_{k \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{nk}|^2 [\delta(E_n - E_k - \hbar\omega) + \delta(E_n - E_k + \hbar\omega)] \quad (19)$$

上式说明在微扰的作用下，从较长的时间尺度来说，初态为 $|k\rangle$ 的系统可以向两个方向跃迁，一个是向上跃迁到能量为 $E_n = E_k + \hbar\omega$ 的那些状态；另一个是向下跃迁到能量为 $E_n = E_k - \hbar\omega$ 的那些状态。对于光照的情况来说，第一种跃迁，体系能量增加了 $\hbar\omega$ ，为了保持能量守恒，入射光中需要减少 $\hbar\omega$ 的能量，或者说体系吸收了一个光子。所以这种跃迁也叫做受激吸收。第二种跃迁，体系能量减少了 $\hbar\omega$ ，为了保持能量守恒，入射光中需要增加 $\hbar\omega$ 的能量，或者说体系辐射了一个与入射光同频的光子。所以这种跃迁也叫做受激辐射。