

紧束缚模型怎么建立？

- 以一维氢晶体为例
 - 1. 列出薛定谔方程
 - 2. 利用原子轨道线性组合，得到波函数，近似满足薛定谔方程
 - 3. 求其平均能量，是波矢的函数
 - 4. 求群速度
 - 5. 列出运动方程，即可求解

薛定谔方程

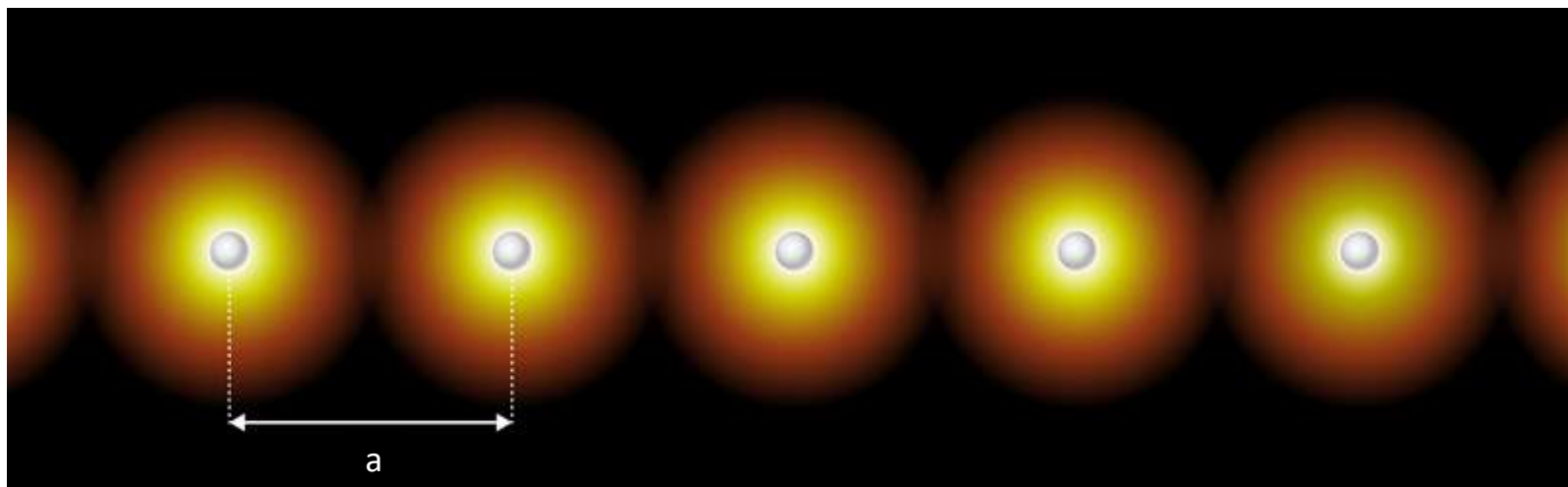
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = -i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad V = \sum_{\mathbf{R}} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x} - \mathbf{R}|}$$

即 $\hat{H}\psi = \hat{E}\psi$

\mathbf{R} 取遍所有正格矢

紧束缚模型下的一维氢晶体

$$\psi_{1s}(x+2a) \quad \psi_{1s}(x+a) \quad \psi_{1s}(x) \quad \psi_{1s}(x-a) \quad \psi_{1s}(x-2a)$$



总波函数 $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ik \cdot R} \psi_{1s}(x - R)$ \mathbf{R} 取遍所有正格矢

归一化系数 $\frac{1}{\sqrt{N}}$

“波形”式线性组合 \sum_R

原子轨道 $\psi_{1s}(x - R)$

$$k = \frac{2m\pi}{Na} \quad m = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} \text{ 为布里渊区 } [-\pi/a, \pi/a] \text{ 均分成 } N \text{ 份}$$

波函数的性质

概率密度的平移不变性

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R})$$

对任意正格矢 \mathbf{R}'

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x} + \mathbf{R}') &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{1s}(\mathbf{x} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}')) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}''} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}'') \end{aligned}$$

$$\mathbf{R}'' = \mathbf{R} - \mathbf{R}' \text{ 取遍所有正格矢} \quad = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \psi(\mathbf{x}) \quad k = \frac{2m\pi}{Na} \quad m = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}$$

因此, $\psi(\mathbf{x})$ 的概率密度在平移后不变

其中用到了周期性边界条件

波函数的性质

$$\begin{aligned}
 \psi(\mathbf{x}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \\
 &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{x})} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \\
 &\equiv e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u(\mathbf{x}) \quad \text{称为布洛赫 (Bloch) 波}
 \end{aligned}$$

对任意正格矢 \mathbf{R}'

$$\begin{aligned}
 u(\mathbf{x}) \text{ 满足 } u(\mathbf{x} + \mathbf{R}') &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot ((\mathbf{R} - \mathbf{R}') - \mathbf{x})} \psi_{1s}(\mathbf{x} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}')) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'' - \mathbf{x})} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}'') \\
 &= u(\mathbf{x})
 \end{aligned}$$

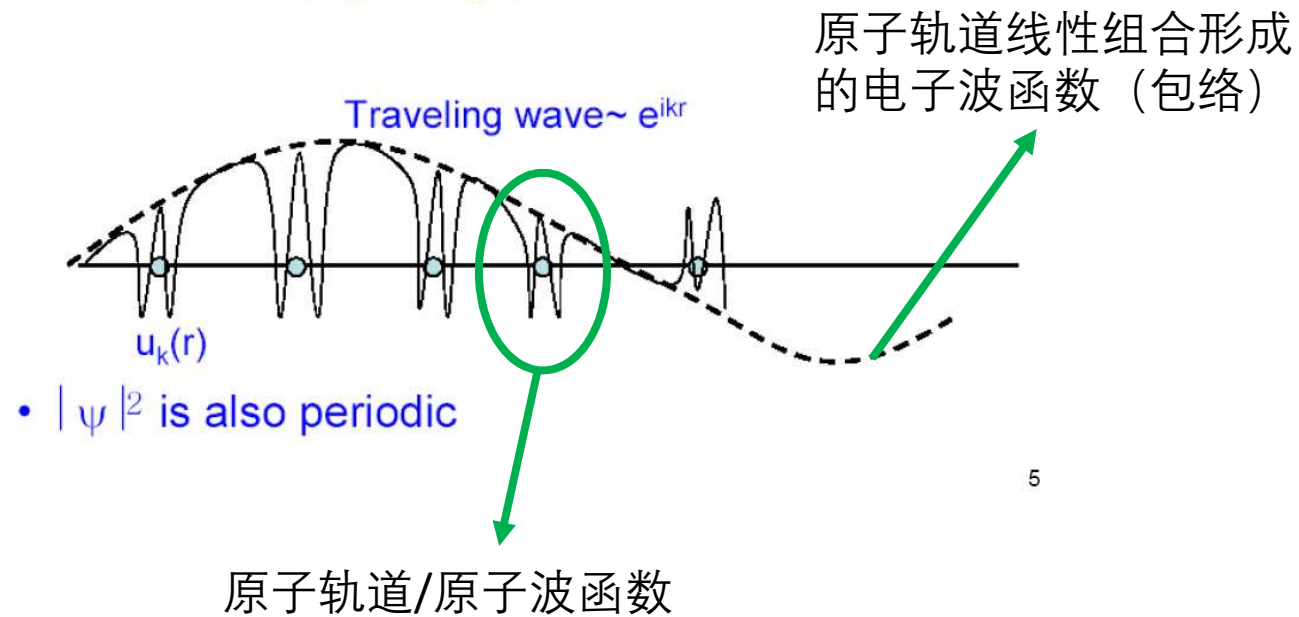
$\psi(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u(\mathbf{x})$, $u(\mathbf{x})$ 有晶格的周期性, 称为布洛赫定理

布洛赫定理的理解

The periodic potential function in a single crystal material

- In periodic potential, an electron will behave in this manner, i.e., Bloch electron

$$\psi_k = u_k(r)e^{ik \cdot r}$$



紧束缚模型怎么建立？

- 以一维氢晶体为例
 - 1. 列出薛定谔方程
 - 2. 利用原子轨道线性组合，得到波函数，近似满足薛定谔方程
 - 3. 求其平均能量，是波矢的函数
 - 4. 求群速度
 - 5. 列出运动方程，即可求解

波函数的能量

平均能量

$$\begin{aligned}
 \int \psi(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi(\mathbf{x}, t) dV &\sim \int \psi(\mathbf{x})^* \hat{H} \psi(\mathbf{x}) dV \\
 &= \frac{1}{N} \int \sum_{\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}')^* \hat{H} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV \\
 &= \frac{1}{N} \int \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}')^* \hat{H} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV \\
 &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \psi_{1s}(\mathbf{x})^* \hat{H} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV
 \end{aligned}$$

当 \mathbf{R} 等于 $\mathbf{0}$ 时（自己）， $\int \psi_{1s}(\mathbf{x})^* \hat{H} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV$ 非零，即 E_{1s}

当 \mathbf{R} 等于 $\pm \mathbf{a}$ 时（左右近邻）， $\int \psi_{1s}(\mathbf{x})^* \hat{H} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV$ 非零，定义为 $-T$

T 和分子中的 T 可对应 $T = - \int \psi_1^* \hat{H} \psi_2 dV > 0$

波函数的能量

平均能量

$$\begin{aligned}
 \int \psi(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi(\mathbf{x}, t) dV &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \psi_{1s}(\mathbf{x})^* \hat{H} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV \\
 &= E_{1s} - T e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} - T e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \\
 &= E_{1s} - 2T \cos ka
 \end{aligned}$$

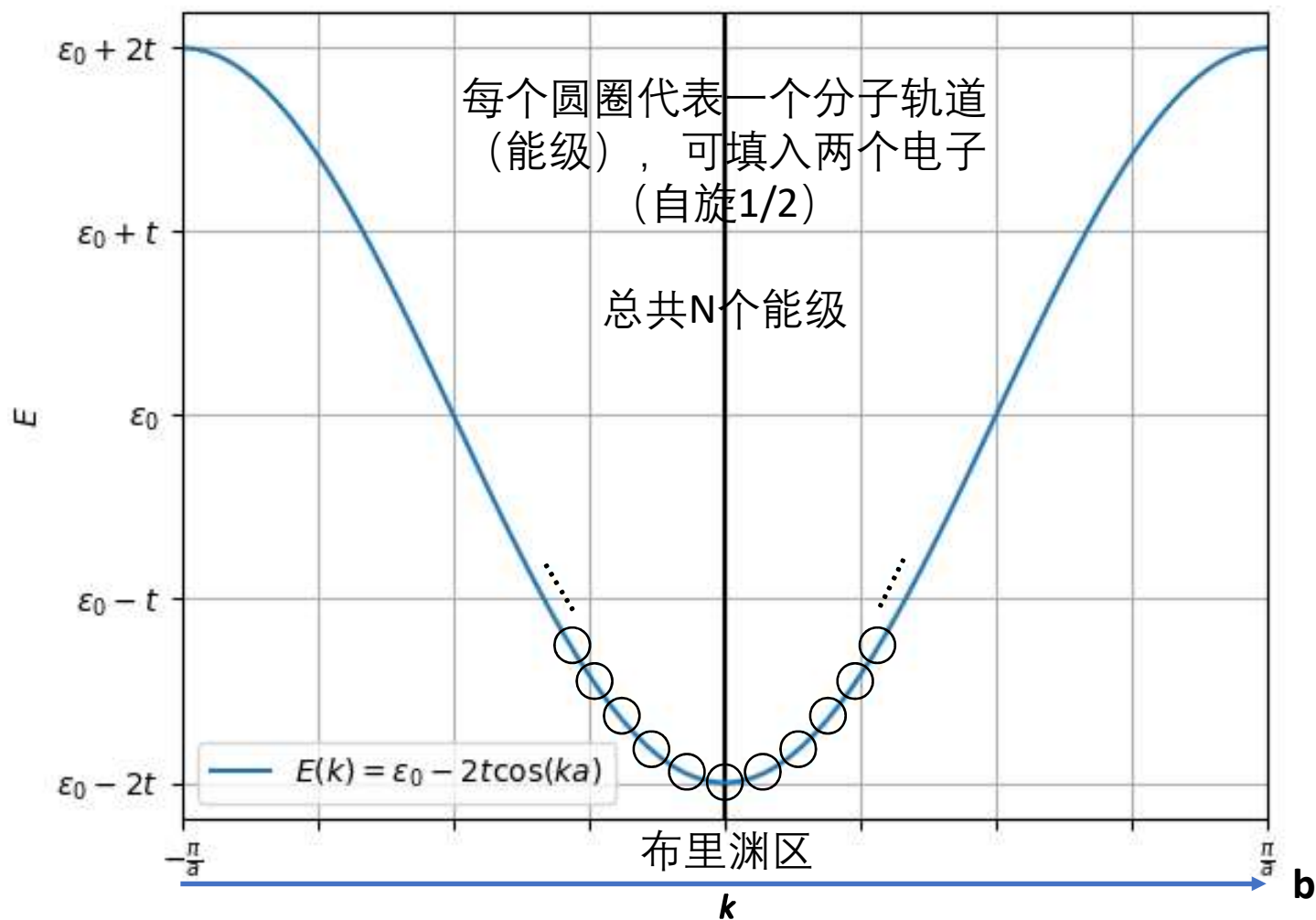
一维氢晶体的能带（紧束缚模型）

$$\underline{E(k) = E_{1s} - 2T \cos ka} \quad k = \frac{2m\pi}{Na} \quad m = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}$$

即能量-波矢关系

一维氢晶体的能带

$$E = E_0 - 2T \cos ka \quad k = -\frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{Na}, -\frac{\pi}{a} + \frac{4\pi}{Na}, \dots, \frac{\pi}{a}$$



波函数的性质

波函数关于倒格矢的平移不变性

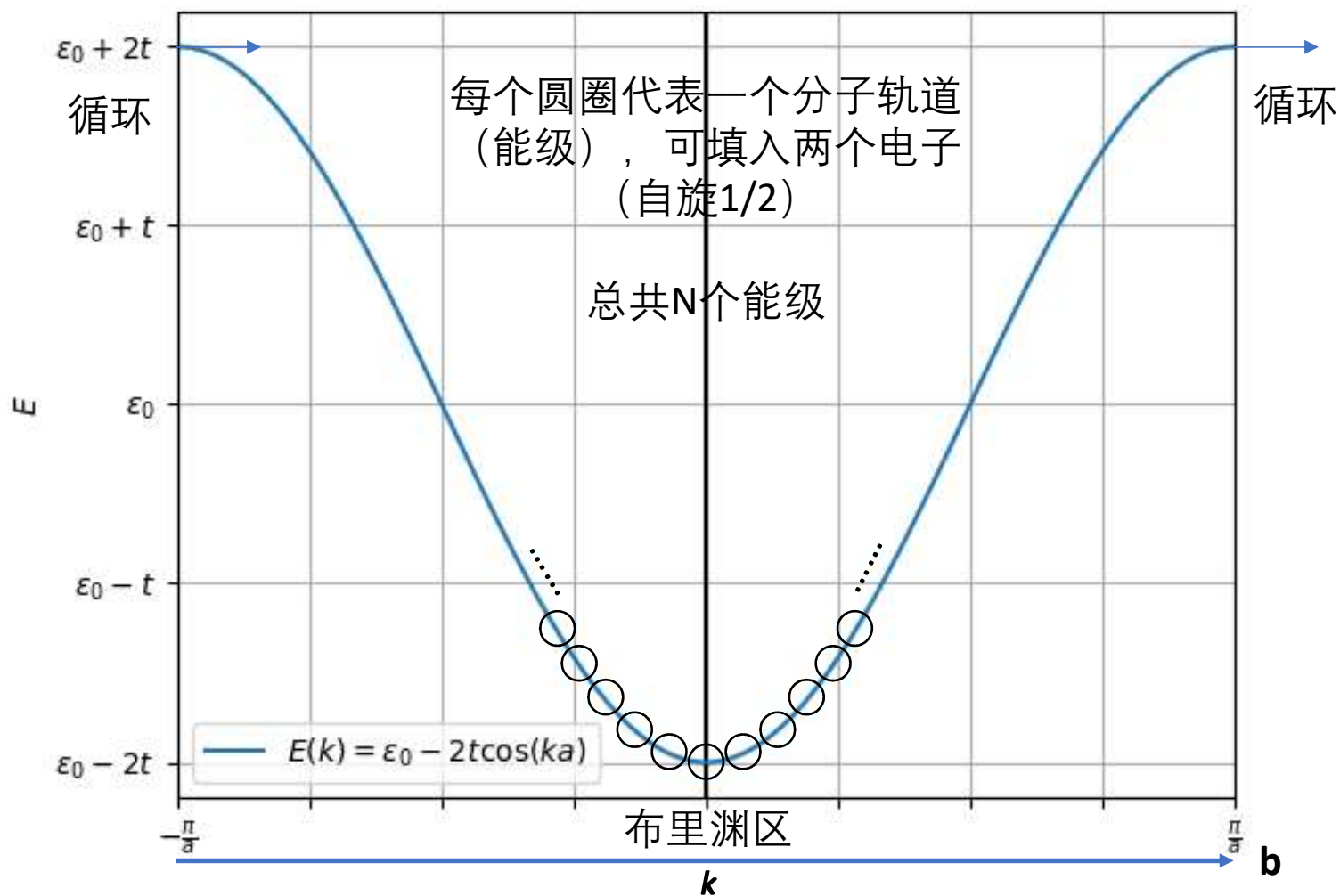
$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{x}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \\ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{b}) \cdot \mathbf{R}} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{b} \cdot \mathbf{R}} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R})\end{aligned}$$

$$(\mathbf{b} \cdot \mathbf{R} = \mathbf{b} \cdot n\mathbf{a} = 2n\pi)$$

因此， \mathbf{k} 在经过任意倒格矢平移之后波函数不变

一维氢晶体的能带

$$E = E_0 - 2T \cos ka \quad k = -\frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{Na}, -\frac{\pi}{a} + \frac{4\pi}{Na}, \dots, \frac{\pi}{a}$$



紧束缚模型怎么建立？

- 以一维氢晶体为例
 - 1. 列出薛定谔方程
 - 2. 利用原子轨道线性组合，得到波函数，近似满足薛定谔方程
 - 3. 求其平均能量，是波矢的函数
 - 4. 求群速度
 - 5. 列出运动方程，即可求解

群速度和准经典近似

- 波包群速度是 $\frac{d\omega}{dk}$

- $E(k) = \hbar\omega \sim E_{1s} - 2T \cos ka$

$$v = \frac{d\omega}{dk} \sim \frac{2Ta}{\hbar} \sin ka$$

- 将电子置于力场 \mathbf{F} 中

在 dt 时间后，力冲量为 $\mathbf{F}dt$ 但动量有良好定义吗？ $\mathbf{F}dt ? d\mathbf{p} ? \hbar d\mathbf{k}$

晶体波函数的严格解

薛定谔方程
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = -i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

$$V = \sum_{\mathbf{R}} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x} - \mathbf{R}|}$$

可证明，波函数也具有布洛赫波形式 $\psi = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)}u(\mathbf{x})$

$u(\mathbf{x})$ 满足
$$u(\mathbf{x} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{x})$$

其中 \mathbf{R} 为任意正格矢

$$E(k) \sim E_{1s} - 2T\cos ka \quad k = \frac{2m\pi}{Na} \quad m = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}$$

能量和动量

- $\psi = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} u(\mathbf{x})$ 是能量本征态, $E = \hbar\omega$
- 紧束缚模型中 ψ 并非能量本征态, 只有平均能量
 - 但近似为能量本征态
 - 求解薛定谔方程得到的能量本征态和紧束缚模型差别不大
- $\psi = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} u(\mathbf{x})$ 是动量本征态吗?
 - $\hat{\mathbf{p}}\psi = -i\hbar\nabla\psi = \hbar\mathbf{k}\psi + \frac{\nabla u(\mathbf{x})}{u(\mathbf{x})}\psi$
 - 但 $\hbar\mathbf{k}$ 表现出了某些动量的性质, 称为准动量 (或晶格动量)
 - 因为群速度是 $d\omega/d\mathbf{k}$

紧束缚模型怎么建立？

- 以一维氢晶体为例
 - 1. 列出薛定谔方程
 - 2. 利用原子轨道线性组合，得到波函数，近似满足薛定谔方程
 - 3. 求其平均能量，是波矢的函数
 - 4. 求群速度
 - 5. 列出运动方程，即可求解

群速度和准经典近似

- 波包群速度是 $\frac{d\omega}{dk}$

- $E(k) = \hbar\omega \sim E_{1s} - 2T\cos ka$

$$v = \frac{d\omega}{dk} \sim \frac{2Ta}{\hbar} \sin ka$$

- 将电子置于力场 \mathbf{F} 中

在 dt 时间后，力冲量为 $\mathbf{F}dt$ 但动量没有良好定义 $\mathbf{F}dt ? d\mathbf{p} ? \hbar d\mathbf{k}$

经过 dx 距离，力做功为 Fdx

$$Fvdt = Fdx = dE = \hbar d\omega = \hbar dk \frac{d\omega}{dk} = \hbar v dk$$

因此还是有 $F = \frac{\hbar dk}{dt}$

$\mathbf{F} = \frac{\hbar d\mathbf{k}}{dt}$ 其实也正确，可用传播子理论证明（略）

三种模型中的电子

自由电子 $\psi = \psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$ $(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \hbar\omega)$

含有波矢量，可以传播，是非束缚态
能量 $\hbar\omega$ 和动量 $\hbar\mathbf{k}$ 是连续的

氢原子中电子 $\psi = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)e^{-i\omega t}$ $(\hbar\omega = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2n^2})$

不含波矢量，不能传播，是束缚态
含有角频率，具有能量 $\hbar\omega$ ，没有动量
能量 $\hbar\omega$ 是不连续的（量子化的）

一维氢原子晶
体能带中电子 $\psi = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}u(\mathbf{x})$ $E(k) \sim E_{1s} - 2T\cos ka$

含有波矢量，可以传播，是非束缚态
能量和 $\hbar\mathbf{k}$ 是不连续的（量子化的）

能带的不连续性

能带的能量、波矢分立但靠得很近：准连续

波矢之间的间距： $\Delta k = \frac{2\pi}{Na}$ a 为纳米级， Na 为厘米级

能量之间的间距： $\Delta E = \frac{dE}{dk} \Delta k < 2Ta \frac{2\pi}{Na} = \frac{4\pi T}{N}$ 约 10^{-6} eV量级

(T 为键能，eV量级)

单位 k 值中波函数（电子态）的数目： $\frac{dZ}{dk} = \frac{1}{\Delta k} = \frac{Na}{2\pi}$

单位能量中波函数（电子态）的数目：态密度（状态密度、能态密度、Density of States/DOS）

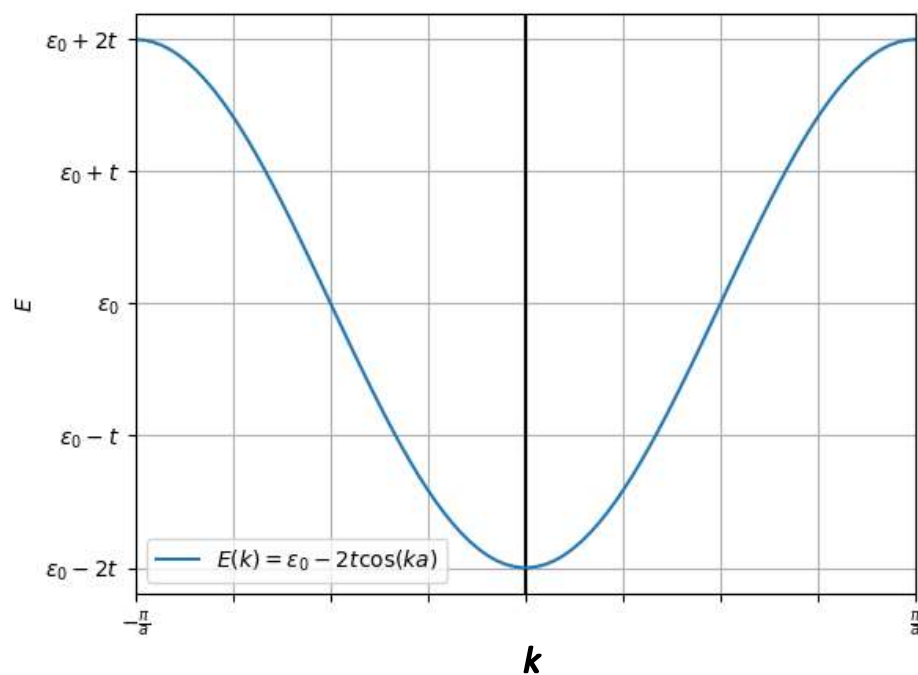
$$\text{DOS} = \frac{dZ}{dE} = \frac{dZ}{dk} \frac{dk}{dE} = \frac{Na}{2\pi} \frac{1}{2Ta \sin ka} = \frac{N}{4\pi T \sin ka}$$

应写为 E 的函数，
表达式是什么？

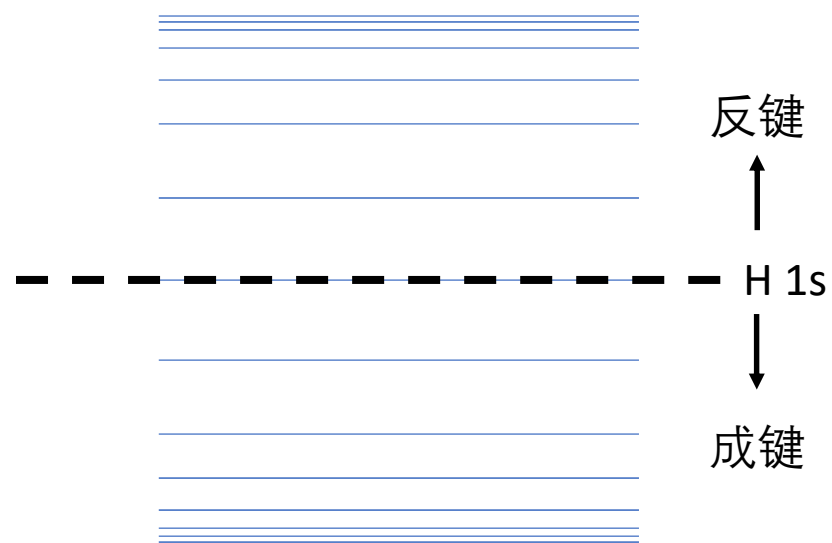
没有考虑自旋，考虑自旋则乘以2

态密度

能带



能级密度（态密度）示意



$$\text{DOS} = \frac{dZ}{dE} = \frac{N}{4\pi T \sin ka}$$

能带其实就是共价键的成键和反键轨道

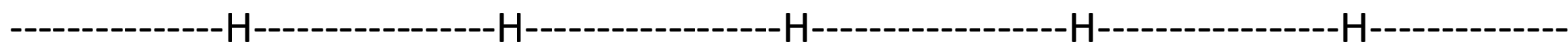
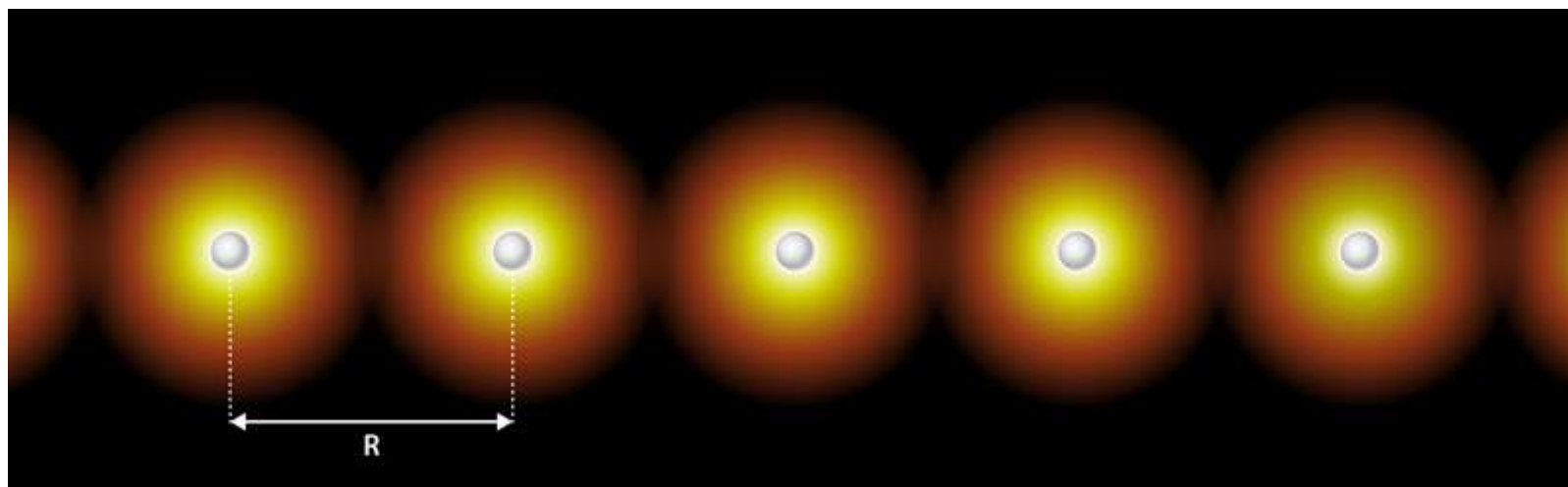
晶体中的共价键是什么？

- 共价键（covalent bond）：由共用电子对对原子产生作用的机制
- 共价键就是晶体的电子波函数
- 每个共价键中有自旋相反的一对电子
 - 可分为成键和反键两种：成键能量降低，反键能量提高（非键通常不算共价键）
- 共价键不是局域的棒状结构

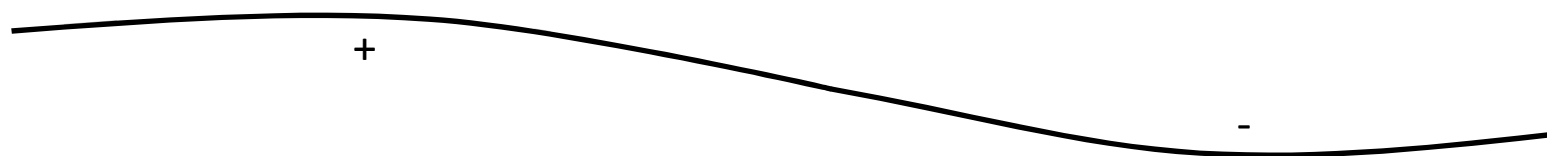
共价键不是局域的棒状结构

- 共价键的位置通常无法良好定义
 - 不确定原理
 - 并不是“没有位置”，只是“无法定义”：用波函数（wave function） ψ 描述， $\psi^*\psi$ 为概率密度
- 共价键具有波矢 k ，可以向前传播
- 共价键具有能量 E ，对应能带结构

共价键的局域和离域



化学中的常见共价键：H-H之间两两连接（局域）

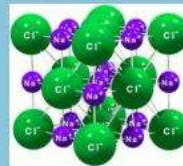


共价键的实质：分子轨道（完全离域），是一组分布于晶体上的波函数
共价键的能量对应能带结构

原子之间的作用：化学键

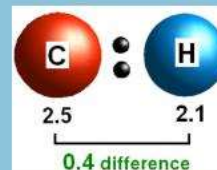
TYPES OF CHEMICAL BONDS

- Ionic bonds



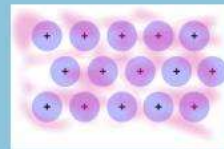
离子键：库仑力

- Covalent bonds



共价键：价电子
“共有化运动”

- Metallic bonds



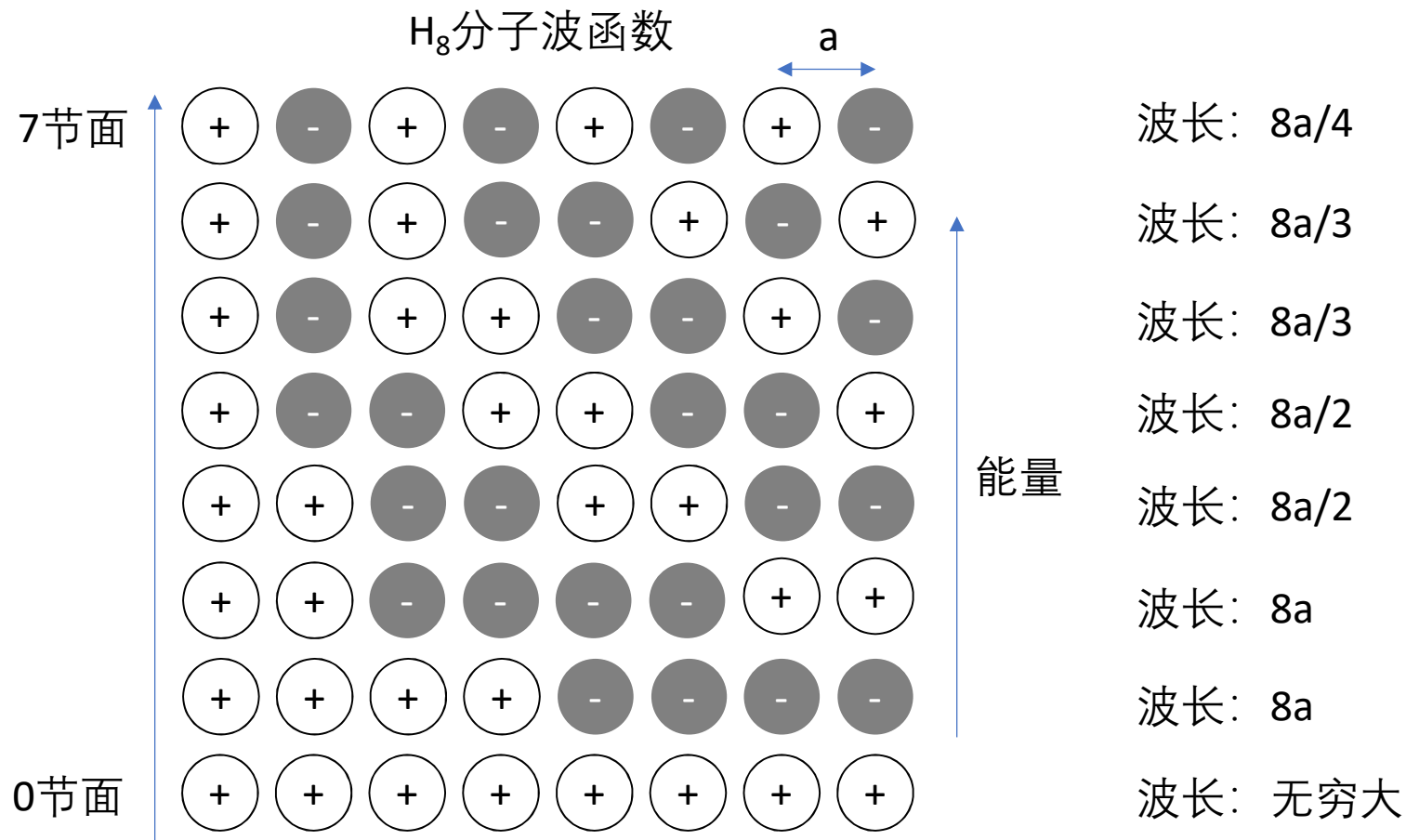
金属键：价电子“共有化运动”，可传播
本质就是共价键

共价键也对应了能带结构

小结：分子轨道理论

- 分子波函数为相应原子波函数的线性组合
 - $\psi = \alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2 + \cdots + \alpha_N\psi_N$
- 这些线性组合中，平均能量最低的态为大致的分子波函数（因为电子基态的能量最低）
 - $\int \psi^* \hat{E} \psi dV$ 取极小值
 - 与该分子波函数正交的其它态中，能量最低的态也为大致的分子波函数（因为电子第一激发态的能量次低）
 - 以此类推
- 线性组合前后波函数数目守恒
 - ψ_1 、 ψ_2 、...、 ψ_N 会组合出N个分子波函数

链状 H_N 的分子波函数的“波长”



H_8 体系的波函数波长为无穷大、2个 $8a$ 、2个 $8a/2$ 、2个 $8a/3$ 、 $2a$

对应的波矢 $k = 0, \pm 2\pi/8a, \pm 4\pi/8a, \pm 6\pi/8a, 8\pi/8a$ 为布里渊区 $(-\pi/a, \pi/a]$ 均分成 N 份

紧束缚模型怎么建立？

- 以一维氢晶体为例

- 1. 列薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad V = \sum_{\mathbf{R}} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x} - \mathbf{R}|}$$

\mathbf{R} 取遍所有正格矢

- 2. 利用原子轨道线性组合，得到波函数，近似满足薛定谔方程

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R})$$

归一化系数
“波形”式线性组合
原子轨道

$$k = \frac{2m\pi}{Na}$$

$$m = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}$$

- 3. 求其平均能量

$$\int \psi(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi(\mathbf{x}, t) dV \sim \int \psi(\mathbf{x})^* \hat{H} \psi(\mathbf{x}) dV \quad (\hat{H}\psi \sim \hat{E}\psi)$$

紧束缚模型怎么建立？

- 以一维氢晶体为例
 - 3. 求其平均能量，是波矢的函数

$$\begin{aligned}\int \psi(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi(\mathbf{x}, t) dV &\sim \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \psi_{1s}(\mathbf{x})^* \hat{H} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV \\ &= E_{1s} - T e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} - T e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \\ &= E_{1s} - 2T \cos ka\end{aligned}$$

- 4. 求群速度

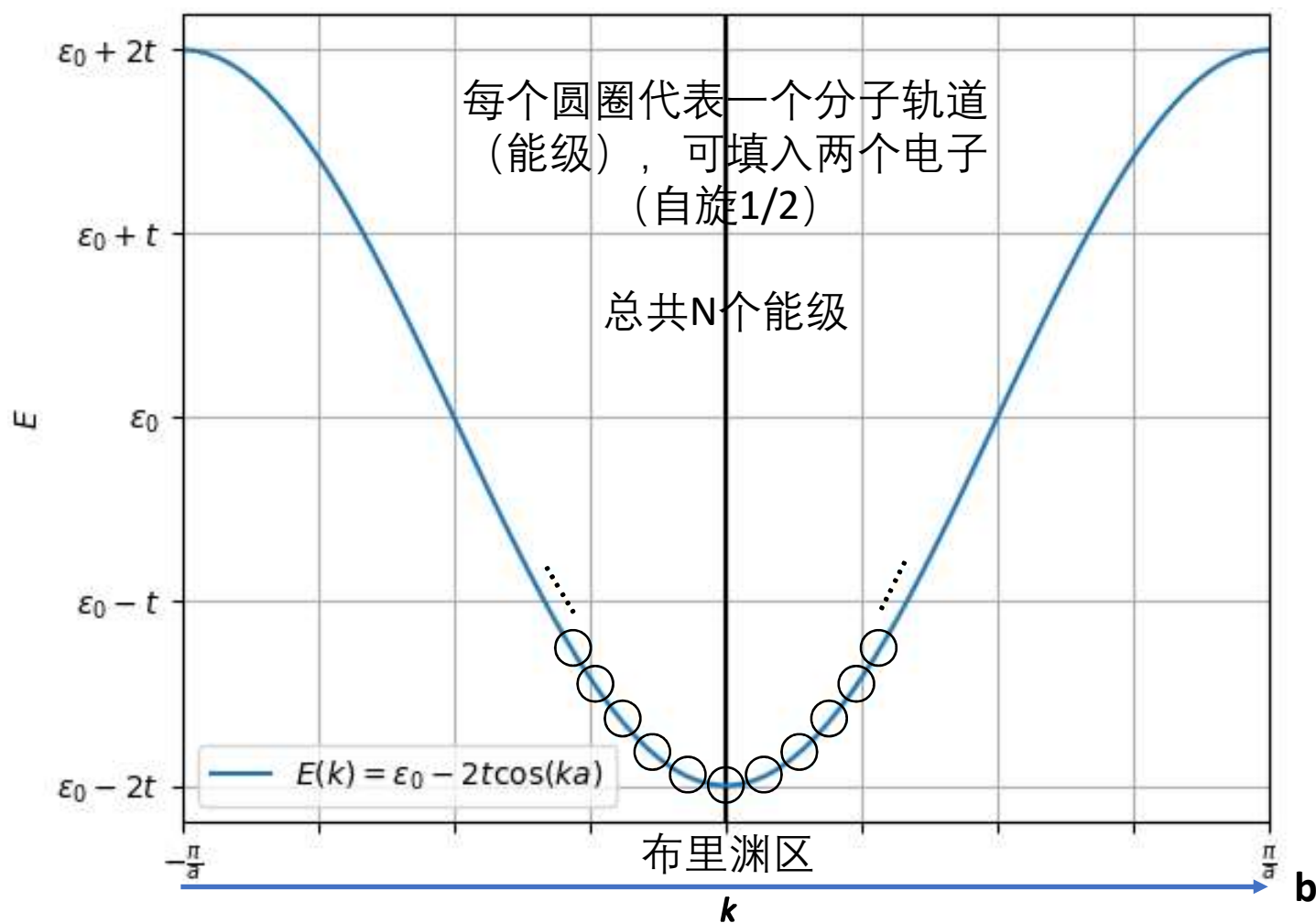
$$v = \frac{d\omega}{dk} \sim \frac{2Ta}{\hbar} \sin ka$$

- 5. 列出运动方程，即可求解

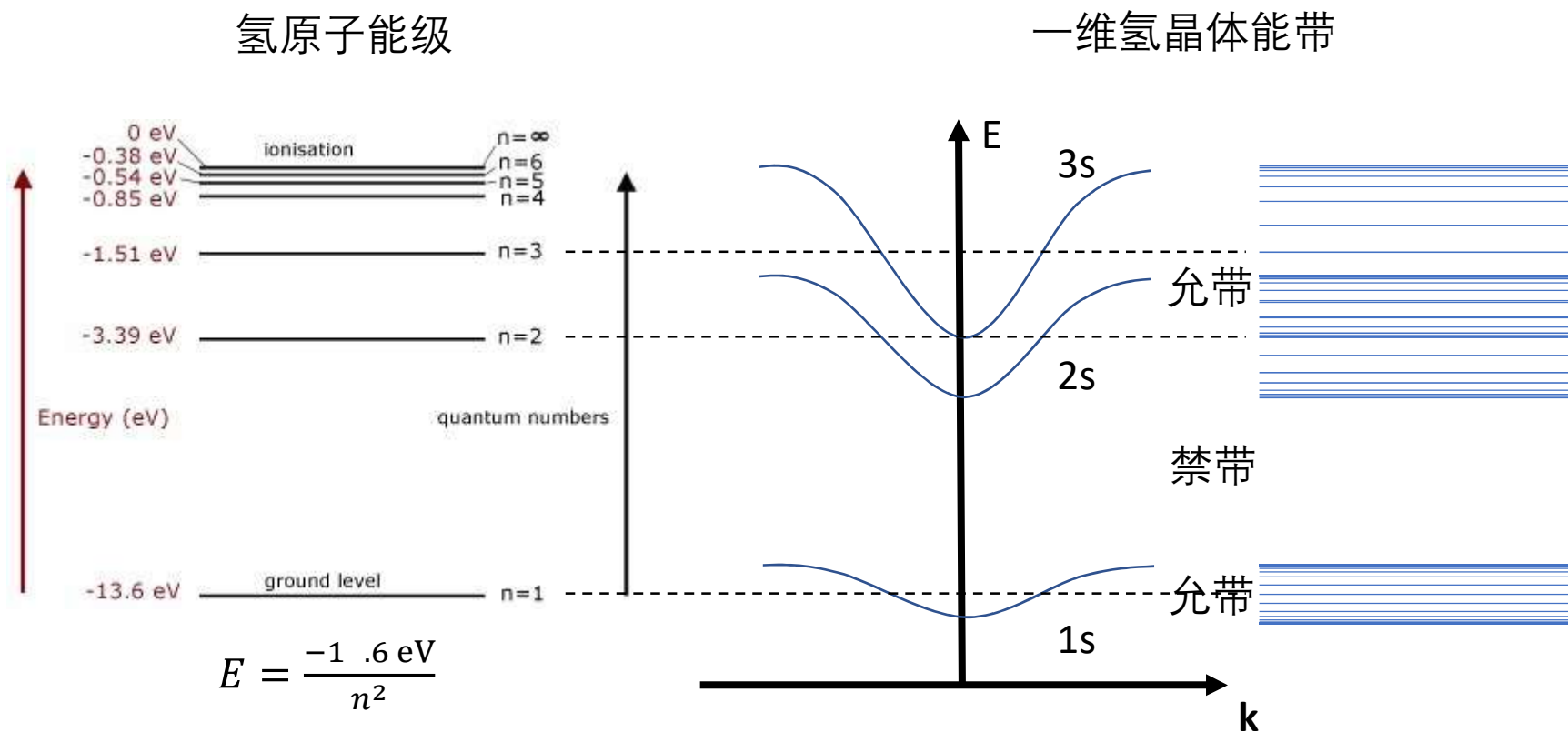
$$\mathbf{F} = \frac{\hbar d\mathbf{k}}{dt}$$

一维氢晶体的能带

$$E = E_0 - 2T \cos ka \quad k = -\frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{Na}, -\frac{\pi}{a} + \frac{4\pi}{Na}, \dots, \frac{\pi}{a}$$



原子能级的展宽构成能带



原子波函数线性组合→晶体波函数（布洛赫波）

原子能级→晶体能带（在原子能级上下展宽）

小结：一维氢晶体的能带理论

- 分子中的共价键推广到晶体：能带
 - 能级劈裂→能带展宽（波函数重叠越大，展宽越宽）
 - 成键轨道→能带低于原子能级的部分；反键轨道→能带高于原子能级的部分
- 晶体的能带具有波矢 \mathbf{k} ，能传播
 - 横轴为倒空间坐标，布里渊区
 - 近似由原子中价电子波函数的线性组合形成
- 1s紧束缚模型的结果（s轨道）

$$E = E_0 - 2T \cos ka \qquad k = -\frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{Na}, -\frac{\pi}{a} + \frac{4\pi}{Na}, \dots, \frac{\pi}{a}$$
- 能带的能量、波矢分立但靠得很近：准连续

小结：严格求解能带理论

- 薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = -i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad V = \sum_{\mathbf{R}} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x} - \mathbf{R}|}$$

- 其解为布洛赫波

$$\psi = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)} u(\mathbf{x}) \quad u(\mathbf{x} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{x})$$

$$\mathbf{k} = -\frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{Na}, -\frac{\pi}{a} + \frac{4\pi}{Na}, \dots, \frac{\pi}{a}$$

- 能量大致为紧束缚模型的结果 $E = \hbar\omega \sim E_0 - 2T \cos ka$
- 准动量 $\hbar\mathbf{k}$

第二部分：能带结构

- 自由电子的状态
- 原子中电子的状态
 - 氢原子模型
 - 多电子原子模型
- 晶体中电子的状态
 - 化学键
 - 共价键在晶体中的推广与紧束缚模型
- **绝缘体、半导体、导体的区别**

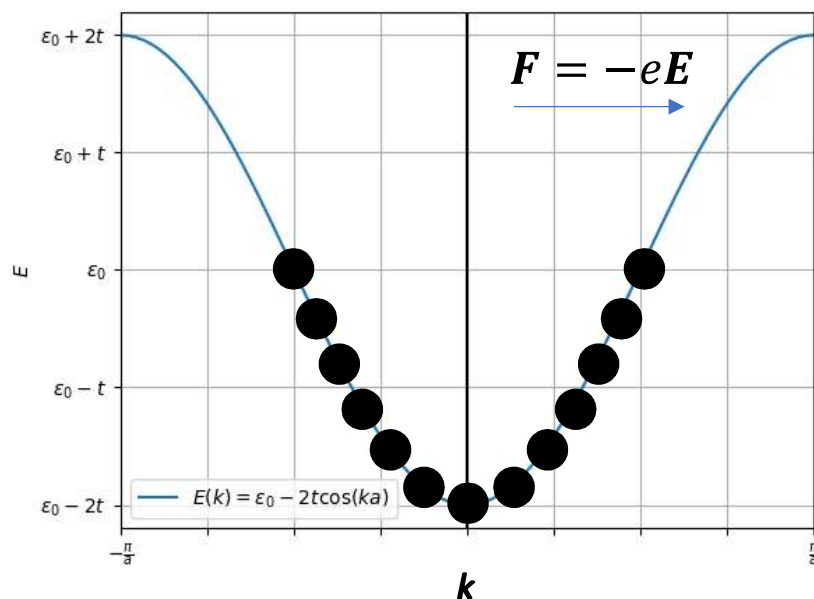
电子的填充

- 从低能量到高能量依次填充
- 每一个能级填充两个电子（自旋 $1/2$ ）
- H_N 晶体：N个H 1s轨道 = N个能级
 - H有1个电子，总共N个电子
 - 填充到哪里？

能带中电子在电场中的运动

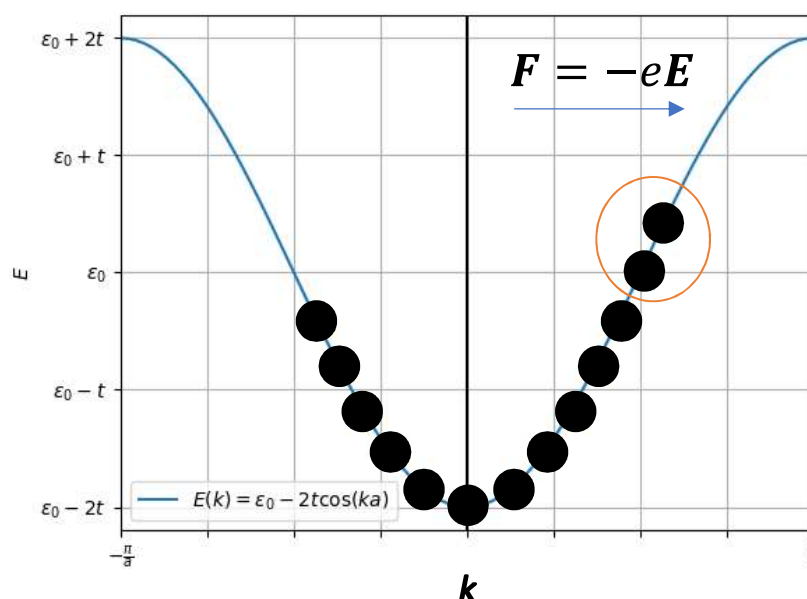
$$Fdt = \hbar dk \quad \tau \text{ 时间后, 所有电子向 } F \text{ 方向平移 } k = F\tau/\hbar$$

电子已填充部分能带



全部速度抵消, 净电流为零

电场作用后电子整体平移

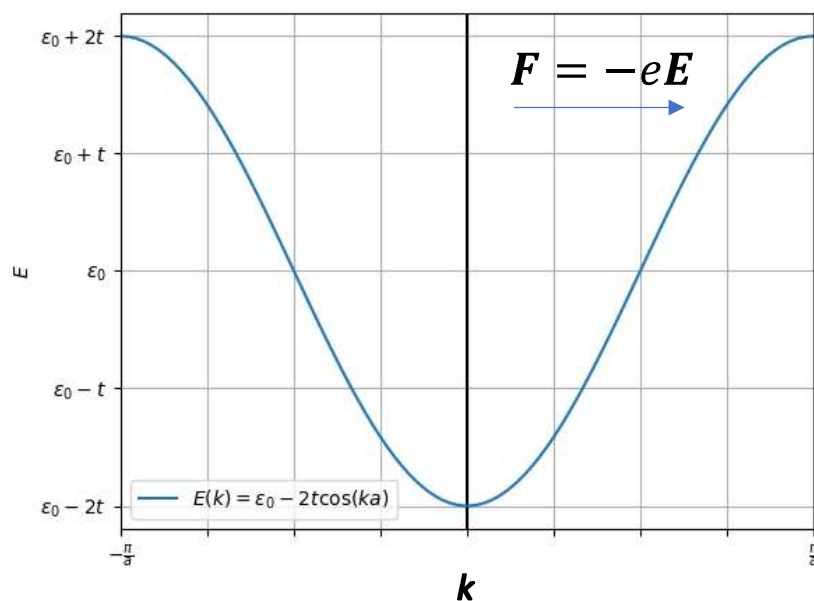


不对称部分提供净电流

能带部分填充-导体

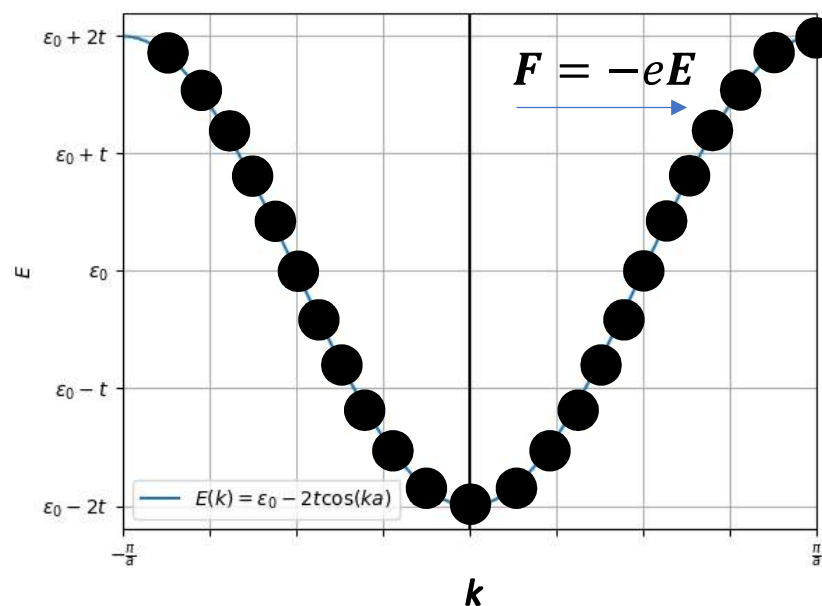
电子填充，导体与非导体

电子不填充能带



没有电子，无法整体平移

电子填满能带

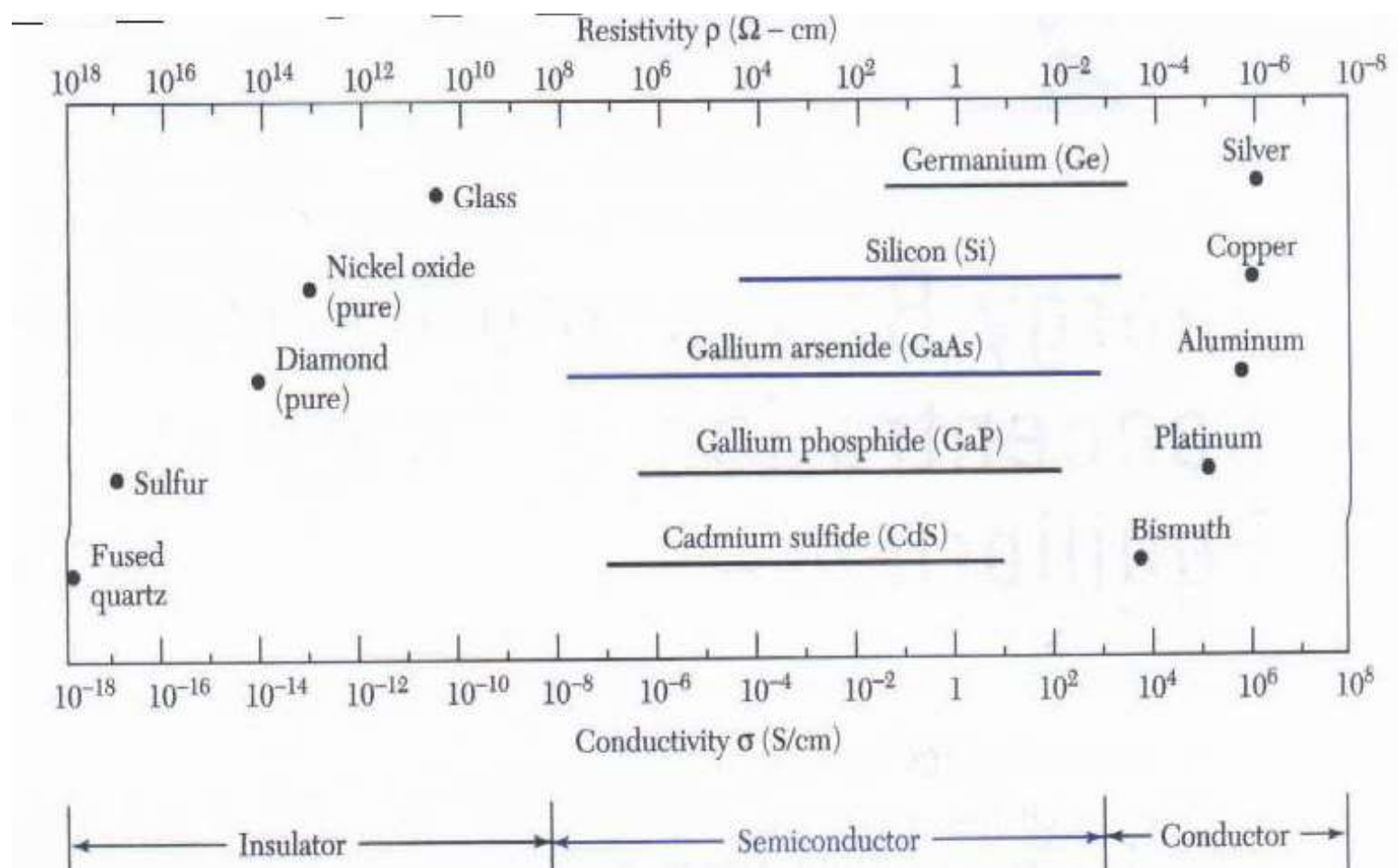


整体平移后仍然充满，全部速度抵消，净电流为零

能带全满或全空-非导体

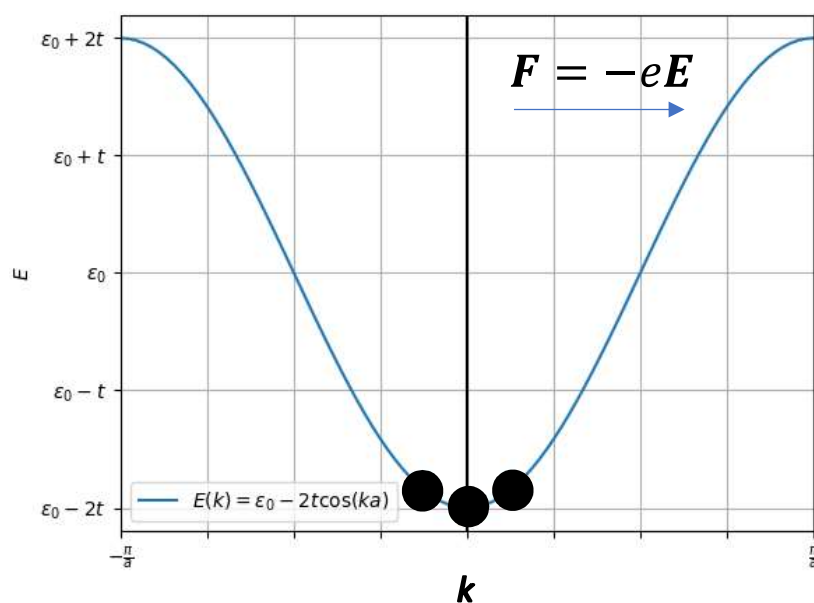
导体、半导体、绝缘体的区别

都是物质里的电子，为什么有的容易运动有些不容易运动？电子填充有别

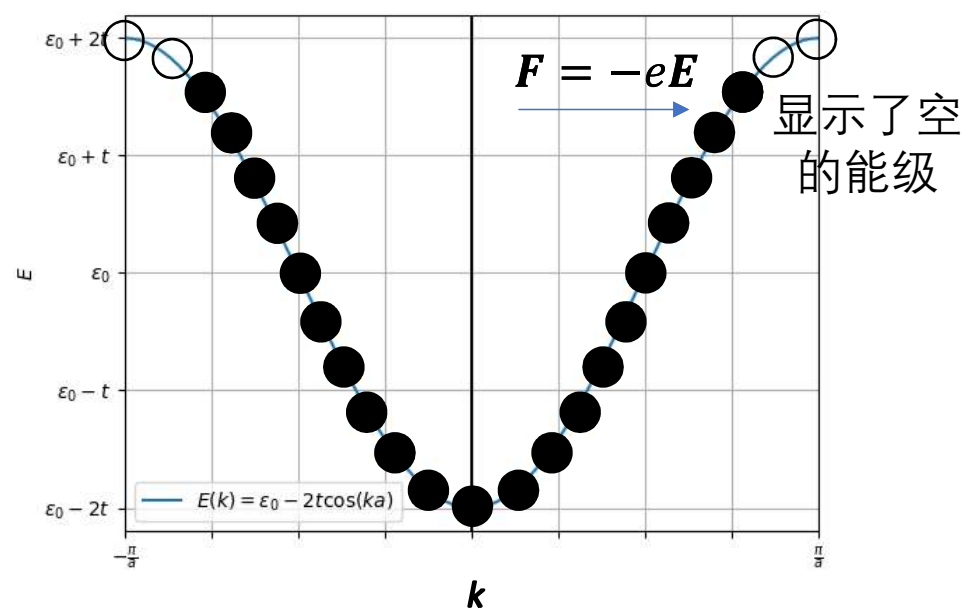


电子填充， 半导体大部分情况

电子填充能带底



电子填充除了能带顶的其余部分

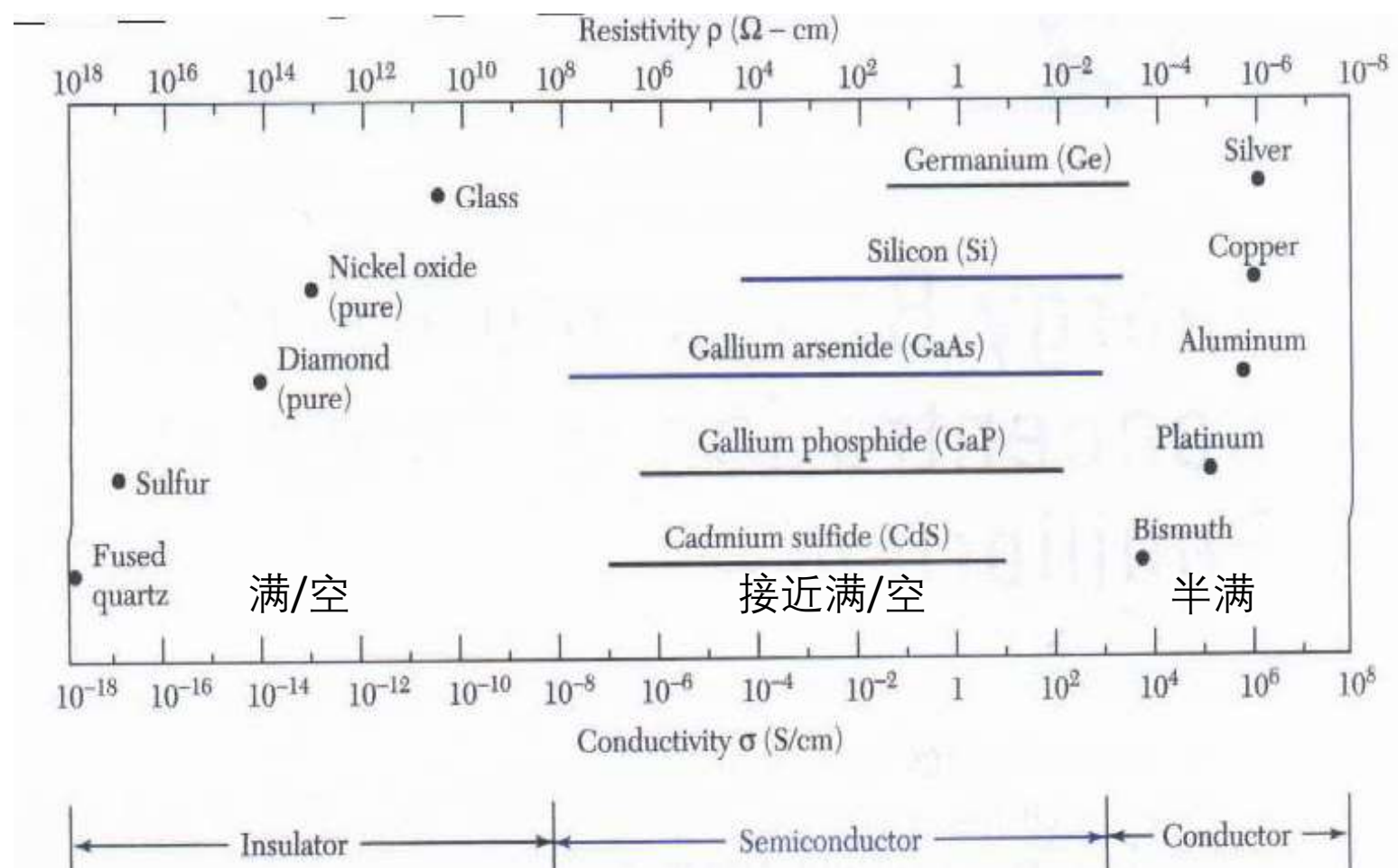


能带边缘的性质对半导体特别重要

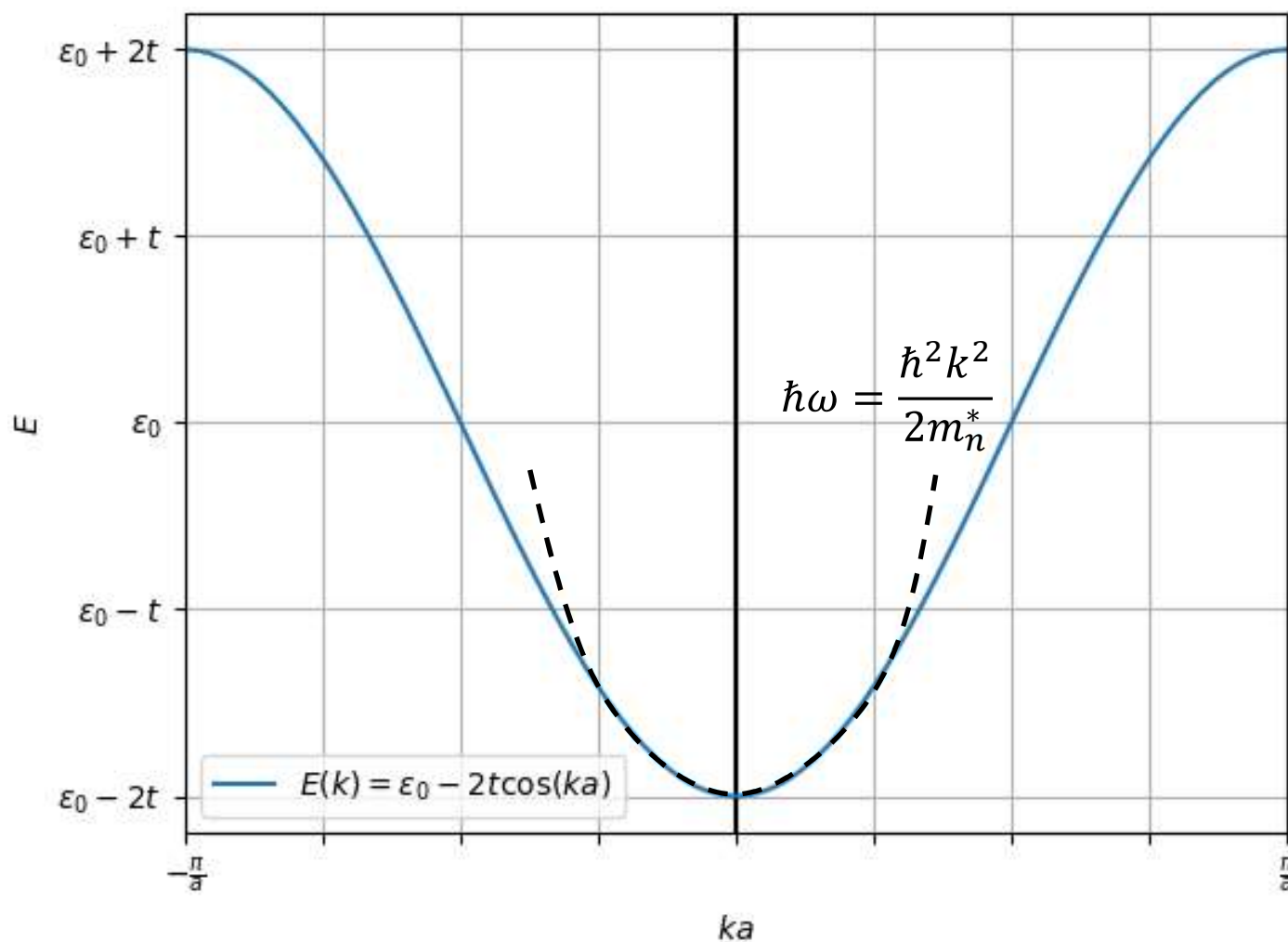
本课程大部分情况下讨论能带边缘的性质

导体、半导体、绝缘体的区别

都是物质里的电子，为什么有的容易运动有些不容易运动？电子填充有别



能带边缘的近自由电子近似



泰勒展开

$$\begin{aligned}\hbar\omega &\sim E_0 - 2T \cos ka \\ &= E_0 - 2T + T(ka)^2 \\ &\quad + O(k^4)\end{aligned}$$

$$\text{令 } Ta^2 = \frac{\hbar^2}{2m_n^*}$$

$$\hbar\omega \sim \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} + \text{常数}$$

在能带边缘，电子能量接近自由电子，只不过“质量”不同

m_n^*

称为有效质量；其越大，说明能带越平坦

能带边缘电子的速度

能带中电子的速度也是波函数的群速度

波的群速度 $v = \frac{d\omega}{dk}$ 即能带斜率

而 $\hbar\omega \sim \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}$

因此 $v \sim \frac{\hbar k}{m_n^*}$

在能带边缘，电子的速度和自由电子的速度 $v = \frac{\hbar k}{m}$ 形式类似

差别在于用有效质量 m_n^* 替代了真实质量 m

能带边缘电子的运动

将电子置于力场 F 中

前文已得 $F dt = \hbar dk$

由于 $v \sim \frac{\hbar k}{m_n^*}$

因此 $F \sim m_n^* \frac{dv}{dt}$

和经典牛顿第二定律 $F = ma$ 很相似

差别在于用有效质量 m_n^* 替代了真实质量 m

能带边缘电子的态密度

单位k值中波函数（电子态）的数目： $\frac{dZ}{dk} = \frac{1}{\Delta k} = \frac{Na}{2\pi}$

单位能量中波函数（电子态）的数目：态密度（状态密度、能态密度、Density of States/DOS）

$$\text{DOS} = \frac{dZ}{dE} = \frac{dZ}{dk} \frac{dk}{dE} = \frac{Na}{2\pi} \frac{1}{2Ta \sin ka} = \frac{N}{4\pi T \sin ka}$$

应写为E的函数，表达式是什么？

没有考虑自旋，考虑自旋则乘以2

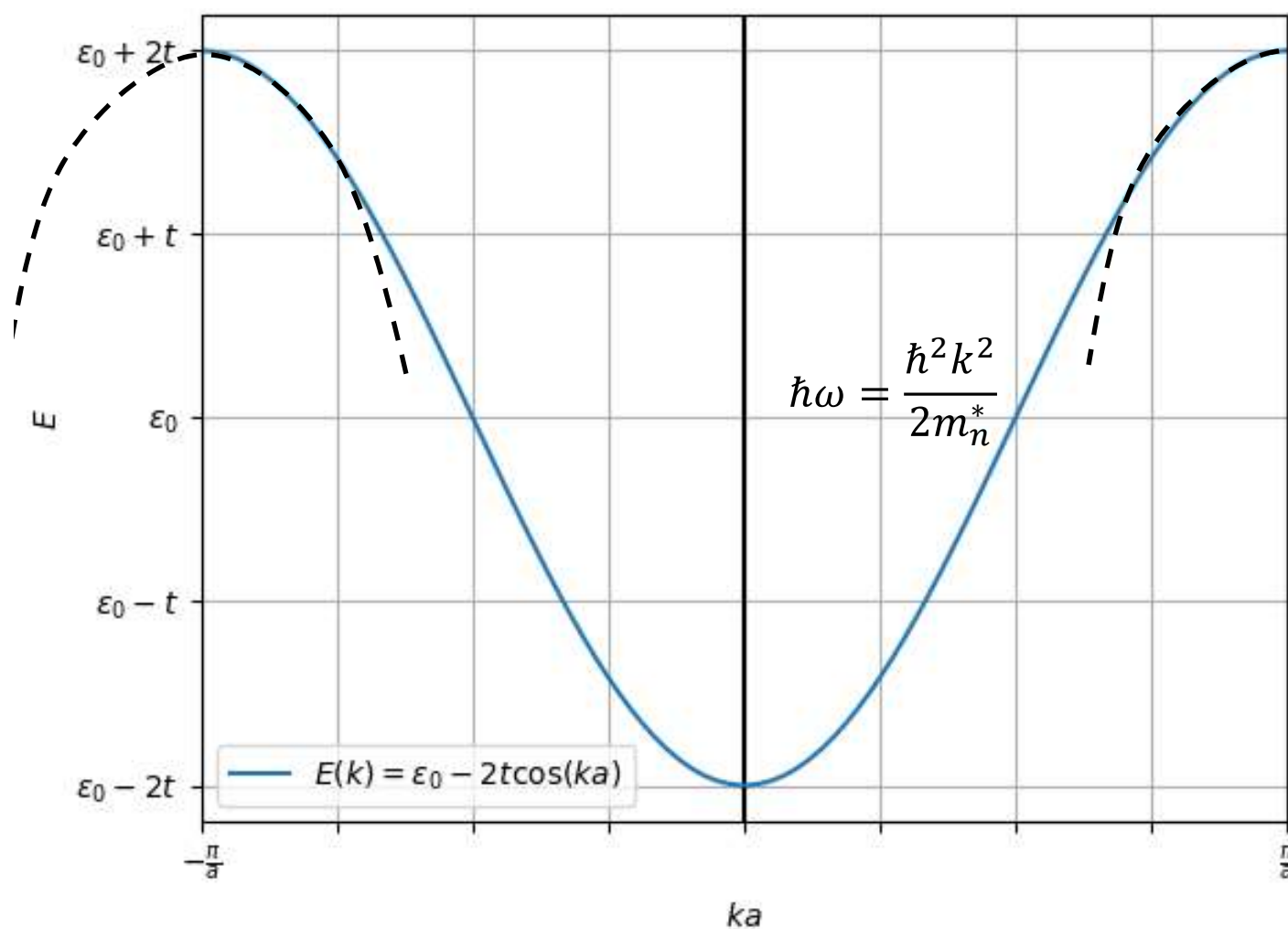
在能带边缘，

$$E \sim \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} + \text{常数} \quad \frac{dE}{dk} \sim \frac{\hbar^2 k}{m_n^*}$$

态密度

$$\text{DOS} = \frac{dZ}{dE} = \frac{dZ}{dk} \frac{dk}{dE} \sim \frac{Nam_n^*}{2\pi \hbar^2 k} \sim \frac{Na}{2\pi \hbar} \sqrt{\frac{m_n^*}{2(E - \text{常数})}}$$

能带边缘的近自由电子近似



带顶泰勒展开

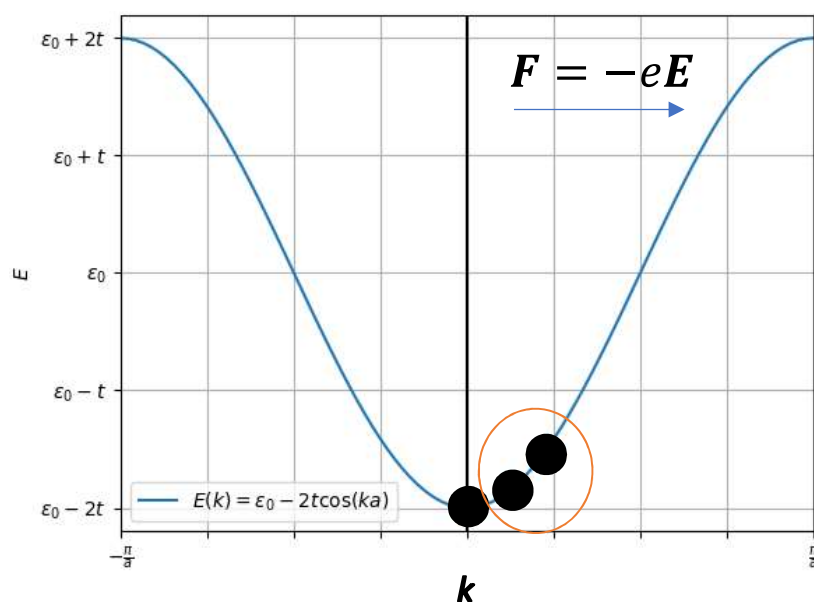
$$\begin{aligned}\hbar\omega &\sim E_0 - 2T \cos ka \\ &= E_0 + 2T \\ &\quad - T((k - \pi/a)a)^2 \\ &\quad + O(k^4)\end{aligned}$$

$$\text{令 } -Ta^2 = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{顶}}^*}$$

$$\hbar\omega \sim \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{顶}}^*} + \text{常数}$$

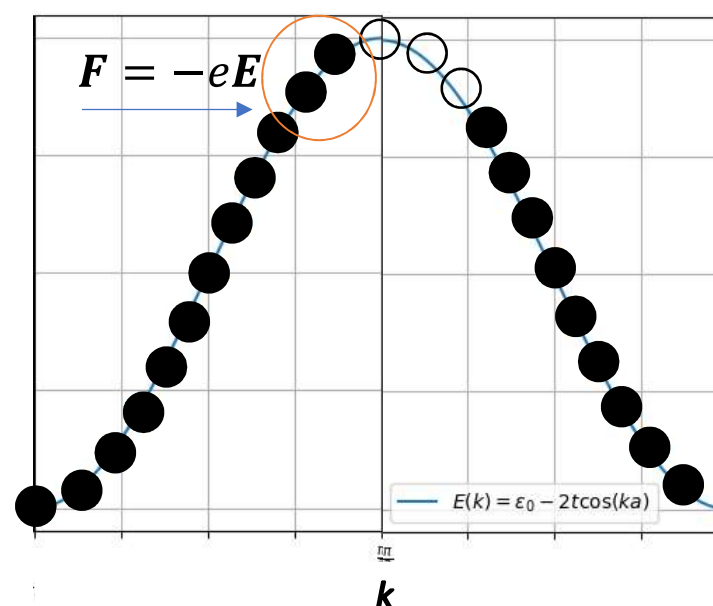
能带上下边缘电子的特性

电子填充能带底



不对称部分提供净电流

电子填充除了能带顶的其余部分



不对称部分提供净电流

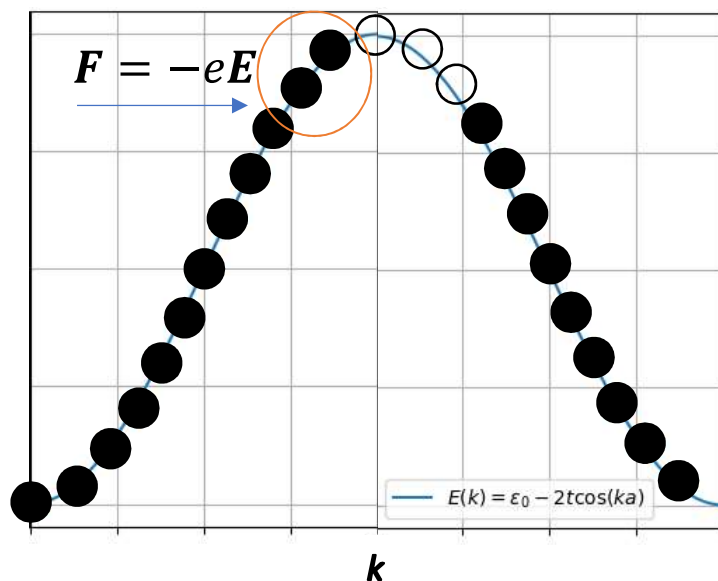
能带顶电子有效质量为负值

$$v \sim \frac{\hbar(k - \pi/a)}{m_{\text{顶}}^*}$$

电场负值，总电子速度为正值，总电流为负值

空穴

电子填充除了能带顶的其余部分



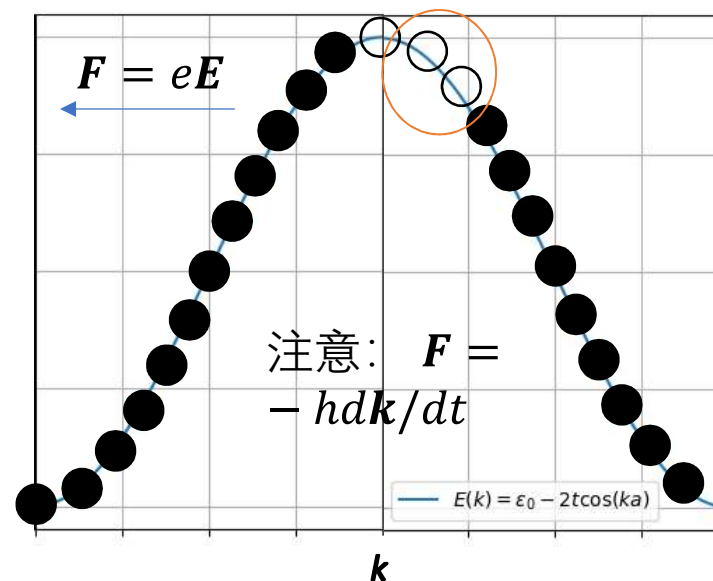
电子的不对称部分提供净电流

能带顶电子有效质量为负值

$$v \sim \frac{\hbar(k - \pi/a)}{m_{\text{顶}}^*}$$

电场负值，总电子速度为正值，总电流为负值；

带正电的假想粒子“空穴”填充能带顶



注意： $F = -\hbar dk/dt$

空穴的不对称部分提供净电流

此时电子对电流没有贡献

能带顶空穴有效质量 $m_p^* = -m_{\text{顶}}^*$

$$v \sim \frac{\hbar(k - \pi/a)}{m_p^*} \text{ 和电子相反}$$

总空穴速度为负值，总电流为负值

为什么需要引入空穴？

- 半导体中，电子可能会填到接近能带顶
- 此时，在近自由电子近似下，电子有效质量为负值
- 在物理上，粒子不可能有负质量
 - 向前加力，加速度向后
 - 并且直观上非常不好想象
- 因此，假想/虚拟一个质量为正，电荷相反（力也相反）的空穴
- 空穴通常标记为p（positive），电子通常标记为n（negative）

复习：自由/原子中电子

- 如何求解电子状态？

- 1. 解薛定谔方程，得到波函数，同时得到能量-波矢关系（色散关系）：有 \rightarrow 2a，无 \rightarrow 2b

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

- 2a. 利用能量-波矢关系，算得群速度（波包速度）：

$$v = \frac{d\omega}{dk}$$

- 3a. 在准经典近似下，利用群速度列出运动方程并求解

复习：自由/原子中电子

- 如何求解电子状态？

- 1. 解薛定谔方程，得到波函数，同时得到能量-波矢关系（色散关系）：有→2a，无→2b

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

- 2b. 利用电子能级填充规律填充电子
 - 3b. 和光子（电磁波）作用，利用能量守恒求解

能帶中电子和电磁波的作用

- 电子和光子可相互作用
- 电子可吸收光子跃迁到能量更高的能带上；可发射光子跃迁到能量更低的能带上
- 第五章详细讲述

能带理论：抽象概念和模型

| | 自由电子 | 原子中电子 | 分子中电子 | 晶体中电子 |
|----------------|------------------------------|-------------------|-----------------------|---|
| 薛定谔方程中的势场 | $V=0$ | 库伦势 | 多个库伦势 | 周期性库伦势 |
| 解法 | 计算求解 | 计算求解 | 原子轨道线性组合（或计算） | 原子轨道线性组合（或计算） |
| 解（波函数） | 平面波、波包 | 束缚态：1s、2s、2p..... | 分子轨道：成键、反键 | 布洛赫波 |
| 解（色散关系 $E-k$ ） | $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ | E 和量子数有关，不含 k | E 和节面的多少有关，可认为是“驻波” | $E-k$ 有较复杂的关系（能带），能带边缘可使用近自由电子近似，有效质量 m^* |
| 在力场中 | $F = ma$ | 束缚态 | 束缚态 | $F \sim m^* a$ |
| 在电磁波中 | （散射） | 散射、能级跃迁 | 散射、能级跃迁 | 散射、能级跃迁 |

三维立方氢晶体的能带

将紧束缚近似推广到三维立方氢晶体（晶格常数 a ），依然有

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R})$$

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2m_1\pi}{Na}, \frac{2m_2\pi}{Na}, \frac{2m_3\pi}{Na} \right) \quad m_1, m_2, m_3 = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}$$

能量为

$$\begin{aligned} \int \psi(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi(\mathbf{x}, t) dV &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \psi_{1s}(\mathbf{x})^* \hat{H} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV \\ &= E_{1s} - T e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} - T e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} - T e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} - T e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} \\ &\quad - T e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3} - T e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3} \\ &= E_{1s} - 2T (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \\ \text{能带底} \quad &= E_{1s} - 6T + T(k_x a)^2 + T(k_y a)^2 + T(k_z a)^2 \\ &\quad + O(k^4) \\ &= E_{1s} - 6T + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + O(k^4) \end{aligned}$$

三维立方氢晶体的能带

$$\int \psi(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi(\mathbf{x}, t) dV = E_{1s} - 2T (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$\begin{aligned} \text{能带底} &= E_{1s} - 6T + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_n^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_n^*} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_n^*} + O(k^4) \\ &= E_{1s} - 6T + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_n^*} + O(k^4) \end{aligned}$$

此时依然有有效质量、空穴等概念

态密度怎么算？

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2m_1\pi}{Na}, \frac{2m_2\pi}{Na}, \frac{2m_3\pi}{Na} \right) \quad m_1, m_2, m_3 = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}$$

$$\text{波矢之间的间距: } \Delta k = \frac{2\pi}{Na}$$

$$\text{k空间中单位体积含有的波函数（电子态）的数目: } \frac{dZ}{d\mathbf{k}^3} = \left(\frac{1}{\Delta k} \right)^3 = \left(\frac{Na}{2\pi} \right)^3$$

考虑自旋再乘以2

等能面

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} + \text{常数} \quad \text{不妨令常数等于 } E_c, \text{ 即带底能量}$$

对于确定的E, 对应的 \mathbf{k} 称为等能面 $|\mathbf{k}| = \frac{\sqrt{2m^*(E - E_c)}}{\hbar}$

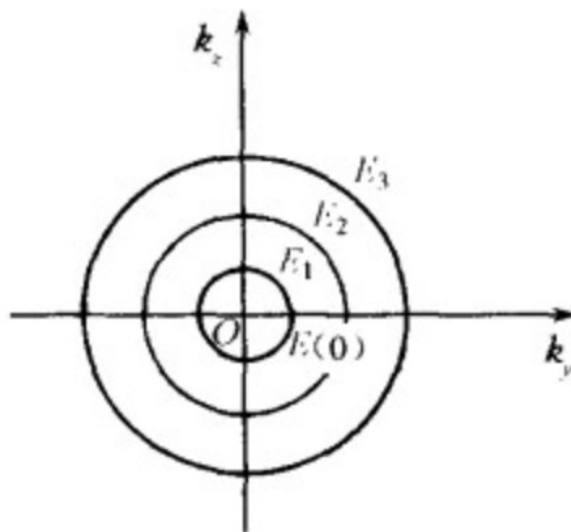


图 1-19 k 空间球形等能面平面示意图

E到E+dE之间可取的波矢有多少个?

三维立方氢晶体的能带

E到E+dE之间可取的波矢有多少个？

E到E+dE之间的体积是等能面的表面积*dk, 即 $4\pi k^2 dk$

k空间中单位体积含有 $\frac{dZ}{d\mathbf{k}^3} = 2 \left(\frac{Na}{2\pi}\right)^3$ 个状态 (考虑自旋)

因此
$$dZ = 2 \left(\frac{Na}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 dk$$

态密度 (状态密度、能态密度、Density of States/DOS) :
单位能量中波函数 (电子态) 的数目

$$\text{DOS} = \frac{dZ}{dE} = 2 \left(\frac{Na}{2\pi}\right)^3 4\pi \frac{2m^*(E - E_c)}{\hbar^2} \frac{m^*}{\hbar \sqrt{2m^*(E - E_c)}} = \frac{(Na)^3 m^* \sqrt{2m^*(E - E_c)}}{\pi^2 \hbar^3}$$

$$k = |\mathbf{k}| = \frac{\sqrt{2m^*(E - E_c)}}{\hbar} \quad \frac{dE}{dk} = \frac{d}{dk} \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{m^*} k = \frac{\hbar \sqrt{2m^*(E - E_c)}}{m^*}$$

习题

- 1. (a)硅的布里渊区[111]方向边界叫做L点，求L点的位置。(b)考虑一个自由电子，其波矢量恰好位于L点，求其能量。
- 2. 考虑一个自由电子，要求其波矢量分布（展宽）小于硅布里渊区大小的千分之一。此时，其位置的不确定性是多少？

习题

- 3. 试求氢原子Balmer谱线 ($n>2$ 跃迁到 $n=2$) 中红线、蓝线和波长最长的紫线的波长。
- 4. He^+ 离子中1s、2s、2p轨道能量分别各是多少？
- 5. 考虑一维晶体紧束缚模型。 H_N 、 Li_N 、 Na_N 三种晶体中，哪一种能带展宽较大？哪一种能带有效质量较大？说明理由。
- 6. 考虑一维H晶体紧束缚模型。施加外电场 \mathbf{E} ，不考虑散射，一个电子由带顶运动到带底需要多长时间？

习题

- 7. 求二维（简单正方晶格）H晶体紧束缚模型的能带 $E(\mathbf{k})$ 和态密度。
- 8. 三维简单立方H晶体（原胞仅含一个原子）晶格常数为0.5 nm，最近邻 $T = 1 \text{ eV}$ 。采用紧束缚模型。求：布里渊区大小；能带表达式；带顶/带底有效质量；要求电子波矢量分布（展宽）小于布里渊区大小的千分之一时，电子位置的不确定性。

阅读材料（非作业）

- 如何利用紧束缚理论计算硅的能带？
- <http://materia.fisica.unimi.it/manini/theses/cinquanta.pdf>
- 如果学有余力，不妨学习学习