

小结：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

小结：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

小结：氢原子中的电子

- 氢原子中电子状态
 - 库仑势、束缚态
 - 量子数 ($n \ l \ m \ s \ m_s$) 标记状态：原子轨道
 - $1s$ 、 $2s$ 、 $2p(2p_x, 2p_y, 2p_z)$ 、 $3s$ 、 $3p(3p_x, 3p_y, 3p_z)$ 、 $3d(3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2})$ 、 $4s$ 、...
 - 电子能级、原子大小
- 氢原子中电子和电磁场的相互作用
 - 电子-光子作用
 - 发射光谱和吸收光谱

小结：多电子原子中的电子

- 多电子原子中电子能级和氢原子类似
 - 角量子数对能量有贡献
- 泡利不相容原理
 - 不能有两个波函数完全一样的电子
- 非氢原子中电子能级填充规律
 - 从低到高依次填充
 - 不能有两个波函数完全一样的电子
 - 自旋有两种取值
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \dots$

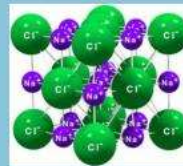
第二部分：能带结构

- 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**
 - 两个原子间的化学键
 - 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

原子之间的作用：化学键

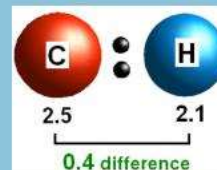
TYPES OF CHEMICAL BONDS

- Ionic bonds



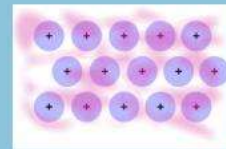
离子键：库仑力

- Covalent bonds



共价键：价电子
“共有化运动”

- Metallic bonds

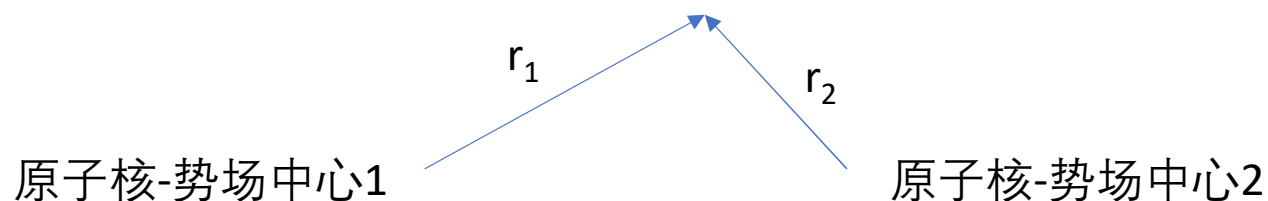


金属键：价电子“共有化运动”，可传播

这些键的本质
是什么？

单电子分子中的电子

例子：氢分子阳离子 H_2^+



薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

解出的分子波函数也称为“分子轨道” (molecular orbital)

有精确解，但非常复杂，并且难以推广

近似解法：量子化学中的原子轨道线性组合理论 (linear combination of atomic orbitals, LCAO)，或称分子轨道理论 (MO)

~ 量子物理中的紧束缚近似理论 (tight binding)

分子轨道理论求解波函数

- 分子波函数为相应原子波函数的线性组合
 - $\psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2$
- 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 会组合出两个分子波函数

注意事项

- 分子轨道理论只是一个近似方法
 - 线性组合中 $\psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2$

$$\psi \text{ 满足 } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

$$\psi_1 \text{ 满足 } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi_1 = -i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t}$$

$$\psi_2 \text{ 满足 } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \psi_2 = -i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t}$$

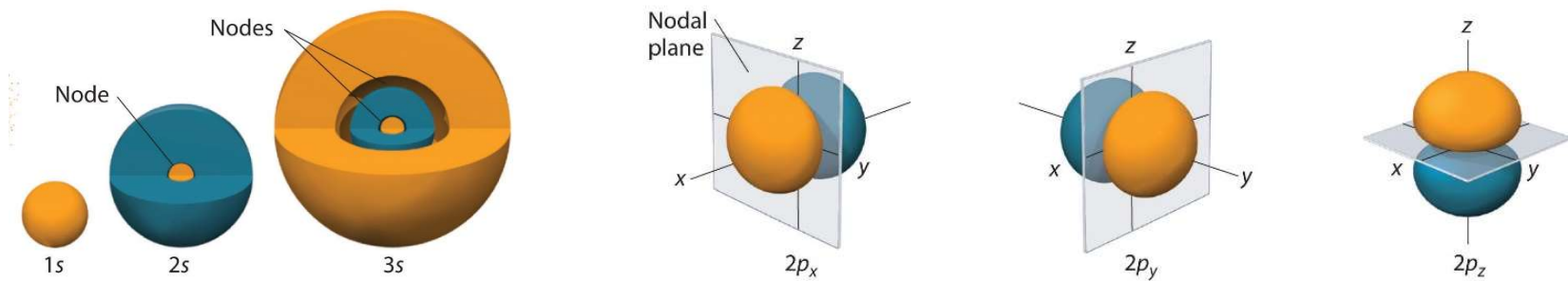
- 故 $\alpha\psi_1 + \beta\psi_2$ 并不是 ψ 需要满足的薛定谔方程的严格解，只能求平均值

波函数的正交

- 定义波函数的内积 $\langle \psi_1, \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \psi_2 dV$
- 两波函数正交，则

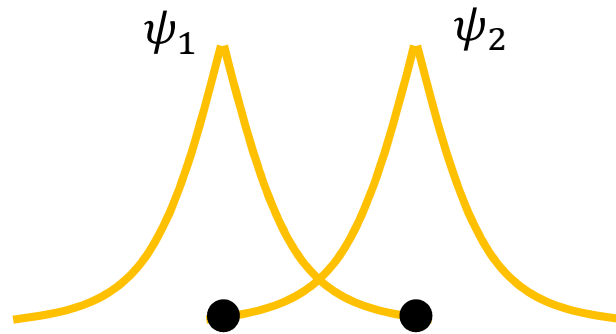
$$\langle \psi_1, \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \psi_2 dV = 0$$

- 例如：1s波函数和2s、2p波函数均正交



波函数的正交

- 相邻原子波函数正交吗？



- 重叠积分 $S = \int \psi_1^* \psi_2 dV$ 为小量
- 为简便计算，近似认为相邻原子波函数正交， $S = 0$

分子轨道理论求解波函数

- 分子波函数为相应原子波函数的线性组合
 - $\psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2$
- 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 会组合出两个分子波函数

H₂⁺的波函数、化学键

原子1波函数 (1s) ψ_1

原子2波函数 (1s) ψ_2

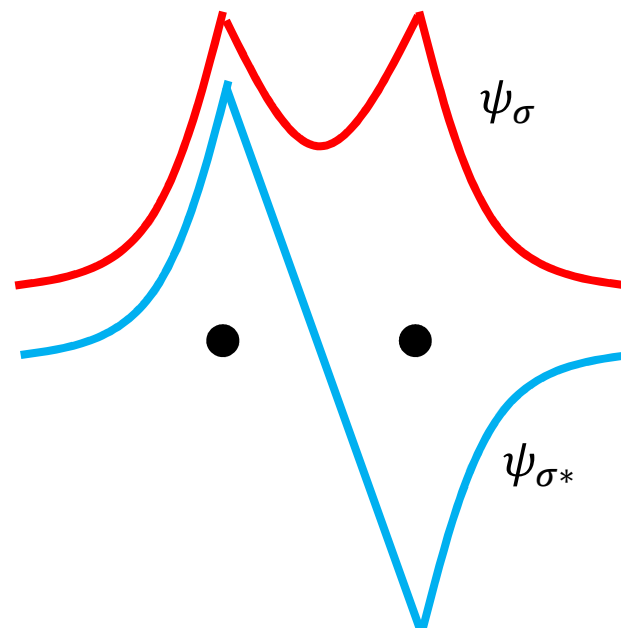
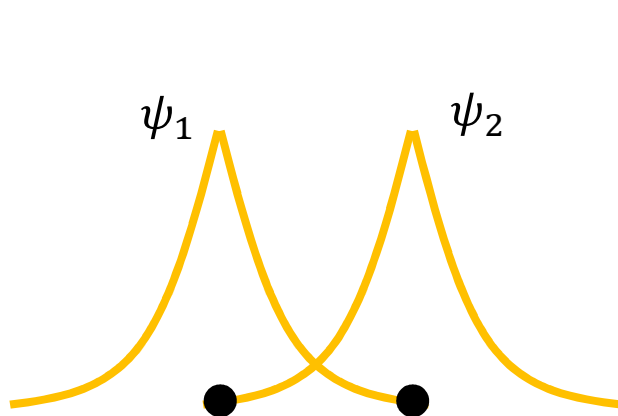
基态分子波函数

$$\psi_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2)$$

彼此正交

第一激发态波函数

$$\psi_{\sigma^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2)$$



电子在两原子核中间概率高

电子在两原子核中间概率低

H₂⁺的波函数、化学键

原子1波函数 (1s) ψ_1

原子2波函数 (1s) ψ_2

基态分子波函数

$$\psi_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2)$$

第一激发态波函数

$$\psi_{\sigma^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2)$$

基态电子平均能量

$$\int \psi_{\sigma}^* \hat{E} \psi_{\sigma} dV \sim E_{1s} - T_{1s}$$

薛定谔方程

第一激发态电子
平均能量

$$\int \psi_{\sigma^*}^* \hat{E} \psi_{\sigma^*} dV \sim E_{1s} + T_{1s}$$

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi$$

$$T_{1s} = - \int \psi_1^* \hat{H} \psi_2 dV = - \int \psi_2^* \hat{H} \psi_1 dV > 0 \quad \text{积分大小和波函数交叠程度有关}$$

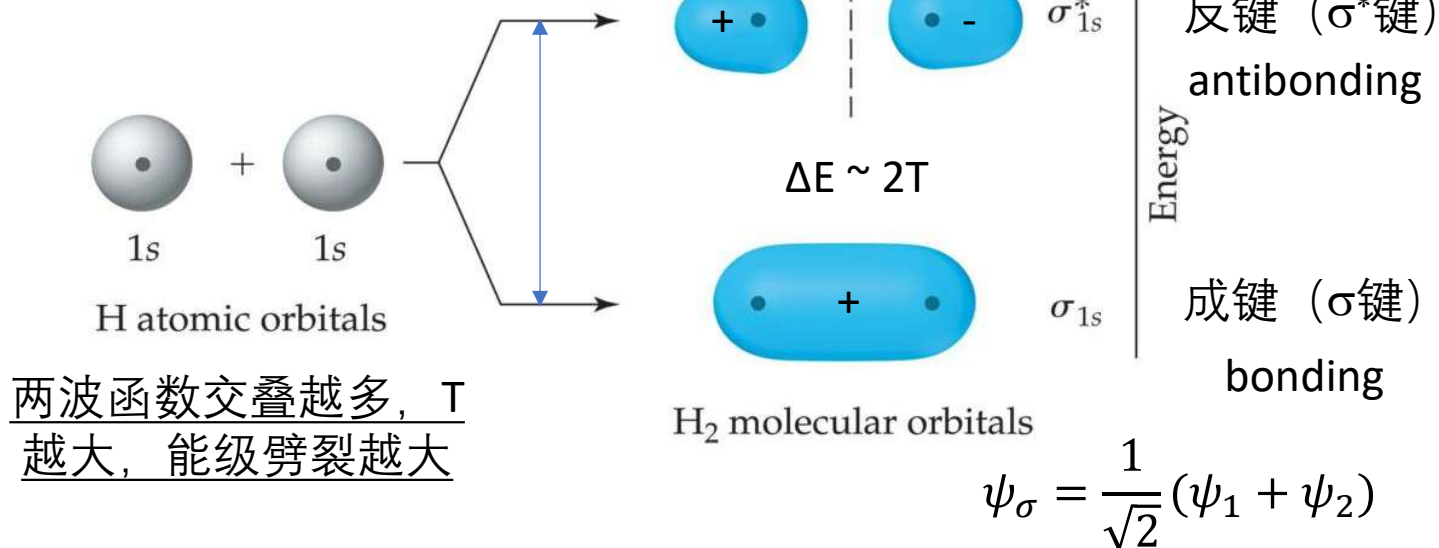
交叠越大, T越大

H₂⁺的波函数、化学键

基态电子平均能量 $\int \psi_{\sigma}^* \hat{E} \psi_{\sigma} dV \sim E_{1s} - T_{1s}$

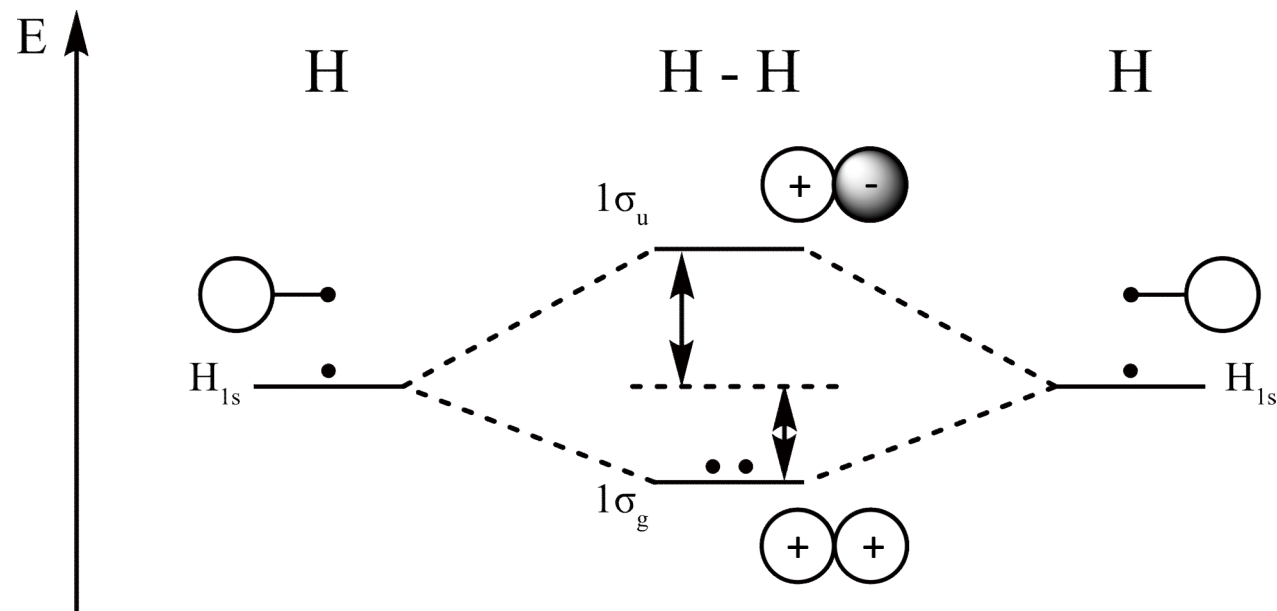
第一激发态电子
平均能量 $\int \psi_{\sigma^*}^* \hat{E} \psi_{\sigma^*} dV \sim E_{1s} + T_{1s}$

基态能量降低，第一激发态能量升高，
称为能级劈裂



多电子分子中的电子：H₂

- 复杂，薛定谔方程无精确解
- 但分子波函数仍和单电子分子相似

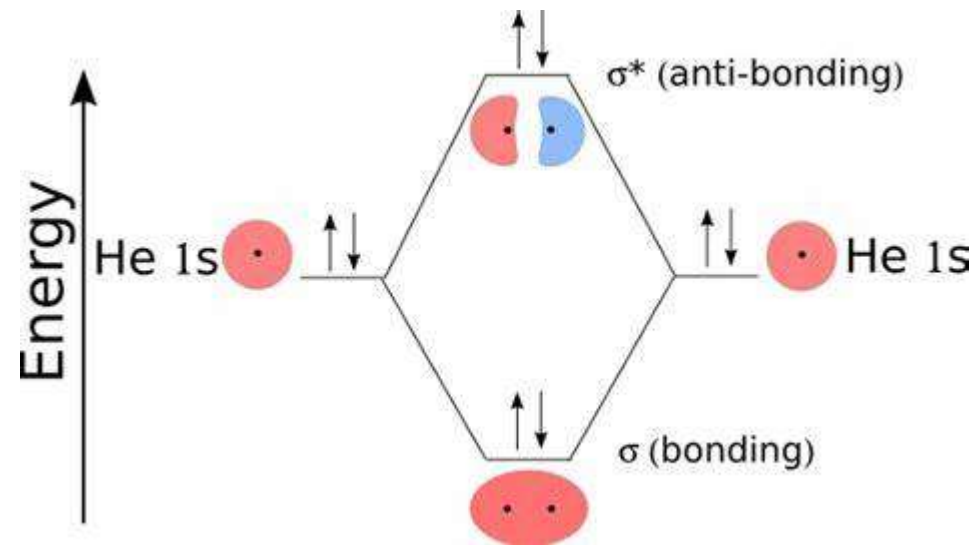


更高能级也会形成化学键

由于总体能量降低，氢原子倾向于两两结合形成氢分子
共价键=这种将原子结合在一起的作用=“共有化运动”

多电子分子中的电子： He_2

- 复杂，薛定谔方程无精确解
- 但分子波函数仍和单电子分子相似



由于总体能量没有降低，氦原子倾向于彼此分离，不形成 He_2

分子中的电子

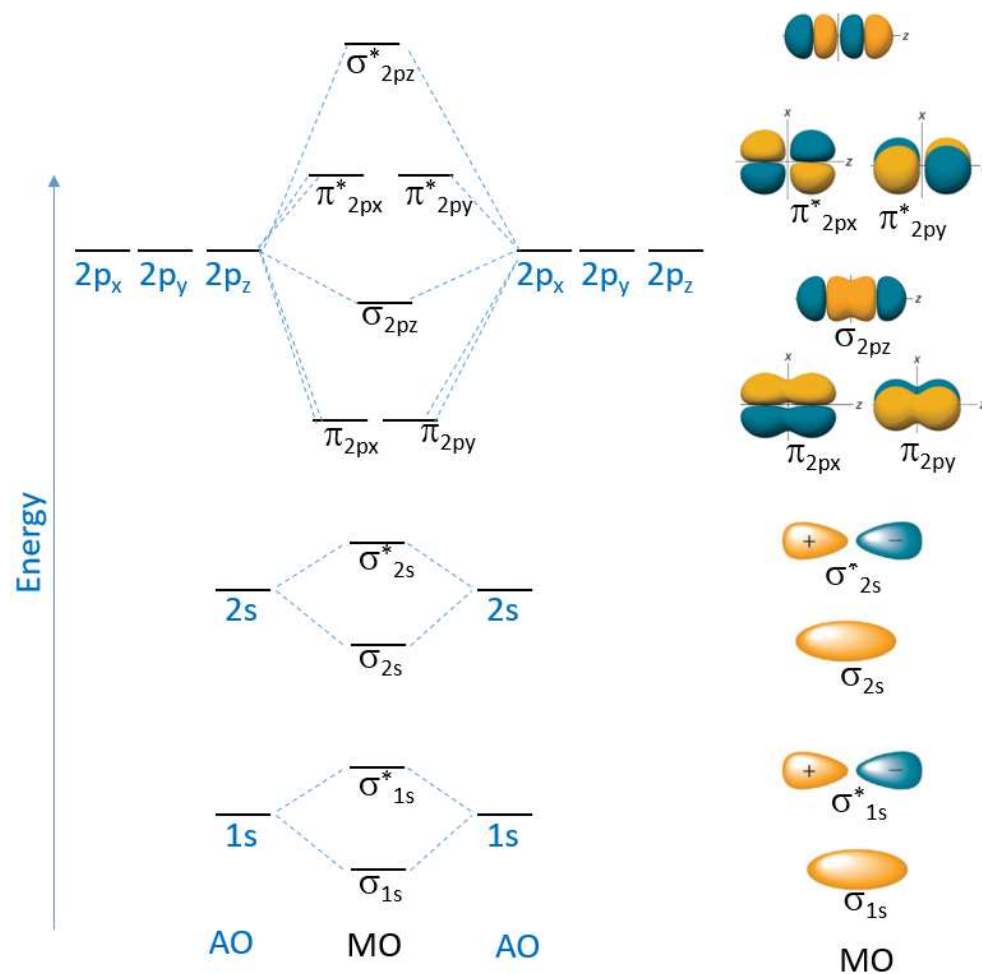
- 原子波函数的线性组合形成近似的分子波函数
 - 相邻波函数交叠越多，分子轨道间能级劈裂越大
- 电子从低能量到高能量依次“填入”分子轨道
 - 由于电子自旋 $1/2$ ，每个分子轨道中可容纳两个电子
- 净能量降低=“共有化运动”释放的能量
 - 这种共有化运动称之为共价键
 - 净能量降低称之为共价键的键能

其它分子波函数

1s、2s、2p轨道线性组合也可得到分子波函数

能量并非
按照比例
绘制

哪一种分
子轨道能
级劈裂较
大?



价电子的概念

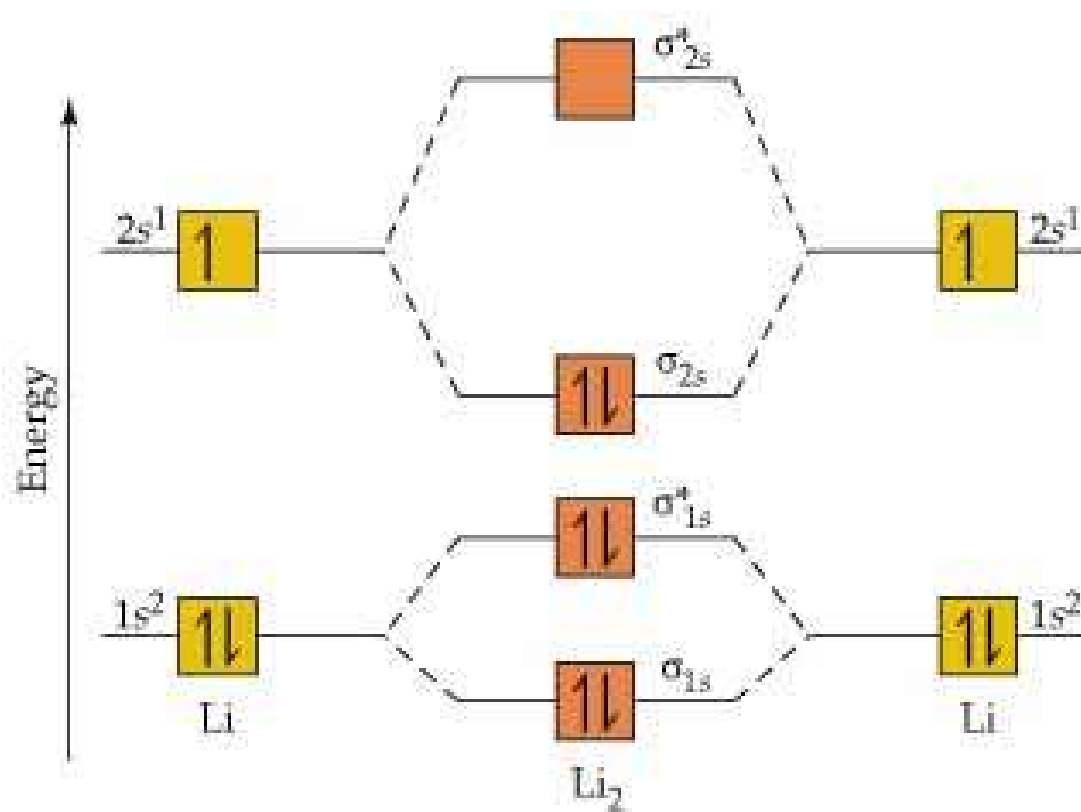
例: Li_2

外层电子的共有化运动导致能量降低, 称为价电子 (valence electron)

因为能形成共价键

内层电子的共有化运动没有导致能量降低

而且能级劈裂很小



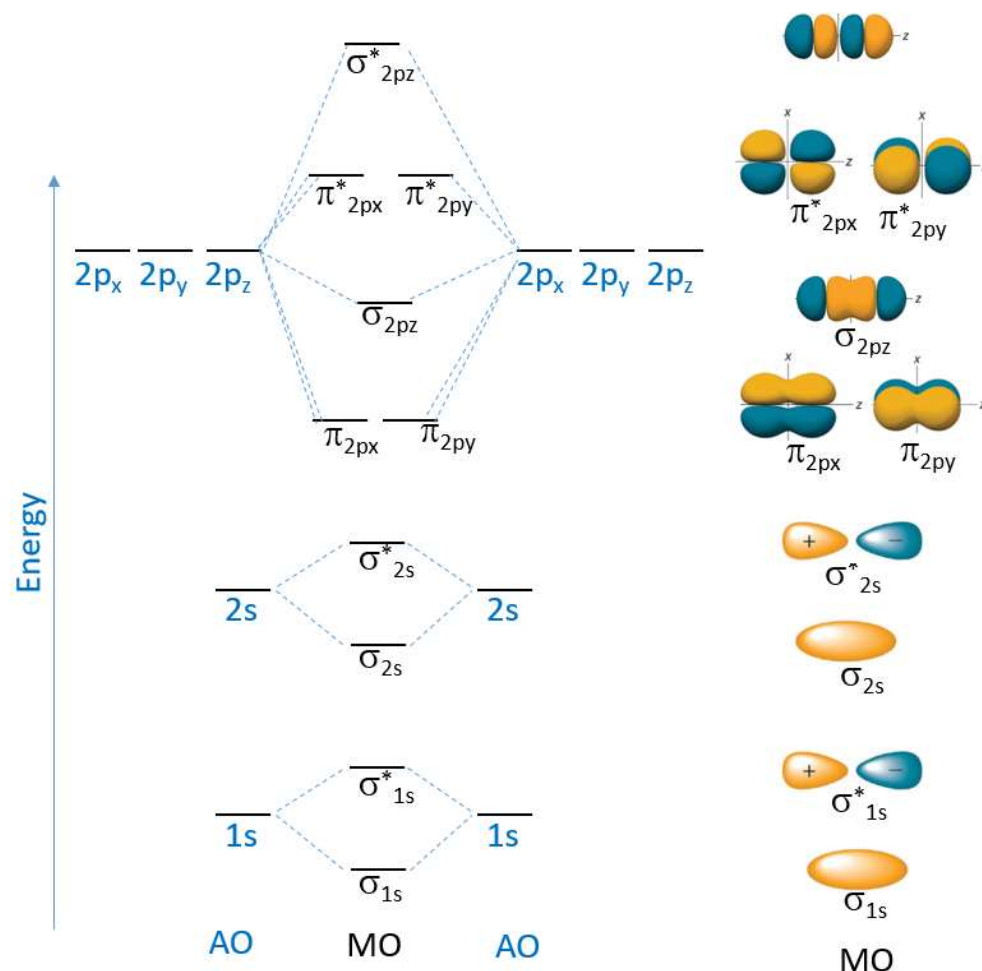
因此, 很多情况下, 可以忽略内层电子的物理效应

其它分子波函数

1s、2s、2p轨道线性组合也可得到分子波函数

能量并非
按照比例
绘制

哪一种分
子轨道能
级劈裂较
大?



Li $2s^1$

Be $2s^2$

B $2s^2 2p^1$

C $2s^2 2p^2$

N $2s^2 2p^3$

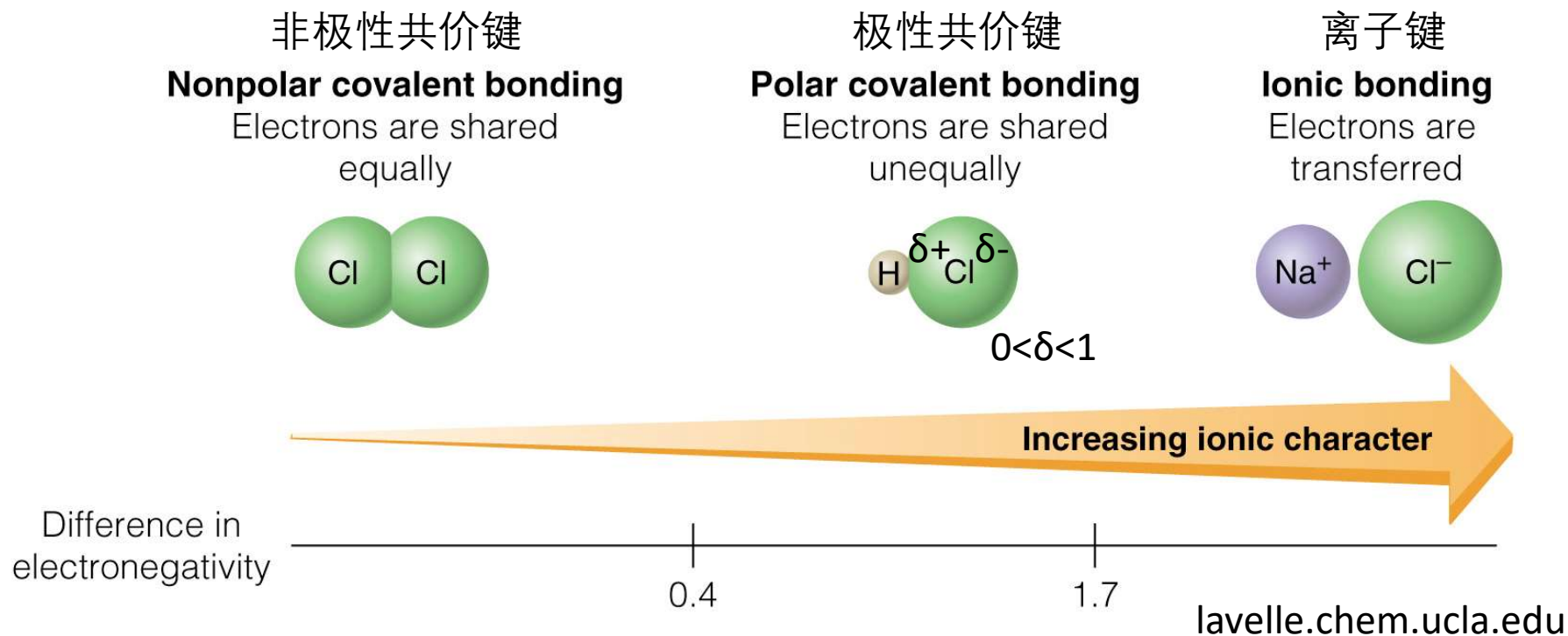
O $2s^2 2p^4$

F $2s^2 2p^5$

Ne $2s^2 2p^6$

能否形成双
原子分子?

异核双原子分子



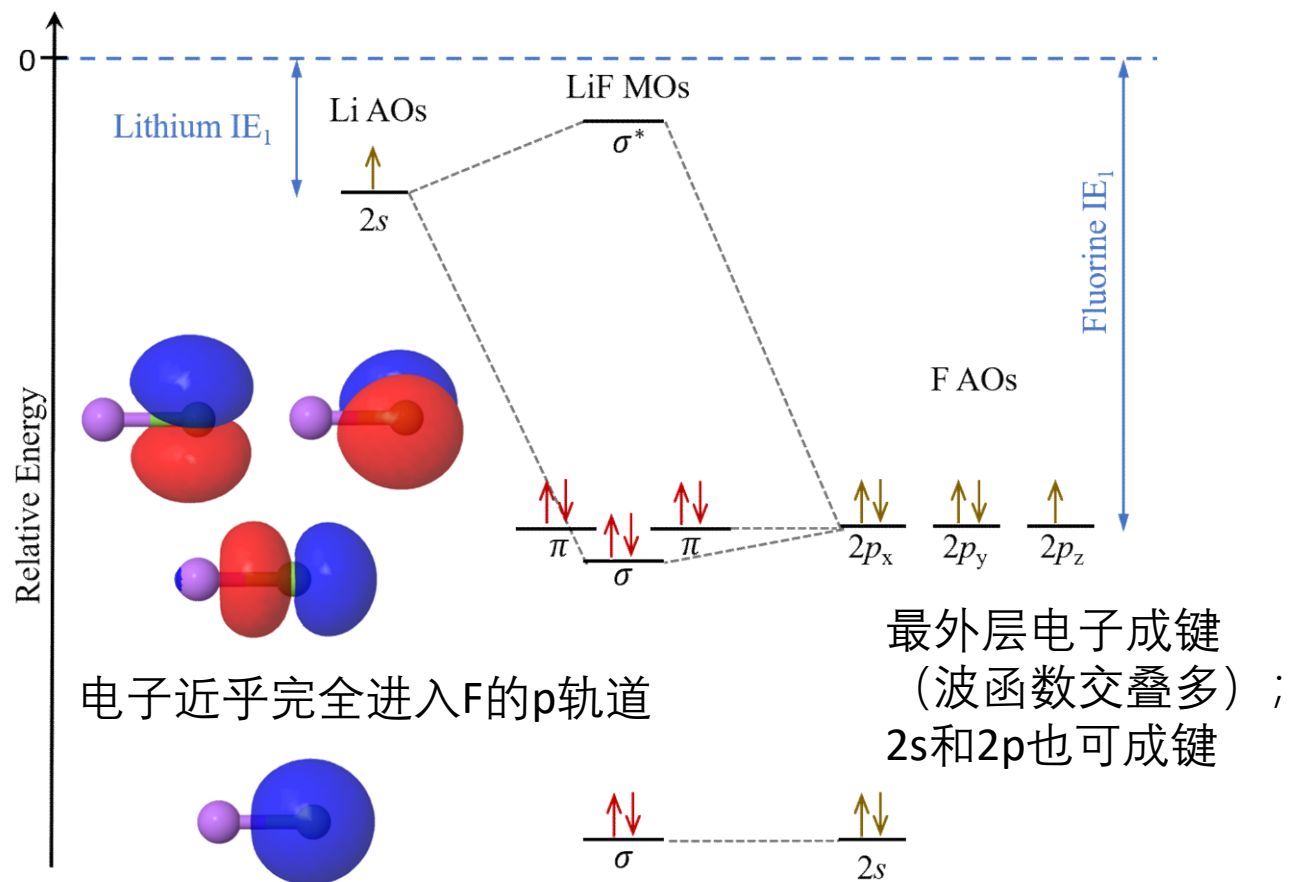
离子键的分子波函数

LiF的分子轨道

LiF的电负性差值约为3，基本属于离子键（超强极性共价键）

“共用电子对”造成的能量降低基本等于电子完全转移造成的能量降低，共价键键能很低，劈裂小

两原子吸引主要靠库仑力



<https://wisc.pb.unizin.org/chem109fall2021ver02/chapter/mos-for-heteronuclear-diatomic-molecules/>

小结：分子中电子

- 如何求解电子状态？

- 1. 解薛定谔方程，—利用原子轨道线性组合，得到波函数，近似满足薛定谔方程；同时得到能级

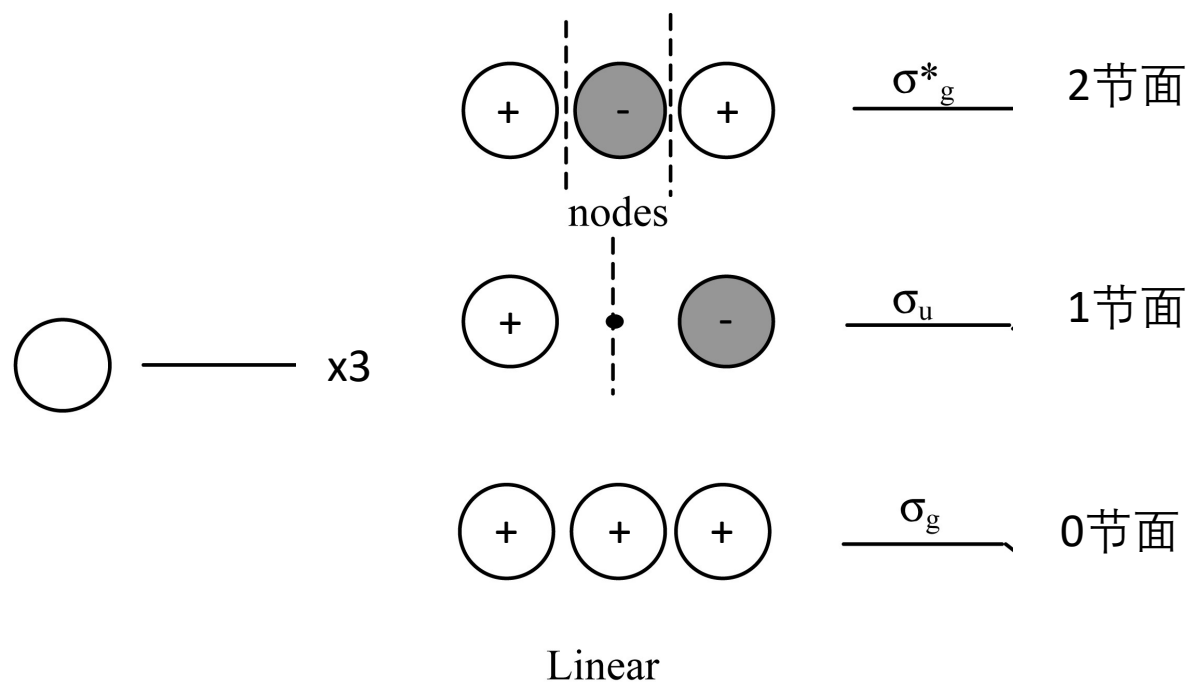
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

- 2b. 利用电子能级填充规律填充电子，判断成键与否和分子的稳定性
- （3b. 和光子（电磁波）作用，利用能量守恒求解）

多原子分子

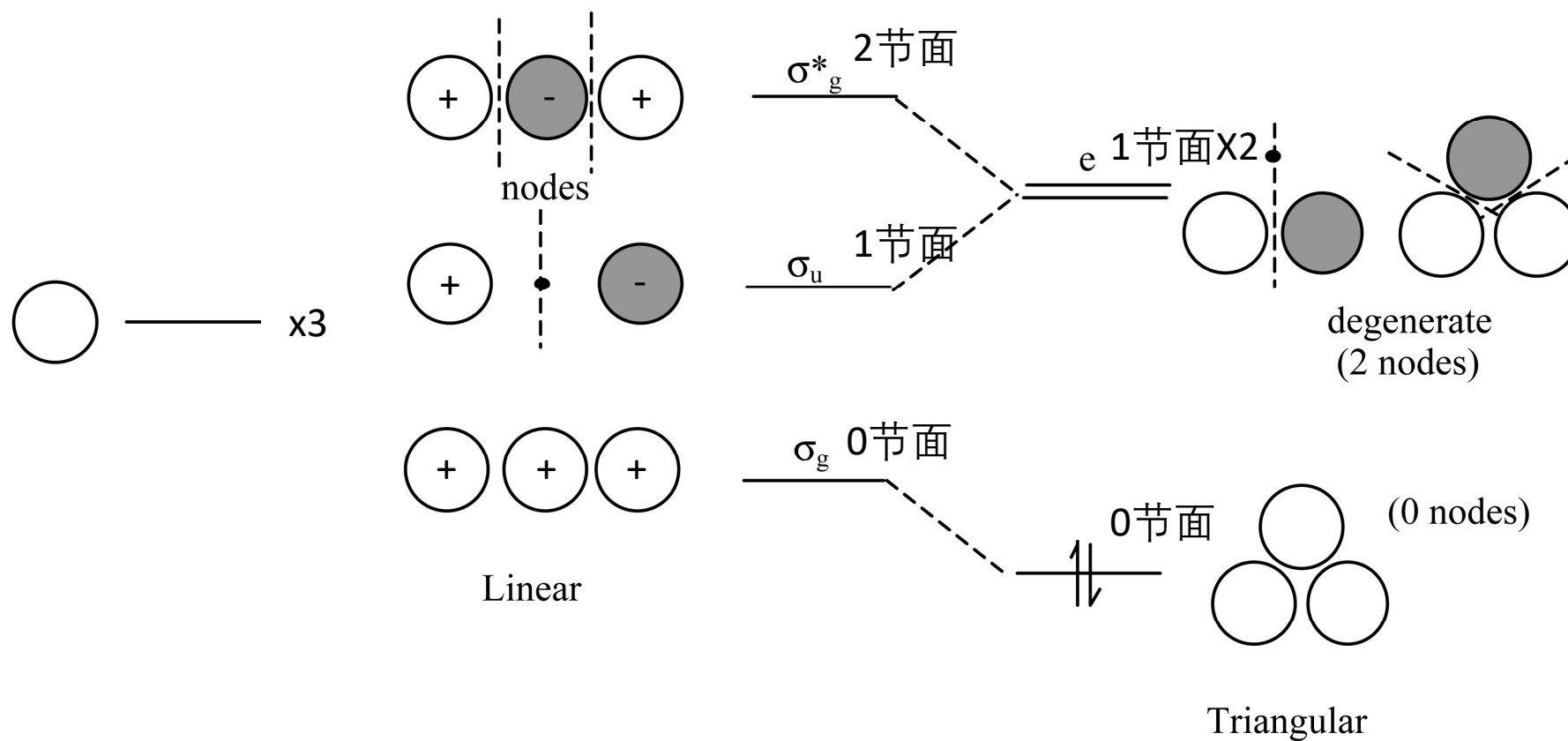
- 分子波函数为相应原子波函数的线性组合
 - $\psi = \alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2 + \cdots + \alpha_N\psi_N$
- 这些线性组合中，平均能量最低的态为大致的分子波函数（因为电子基态的能量最低）
 - $\int \psi^* \hat{E} \psi dV$ 取极小值
 - 与该分子波函数正交的其它态中，能量最低的态也为大致的分子波函数（因为电子第一激发态的能量次低）
 - 以此类推
- 线性组合前后波函数数目守恒
 - ψ_1 、 ψ_2 、...、 ψ_N 会组合出N个分子波函数

为什么氢原子不形成H₃?



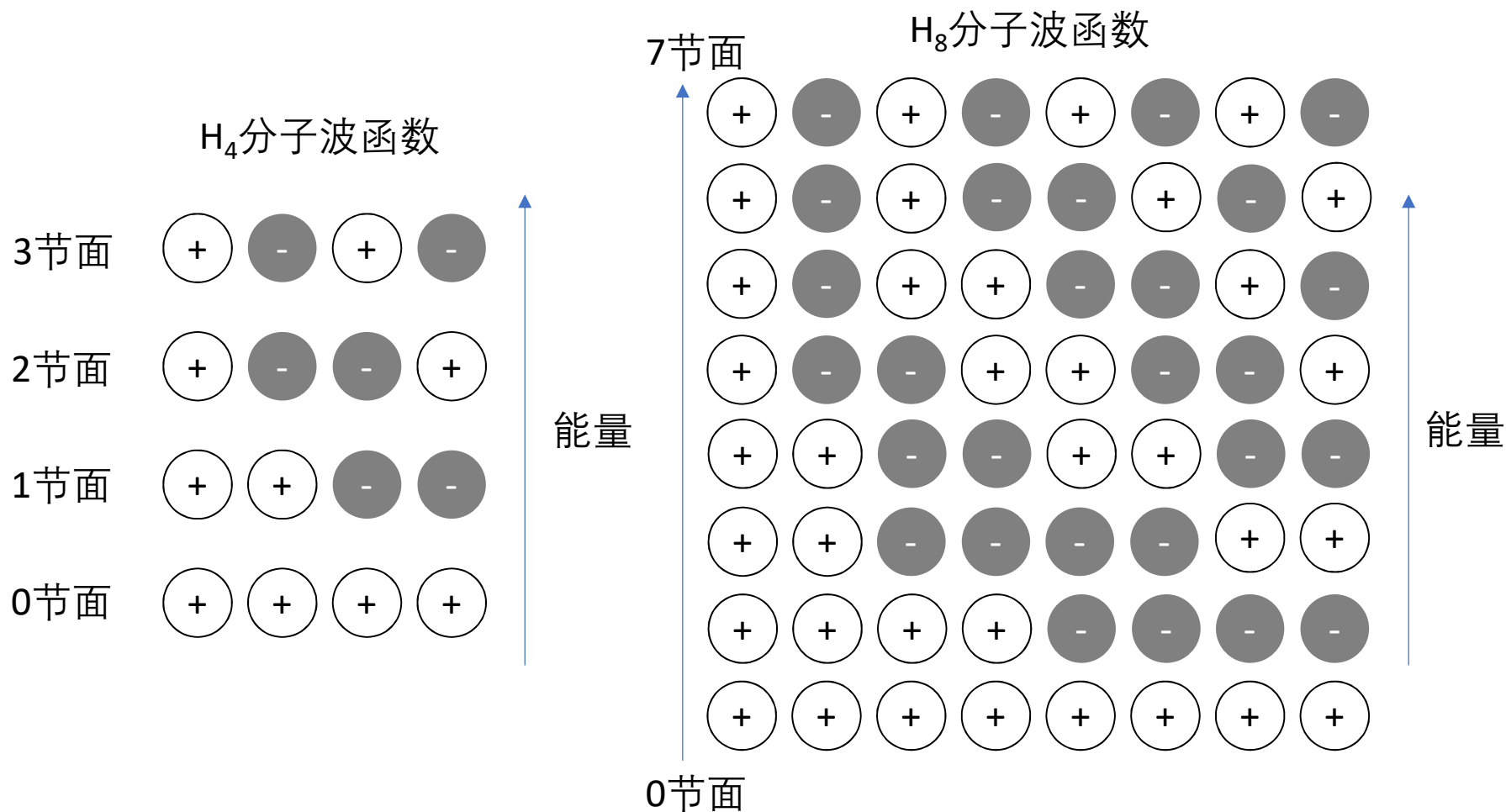
第三个电子能量始终很高，将一个H排斥出去是能量最低的方案

为什么氢原子不形成 H_3 ?



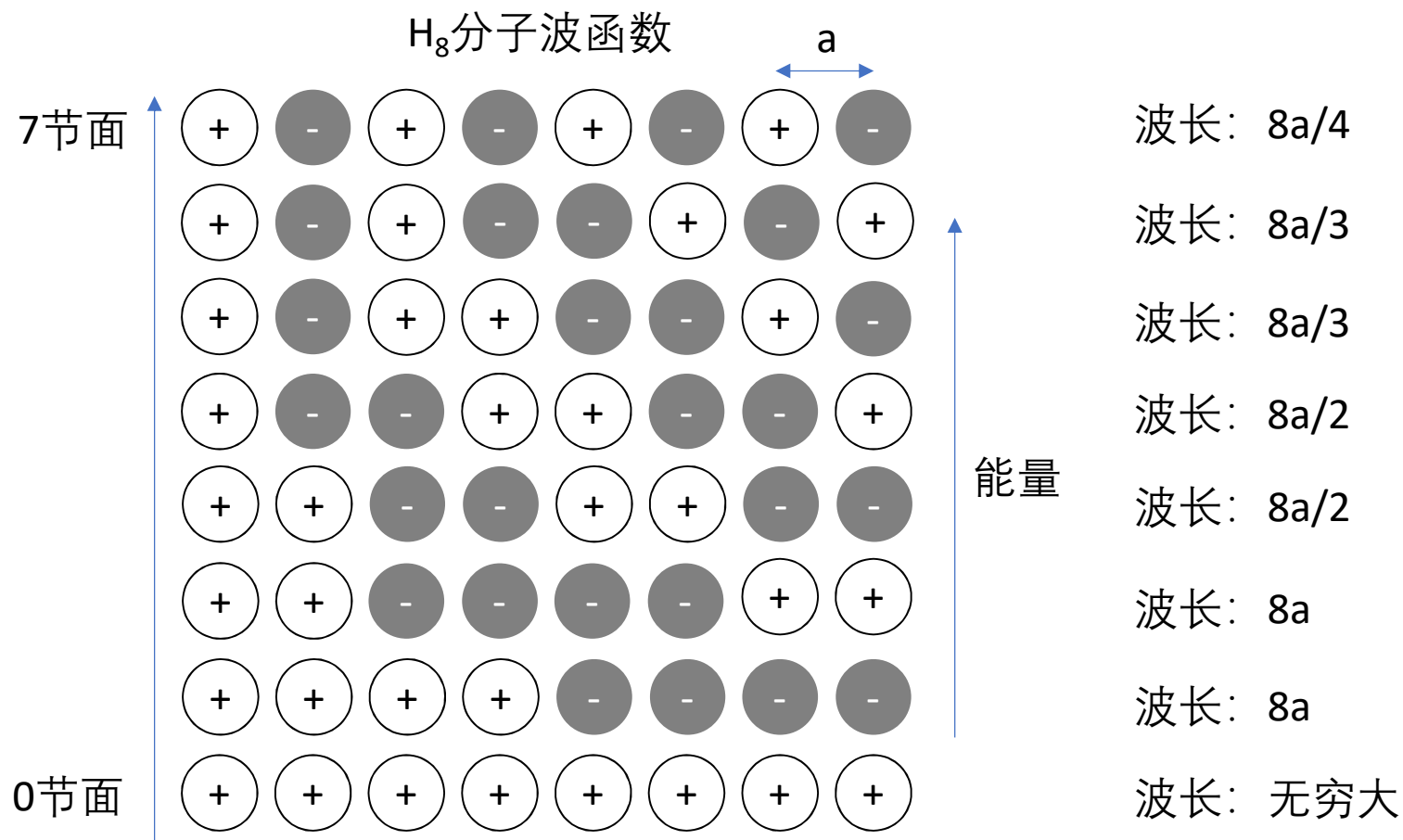
第三个电子能量始终很高，将一个H排斥出去是能量最低的方案

链状 H_N 的分子波函数



N 个氢原子, N 个由1s形成的能级; 0到 $N-1$ 个节面, 能量依次升高

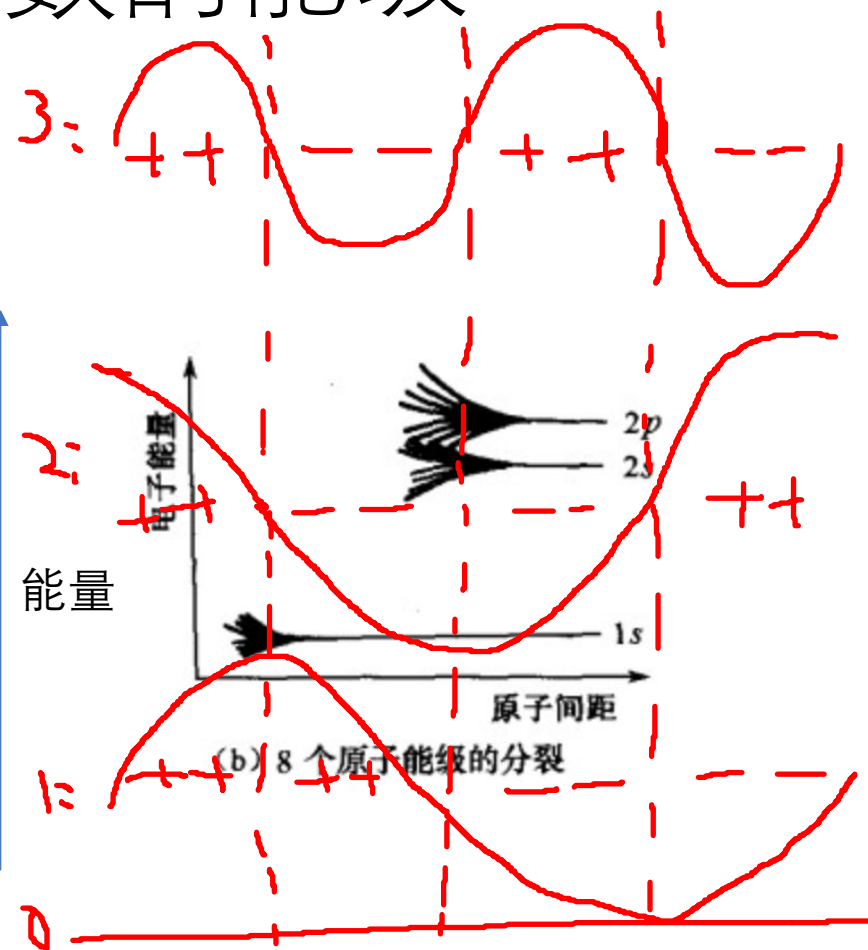
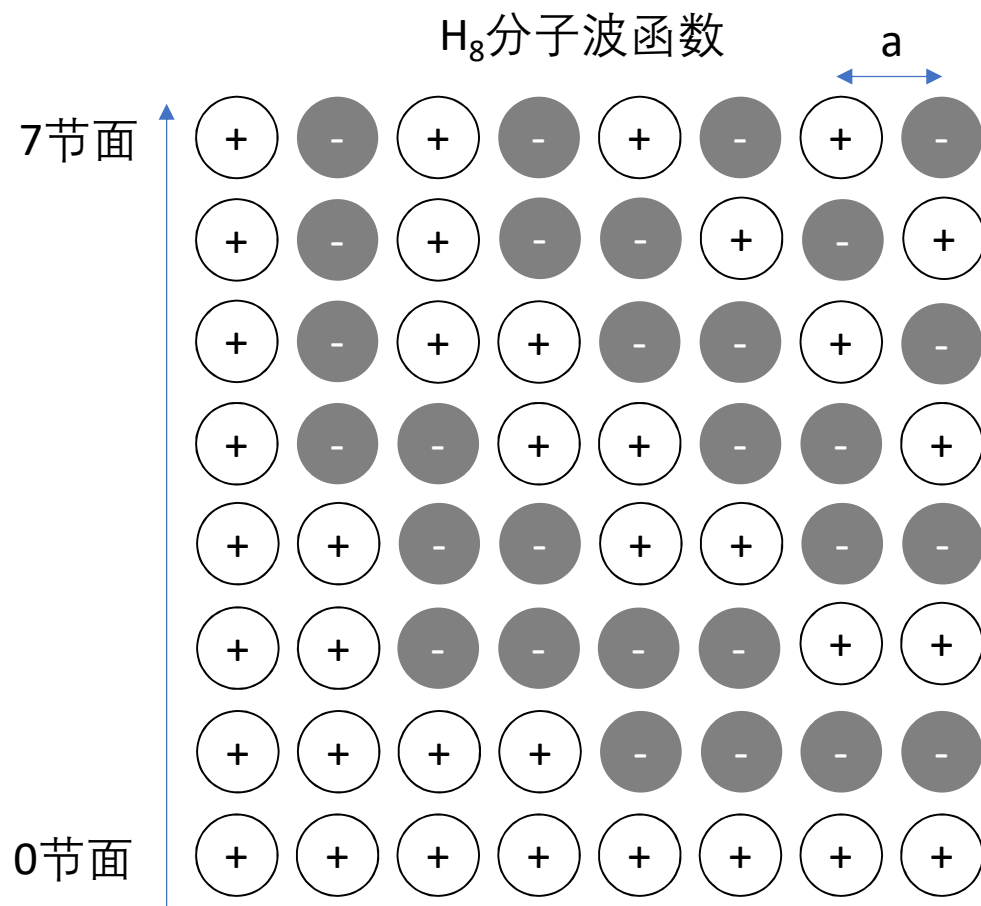
链状 H_N 的分子波函数的“波长”



H_N 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 $k = 0, \pm 2\pi/8a, \pm 4\pi/8a, \pm 6\pi/8a, 8\pi/8a$

链状 H_N 的分子波函数的能级



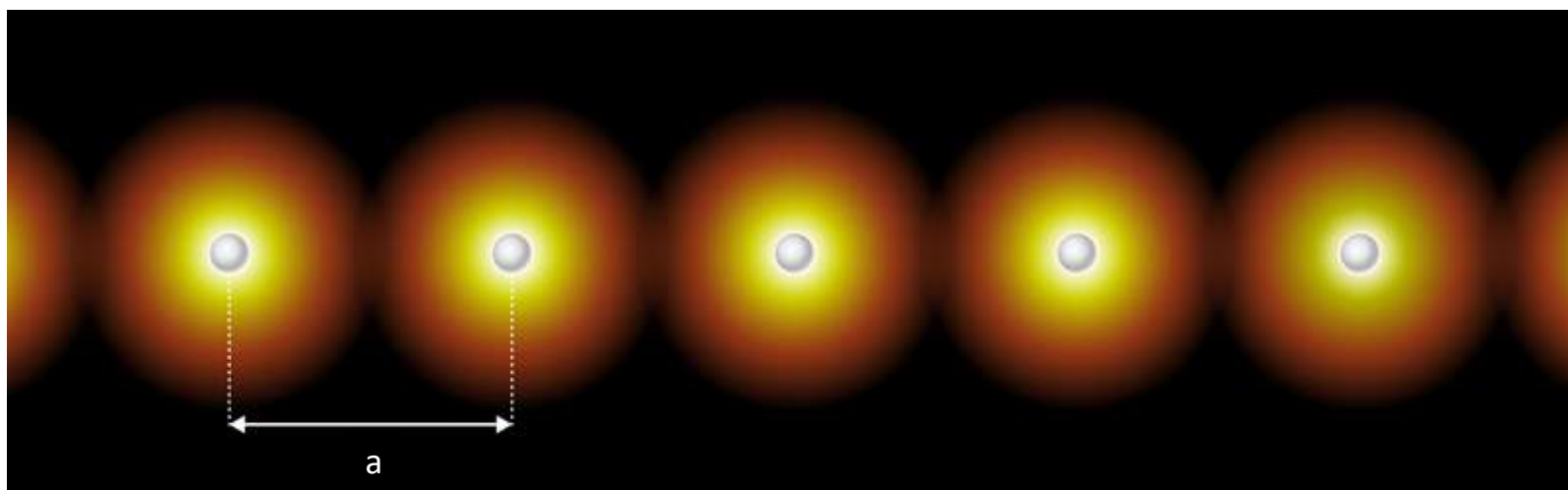
H_N 体系的波函数波长为无穷大、2个 $8a$ 、2个 $8a/2$ 、2个 $8a/3$ 、 $2a$

对应的波矢 $k = 0, \pm 2\pi/8a, \pm 4\pi/8a, \pm 6\pi/8a, 8\pi/8a$

一维氢晶体的波函数

当 N 很大时, H_N 趋近于晶体

氢原子相隔间距 a , 排成链状; 有平移对称性



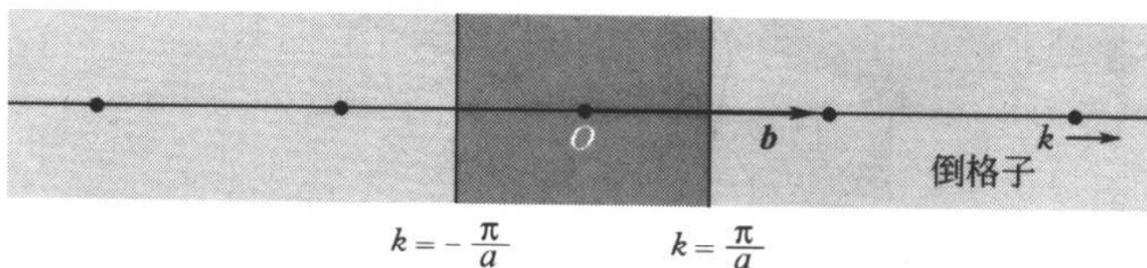
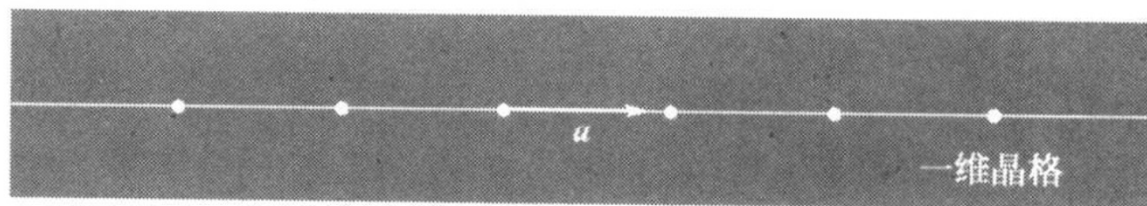
N 个氢原子, N 个由 $1s$ 形成的能级; 0 到 $N-1$ 个节面, 能量依次升高

H_N 体系的波函数波长为无穷大、 2 个 Na 、 2 个 $Na/2$ 、.....、 2 个 $Na/(N/2-1)$ 、 $2a$

对应的波矢 $k = 0$ 、 $\pm 2\pi/Na$ 、.....、 $\pm (N-2)\pi/Na$ 、 π/a , 即 $k = 2m\pi/Na$, $m = -N/2+1, \dots, N/2$

倒格子的原胞：布里渊区

一维晶格的布里渊区



$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

可取 $\mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_3$, 均垂直于 \mathbf{a}_1

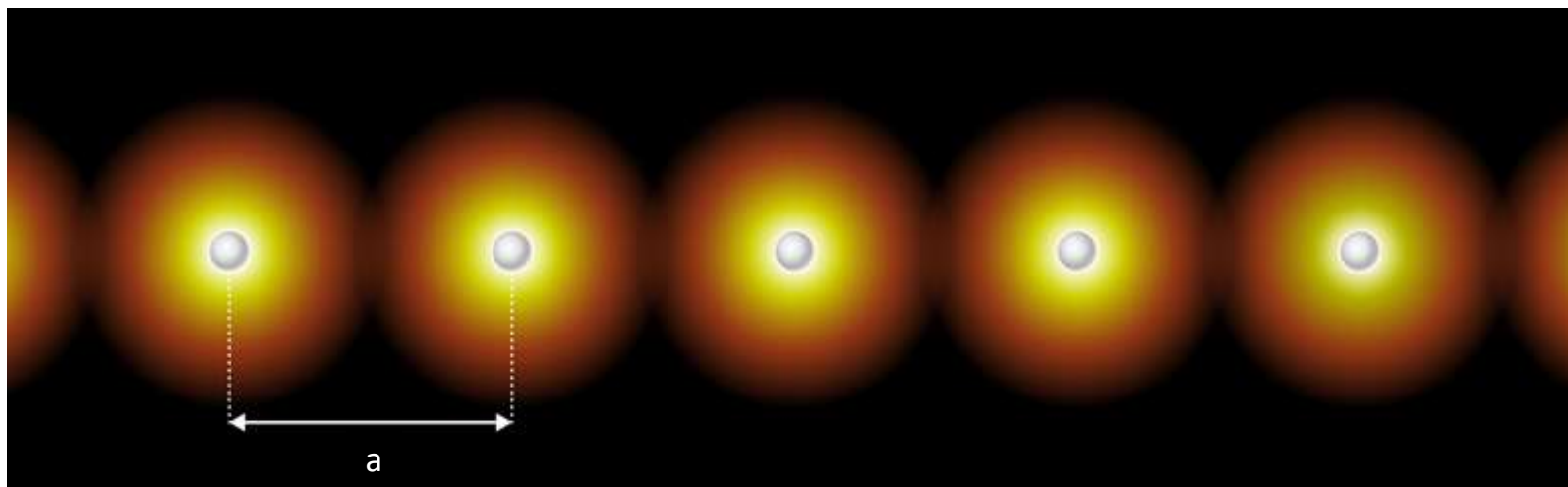
$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1}{a_1^2}$$

$$b_1 = \frac{2\pi}{a_1}$$

图 11 一维晶体的正格子和倒格子。倒格子空间中的基矢是 \mathbf{b} , 长度等于 $2\pi/a$ 。由原点出发的最短倒格矢是 \mathbf{b} 和 $-\mathbf{b}$ 。这些矢量的垂直平分线构成第一布里渊区的边界。边界位于 $k = \pm\pi/a$ 。

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 $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ik \cdot R} \psi_{1s}(x - R)$ 分子波函数是原子波函数的线性组合 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 $\psi_{1s}(x - R)$

$$k = \frac{2m\pi}{Na} \quad m = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}$$

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

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}'

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

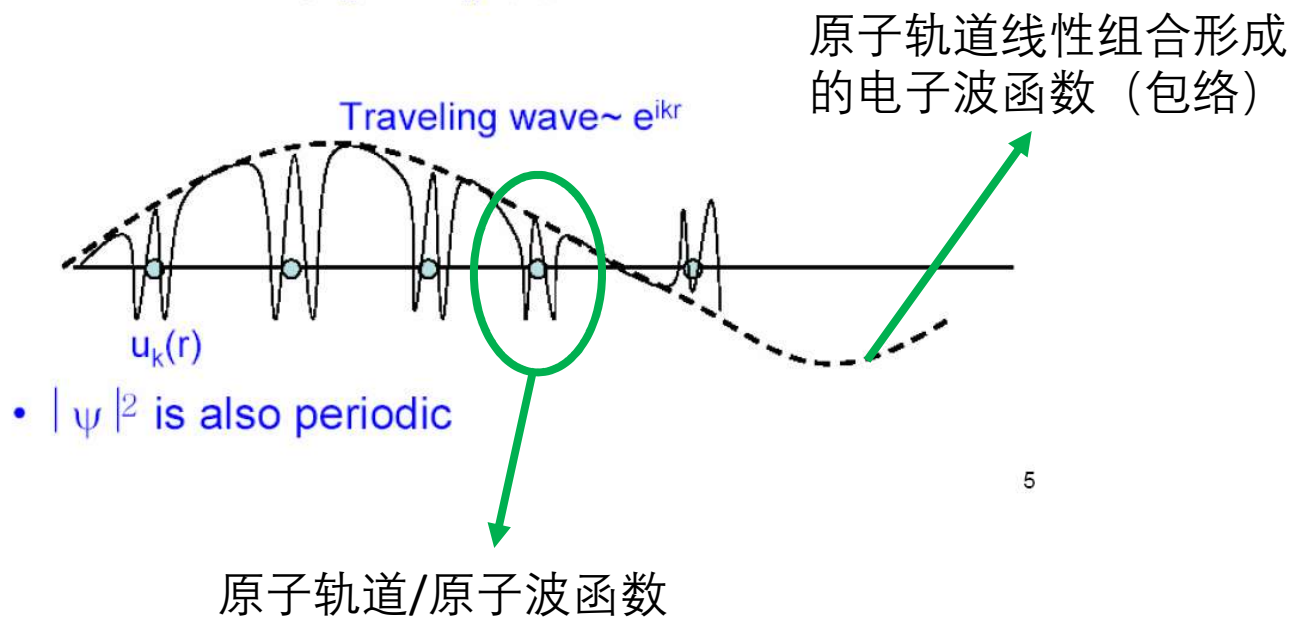
$\psi(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u(\mathbf{x})$, $u(\mathbf{x})$ 有晶格的周期性, 称为布洛赫定理

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

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



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

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

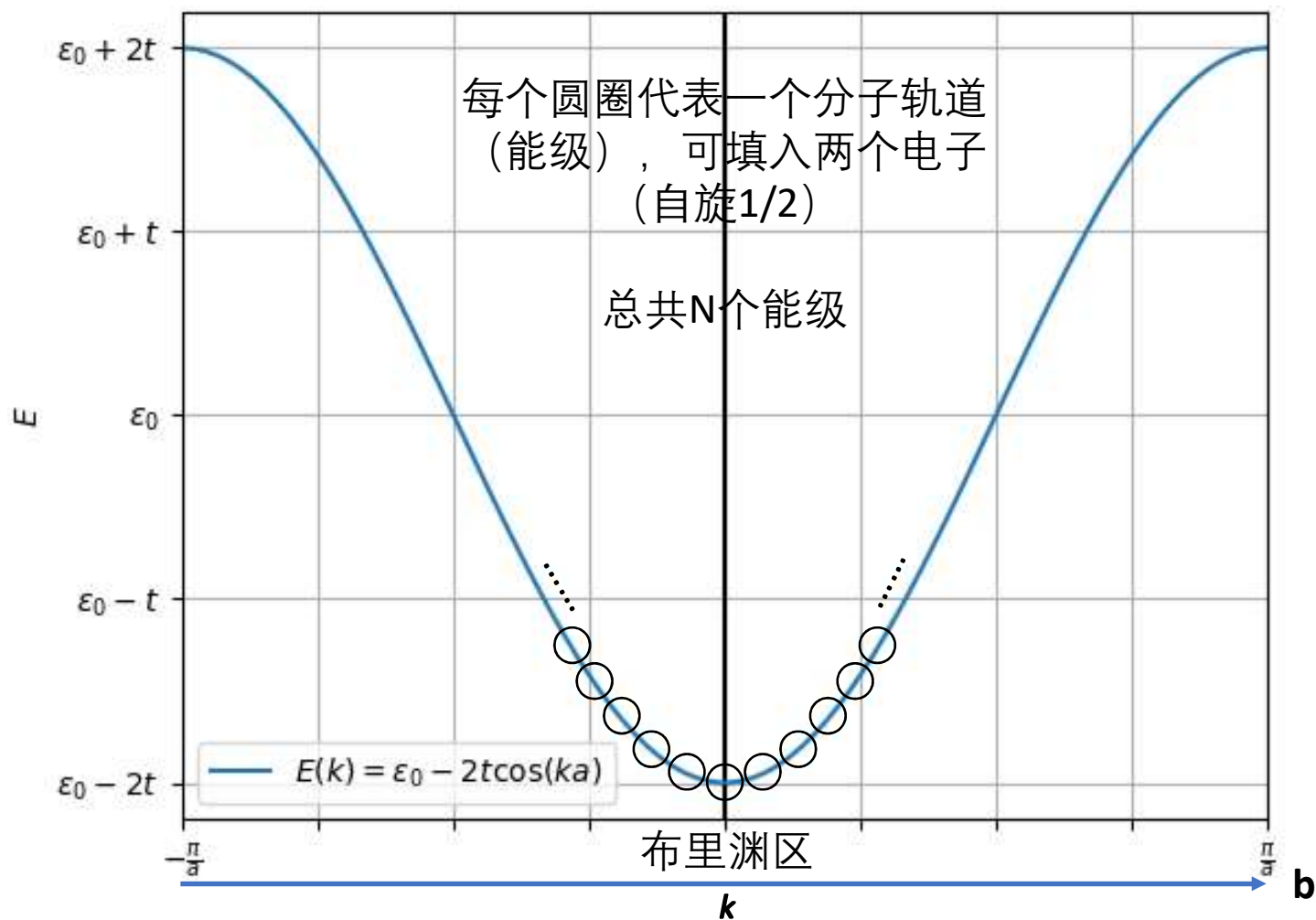
一维氢晶体的能带（紧束缚模型）

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

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

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

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

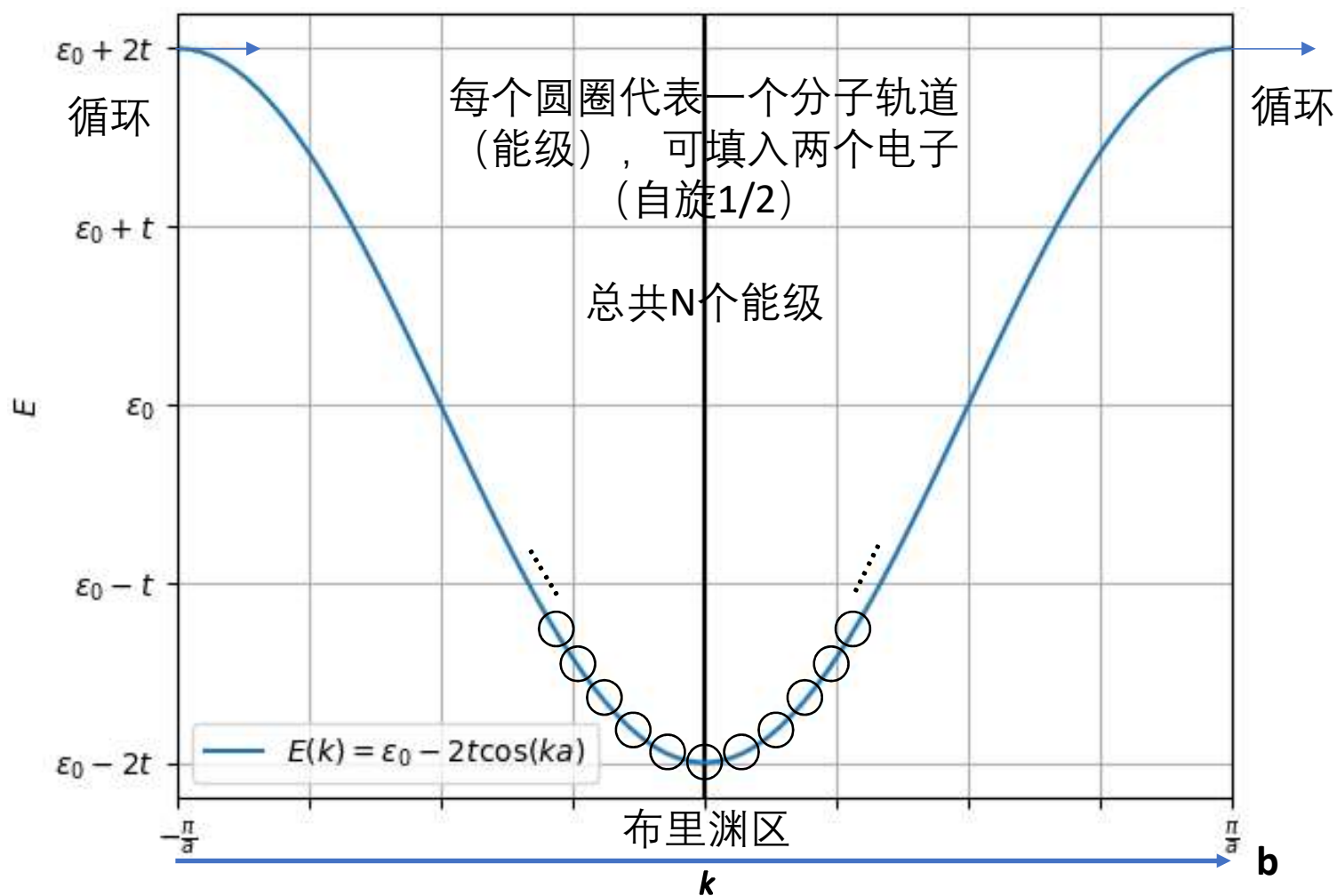
$$(\mathbf{b} \cdot n\mathbf{a} = 2n\pi)$$

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

$$E = E_0 - 2T \cos ka$$

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



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

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

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 $d\omega/d\mathbf{k}$

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 $F = \frac{\hbar dk}{dt}$

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

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： $\Delta k = \frac{2\pi}{Na}$ 设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^{-7} eV量级

(T为键能，eV量级)

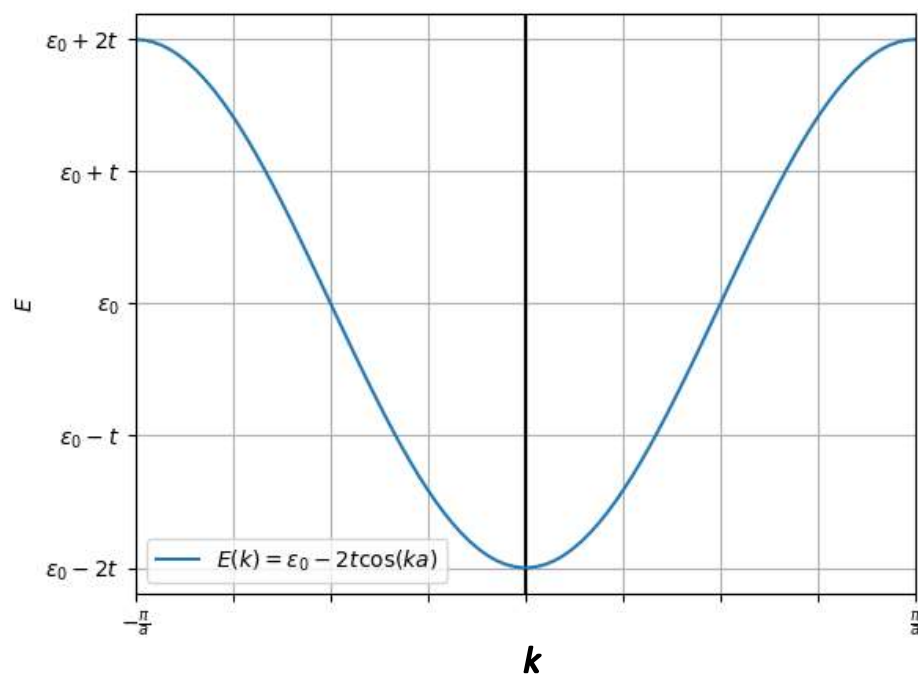
单位k值中波函数（电子态）的数目： $\frac{dZ}{dk} = \frac{1}{\Delta k} = \frac{Na}{2\pi}$

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）

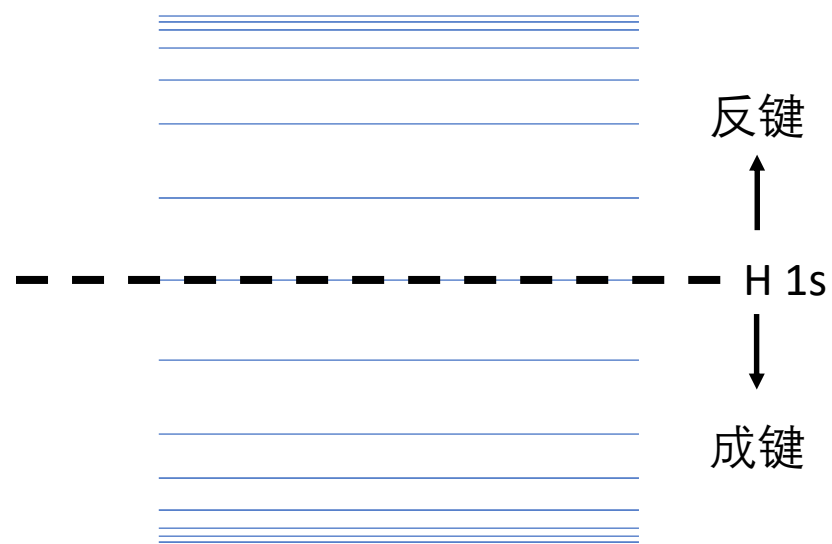
$$\text{DOS} = \frac{dZ}{dE} = \frac{dZ}{dk} \frac{dk}{dE} = \frac{Na}{2\pi} \frac{1}{2Ta \sin ka} = \frac{N}{4\pi T \sin ka}$$

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

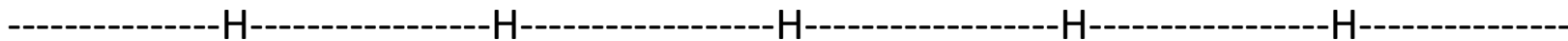
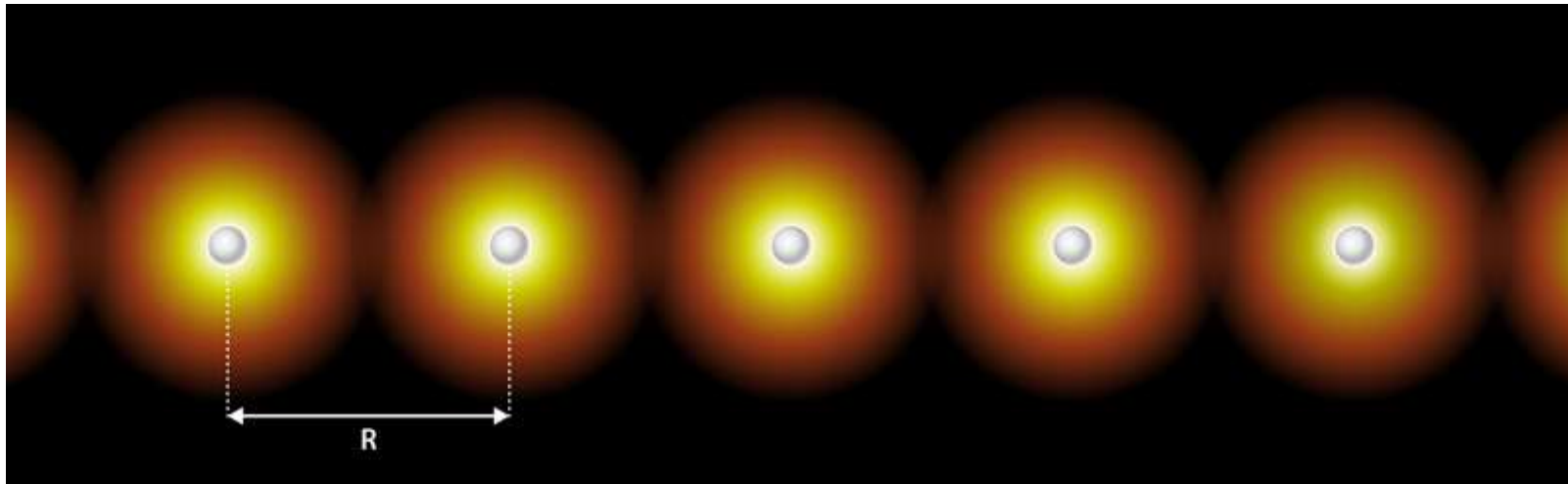
晶体中的共价键是什么？

- 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

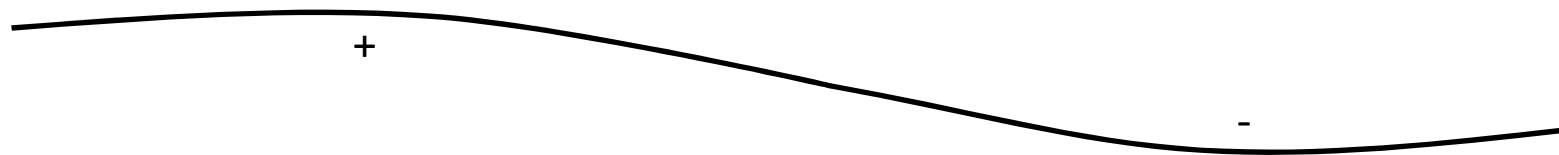
共价键不是局域的棒状结构

- 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
- 共价键对应的就是能带结构

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）

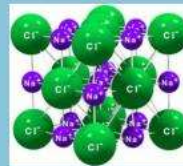


共价键的实质：分子轨道（完全离域），是一组分布于晶体上的波函数
共价键的能量对应能带结构

原子之间的作用：化学键

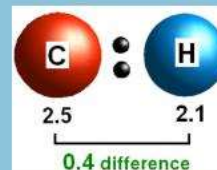
TYPES OF CHEMICAL BONDS

- Ionic bonds



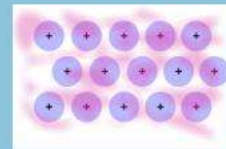
离子键：库仑力

- 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