

【单选题】

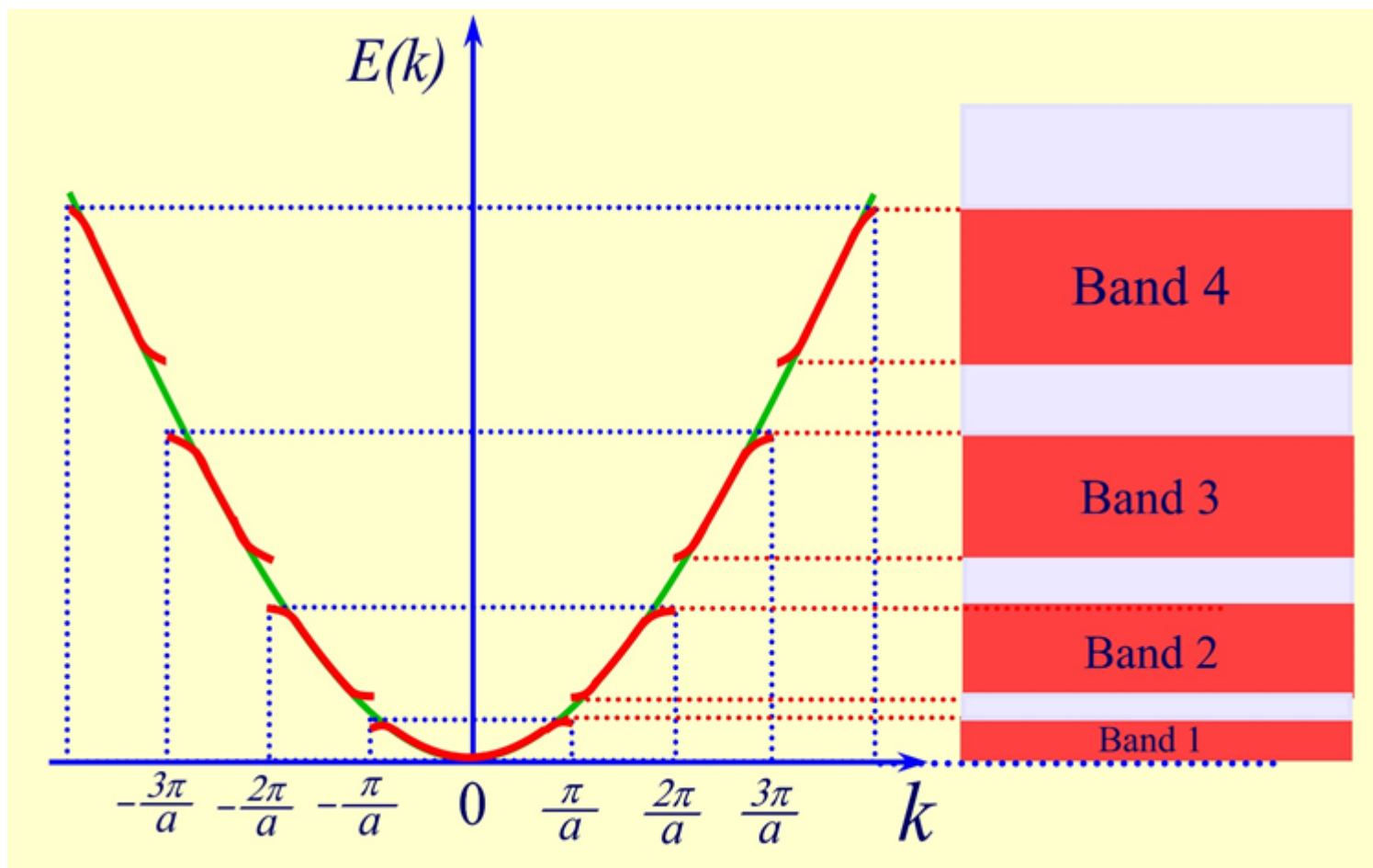
在 N 个原子组成的一维单原子链中，下列结论错误的是

- A、长波极限下可看做连续的一维线
- B、其光学波对应相邻原子运动方向相反
- C、存在 N 种格波
- D、原子的自由度为1

【判断题】

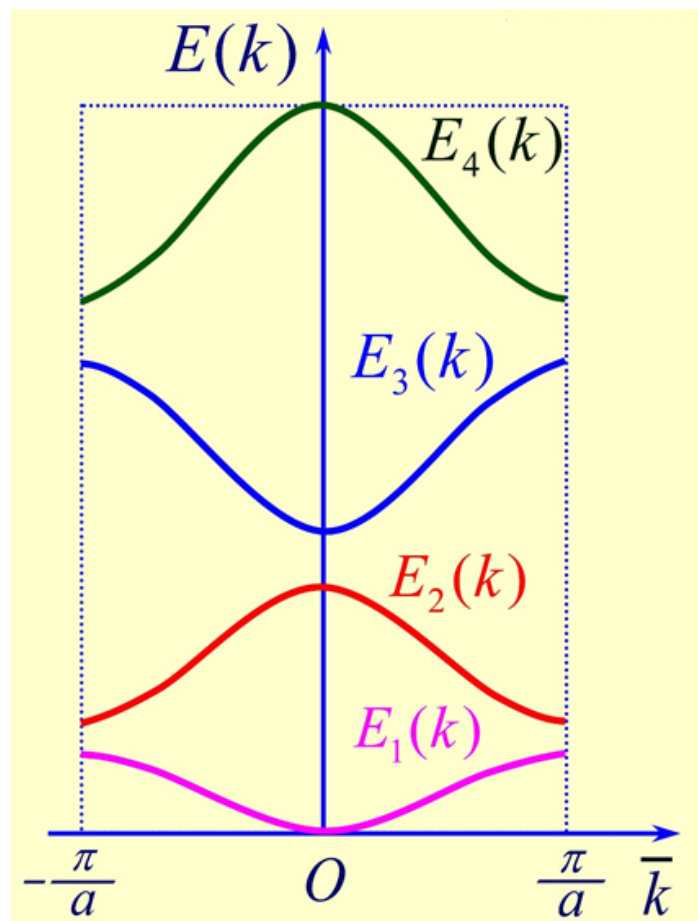
周期性边界条件将格波波矢 q 的取值限制在第一布里渊区内

一维近自由电子近似下的E-k关系



用简约波数表示的能带关系图

$$k = \bar{k} + m \frac{2\pi}{a}$$



§ 4.4 赝势方法

—— 近自由电子模型中假定周期性势场的起伏很小，可以将其看作是微扰，对一些金属计算得到的能带结果和实验结果是相符的

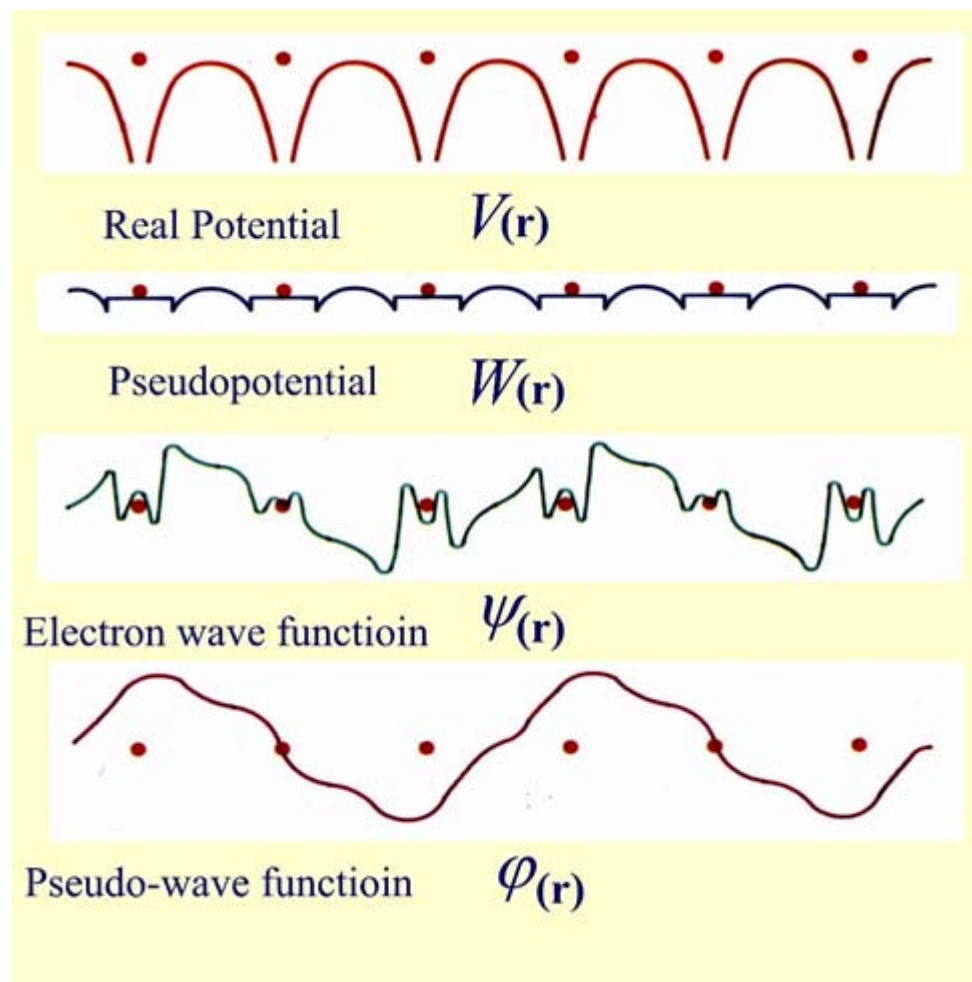
—— 在实际的固体中，在原子核附近，库仑吸引作用使周期性势场偏离平均值很远，在离子实内部势场对电子波函数影响很大，其波函数变化剧烈

—— 显然势场不能被看作是起伏很小的微扰势场。这样的矛盾必须用赝势来解决

—— 在离子实的内部用假想的势能取代真实的势能，在求解薛定谔方程时，若不改变能量本征值和离子实之间区域的波函数

—— 这个假想的势能就叫做赝势

—— 由赝势求出的波函数叫赝波函数，在离子实之间的区域真实的势和赝势给出同样的波函数



§ 4.5 紧束缚方法

1. 模型与微扰计算

紧束缚近似方法的思想

- 电子在一个原子(格点)附近时，主要受到该原子势场的作用，而将其它原子势场的作用看作是微扰
- 将晶体中电子的波函数近似看成原子轨道波函数的线性组合，得到原子能级和晶体中电子能带之间的关系
- *LCAO*理论 — **Linear Combination of Atomic Orbitals**
- 原子轨道线性组合法

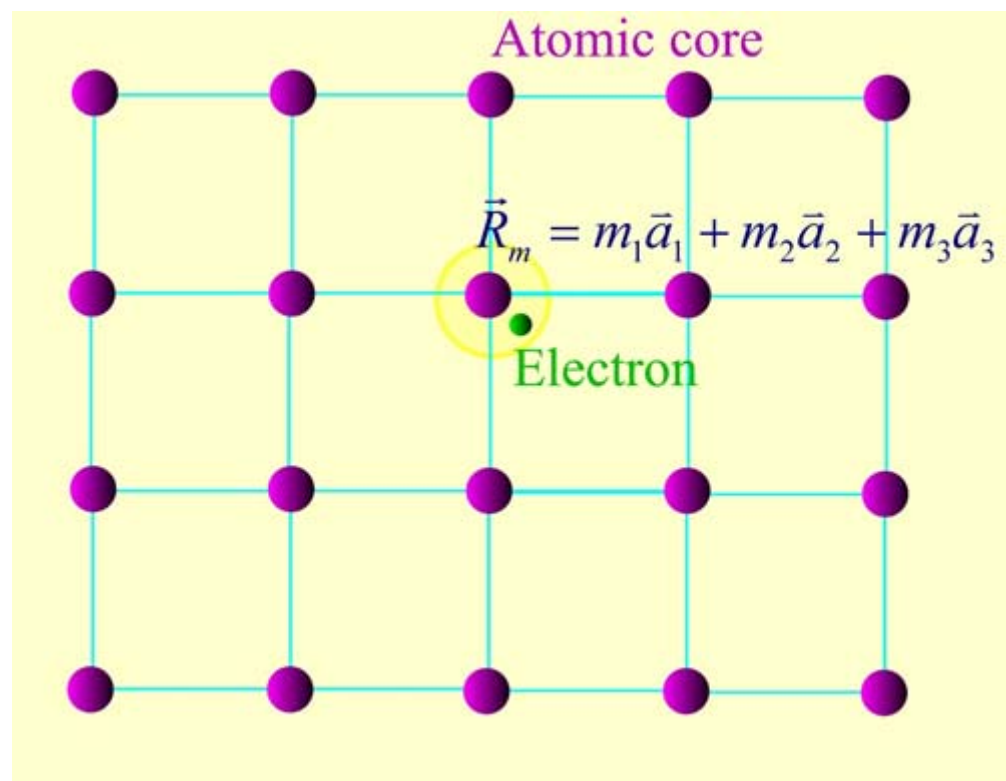
—— 电子在第**m**个原子附近运动，其它原子的作用是微扰

—— 简单晶格原胞只有一个原子

电子在格矢 $\vec{R}_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$ 处原子附近运动

✉ 电子的束缚态波函数

$$\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$



✉ 电子的束缚态波函数 $\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m)\right]\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$V(\vec{r} - \vec{R}_m)$ —— \vec{R}_m 格点的原子在 \vec{r} 处的势场

ε_i —— 电子第 i 个束缚态的能级

$\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ —— 电子第 i 个束缚态的波函数

☒ 晶体中电子的波函数 $\psi(\vec{r})$ 满足的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$U(\vec{r})$ —— 晶体的周期性势场——所有原子的势场之和

——对方程进行变换

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m)\right]\psi(\vec{r}) + [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)$ —— 微扰作用

☒ 微扰以后电子的运动状态

原子轨道线性组合 (LCAO)

- 晶体中有 N 个原子，有 N 个格点，环绕不同格点，有 N 个类似的波函数，它们具有相同的能量本征值 ϵ_i
- 微扰以后晶体中电子的波函数用 N 个原子轨道简并波函数的线性组合构成

晶体中电子的波函数 $\psi(\vec{r}) = \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$

电子的薛定谔方程 $[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$

电子的波函数 $\psi(\vec{r}) = \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ 

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m)\right]\psi(\vec{r}) + [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$\sum_m a_m [\varepsilon_i + U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)]\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = E \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

—— 当原子间距比原子半径大时，不同格点的 $\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$
重叠很小 近似有

$$\int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} = \delta_{nm} \text{ —— 正交关系}$$

$$\sum_m a_m [\varepsilon_i + U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = E \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

以 $\phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n)$ 左乘上面方程 积分得到

$$\sum_m a_m \{ \varepsilon_i \delta_{nm} + \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) d\vec{r} \} = E a_n$$

化简后得到

$$\sum_m a_m \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) d\vec{r} = (E - \varepsilon_i) a_n$$

$$\phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

—— N 种可能选取，方程是 N 个联立方程中的一个方程

$$\sum_m a_m \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) d\vec{r} = (E - \varepsilon_i) a_n$$

变量替换 $\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{R}_m$

势场具有周期性 $U(\vec{\xi} + \vec{R}_m) = U(\vec{\xi})$

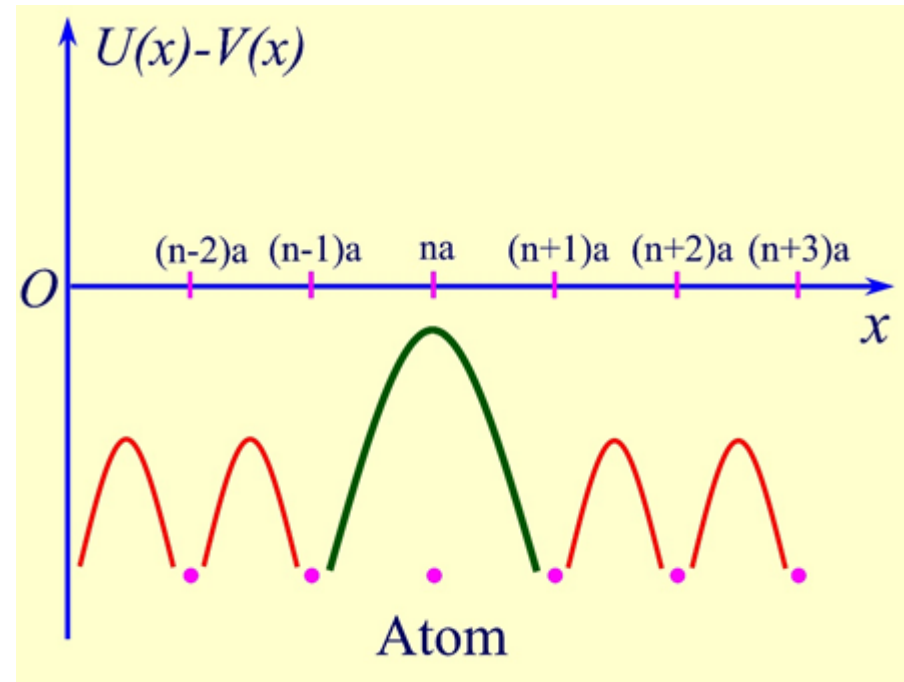
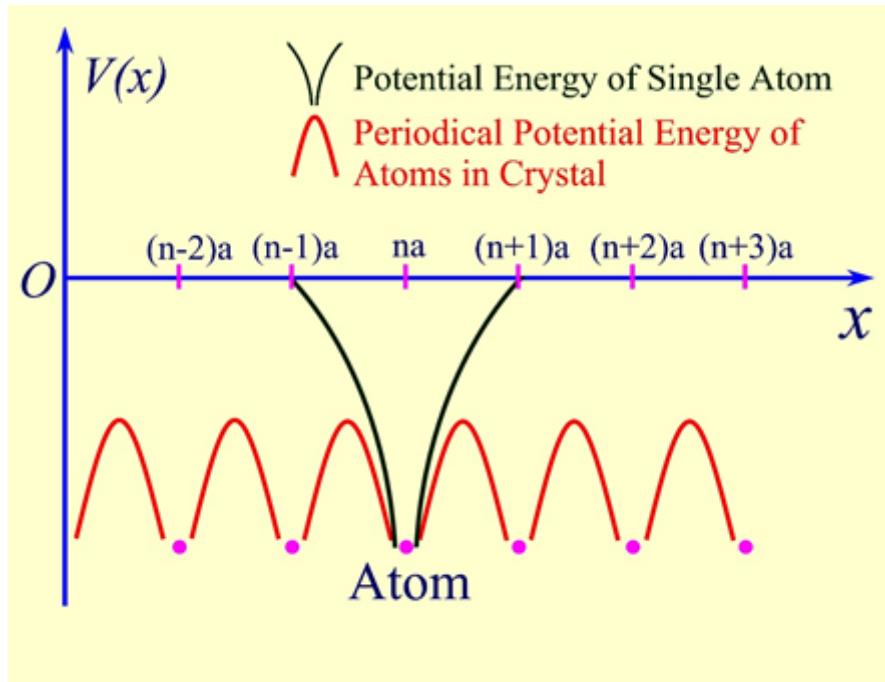
引入函数 $J(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$ —— 表示方程中的积分项

$$\int \phi_i^* [\vec{\xi} - (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi} = -J(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$$

—— 积分只取决与相对位置 $(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$

$$\int \phi_i^* [\vec{\xi} - (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi} = -J(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$$

$U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})$ —— 周期性势场减去原子的势场，仍为负值



$$-\sum_m a_m J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) = (E - \varepsilon_i) a_n$$

—— 关于 \mathbf{a}_m 为未知数的 N 个齐次线性方程组

—— \mathbf{a}_m 只由 $(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$ 来决定

方程的解

$$a_m = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$$

$$a_n = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$$

\vec{k} —— 任意常数矢量

$$E - \varepsilon_i = -\sum_m J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}$$

$$E - \varepsilon_i = -\sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \quad \vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m$$

对于确定的 \vec{k}

波函数
$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$a_m = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$$

晶体中电子的波函数
$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

能量本征值
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

✉ 晶体中电子的波函数具有布洛赫函数形式

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sum N} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

改写为

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sum N} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left[\sum_m e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_m)} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \right]$$

$$\left[\sum_m e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_m)} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \right] \quad \text{—— 晶格周期性函数}$$

\vec{k} — 简约波矢，取值限制在简约布里渊区

周期性边界条件

$$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3$$

\vec{k} 的取值有 N 个，每一个 \vec{k} 值对应波函数

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

晶体中电子波函数 $\psi_k(\vec{r})$

—— 两者存在么正变换

原子束缚态波函数 $\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \text{ —— } N \text{ 个波函数表示为}$$

$$\begin{pmatrix} \psi_{k_1} \\ \psi_{k_2} \\ \vdots \\ \psi_{k_N} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_1}, & e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_2} \dots e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_N} \\ e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_1}, & e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_2} \dots e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_N} \\ \vdots & \vdots \\ e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}_1}, & e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}_2} \dots e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_1) \\ \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_2) \\ \vdots \\ \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_N) \end{pmatrix}$$

能量本征值 $E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$

—— 对于原子的一个束缚态能级， \mathbf{k} 有 N 个取值

—— 原子结合成固体后，电子具有的能量形成一系列能带

能量本征值 $E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$

✉ 简化处理

$$-J(\vec{R}_s) = \int \phi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi}$$

$$\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{R}_m \qquad \vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m$$

$$\phi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s) \text{ and } \phi_i(\vec{\xi})$$

—— 表示相距为 $(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$ 两个格点的波函数

—— 当两个函数有一定重合时，积分不为零

$$-J(\vec{R}_s) = \int \phi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi}$$

—— 最完全的重叠 $\vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m = 0$

$$J_0 = - \int \phi_i^*(\vec{\xi}) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi}$$

$$J_0 = - \int |\phi_i(\vec{\xi})|^2 [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] d\vec{\xi}$$

其次考虑近邻格点的格矢 \vec{R}_s

能量本征值 $E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{\vec{R}_s = \text{Nearest}} J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$

例题 计算简单立方晶格中由原子s态形成的能带

☒ s态的波函数是球对称的，在各个方向重叠积分相同

$$\text{能量本征值 } E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{R_s = \text{Nearest}} J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

$J(\vec{R}_s)$ 具有相同的值 表示为 $J_1 = J(\vec{R}_s)$

s态波函数为偶宇称 $\phi_s(-\vec{r}) = \phi_s(\vec{r})$

$$J_1 = J(\vec{R}_s) = -\int \phi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi} > 0$$

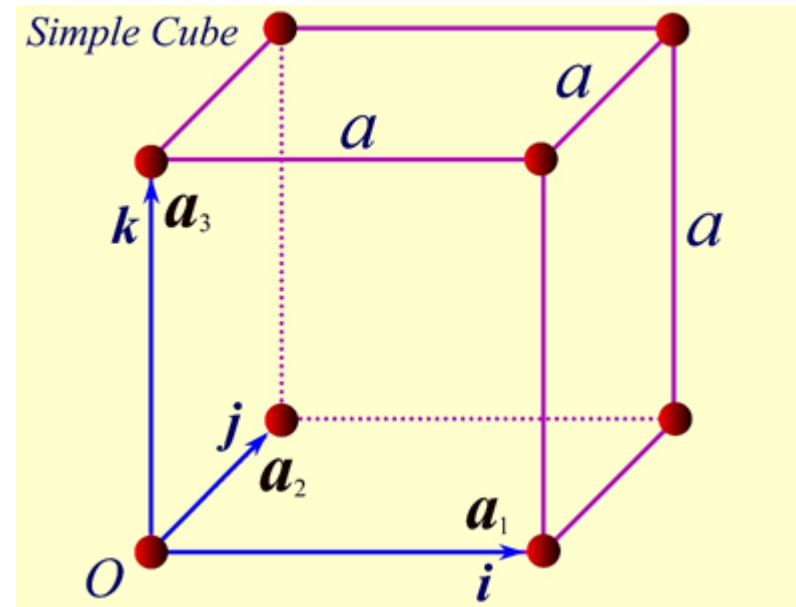
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - J_1 \sum_{R_s = \text{Nearest}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

—— 简立方六个近邻格点

$$\vec{R}_1 = a\vec{i}, \quad \vec{R}_2 = -a\vec{i}, \quad \vec{R}_3 = a\vec{j}$$

$$\vec{R}_4 = -a\vec{j}, \quad \vec{R}_5 = a\vec{k}, \quad \vec{R}_6 = -a\vec{k}$$

$$\vec{k} = k_x\vec{i} + k_y\vec{j} + k_z\vec{k}$$



代入

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - J_1 \sum_{R_s = \text{Nearest}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - J_1 (e^{-ik_x a} + e^{ik_x a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_z a} + e^{ik_z a})$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1 (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

—— 第一布里渊区几个点的能量

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$\Gamma: \vec{k} = (0, 0, 0)$$

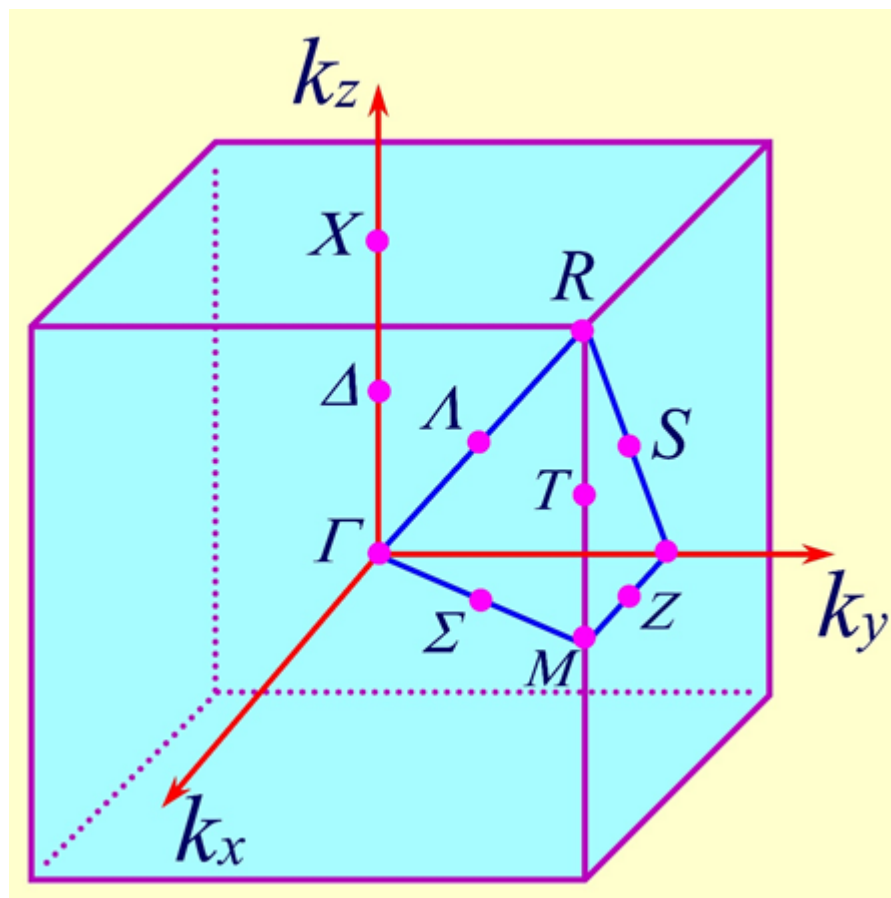
$$E^\Gamma = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1$$

$$X: \vec{k} = (0, 0, \frac{\pi}{a})$$

$$E^X = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1$$

$$R: \vec{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$$

$$E^R = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1$$

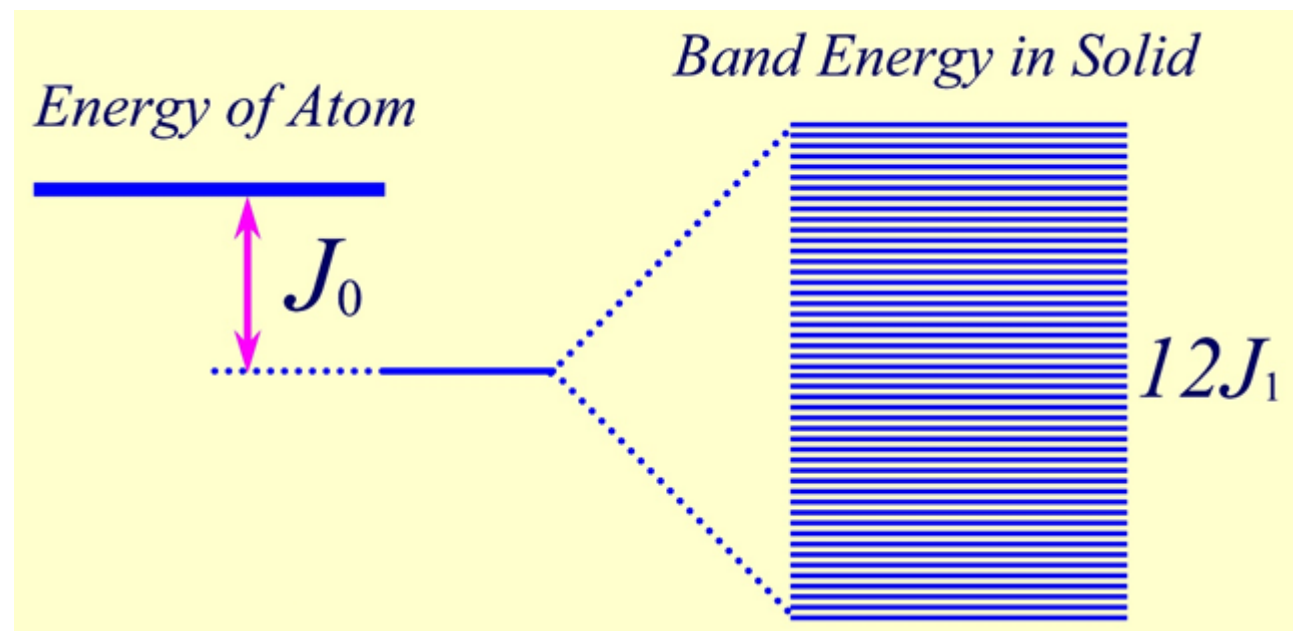


Γ 点和 R 点分别对应能带底和能带顶

$$\Gamma: E^{\Gamma} = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1 \quad J_1 > 0$$

$$R: E^R = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1 \quad J_1 = J(\vec{R}_s)$$

—— 带宽取决于 J_1 ，大小取决于近邻原子波函数之间的相互重叠，重叠越多，形成能带越宽

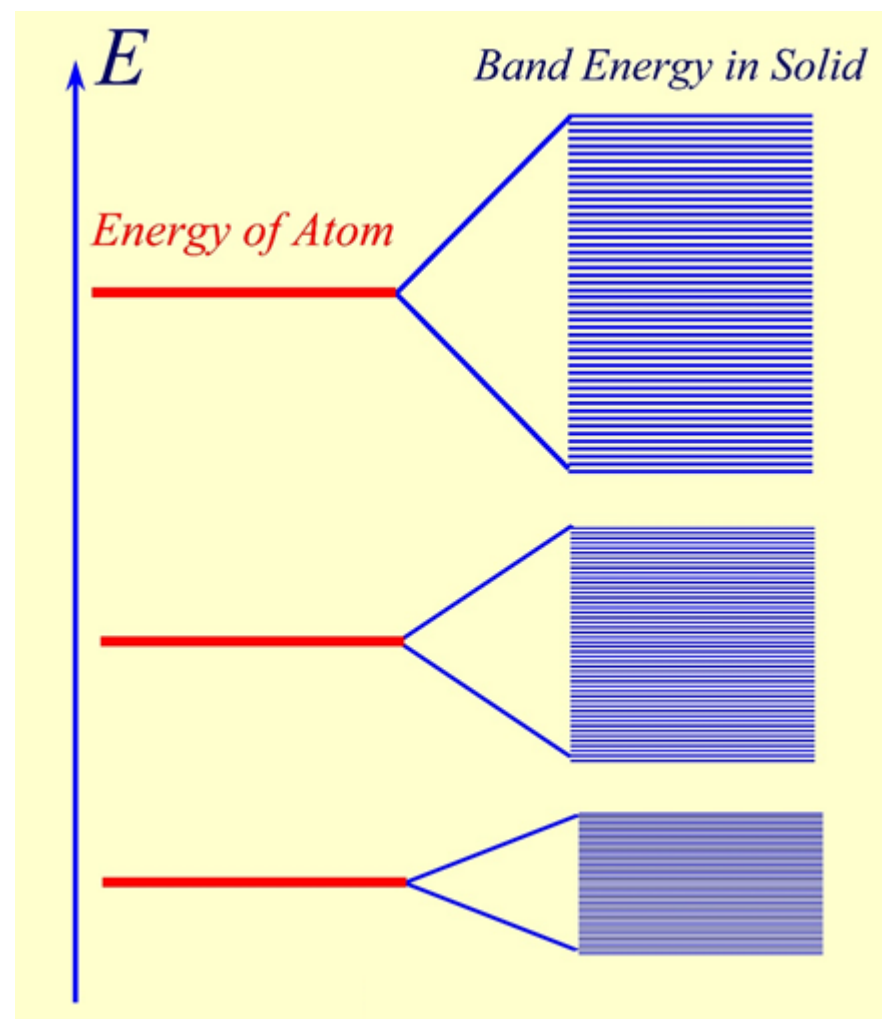


2. 原子能级与能带的对应

—— 一个原子能级 ϵ_i 对应一个能带，不同的原子能级对应不同的能带。当原子形成固体后，形成了一系列能带

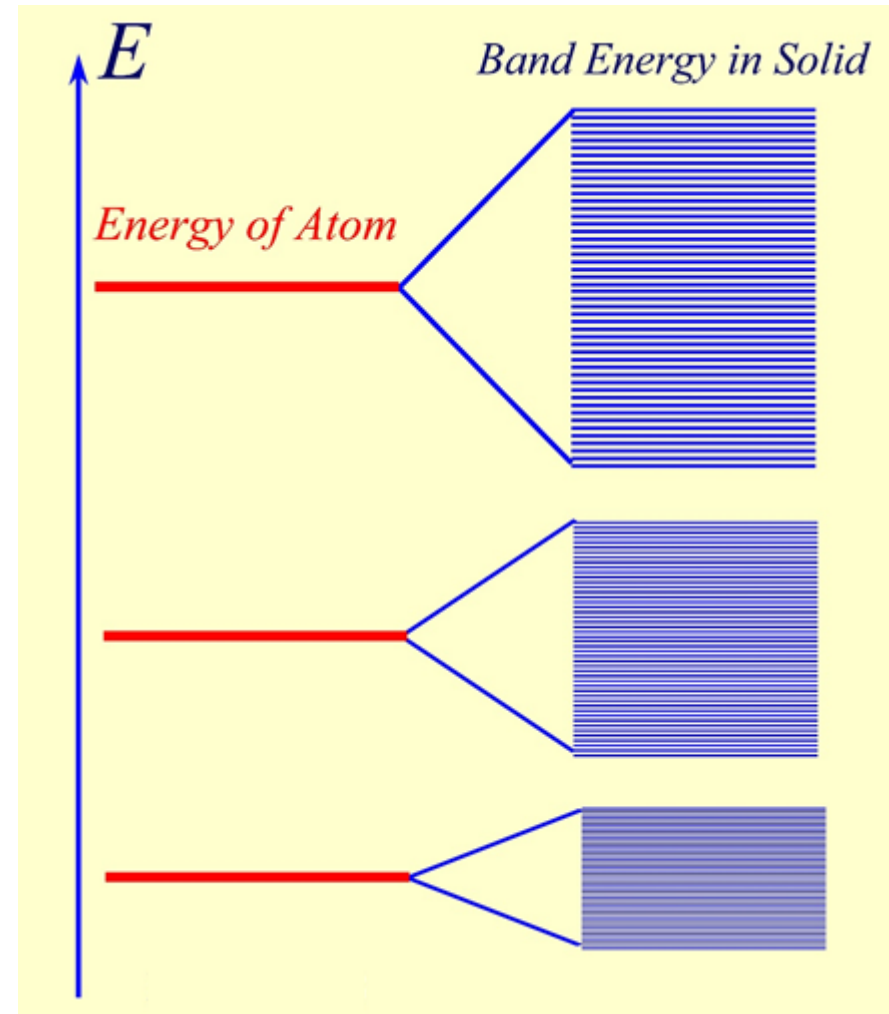
—— 能量较低的能级对应的能带较窄

—— 能量较高的能级对应的能带较宽



—— 简单情况下，原子能级和能带之间有简单的对应关系，如ns带、np带、nd带等等

—— 由于p态是三重简并的，对应的能带发生相互交叠，d态等一些态也有类似能带交叠



紧束缚讨论中 —— 只考虑不同原子、相同原子态之间的相互作用

—— 不考虑不同原子态之间的作用

—— 对于内层电子能级和能带有一一对应的关系
对于外层电子，能级和能带的对应关系较为复杂

—— 一般的处理方法

- 1) 主要由几个能量相近的原子态相互组合形成能带
- 2) 略去其它较多原子态的影响

—— 讨论分析同一主量子数中的s态和p态之间相互作用

—— 略去其它主量子数原子态的影响

—— 处理思路和方法

- 1) 将各原子态组成布洛赫和
- 2) 再将能带中的电子态写成布洛赫和的线性组合
- 3) 最后代入薛定谔方程求解组合系数和能量本征值

—— 同一主量子数中的
s态和p态之间相互作用

$$\psi_k^s = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_s(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$\psi_k^{p_x} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_x}(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

—— 各原子态组成布洛赫和

$$\psi_k^{p_y} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_y}(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

—— 能带中的电子态

$$\psi_k^{p_z} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$\psi_k = a_{1k} \psi_k^s + a_{2k} \psi_k^{p_x} + a_{3k} \psi_k^{p_y} + a_{4k} \psi_k^{p_z}$$

—— 布洛赫和的线性组合

——能带中的电子态

$$\psi_k = a_{1k} \psi_k^s + a_{2k} \psi_k^{p_x} + a_{3k} \psi_k^{p_y} + a_{4k} \psi_k^{p_z}$$

代入薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

求解组合系数 $a_{1k}, a_{2k}, a_{3k}, a_{4k}$ 能量本征值 E

—— 复式格子

一个原胞中有 l 个原子，原子的位置

$$\vec{R}_m + \vec{r}_\alpha = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \vec{r}_\alpha$$

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

\vec{r}_α —— 原胞中不同原子的相对位移

布洛赫和

$$\psi_k^{\alpha \cdot i} = \frac{1}{N} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{r}_\alpha)$$

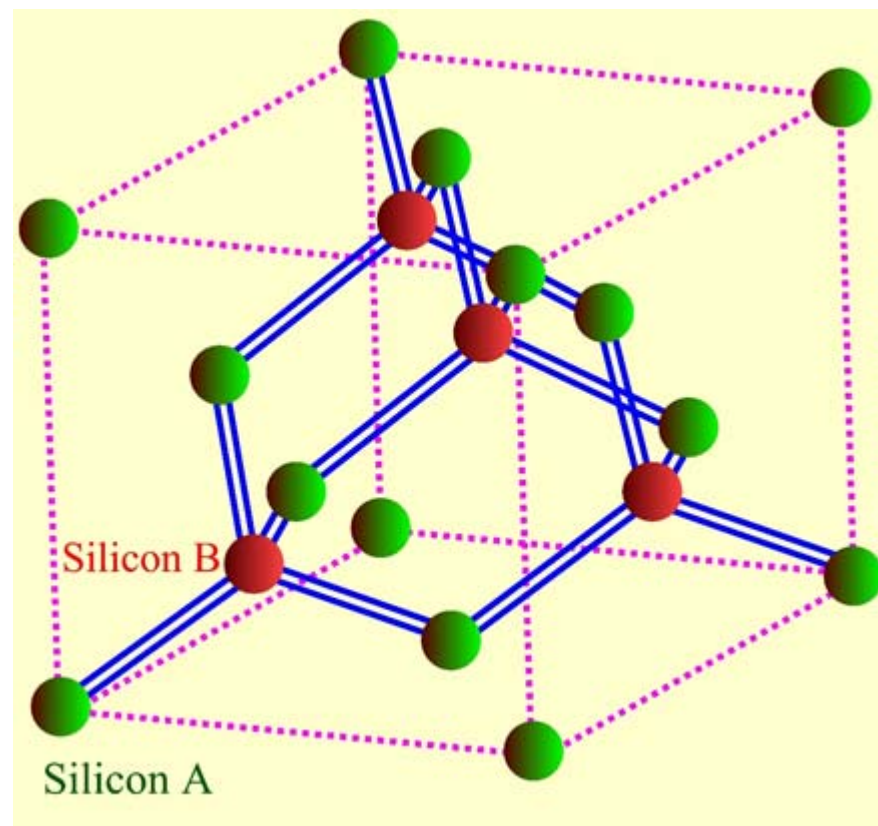
—— α 表示不同的分格子， i 表示不同的原子轨道

—— 具有金刚石结构的Si，原胞中有1个A位和1个B位原子
A位原子格子与B位原子格子的相对位移

$$\tau = \frac{1}{4}(a, a, a)$$

—— 坐标原点选取在A位格子的格点上

$$\vec{r}_A = 0, \quad \vec{r}_B = \vec{\tau}$$



Si晶体中3s和3p轨道相互杂化至少需要八个布洛赫和

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_k^{As} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_s(\vec{r} - \vec{R}_m) \\ \psi_k^{Ap_x} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_x}(\vec{r} - \vec{R}_m) \\ \psi_k^{Ap_y} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_y}(\vec{r} - \vec{R}_m) \\ \psi_k^{Ap_z} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_m) \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_k^{Bs} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_s(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau}) \\ \psi_k^{Bp_x} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_x}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau}) \\ \psi_k^{Bp_y} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_y}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau}) \\ \psi_k^{Bp_z} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau}) \end{array} \right\}$$

—— **Si**的价带和导带是上面八个布洛赫和的线性组合

—— 也可以看作是Si
原子进行轨道杂化，
形成四个杂化轨道

近邻原子的杂化轨道之
间形成成键态和反键态

$$\varphi_{h_1} = \frac{1}{2}(\varphi_s + \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_2} = \frac{1}{2}(\varphi_s + \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_3} = \frac{1}{2}(\varphi_s - \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_4} = \frac{1}{2}(\varphi_s - \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z})$$

$$\phi_B^i = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}[\phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) + \phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$\phi_A^i = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}[\phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) - \phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

以成键态和反键态波函数

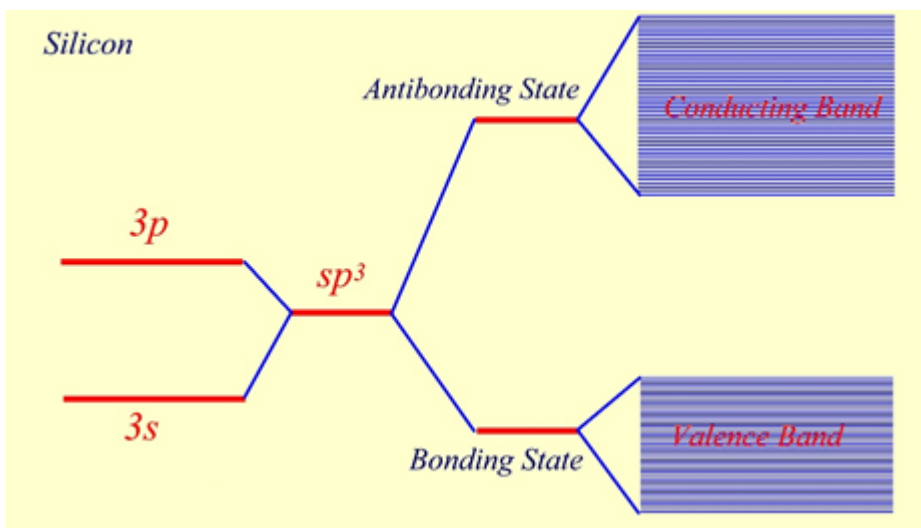
$$\phi_B^i = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} [\phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) + \phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$\phi_A^i = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}} [\phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) - \phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

为基础形成布洛赫和，形成能带

—— 成键态对应的四个能带
交叠在一起，形成Si的价带

—— 反键态对应的四个能带
交叠在一起形成Si的导带



§ 4.6 晶体能带的对称性

1. 能带关于 \mathbf{k} 的周期性

$$E(k) = E(k + n\frac{2\pi}{a})$$

电子波矢 $k' = k + n\frac{2\pi}{a}$ 的布洛赫函数

$$\psi_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x) = e^{i(k+n\frac{2\pi}{a})x} u_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x) = e^{ikx} [e^{i\frac{2n\pi}{a}x} u_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x)]$$

$$\psi_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x) = e^{ikx} u_k(x) = \psi_k(x)$$

——在 \mathbf{k} 的状态中观察到的物理量与在 \mathbf{k}' 的状态中是相同的

$$E(k) = E(k + n\frac{2\pi}{a}) \quad k' = k + n\frac{2\pi}{a}$$

——三维情况中表示

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}_n)$$

2. 能带的时间反演对称性

可以证明 $E(k) = E(-k)$

3. 能带的3种表示图式

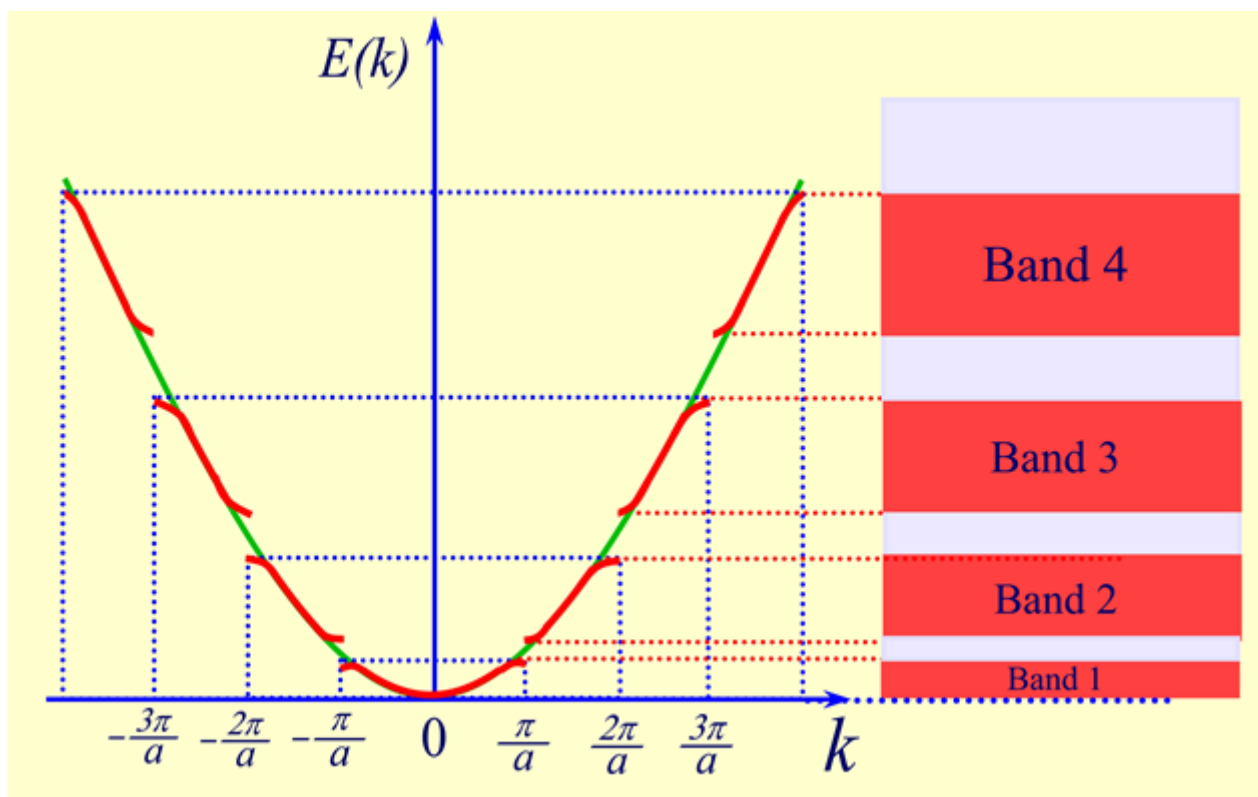
1) 扩展能区图式

第一能带 $E_1(k)$

$$k = -\frac{\pi}{a} \sim +\frac{\pi}{a}$$

第二能带 $E_2(k)$

$$k = -\frac{2\pi}{a} \sim -\frac{\pi}{a} \\ +\frac{\pi}{a} \sim +\frac{2\pi}{a}$$



2) 简约能区图式

—— 对于同一个能带来说能量在 \mathbf{k} 空间具有周期性

$$E(k) = E(k + G_h)$$

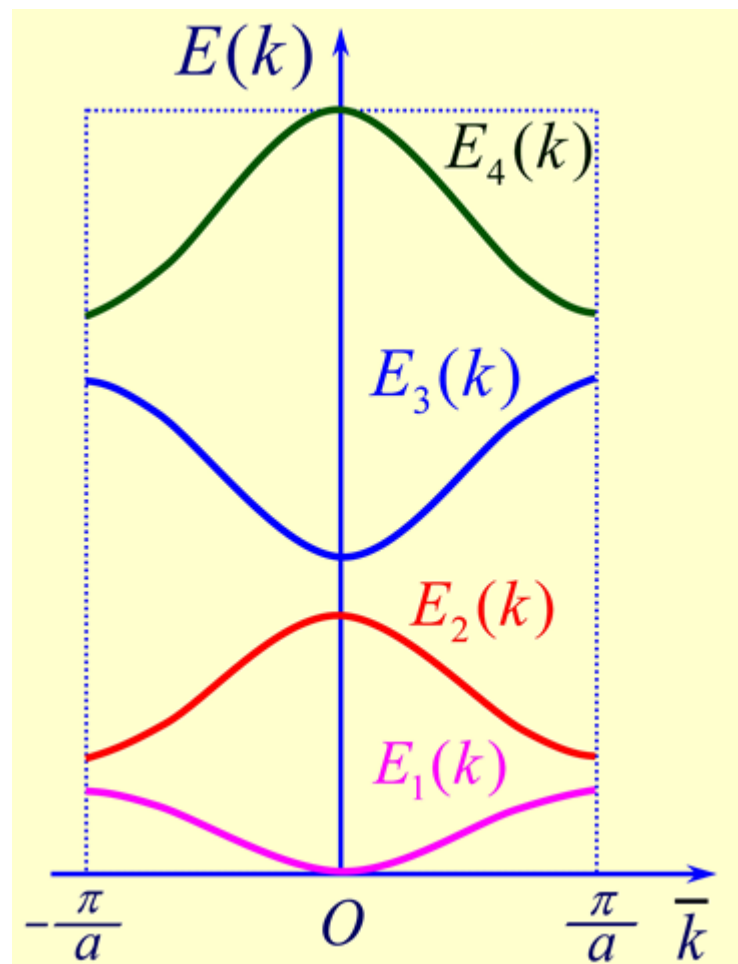
$$G_h = h \frac{2\pi}{a}$$

—— 每一个能带在简约布里渊区都有各自的图像

—— 简约布里渊区标志一个状态

i) 它属于哪一个能带

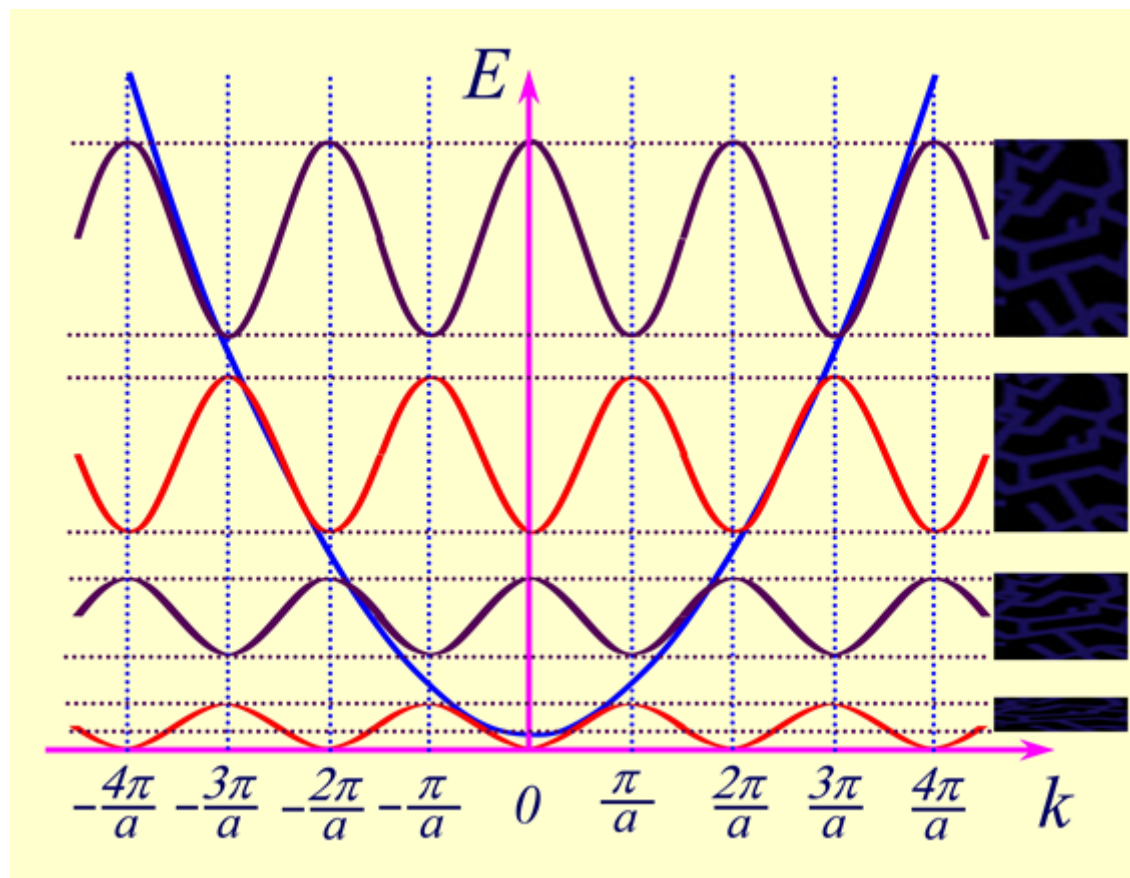
ii) 它的简约波矢 \bar{k} 是什么



3) 周期能区图式

—— 对于同一个能带而言能量是波矢周期性函数

—— 将任意一条能量曲线通过倒格子矢量从一个布里渊区移到其它布里渊区，在每一个布里渊区画出所有能带，构成 k 空间中能量分布的完整图像



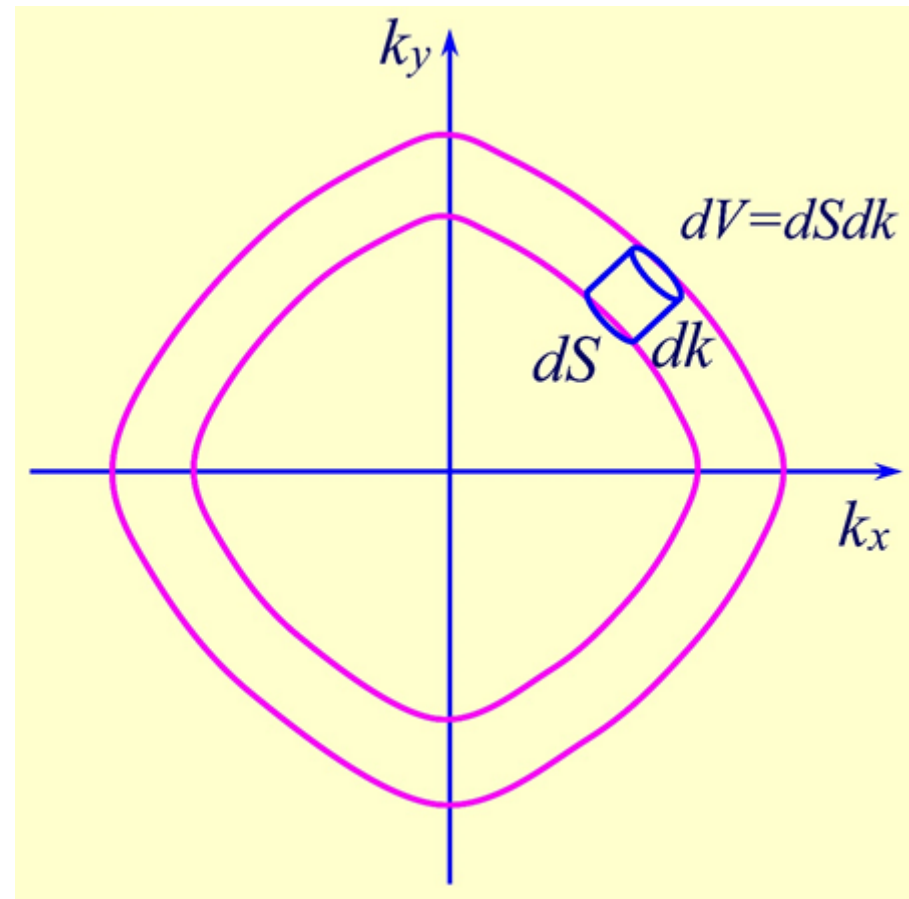
§ 4.7 能态密度和费米面

1. 能态密度函数

- 固体中电子的能量由一些准连续的能级形成的能带
- 能量在 $E \sim E + \Delta E$ 之间的能态数目 ΔZ

能态密度函数

$$N(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta Z}{\Delta E}$$



在 \mathbf{k} 空间，根据 $E(\mathbf{k})=\text{Constant}$ 构成的面为等能面

由 E 和 $E+\Delta E$ 围成的体积为 ΔV ，状态在 \mathbf{k} 空间是均匀分布的

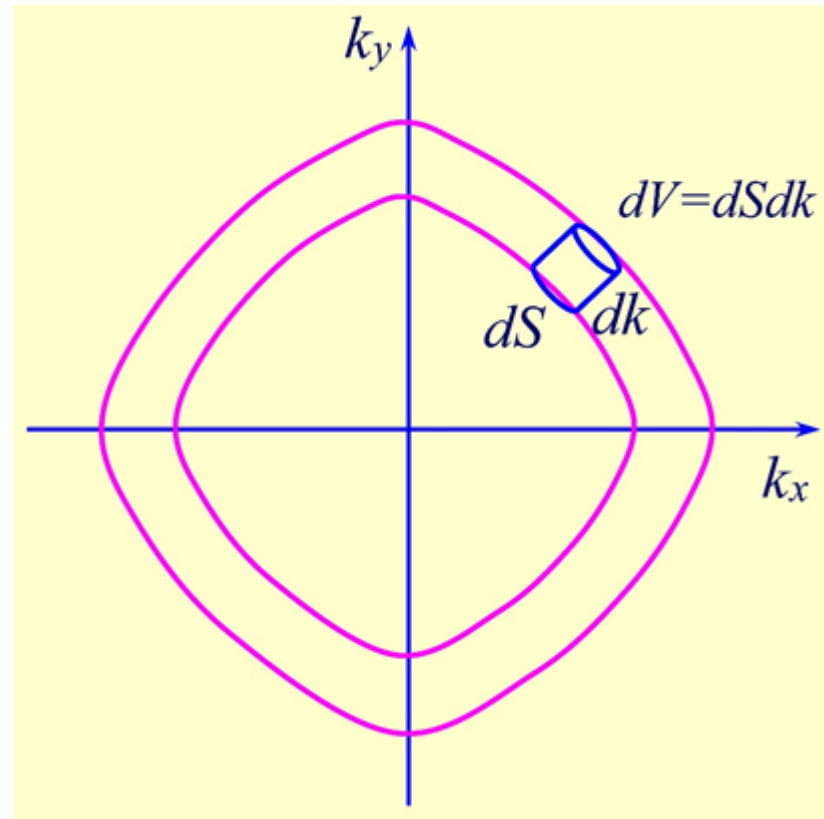
状态密度 $\frac{V}{(2\pi)^3}$ —— 动量标度下的能态密度

$E \sim E+\Delta E$ 之间的能态数目

$$\Delta Z = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dS dk$$

两个等能面间垂直距离 dk

$$dk |\nabla_{\mathbf{k}} E| = \Delta E$$



$$\Delta Z = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dS dk \quad dk |\nabla_k E| = \Delta E$$

$$\Delta Z = \left(\frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|} \right) \Delta E \quad dk = \frac{\Delta E}{|\nabla_k E|}$$

能态密度 $N(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|}$

考虑到电子的自旋，能态密度 $N(E) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|}$

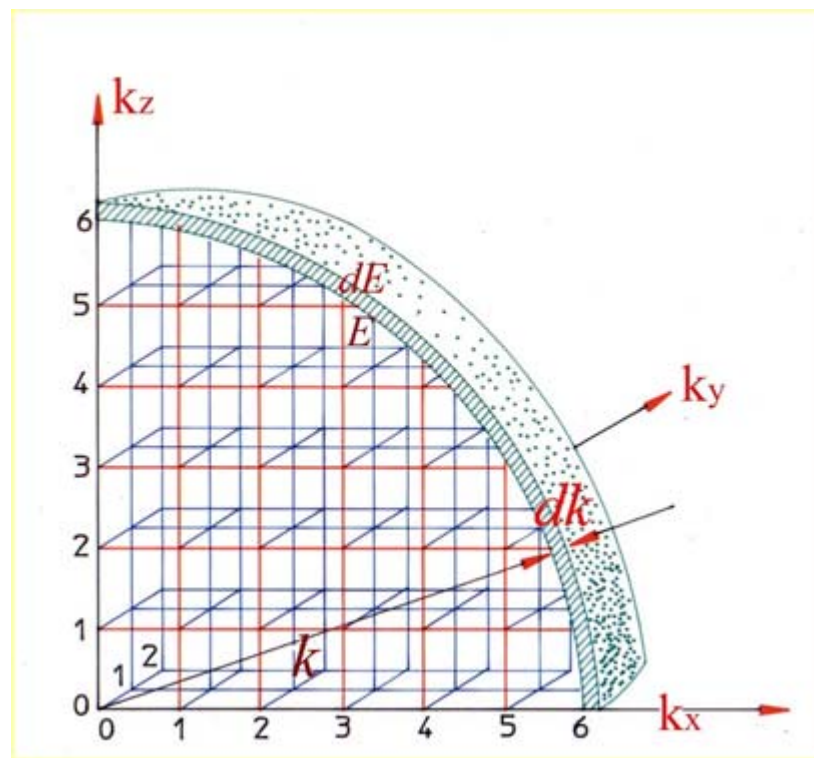
1) 自由电子的能态密度

$$\text{电子的能量 } E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

k空间, 等能面是半径 $k = \sqrt{2mE / \hbar^2}$ 的球面

$$\text{在球面上 } |\nabla_k E| = \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}$$

$$\begin{aligned} \text{能态密度 } N(E) &= \frac{V}{4\pi^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|} \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \end{aligned}$$



2) 近自由电子的能态密度

晶体的周期性势场对能量的影响表现在布里渊区附近

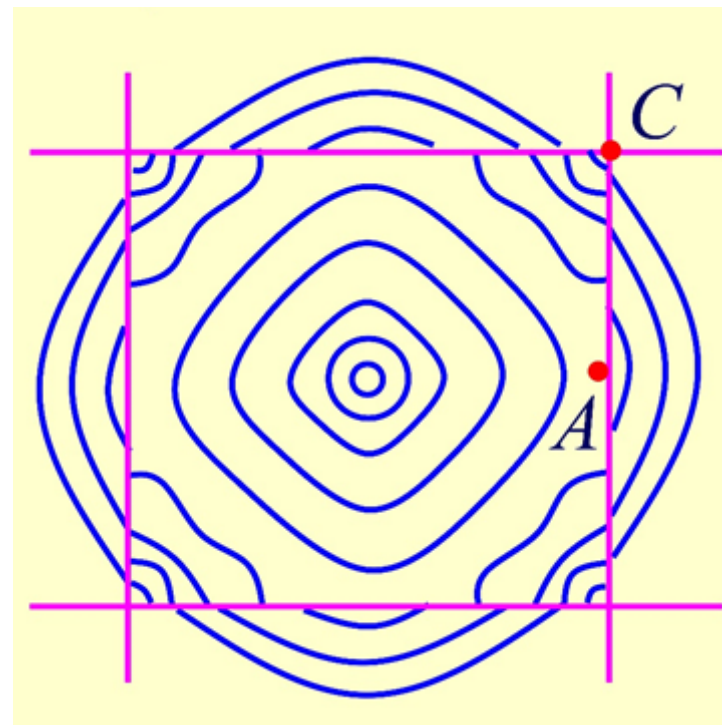
等能面的变化

二维正方格子

第一布里渊区的等能面

—— 波矢接近布里渊区的A点，
能量受到周期性的微扰而
下降，等能面向边界凸现

—— 在A点到C点之间，等能面不再是完整的闭合面，
而是分割在各个顶点附近的曲面



能态密度的变化

$$N(E) = \lim \frac{\Delta Z}{\Delta E}$$

—— 随着 \mathbf{k} 接近布里渊区，等能面不断向边界凸现，两个等能面之间的体积不断增大，能态密度将显著增大

在A点到C点之间，等能面发生残缺，达到C点时，等能面缩成一个点 —— 能态密度不断减小直到为零

