三维晶格振动、声子

晶格振动的波矢数目 =晶体的原胞数N，

格波振动频率数目=晶体的自由度数mNn，

独立的振动模式数=晶体的自由度数mNn。

N是晶体的原胞个数，n是原胞内原子个数，m是维数。

声子：晶格振动的能量量子。能量为$\hbar\omega$，准动量为 $\hbar\boldsymbol{q}$ 。

$3nN$个振动模式 $\Longrightarrow$ $3nN$种声子

$3N$种声学声子，（$3n-3$）N种光学声子。

晶 体 比 热

1. 固体比热的实验规律

(1) 在高温时，晶体的比热为$3Nk_B$；

(2) 在低温时，绝缘体的比热按T^3趋于零。

2. 频率分布函数

定义：

$$\boxed{\rho(\omega)=\lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{\Delta n}{\Delta\omega}}$$

计算：

$$\boxed{\rho(\omega)=\sum_{\alpha=1}^{3n}\frac{V_c}{(2\pi)^3}\int_{s_\alpha}\frac{\mathrm{d}s}{\left|\nabla_q\omega_\alpha(q)\right|}}$$

3. 晶体比热的爱因斯坦模型和德拜模型

爱因斯坦模型

(1) 晶体中原子的振动是相互独立的；

(2) 所有原子都具有同一频率 ω;

(3) 设晶体由N个原子组成，共有$3N$个频率为ω的振动。

$$\overline{E}=3N\left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T}-1}+\frac{1}{2}\hbar\omega\right)$$

德拜模型

(1) 晶体视为连续介质，格波视为弹性波；

(2) 有一支纵波两支横波；

(3) 晶格振动频率在 $0\sim\omega_D$之间（ω_D为德拜频率）。

$$\overline{E}=\int_0^{\omega_D}\left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T}-1}+\frac{1}{2}\hbar\omega\right)\rho(\omega)\mathrm{d}\omega$$

模式密度为：$\boxed{\rho(\omega)=\frac{9N}{\omega_D^3}\omega^2}$

爱因斯坦模型

$$C_V = 3Nk_B f_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right)$$

$$f\left(\frac{\theta_E}{T}\right) = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{\left(e^{\theta_E/T}-1\right)^2}$$

爱因斯坦比热函数

高温时与实验相吻合，低温时以比T^3更快的速度趋于零。

德拜模型

$$C_V = 3Nk_B f\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$$

$$f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x}{\left(e^x-1\right)^2} x^4 dx$$

$f\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$---德拜比热函数

高低温时均与实验相吻合，且温度越低，与实验吻合的越好。

第四章 能带理论

能带理论 —— 研究固体中电子运动的主要理论基础

能带理论 —— 定性地阐明了晶体中电子运动的普遍性的特点

—— 说明了导体、非导体的区别

—— 晶体中电子的平均自由程为什么远大于原子的间距

—— 能带论提供了分析半导体理论问题的基础，推动了半导体技术的发展

—— 随着计算机技术的发展，能带理论的研究从定性的普遍性规律发展到对具体材料复杂能带结构的计算

能带理论是单电子近似的理论 —— 把每个电子的运动看成是独立的在一个等效势场中的运动

能带理论的出发点 —— 固体中的电子不再束缚于个别的原子，而是在整个固体内运动：共有化电子

共有化电子的运动状态 —— 假定原子实处在其平衡位置，把原子实偏离平衡位置的影响看成微扰

理想晶体 —— 晶格具有周期性，等效势场**V(r)**具有周期性

晶体中的电子在晶格周期性的等效势场中运动

波动方程 $$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi = E\psi$$

晶格周期性势场 $$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n)$$

一维晶体中单个电子在周期性势场中的运动问题处理

⌧ 第一步简化 —— 绝热近似：离子实质量比电子大，离子运动速度慢，讨论电子问题，认为离子是固定在瞬时位置上

⌧ 第二步简化 ——多电子问题简化为单电子问题，每个电子是在固定的离子势场以及其它电子的平均场中运动

⌧ 第三步简化 —— 所有离子势场和其它电子的平均场是周期性势场

§ 4.1 布洛赫定理

布洛赫定理 —— 势场 $V(\vec{r})$ 具有晶格周期性时，电子的波函数满足薛定谔方程

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

—— 方程的解具有以下性质

$$\psi(\vec{r}+\vec{R}_n)=e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}\psi(\vec{r})$$ —— 布洛赫定理

$\vec{k}$ 为一矢量　　—— 当平移晶格矢量 $\vec{R}_n$

—— 波函数只增加了位相因子 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}$

根据布洛赫定理 $\psi(\vec{r}+\vec{R}_n)=e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}\psi(\vec{r})$

电子的波函数 $\psi(\vec{r})=e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r})$ —— 布洛赫函数

晶格周期性函数 $u_k(\vec{r}+\vec{R})=u_k(\vec{r})$

⌧ 布洛赫定理的证明

—— 引入平移算符，证明平移算符与哈密顿算符对易，两者具有相同的本征函数

—— 利用周期性边界条件确定平移算符的本征值，最后给出电子波函数的形式

—— 势场的周期性反映了晶格的平移对称性

晶格平移任意矢量 $\vec{R}_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$势场不变

—— 在晶体中引入描述这些平移对称操作的算符

$$T_1,\quad T_2,\quad T_3$$

平移任意晶格矢量 $\vec{R}_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$

对应的平移算符 $T(\vec{R}_m) = T_1^{m_1}(\vec{a}_1)T_2^{m_2}(\vec{a}_2)T_3^{m_3}(\vec{a}_3)$

⌧ 平移算符 T_α 的性质

作用于任意函数 $f(\vec{r})$ $\quad T_\alpha f(\vec{r}) = f(\vec{r}+\vec{a}_\alpha)$

—— $\alpha = 1, 2, 3$

⌧ 平移算符作用于周期性势场

$$T_\alpha V(\vec{r}) = V(\vec{r}+\vec{a}_\alpha) = V(\vec{r})$$

⌧ 各平移算符之间对易

对于任意函数 $f(\vec{r})$

$$T_\alpha T_\beta f(\vec{r}) = T_\alpha f(\vec{r}+\vec{a}_\beta) = f(\vec{r}+\vec{a}_\alpha+\vec{a}_\beta)$$

$$T_\beta T_\alpha f(\vec{r}) = f(\vec{r}+\vec{a}_\beta+\vec{a}_\alpha) \qquad T_\alpha T_\beta = T_\beta T_\alpha$$

⌧ 平移算符和哈密顿量对易

对于任意函数 $f(\vec{r})$

$$T_\alpha H f(\vec{r}) = [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{r+\vec{a}_\alpha} + V(\vec{r}+\vec{a}_\alpha)] f(\vec{r}+\vec{a}_\alpha)$$

$\nabla^2_{r+\vec{a}_\alpha}$ 和 $\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 微分结果一样

$$T_\alpha \hat{H} f(\vec{r}) = [-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_r + V(\vec{r})] f(\vec{r}+\vec{a}_\alpha)$$

$$= H f(\vec{r}+\vec{a}_\alpha) \quad = H T_\alpha f(\vec{r}) \quad T_\alpha H = H T_\alpha$$

—— **T**和**H**存在对易关系，选取**H**的本征函数，使它同时成为各平移算符的本征函数

$$H\psi = E\psi$$

$$T_1\psi = \lambda_1\psi, \quad T_2\psi = \lambda_2\psi, \quad T_3\psi = \lambda_3\psi$$

平移算符的本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$

引入周期性边界条件 $\begin{cases} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_1\vec{a}_1) \\ \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_2\vec{a}_2) \\ \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_3\vec{a}_3) \end{cases}$

三个方向 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 上的原胞数目 N_1, N_2, N_3

总的原胞数 $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$

对于 $\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_1\vec{a}_1)$

$$\psi(\vec{r}) = T_1^{N_1}\psi(\vec{r}) = \lambda_1^{N_1}\psi(\vec{r}) \longrightarrow \lambda_1 = e^{2\pi i\frac{l_1}{N_1}}$$

对于 $\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_2\vec{a}_2)$

$$\psi(\vec{r}) = T_2^{N_2}\psi(\vec{r}) = \lambda_2^{N_2}\psi(\vec{r}) \longrightarrow \lambda_2 = e^{2\pi i\frac{l_2}{N_2}}$$

对于 $\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_3\vec{a}_3)$

$$\psi(\vec{r}) = T_3^{N_3}\psi(\vec{r}) = \lambda_3^{N_3}\psi(\vec{r}) \longrightarrow \lambda_3 = e^{2\pi i\frac{l_3}{N_3}}$$

$l_1,\ l_2, l_3$ —— 整数

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

$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ —— 倒格子基矢　满足 $\vec{a}_i\cdot\vec{b}_j=2\pi\delta_{ij}$

平移算符的本征值 $\lambda_1=e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}, \ \lambda_2=e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}, \ \lambda_3=e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_3}$

将 $T(\vec{R}_m)=T_1^{m_1}(\vec{a}_1)T_2^{m_2}(\vec{a}_2)T_3^{m_3}(\vec{a}_3)$ 作用于电子波函数

$$T(\vec{R}_m)\psi(\vec{r})=\psi(\vec{r}+\vec{R}_m)=T_1^{m_1}(\vec{a}_1)T_2^{m_2}(\vec{a}_2)T_3^{m_3}(\vec{a}_3)\psi(\vec{r})$$

$$\psi(\vec{r}+\vec{R}_m)=\lambda_1^{m_1}\lambda_2^{m_2}\lambda_3^{m_3}\psi(\vec{r})=e^{i\vec{k}\cdot(m_1\vec{a}_1+m_2\vec{a}_2+m_3\vec{a}_3)}\psi(\vec{r})$$

$$\psi(\vec{r}+\vec{R}_m)=e^{i\vec{k}\cdot(m_1\vec{a}_1+m_2\vec{a}_2+m_3\vec{a}_3)}\psi(\vec{r})$$

$$\psi(\vec{r}+\vec{R}_m)=e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\psi(\vec{r})$$ —— 布洛赫定理

电子的波函数 $\boxed{\psi(\vec{r})=e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r})}$ —— 布洛赫函数

$u_k(\vec{r})$ —— 晶格周期性函数

满足布洛赫定理 $\psi(\vec{r}+\vec{R}_m)=e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r}+\vec{R}_m)]$

$$=e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r})]=e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\psi(\vec{r})$$

☒ 平移算符本征值的物理意义

1）$\lambda_1 = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}$，$\lambda_2 = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}$，$\lambda_3 = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_3}$

$T_1\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}+\vec{a}_1) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}\psi(\vec{r})$ —— 原胞之间电子波函数位相的变化

2）平移算符本征值量子数 $\vec{k}$

—— 简约波矢，不同的简约波矢，原胞之间的位相差不同

3）简约波矢改变一个倒格子矢量 $\vec{G}_n = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$

平移算符的本征值 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} = e^{i(\vec{k}+\vec{G}_n)\cdot\vec{R}_m}$

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{R}_m} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}$$

为了使简约波矢 $\vec{k}$ 的取值和平移算符的本征值一一对应，将简约波矢的取值限制第一布里渊区

$$-\frac{b_j}{2} < k_j \le \frac{b_j}{2}$$

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

简约波矢的取值 $\vec{k}_j = \frac{l_1}{N_1}\vec{b}_j \quad -\frac{N_j}{2} < l_j \le \frac{N_j}{2}$

第一布里渊区体积 $\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$

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

—— 在 $\vec{k}$ 空间中第一布里渊区均匀分布的点

每个代表点的体积 $\frac{1}{N_1}\vec{b}_1 \cdot (\frac{1}{N_2}\vec{b}_2 \times \frac{1}{N_3}\vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{V_c}$

状态密度 $\frac{V_c}{(2\pi)^3}$

简约布里渊区的波矢数目 $\frac{(2\pi)^3}{\Omega} \cdot \frac{N\Omega}{(2\pi)^3} = N$

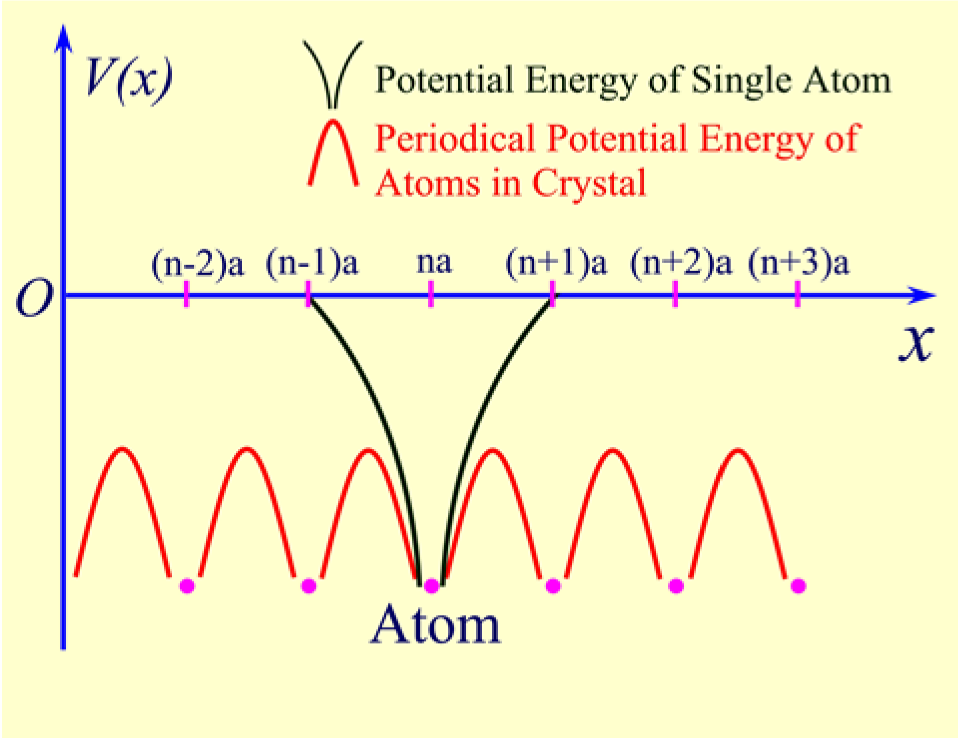
§ 4.2 一维周期场中电子运动的近自由电子近似

1. 模型和微扰计算

近自由电子近似模型

—— 金属中电子受到原子实周期性势场的作用

—— 假定势场的起伏较小



零级近似 —— 用势场平均值代替原子实产生的势场

$$\overline{V} = V(x)$$

周期性势场的起伏量作为微扰来处理 $V(x) - \overline{V} = \Delta V$

1）零级近似下电子的能量和波函数

——空格子中电子的能量和波函数

一维N个原子组成的金属，金属的线度 $L = Na$

零级近似下 $$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \bar{V}$$

薛定谔方程 $$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi^0}{dx^2} + \bar{V}\psi^0 = E^0\psi^0$$

波函数和能量本征值 $$\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx} \quad E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V}$$

满足周期边界条件 $\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik(x+Na)}$

$kNa = l2\pi \qquad k = l\frac{2\pi}{Na}$ —— *l* 为整数

波函数满足正交归一化 $\int_0^L \psi_{k'}^0 {}^* \psi_k^0 dx = \delta_{kk'}$

2）微扰下电子的能量本征值

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \bar{V}$$

哈密顿量 $H = H_0 + H'$

$$H' = V(x) - \bar{V} = \Delta V$$

根据微扰理论，电子的能量本征值

$$E_k = E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \cdots.$$

一级能量修正 $E_k^{(1)} = < k | H' | k >$

$$E_k^{(1)} = \int_0^L \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} [V(x) - \overline{V}] \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} dx$$

$$E_k^{(1)} = [\int_0^L \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} V(x) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} dx] - \overline{V}$$

$$E_k^{(1)} = 0$$

二级能量修正 $E_k^{(2)}=\sum_{k'}\frac{|<k'|H'|k>|^2}{E_k^0-E_{k'}^0}$ —— $k\neq k'$

$<k'|H'|k>=<k'|V(x)-\bar{V}|k>\ =<k'|V(x)|k>$

$<k'|V(x)|k>=\frac{1}{L}\int_0^L e^{-i(k'-k)x}V(x)dx$ —— 按原胞划分写成

$<k'|V(x)|k>=\frac{1}{Na}\sum_{n=0}^{N-1}\int_{na}^{(n+1)a}e^{-i(k'-k)x}V(x)dx$

—— 引入积分变量ξ $\quad x=\xi+na$

利用势场函数的周期性 $V(\xi)=V(\xi+na)$ $x=\xi+na$

$$<k'|V(x)|k>=\frac{1}{Na}\sum_{n=0}^{N-1}e^{-i(k'-k)na}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi}V(\xi)d\xi$$

$$<k'|V(x)|k>=[\frac{1}{a}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi}V(\xi)d\xi]\cdot\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}[e^{-i(k'-k)a}]^n$$

i) $k'-k=n\dfrac{2\pi}{a}$ $\quad \dfrac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}[e^{-i(k'-k)a}]^n=1$

ii) $k'-k\neq n\dfrac{2\pi}{a}$ $\quad \dfrac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}[e^{-i(k'-k)a}]^n=\dfrac{1}{N}\dfrac{1-e^{-i(k'-k)Na}}{1-e^{-i(k'-k)a}}$

将 $k=\frac{l}{Na}(2\pi)$ 和 $k'=\frac{l'}{Na}(2\pi)$ 代入 $\frac{1}{N}\frac{1-e^{-i(k'-k)Na}}{1-e^{-i(k'-k)a}}=0$

$$<k'|V(x)|k>=[\frac{1}{a}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi}V(\xi)d\xi]\cdot\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}[e^{-i(k'-k)a}]^n$$

$$k'-k=n\frac{2\pi}{a} \qquad <k'|V(x)|k>=V(n)=\frac{1}{a}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi}V(\xi)d\xi$$

$$k'-k\neq n\frac{2\pi}{a} \qquad <k'|V(x)|k>=0$$

—— 周期场**V(x)**的第**n**个傅里叶系数

$$k'-k=n2\pi/a \qquad <k'|H'|k>=V(n)$$

$$k'-k\neq n2\pi/a \qquad <k'|H'|k>=0$$

二级能量修正式 $E_k^{(2)} = \sum_{k'} \frac{|<k'|H'|k>|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}$

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} \qquad k' - k = n\frac{2\pi}{a} \qquad <k'|H'|k> = V(n)$$

$$E_{k'}^0 = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} + \bar{V} \qquad k' - k \neq n\frac{2\pi}{a} \qquad <k'|H'|k> = 0$$

$$E_k^{(2)} = \sum_n{}' \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2 - (k + \frac{n}{a}2\pi)^2]}$$

计入微扰后电子的能量

$$E_k = E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \cdots. \qquad E_k^{(1)} = 0$$

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \overline{V} \qquad E_k^{(2)} = \sum_n {}' \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2 - (k + \frac{n}{a}2\pi)^2]}$$

$$V(n) = \frac{1}{a}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi} V(\xi) d\xi$$

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \overline{V} + \sum_n {}' \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2 - (k + \frac{n}{a}2\pi)^2]}$$

3）微扰下电子的波函数

电子的波函数 $\psi_k(x)=\psi_k^0(x)+\psi_k^{(1)}(x)+\cdots.$

$$\psi_k^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$$

波函数的一级修正 $\psi_k^{(1)}=\sum_{k'}\frac{<k'|H'|k>}{E_k^0-E_{k'}^0}\psi_{k'}^0$

$$E_k^0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\bar{V} \qquad k'-k=n\frac{2\pi}{a} \qquad <k'|H'|k>=V(n)$$

$$E_{k'}^0=\frac{\hbar^2k'^2}{2m}+\bar{V} \qquad k'-k\neq n\frac{2\pi}{a} \qquad <k'|H'|k>=0$$

$$\psi_k^{(1)} = \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2 - (k + \frac{n}{a}2\pi)^2]} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+2\pi\frac{n}{a})x}$$

$$\psi_k^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2 - (k + \frac{n}{a}2\pi)^2]} e^{i2\pi\frac{n}{a}x}$$

计入微扰电子的波函数

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2 - (k + \frac{n}{a}2\pi)^2]} e^{i2\pi\frac{n}{a}x}$$

$$\psi_k(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\{1+\sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}\}$$

令 $$u_k(x)=1+\sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}$$

可以证明 $u_k(x+ma)=u_k(x)$

电子波函数 $$\psi_k(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}u_k(x)$$

——具有布洛赫函数形式

⌧电子波函数的意义

i) 电子波函数和散射波

$$\psi_k(x)=\boxed{\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}}+\boxed{\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\sum_n\frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}}$$

— 波矢为**k**的前进的平面波

— 平面波受到周期性势场作用产生的散射波

散射波的波矢 $k'=k+\frac{n}{a}2\pi$

相关散射波成份的振幅 $\frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}$

入射波波矢 $k=-\frac{n\pi}{a}$

散射波成份的振幅 $\frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}\Rightarrow\infty$

波函数一级修正项

$$\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\sum_n\frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}\Rightarrow\infty$$

——微扰法不再适用了

ii) 电子波函数和不同态之间的相互作用

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \boxed{\frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2 - (k + \frac{n}{a}2\pi)^2]} e^{i2\pi\frac{n}{a}x}}$$

在原来的零级波函数 $\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$ 中

掺入与它有微扰矩阵元的其它零级波函数

$$\psi_{k'}^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+\frac{n}{a}2\pi)x}$$

—— 它们的能量差越小

掺入的部分就越大

$$\psi_k(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}+\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(k+\frac{n}{a}2\pi)^2]}e^{i2\pi\frac{n}{a}x}$$

当 $k=-\frac{n\pi}{a}$ 时 $\quad k'=k+\frac{n}{a}2\pi=\frac{n\pi}{a}$

—— 两个状态具有相同的能量

$$E_k^0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\bar{V} \qquad E_{k'}^0=\frac{\hbar^2k'^2}{2m}+\bar{V} \qquad E_k^0=E_{k'}^0$$

—— 导致了波函数的发散

⌧电子能量的意义

二级能量修正 $$E_k^{(2)} = \sum_n{}' \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2 - (k + \frac{n}{a}2\pi)^2]}$$

当 $$k^2 = (k + \frac{n}{a}2\pi)^2 \qquad k = -\frac{n\pi}{a}$$

$$k' = k + \frac{2n\pi}{a} = \frac{n\pi}{a} \qquad E_k^{(2)} \Rightarrow \pm\infty$$

—— 电子的能量是发散的

—— **k**和**k’**两个状态具有相同的能量，**k**和**k’**态是简并的

4）电子波矢在 $k=-\frac{n\pi}{a}$ 附近的能量和波函数

—— 简并微扰问题中，波函数由简并波函数线性组合构成

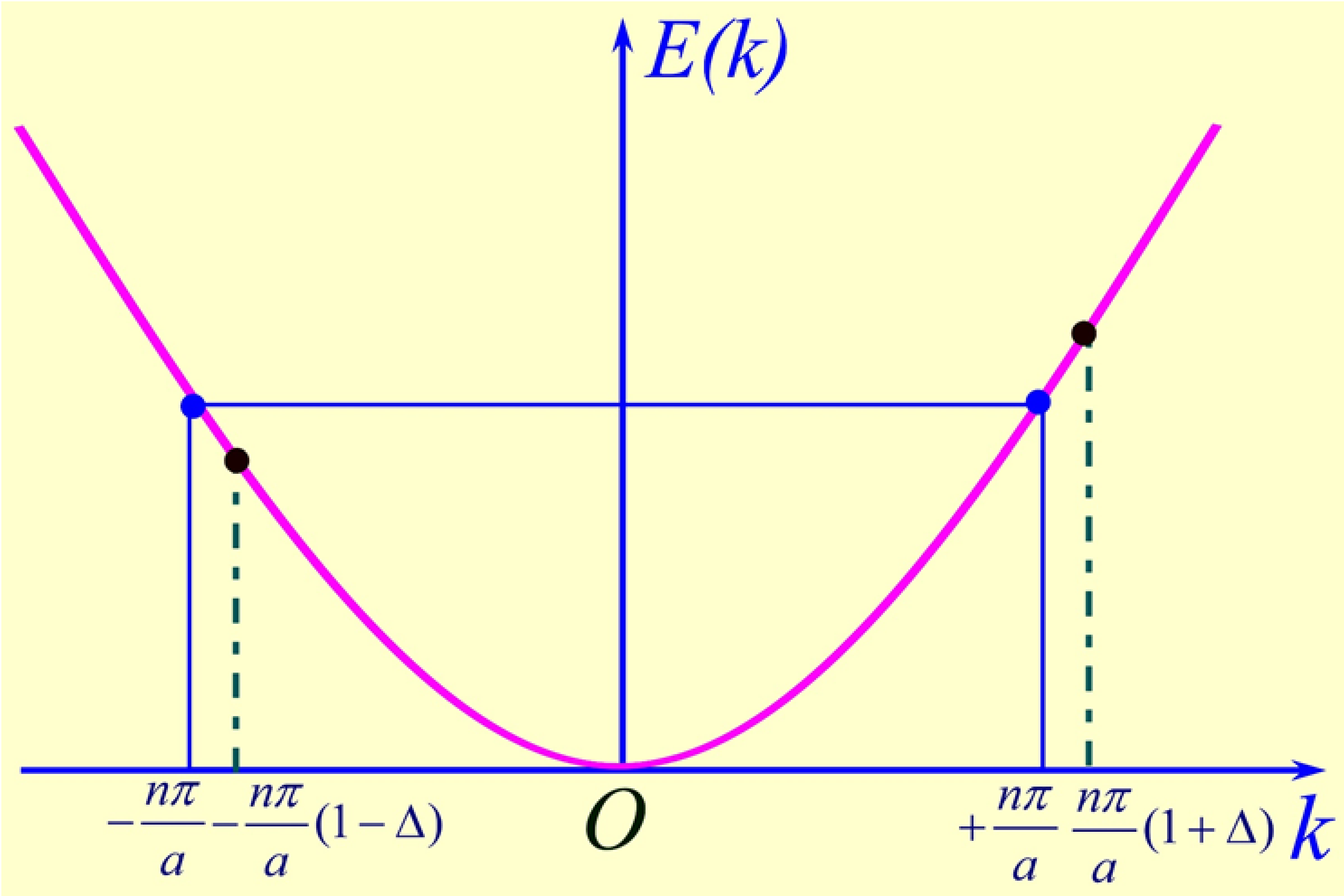
状态 $k=-\frac{n\pi}{a}(1-\Delta)$ —— Δ是一个小量 $\Delta>0$

周期性势场中，对其有主要影响的状态

$$k'=k+\frac{2n\pi}{a} \qquad k'=\frac{n\pi}{a}(1+\Delta)$$

—— 只考虑影响最大的状态，忽略其它状态的影响

状态 $k' = \frac{n\pi}{a}(1+\Delta)$ 对状态 $k = -\frac{n\pi}{a}(1-\Delta)$ 的影响



简并波函数 $\psi(x) = a\psi_k^0 + b\psi_{k'}^0$

$$\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \qquad \psi_{k'}^0 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x}$$

薛定谔方程 $H_0\psi(x) + H'\psi(x) = E\psi(x)$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \bar{V} \qquad H' = V(x) - \bar{V} = \Delta V$$

考虑到 $H_0\psi_k^0 = E_k^0\psi_k^0$ and $H_0\psi_{k'}^0 = E_{k'}^0\psi_{k'}^0$

得到 $a(E_k^0 - E + \Delta V)\psi_k^0 + b(E_{k'}^0 - E + \Delta V)\psi_{k'}^0 = 0$

$$a(E_k^0 - E + \Delta V)\psi_k^0 + b(E_{k'}^0 - E + \Delta V)\psi_{k'}^0 = 0$$

分别以 $\psi_k^0 *$ 或 $\psi_{k'}^0 *$ 从左边乘方程，对 x 积分

利用 $< k|\Delta V|k > = < k'|\Delta V|k' >= 0$

线性代数方程

$$(E_k^0 - E)a + V_n^* b = 0 \ \ \& \ \ V_n a + (E_{k'}^0 - E)b = 0$$

a, b有非零解

$$\begin{vmatrix} E_k^0 - E & V_n^* \\ V_n & E_{k'}^0 - E \end{vmatrix} = 0 \qquad \begin{aligned} V_n &= < k'|V|k > \\ V_n^* &= < k|V|k' > \end{aligned}$$

能量本征值

$$E_\pm = \frac{1}{2}\{E_k^0 + E_{k'}^0 \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2}\}$$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}\{E_k^0 + E_{k'}^0 \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2}\}$$

i) $\left|E_k^0 - E_{k'}^0\right| >> |V_n|$ $\quad k = -\frac{n\pi}{a}(1-\Delta) \quad k' = \frac{n\pi}{a}(1+\Delta)$

波矢k离 $-\frac{n\pi}{a}$ 较远，k状态的能量和状态k’差别较大

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}\{E_k^0 + E_{k'}^0 \pm (E_{k'}^0 - E_k^0)\sqrt{1 + \frac{4|V_n|^2}{(E_{k'}^0 - E_k^0)^2}}\}$$

将 $\sqrt{1 + \frac{4|V_n|^2}{(E_{k'}^0 - E_k^0)^2}}$ 按 $\frac{4|V_n|^2}{(E_{k'}^0 - E_k^0)^2}$ 泰勒级数展开

$$\sqrt{1+\frac{4|V_n|^2}{(E_{k'}^0-E_k^0)^2}} \approx 1+\frac{2|V_n|^2}{(E_{k'}^0-E_k^0)^2}$$

$$E_\pm = \frac{1}{2}\{E_k^0 + E_{k'}^0 \pm (E_{k'}^0 - E_k^0)[1+\frac{2|V_n|^2}{(E_{k'}^0-E_k^0)^2}]\}$$

$$E_\pm = \begin{cases} E_{k'}^0 + \dfrac{|V_n|^2}{E_{k'}^0 - E_k^0} \\ E_k^0 - \dfrac{|V_n|^2}{E_{k'}^0 - E_k^0} \end{cases}$$

$$k = -\frac{n\pi}{a}(1-\Delta)$$

$$k' = \frac{n\pi}{a}(1+\Delta)$$

$$\Delta > 0 \qquad E_{k'}^0 > E_k^0$$

$$E_{\pm}=\begin{cases} E_{k'}^{0}+\dfrac{\left|V_{n}\right|^{2}}{E_{k'}^{0}-E_{k}^{0}} \\ E_{k}^{0}-\dfrac{\left|V_{n}\right|^{2}}{E_{k'}^{0}-E_{k}^{0}} \end{cases}$$

$$E_{k'}^{0}>E_{k}^{0}$$

—— **k**和**k'**能级相互作用的结果是原来能级较高的**k'**提高原来能级较低的**k**下压

—— 量子力学中微扰作用下，两个相互影响的能级，总是原来较高的能量提高了，原来较低的能量降低了

—— 能级间“排斥作用”

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\{E_k^0+E_{k'}^0\pm\sqrt{(E_k^0-E_{k'}^0)^2+4|V_n|^2}\}$$

ii) $\left|E_k^0-E_{k'}^0\right|<<|V_n|$ $\quad k=-\frac{n\pi}{a}(1-\Delta)\quad k'=\frac{n\pi}{a}(1+\Delta)$

波矢**k**非常接近 $-\frac{n\pi}{a}$，**k**状态的能量和**k'**能量差别很小

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\{E_k^0+E_{k'}^0\pm 2|V_n|\sqrt{1+\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|^2}}\}$$

将 $\sqrt{1+\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|^2}}$ 按 $\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|^2}$ 泰勒级数展开

$$\sqrt{1+\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|^2}} \approx 1+\frac{1}{2}\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|^2}$$

$$k=-\frac{n\pi}{a}(1-\Delta)$$

$$k'=\frac{n\pi}{a}(1+\Delta)$$

$$E_\pm=\frac{1}{2}\{E_k^0+E_{k'}^0\pm 2|V_n|+\frac{(E_k^0-E_{k'}^0)^2}{4|V_n|}\}$$

$$E_k^0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\bar{V}$$

$$E_{k'}^0=\frac{\hbar^2k'^2}{2m}+\bar{V}$$

$$E_{k'}^0=\bar{V}+\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{n\pi}{a})^2(1+\Delta)^2=\bar{V}+T_n(1+\Delta)^2$$

$$E_k^0=\bar{V}+\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{n\pi}{a})^2(1-\Delta)^2=\bar{V}+T_n(1-\Delta)^2$$

$$T_n=\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{n\pi}{a})^2$$

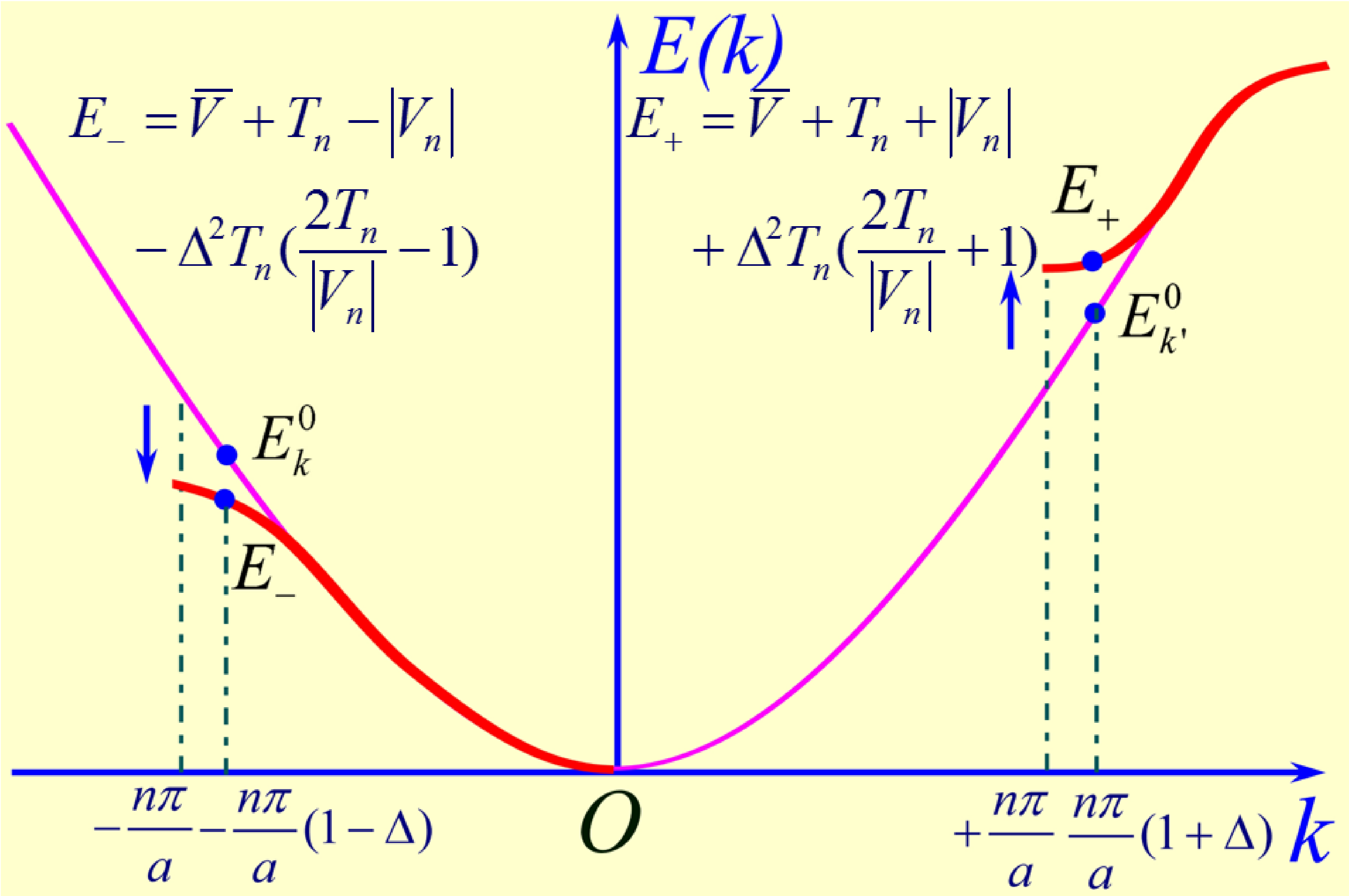
$$\left|E_k^0 - E_{k'}^0\right| << \left|V_n\right| \qquad k = -\frac{n\pi}{a}(1-\Delta) \quad k' = \frac{n\pi}{a}(1+\Delta)$$

$$E_{\pm} = \begin{cases} \bar{V} + T_n + \left|V_n\right| + \Delta^2 T_n\left(\dfrac{2T_n}{\left|V_n\right|} + 1\right) \\ \bar{V} + T_n - \left|V_n\right| - \Delta^2 T_n\left(\dfrac{2T_n}{\left|V_n\right|} - 1\right) \end{cases} \qquad \Delta << 1 \qquad T_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$$

结果分析

i) 两个相互影响的状态**k**和**k'**微扰后，能量变为$\mathbf{E_+}$和$\mathbf{E_-}$，原来能量高的状态 $\psi_{k'}^0$ ，能量提高；原来能量低的状态 ψ_k^0 能量降低

两个相互影响的状态k和k’微扰后，能量变为E_+和E_-



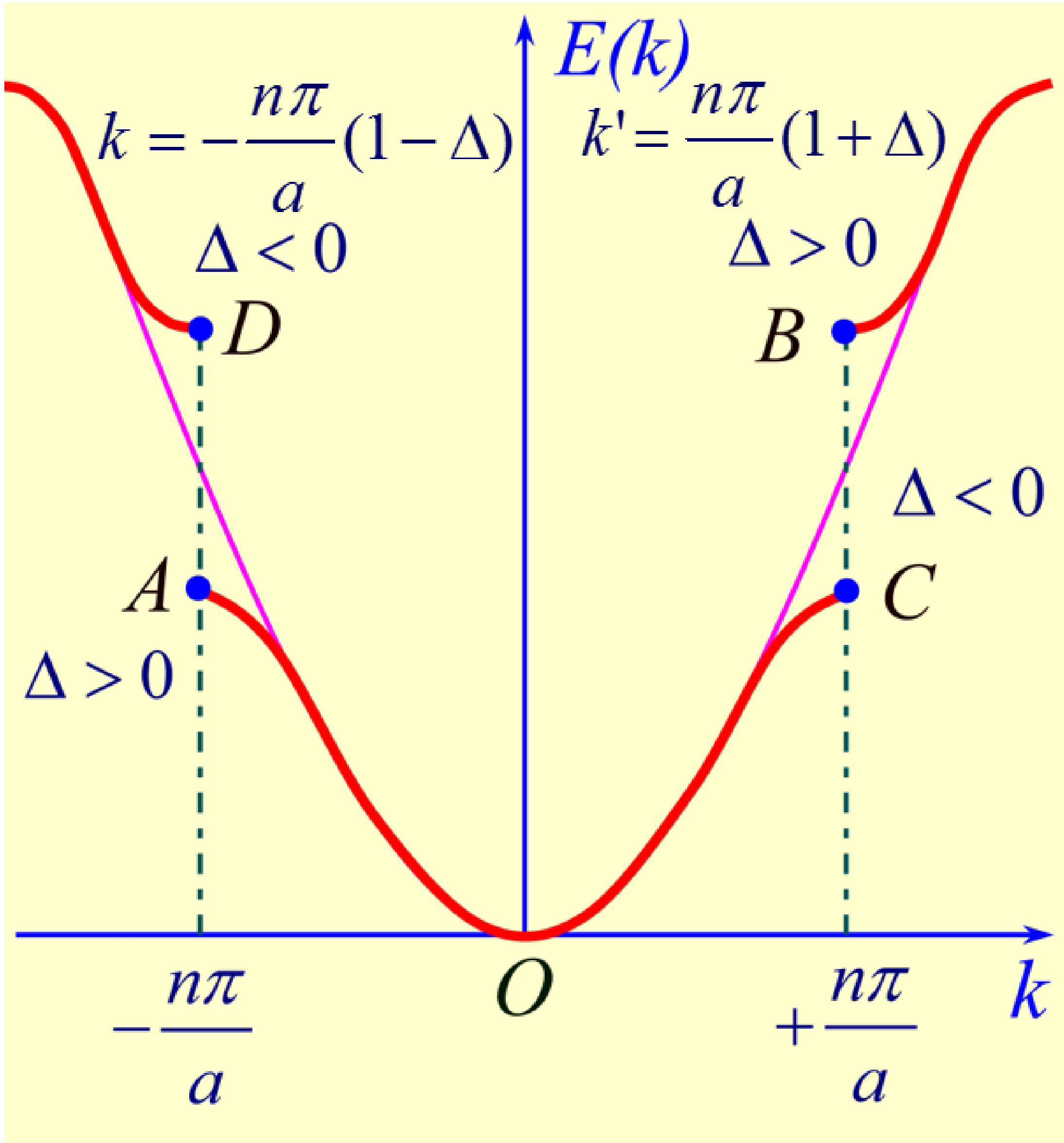
ii) 当 $\Delta \Rightarrow 0$ 时

$$E_{\pm} \Rightarrow \bar{V} + T_n \pm |V_n|$$

—— $\Delta > 0$, $\Delta < 0$ 两种情形下完全对称的能级图

—— A和C、B和D代表同一状态

—— 它们从$\Delta>0$, $\Delta<0$两个方向当$\Delta\Rightarrow0$的共同极限

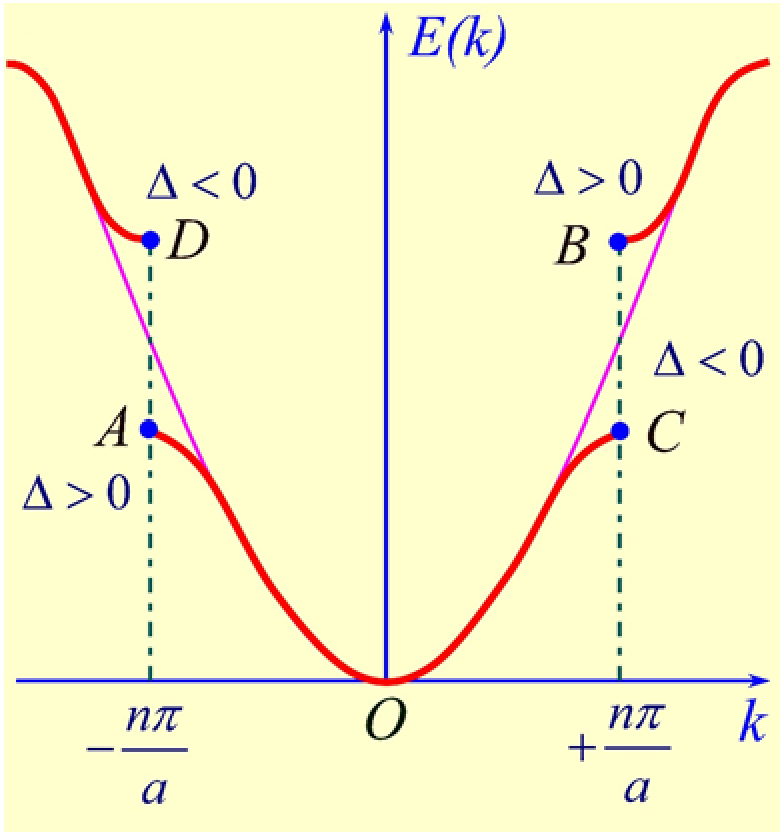


$$E_{\pm}=\begin{cases}\overline{V}+T_n+|V_n|+\Delta^2T_n(\dfrac{2T_n}{|V_n|}+1)\\ \overline{V}+T_n-|V_n|-\Delta^2T_n(\dfrac{2T_n}{|V_n|}-1)\end{cases}$$

能量本征值在 $k=\pm\dfrac{\pi}{a}n$ 断开

两个态的能量间隔 $E_g=2|V_n|$

—— 禁带宽度



电子波矢取值 $k = l\dfrac{2\pi}{Na}$ —— 对于一个**l**，有一个量子态**k**

能量本征值 $E_k = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V}$

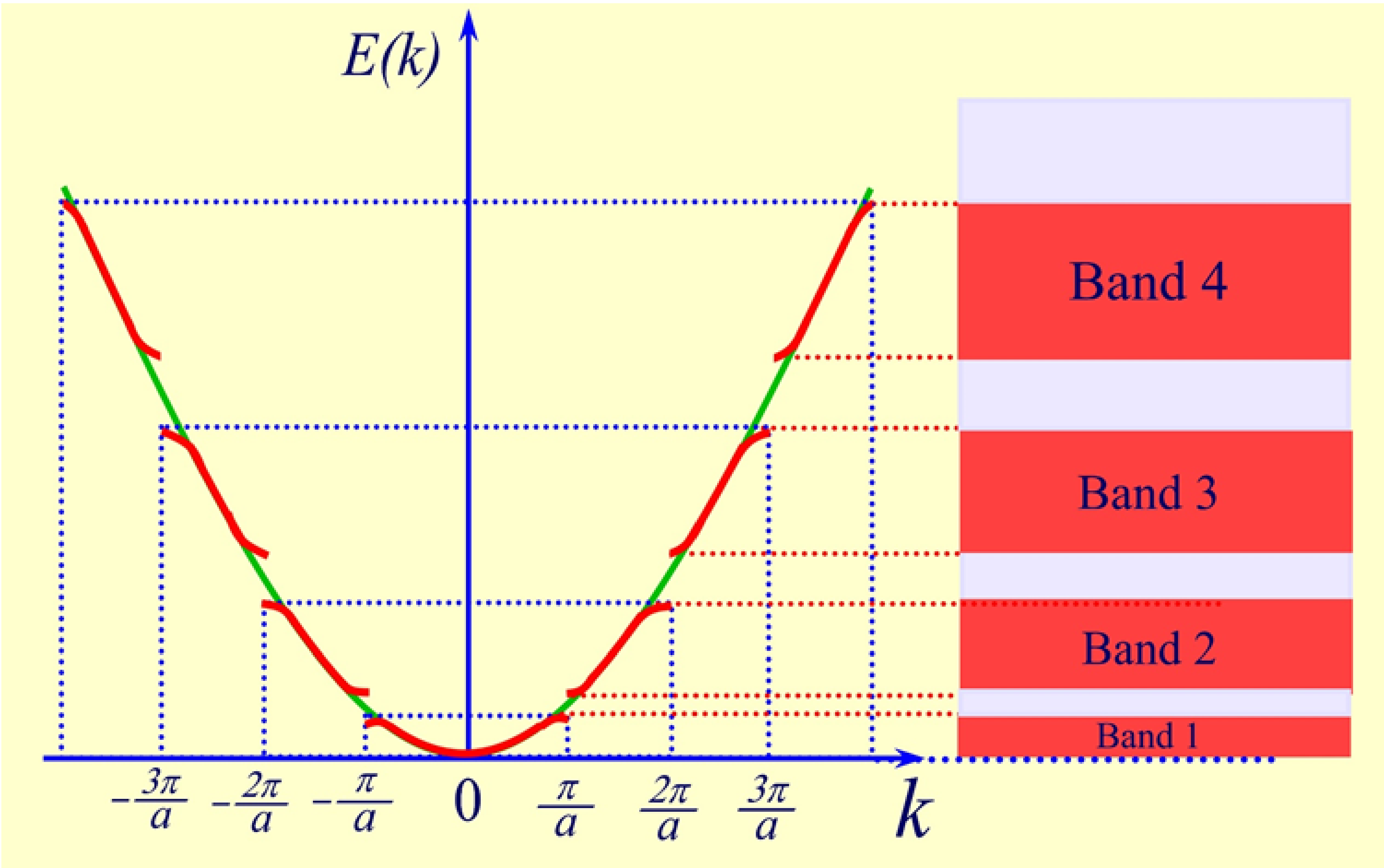
—— 当**N**很大时，**E_k**视为准连续

能量本征值在 $k = \pm\dfrac{\pi}{a}n$ 处断开

—— 由于晶格周期性势场的影响，晶体中电子准连续的能级分裂为一系列的能带

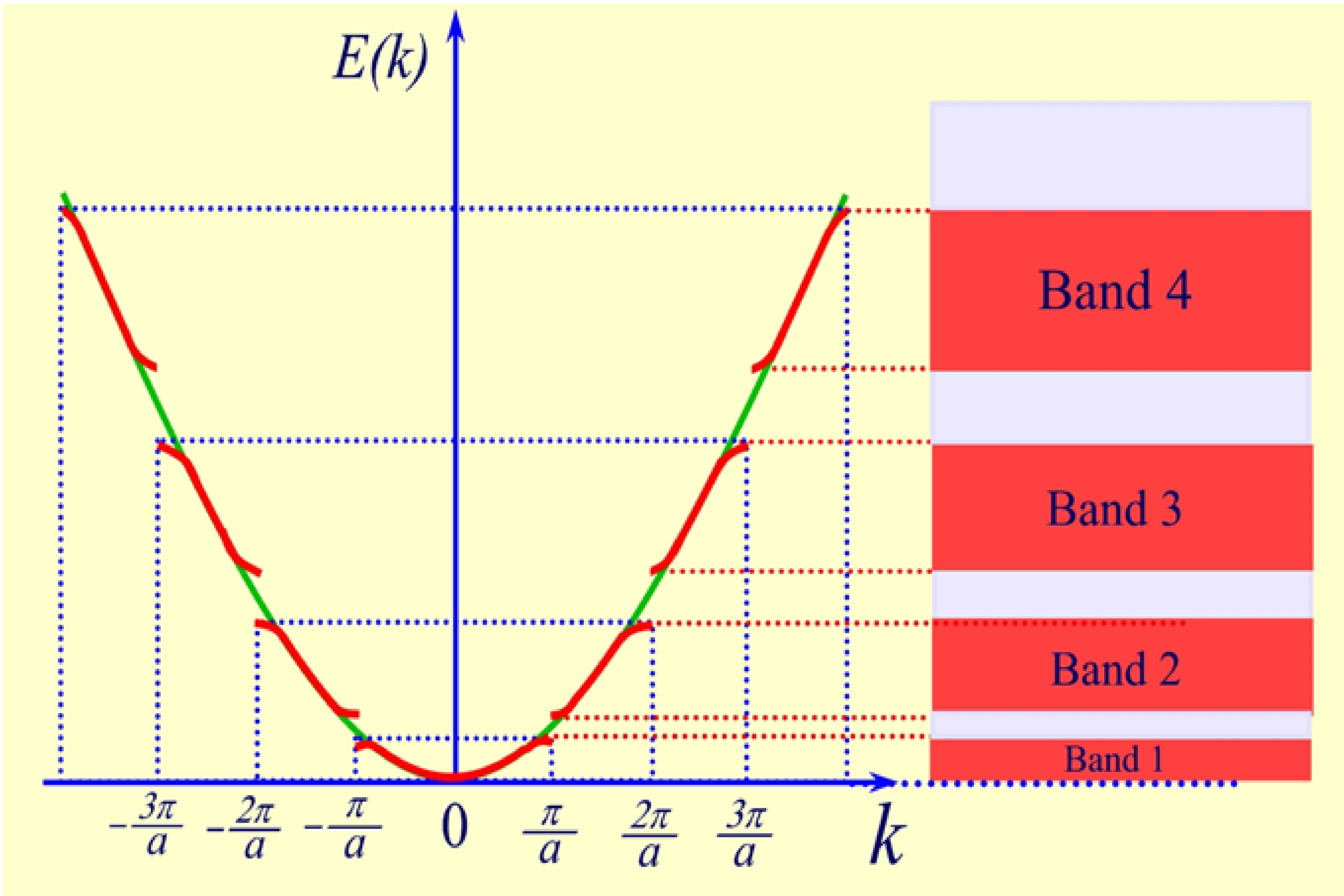
⌧ 结果分析讨论

1) 能带底部，能量向上弯曲；能带顶部，能量向下弯曲



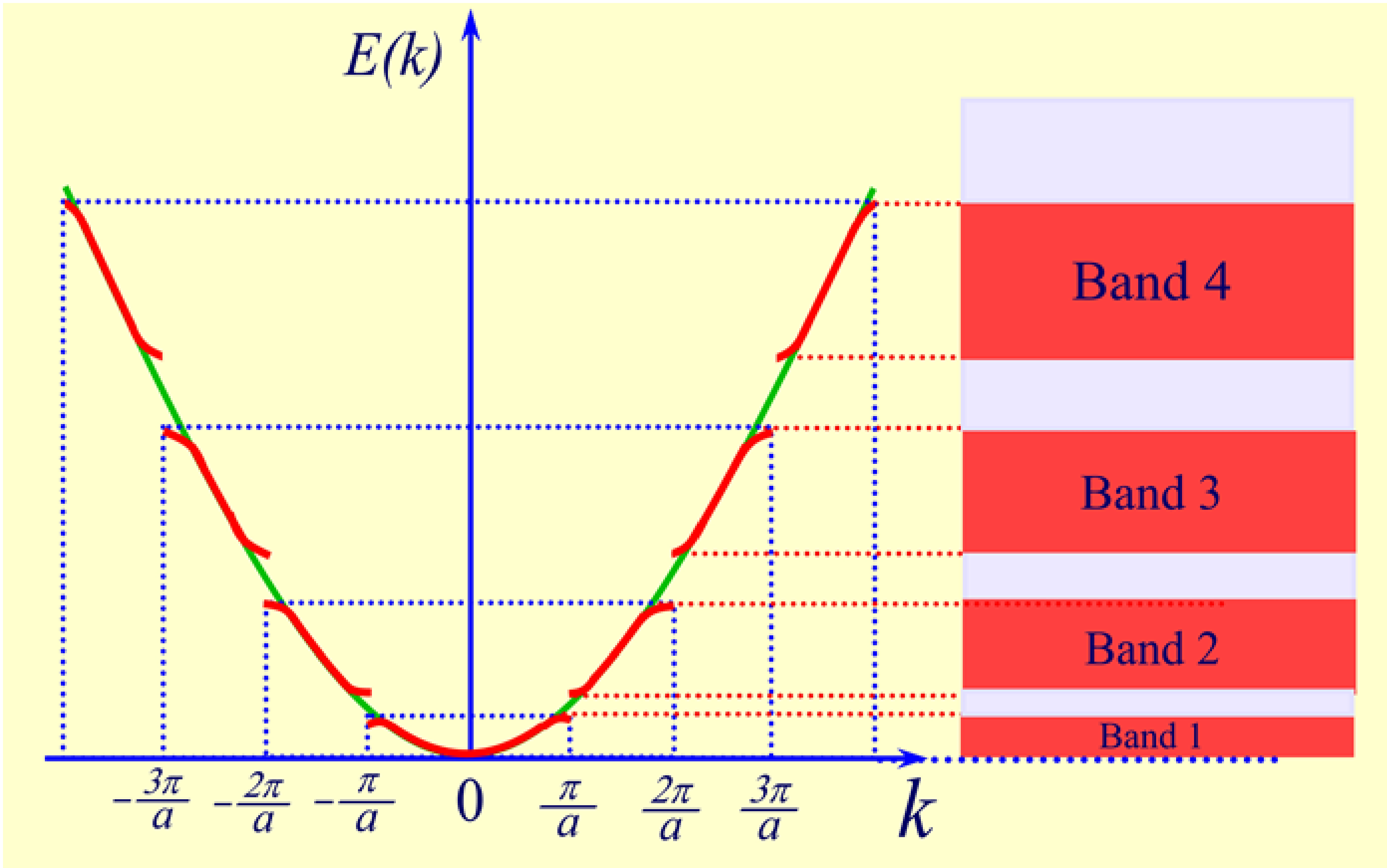
2) 禁带出现在波矢空间倒格矢的中点处

$$k=\pm\frac{1}{2}\frac{2\pi}{a};\quad \pm\frac{1}{2}\frac{4\pi}{a};\quad \pm\frac{1}{2}\frac{6\pi}{a};\quad \pm\frac{1}{2}\frac{8\pi}{a};\quad \cdots$$



3) 禁带的宽度 $E_g = 2|V_1|,\ 2|V_2|,\ 2|V_3|,\cdots 2|V_n|$

——取决于金属中势场的形式



⌧ 能带及一般性质

自由电子的能谱是抛物线型 $E_k = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$

—— 晶体弱周期性势场的微扰，电子能谱在布里渊边界

$(-\dfrac{\pi}{a},\ \dfrac{\pi}{a}),\ (-\dfrac{2\pi}{a},\ \dfrac{2\pi}{a}),\ (-\dfrac{3\pi}{a},\ \dfrac{3\pi}{a}),\cdots$ —— 发生能量跃变

产生了宽度 $E_g = 2|V_1|,\ 2|V_2|,\ 2|V_3|,\cdots$的禁带

—— 在远离布里渊区边界，近自由电子的能谱和自由电子的能谱相近

—— 每个波矢**k**有一个量子态，当晶体中原胞的数目趋于无限大时，波矢**k**变得非常密集，这时能级的准连续分布形成了一系列的能带

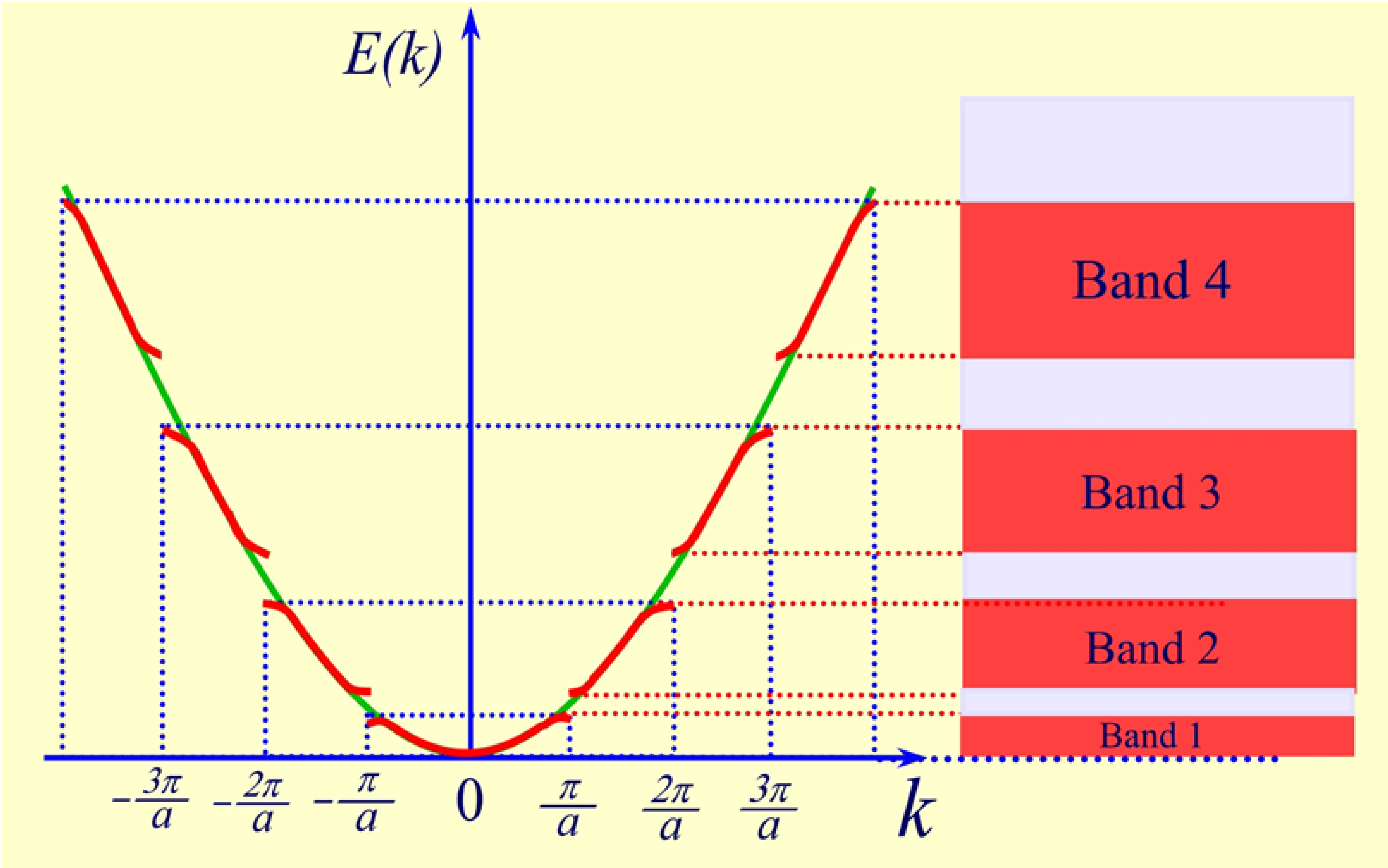
$$E_1(k),\ E_2(k),\ E_3(k),\ \cdots$$

—— 各能带之间是禁带, 在完整的晶体中，禁带内没有允许的能级

—— 一维布拉法格子，能带序号、能带所涉及波矢**k**的范围和布里渊区的对应关系

能带序号	***k***的范围	***k***的长度	布里渊区
$E_1(k)$	$-\frac{\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}$	$\frac{2\pi}{a}$	第一布里渊区
$E_2(k)$	$-\frac{2\pi}{a} \sim -\frac{\pi}{a} \quad \frac{\pi}{a} \sim \frac{2\pi}{a}$	$\frac{2\pi}{a}$	第二布里渊区
$E_3(k)$	$-\frac{3\pi}{a} \sim -\frac{2\pi}{a} \quad \frac{2\pi}{a} \sim \frac{3\pi}{a}$	$\frac{2\pi}{a}$	第三布里渊区

一维布拉法格子，能带序号、波矢k和布里渊区对应关系



—— 每个能带中包含的量子态数目

波矢**k**的取值 $k = l\frac{2\pi}{Na}$ $\Delta k = \Delta l\frac{2\pi}{Na}$

$k \to k + \Delta k$ — **k**的数目 $\Delta l = \frac{Na}{2\pi}\Delta k$

每个能带对应**k**的取值范围 $\Delta k = \frac{2\pi}{a}$

各个能带**k**的取值数目 $\frac{Na}{2\pi} \times \frac{2\pi}{a} = N$ —— 原胞的数目

—— 计入自旋，**每个能带中包含2N个量子态**