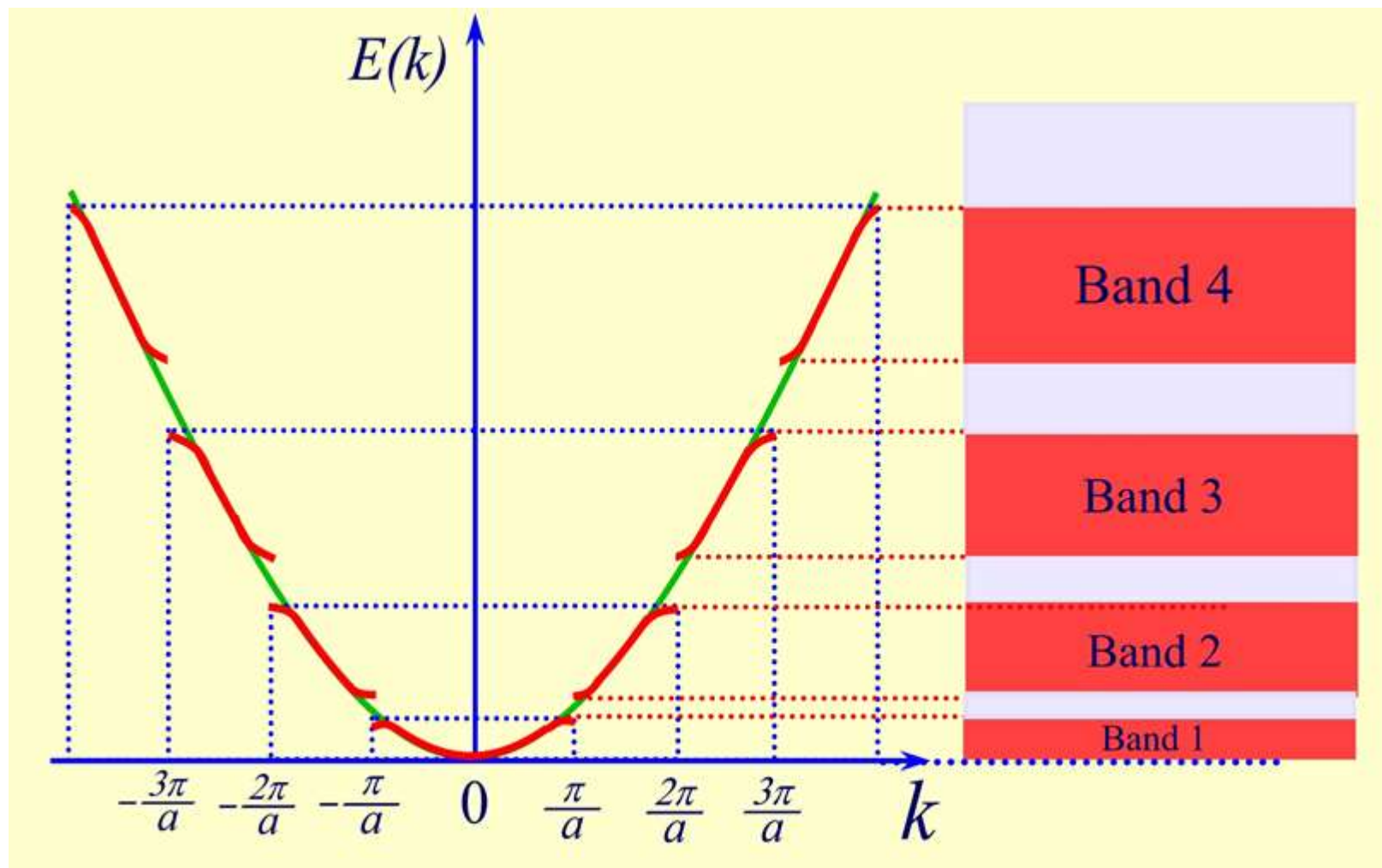


一维布拉格格子，能带序号、波矢 k 和布里渊区对应关系



—— 每个能带中包含的量子态数目

$$\text{波矢}\mathbf{k}\text{的取值 } k = l \frac{2\pi}{Na} \quad \Delta k = \Delta l \frac{2\pi}{Na}$$

$$k \rightarrow k + \Delta k \text{ — } \mathbf{k}\text{的数目 } \Delta l = \frac{Na}{2\pi} \Delta k$$

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

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

—— 计入自旋，每个能带中包含2N个量子态

✉ 电子波矢和量子数—简约波矢的关系

平移算符本征值量子数 k （简约波矢，计为 \bar{k} ）和电子波矢 k 之间的关系

简约波矢 \bar{k} 的取值范围 $-\frac{\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}$ —— 第一布里渊区

近自由电子中电子的波矢 $k = l \frac{2\pi}{Na}$ —— l 为整数

在一维情形中 $k = \frac{2\pi}{a} m + \bar{k}$ —— m 为整数

电子的波函数

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

可以表示为 $\psi_k(x) = e^{ikx} \times v(x)$

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

—— 晶格周期性函数

将 $k = \frac{2\pi}{a}m + \bar{k}$ 代入 $\psi_k(x) = e^{ikx} \times v(x)$

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

$$\psi_k(x) = e^{i\bar{k}x} \left[e^{i\frac{2\pi}{a}mx} \times \left(\frac{1}{\int L} + \frac{1}{\int L} \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + \frac{n}{a} 2\pi)^2]} e^{i2\pi \frac{n}{a} x} \right) \right]$$

$$u(x) = e^{i\frac{2\pi}{a}mx} \times \left(\frac{1}{\int L} + \frac{1}{\int L} \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + \frac{n}{a} 2\pi)^2]} e^{i2\pi \frac{n}{a} x} \right)$$

$$u(x) = e^{i\frac{2\pi}{a}mx} \times \left(\frac{1}{\int L} + \frac{1}{\int L} \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + \frac{n}{a}2\pi)^2]} e^{i2\pi\frac{n}{a}x} \right)$$

—— 晶格周期性函数

晶体中电子的波函数 $\psi_k(x) = e^{i\bar{k}x} u(x)$

—— 利用电子波矢和简约波矢的关系，电子在周期性势场中的波函数为布洛赫函数

✉ 用简约波矢来表示能级

—— 电子的能级

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

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

—— m 为整数，对应于不同的能带

—— 简约波矢的取值被限制在简约布里渊区，要标志一个状态需要表明：

1) 它属于哪一个能带（能带标号）

2) 它的简约波矢 \bar{k} 是什么？

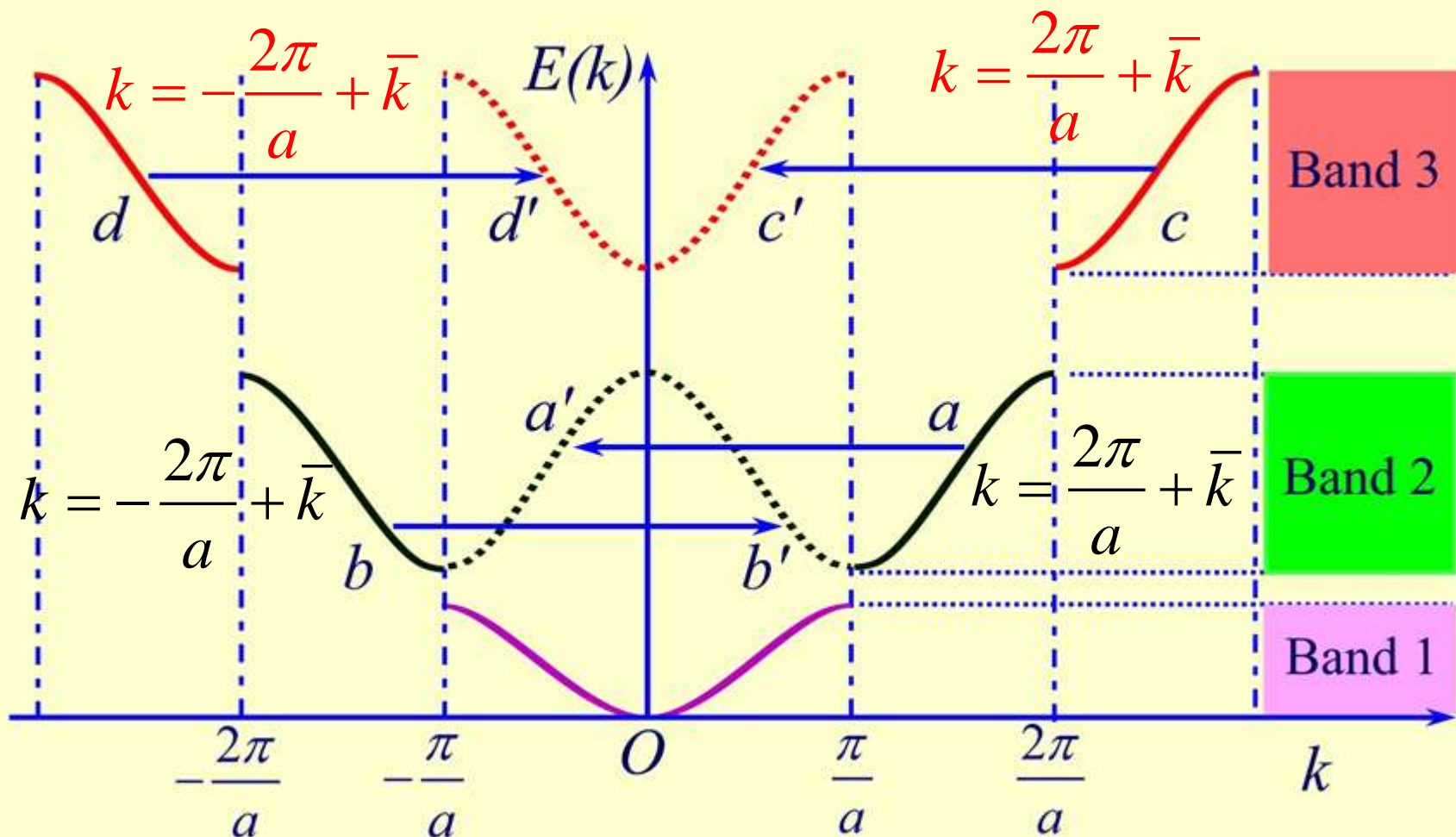
第一能带位于简约布里渊区，其它能带可以通过倒格矢

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

移到简约布里渊区

—— 每一个能带在简约布里渊区都有各自的图像，得到所有能带在简约布里渊区的图像

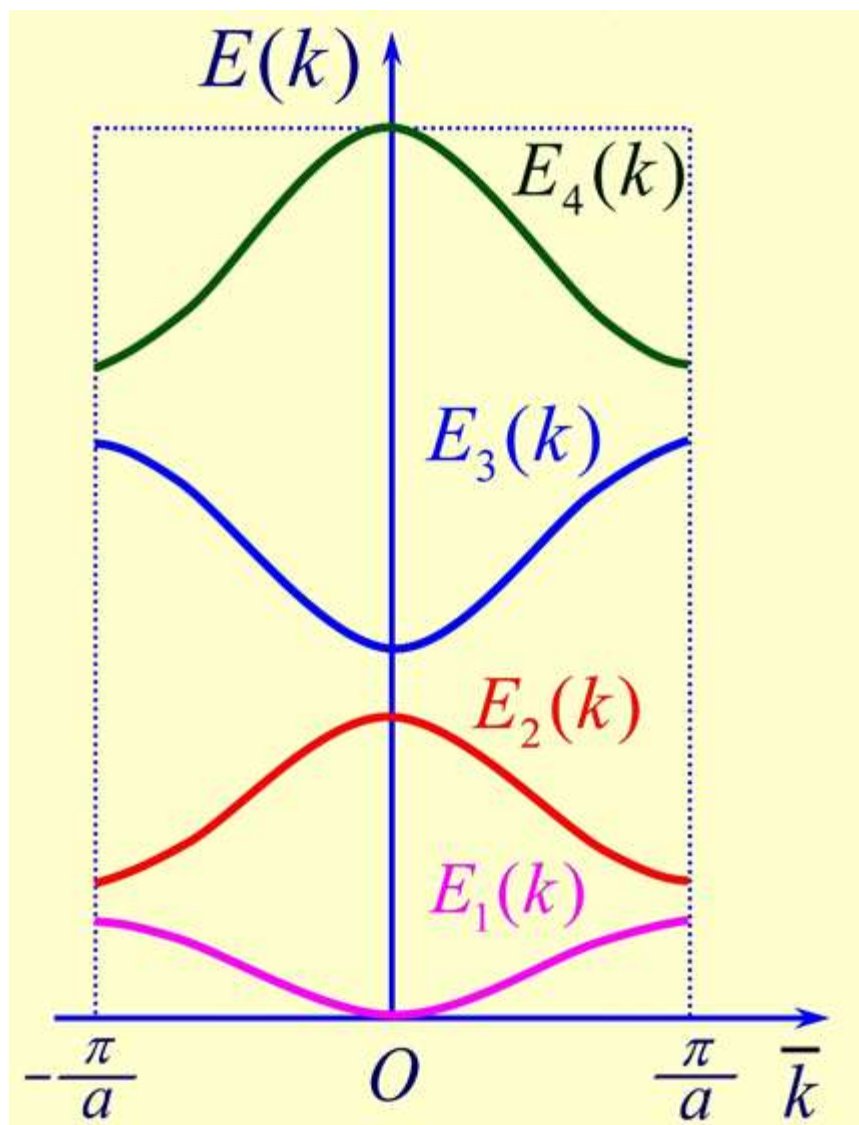
电子波矢 k 和简约波矢 \bar{k} 的关系



—— 周期性势场的起伏只使得不同能带相同简约波矢 \bar{k} 的状态之间的相互影响

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

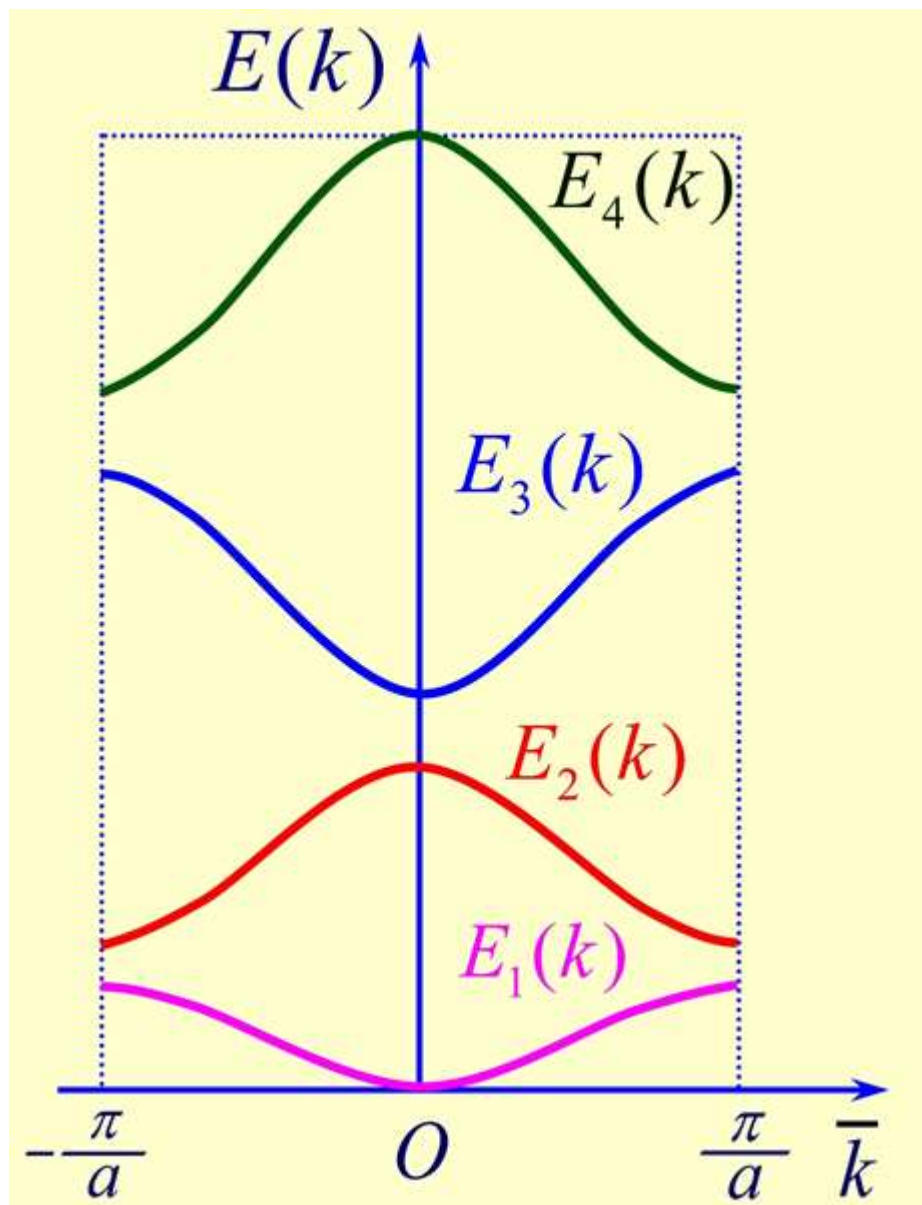
—— 对于一般的 \bar{k} （远离布里渊边界）这些状态间的能量相差较大，在近自由电子近似的微扰计算中，采用非简并微扰



简约波矢 $\bar{k} = 0$

及其 $\bar{k} = \pm\pi/a$ 附近，存在两个能量相同或能量相近的态，需要简并微扰理论来计算

结果表明在 $\bar{k} = 0$ 和 $\bar{k} = \pm\pi/a$ 不同能带之间出现带隙——禁带



✉ 用简约波矢来表示零级波函数

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

将 $k = \frac{2\pi}{a}m + \bar{k}$ 代入得到

$$\psi_{nk}^0(x) = e^{i\bar{k}x} \left[\frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{2\pi}{a}mx} \right]$$

—— 与用简约波矢表示能带一样，必须指明波函数属于哪一个能带

§ 4.3 三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

—— 电子受到粒子周期性势场的作用，势场的起伏较小，零级近似，用势场的平均值代替离子产生的势场

势场的平均值 $\bar{V} = V(\vec{r})$

周期性势场起伏量 $V(\vec{r}) - \bar{V} = \Delta V$ —— 微扰来处理

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

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

☒ 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

金属 —— $N = N_1 N_2 N_3$ 个原胞构成, 体积 $V = N v_0$

零级哈密顿量 $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \bar{V}$

薛定谔方程 $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^0(\mathbf{r}) + \bar{V} \psi^0(\mathbf{r}) = E^0 \psi^0(\mathbf{r})$

电子的波函数 $\psi_k^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$

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

—— 周期性边界条件

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

电子的零级本征波函数
$$\psi_k^0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

满足正交归一化条件
$$\int_0^L \psi_{k'}^0 * \psi_k^0 d\vec{r} = \delta_{kk'},$$

☒ 微扰时电子的能量和波函数 —— 近自由电子近似模型

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

微扰的情形 $H = H_0 + H'$

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

微扰后电子的能量

$$E_{\mathbf{k}}^{\mathbf{V}} = E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}}^{(1)} + E_{\mathbf{k}}^{(2)} + \text{L} .$$

电子的波函数

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{V}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) + \psi_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r}) + \text{L} .$$

电子的能量 $E_{\mathbf{k}}^{\mathbf{v}} = E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}}^{(1)} + E_{\mathbf{k}}^{(2)} + \dots$.

一级能量修正 $E_{\mathbf{k}}^{(1)} = \langle \mathbf{k} | H' | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) - \bar{V} | \mathbf{k} \rangle$

$$E_{\mathbf{k}}^{(1)} = 0$$

二级能量修正 $E_{\mathbf{k}}^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}'} \frac{|\langle \mathbf{k}' | H' | \mathbf{k} \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}'}^0} \quad \mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$

$$\langle \mathbf{k}' | H' | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) - \bar{V} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle$$

$$\langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{V} \int_0^V e^{-i(\bar{\mathbf{k}}' - \bar{\mathbf{k}}) \cdot \bar{\mathbf{r}}} V(\bar{\mathbf{r}}) d\bar{\mathbf{r}}$$

电子的波函数 $\psi_{\vec{k}}^{\vec{V}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) + \psi_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) + L$.

一级修正 $\psi_{\vec{k}}^{(1)} = \sum_{\vec{k}'} \frac{\langle \vec{k}' | H' | \vec{k} \rangle}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}'}^0} \psi_{\vec{k}'}^0$

矩阵元 $\langle \vec{k}' | H' | \vec{k} \rangle = \langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle$ 的计算

$$\langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{V} \int_0^V e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) d\vec{r}$$

引入积分变量 $\vec{\xi}$ $\vec{r} = \vec{\xi} + \vec{R}_m$

$$\langle k' | V(\vec{r}) | k \rangle = \left[\frac{1}{v_0} \int_0^{v_0} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{\xi}} V(\vec{\xi}) d\vec{\xi} \right] \cdot \frac{1}{N} \sum_m e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_m}$$

应用 $\vec{k} = l_1 \frac{\dot{\vec{b}}_1}{N_1} + l_2 \frac{\dot{\vec{b}}_2}{N_2} + l_3 \frac{\dot{\vec{b}}_3}{N_3} \quad \vec{k}' = l'_1 \frac{\dot{\vec{b}}_1}{N_1} + l'_2 \frac{\dot{\vec{b}}_2}{N_2} + l'_3 \frac{\dot{\vec{b}}_3}{N_3}$

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

$$\sum_m e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \dot{\vec{R}}_m}$$

$$= \left(\sum_{m_1=0}^{N_1-1} e^{-2\pi i \frac{l'_1 - l_1}{N_1} m_1} \right) \left(\sum_{m_2=0}^{N_2-1} e^{-2\pi i \frac{l'_2 - l_2}{N_2} m_2} \right) \left(\sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{-2\pi i \frac{l'_3 - l_3}{N_3} m_3} \right)$$

当上式中 $\frac{l'_1 - l_1}{N_1} = n_1, \quad \frac{l'_2 - l_2}{N_2} = n_2, \quad \frac{l'_3 - l_3}{N_3} = n_3$

n_1, n_2, n_3 —— 为整数

则有
$$\sum_m e^{-i(\check{k}' - \check{k}) \cdot \check{R}_m} = N_1 N_2 N_3 = N$$

任意一项不满足 $\frac{l'_1 - l_1}{N_1} = n_1, \quad \frac{l'_2 - l_2}{N_2} = n_2, \quad \frac{l'_3 - l_3}{N_3} = n_3$

则有
$$\sum_m e^{-i(\check{k}' - \check{k}) \cdot \check{R}_m} = 0$$

$$\langle k' | V(\vec{r}) | k \rangle = \left[\frac{1}{v_0} \int_0^{v_0} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{\xi}} V(\vec{\xi}) d\vec{\xi} \right] \cdot \frac{1}{N} \sum_m e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_m}$$

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

$$\vec{k}' - \vec{k} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3 = \vec{G}_n$$

$$\sum_m e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}_m} = N_1 N_2 N_3 = N$$

$$\langle k' | V(\vec{r}) | k \rangle = \frac{1}{v_0} \int_0^{v_0} e^{-i\vec{G}_n \cdot \vec{\xi}} V(\vec{\xi}) d\vec{\xi} = V_n$$

波函数一级修正

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k'} \frac{\langle k' | H' | k \rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0} \psi_{k'}^0$$

$$\psi_{k'}^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}}$$

$$\psi_k^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left(\sum_n \frac{V_n}{E_k^0 - E_{k+\mathbf{G}_n}^0} e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} \right)$$

电子的波函数

$$\psi_k^{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) = \psi_k^0(\mathbf{r}) + \psi_k^{(1)}(\mathbf{r}) + \text{L} .$$

$$\psi_k^{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[1 + \left(\sum_n \frac{V_n}{E_k^0 - E_{k+\mathbf{G}_n}^0} e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} \right) \right]$$

波函数 $\psi_{\vec{k}}^{\vec{v}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} [1 + (\sum_n' \frac{V_n}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k} + \vec{G}_n}^0} e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}})]$

因为 $\vec{R}_m \cdot \vec{G}_n = 2\pi(n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3)$

波函数 $\vec{r} \Rightarrow \vec{r} + \vec{R}_m \quad \sum_n' \frac{V_n}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k} + \vec{G}_n}^0} e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}} \text{ —— 不变}$

波函数可以写成自由电子波函数和晶格周期性函数乘积

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{v}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}^{\vec{v}}(\vec{r})$$

$$u_{\vec{k}}^{\vec{v}}(\vec{r}) = 1 + (\sum_n' \frac{V_n}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k} + \vec{G}_n}^0} e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}})$$

微扰后电子的能量 $E_{\mathbf{k}}^{\mathbf{v}} = E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}}^{(1)} + E_{\mathbf{k}}^{(2)} + \text{L} .$

$$E_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} \qquad E_{\mathbf{k}}^{(1)} = 0$$

$$E_{\mathbf{k}}^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}'} \frac{|V_n|^2}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_n}^0}$$

$$E_{\mathbf{k}}^{\mathbf{v}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} + \sum_{\mathbf{k}'} \frac{|V_n|^2}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_n}^0}$$

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{v}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} [1 + (\sum_n' \frac{V_n}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k} + \vec{G}_n}^0} e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}})]$$

$$E_{\vec{k}}^{\vec{v}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} + \sum_{\vec{k}'}' \frac{|V_n|^2}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k} + \vec{G}_n}^0}$$

当 \vec{k} 和 $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_n$ 的零级能量相等 $|\vec{k}|^2 = |\vec{k} + \vec{G}_n|^2$

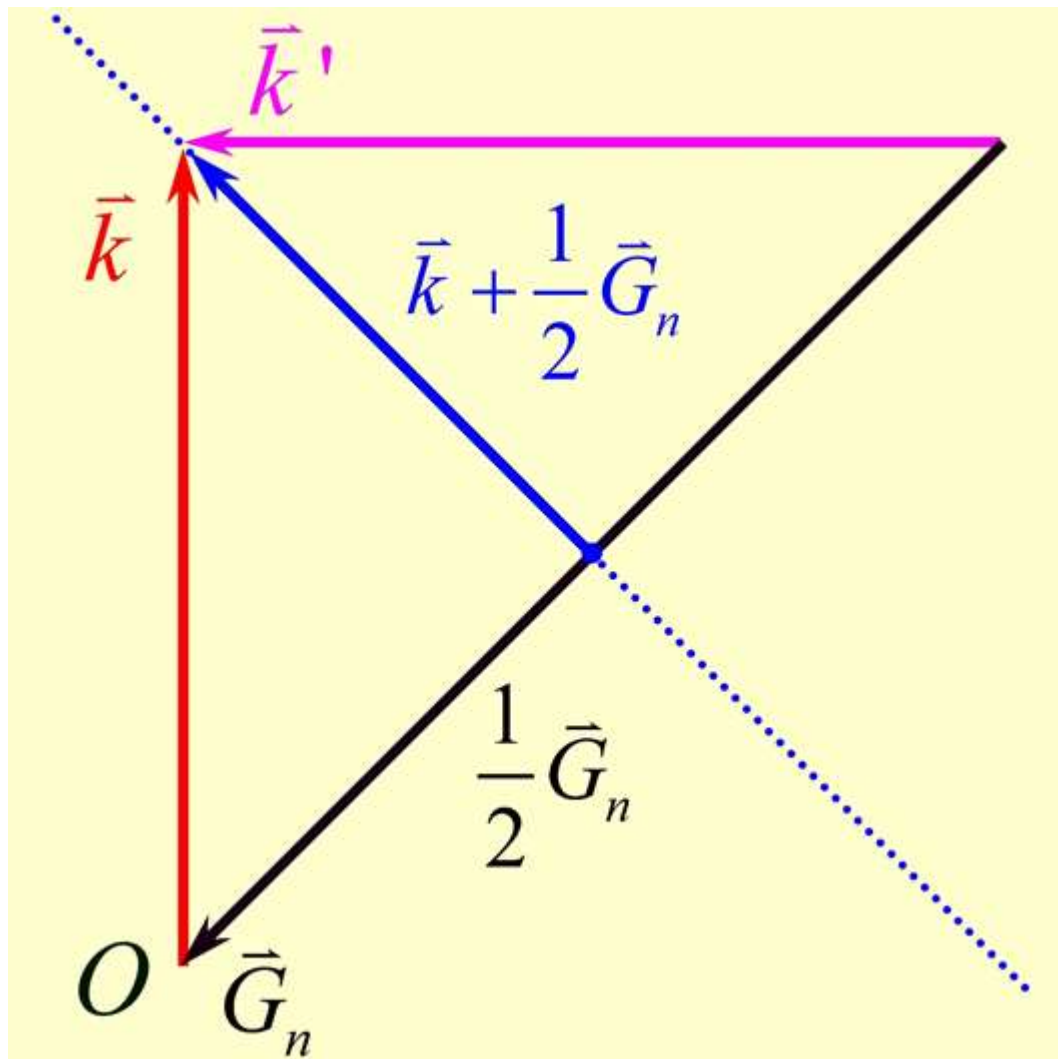
$$\vec{G}_n \cdot (\vec{k} + \frac{1}{2} \vec{G}_n) = 0$$

—— 一级修正波函数和二级能量修正趋于无穷大

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_n$$

$$\vec{G}_n \cdot \left(\vec{k} + \frac{1}{2} \vec{G}_n \right) = 0$$

—— 三维晶格，波矢
在倒格矢垂直平分面上
以及附近的值，非简并
微扰不再适用



简单立方晶格中的倒格子空间 $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_n$

A和A'两点相差倒格矢

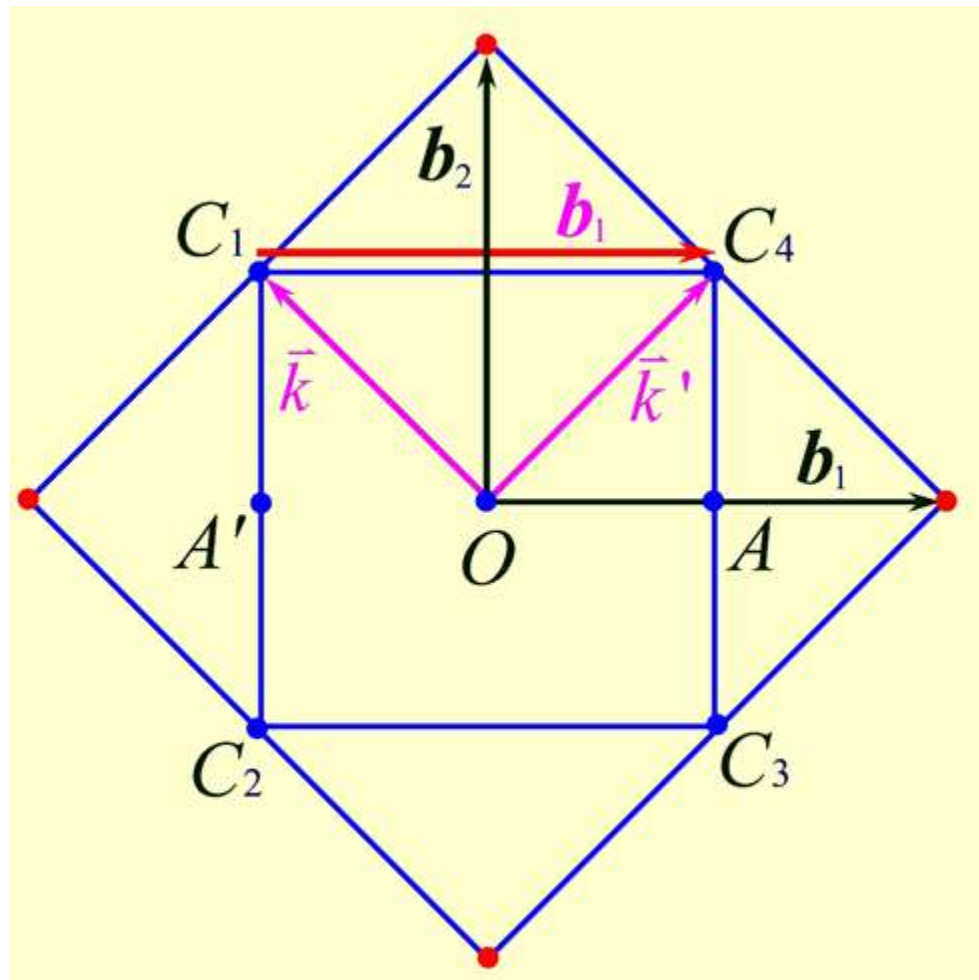
$$\vec{G}_n = \vec{b}_1$$

—— 两点零级能量相同

$$C_1, C_2, C_3, C_4$$

—— 四点相差一个倒格矢，
零级能量相同

—— 三维情形中，简并
态的数目可能多于两个

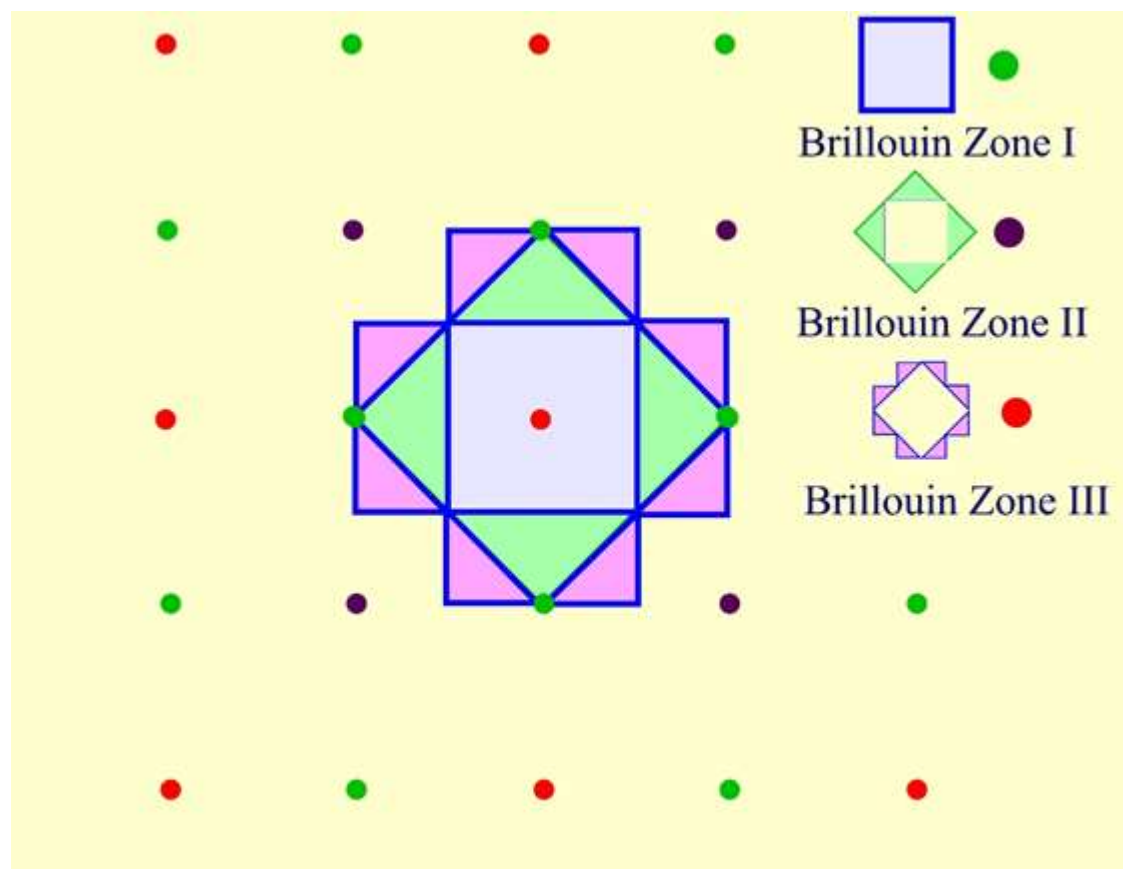


2. 布里渊区和能带

—— 在 k 空间把原点和所有倒格矢中点的垂直平分面画出， k 空间分割为许多区域

—— 每个区域内 $E \sim k$ 是连续变化的，而在这些区域的边界上能量 $E(k)$ 发生突变，这些区域称为**布里渊区**

简单立方晶格 k 空间的二维示意图

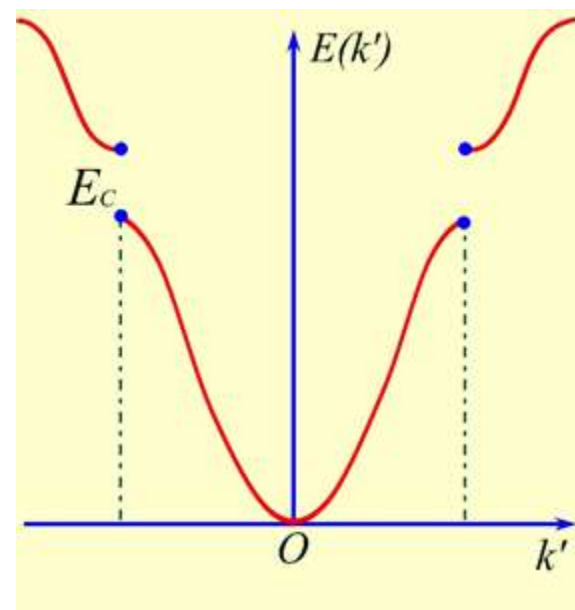
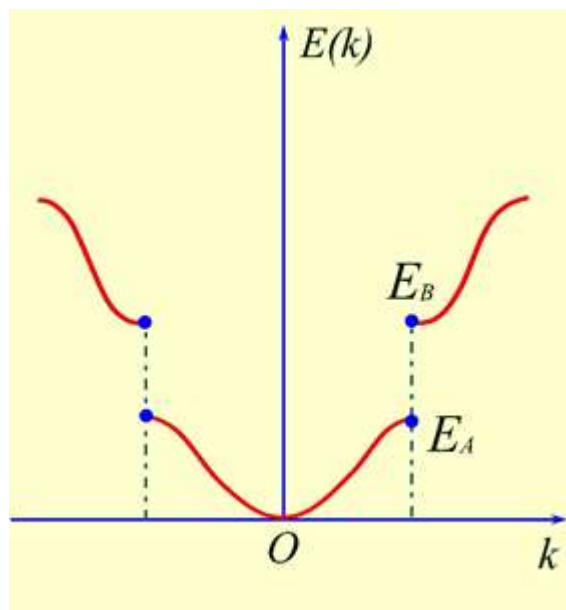
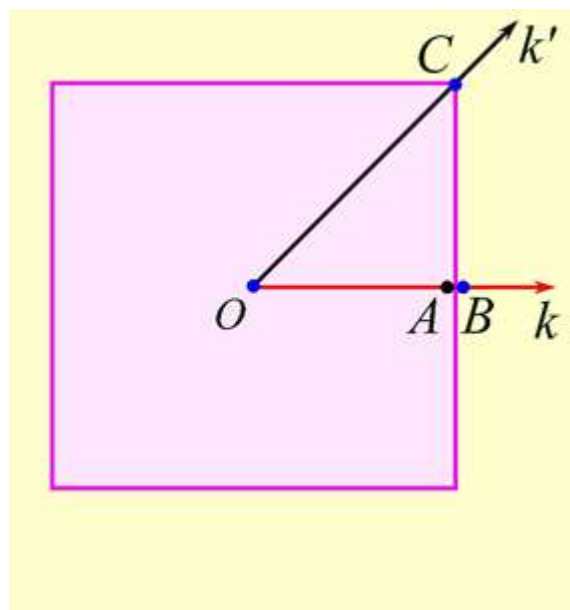


- 属于同一个布里渊区的能级构成一个能带
- 不同的布里渊区对应不同的能带
- 每一个布里渊区的体积相同，为倒格子原胞的体积
- 每个能带的量子态数目： $2N$ （计入自旋）
- 三维晶格中，不同方向上能量断开的取值不同，使得不同的能带发生重叠

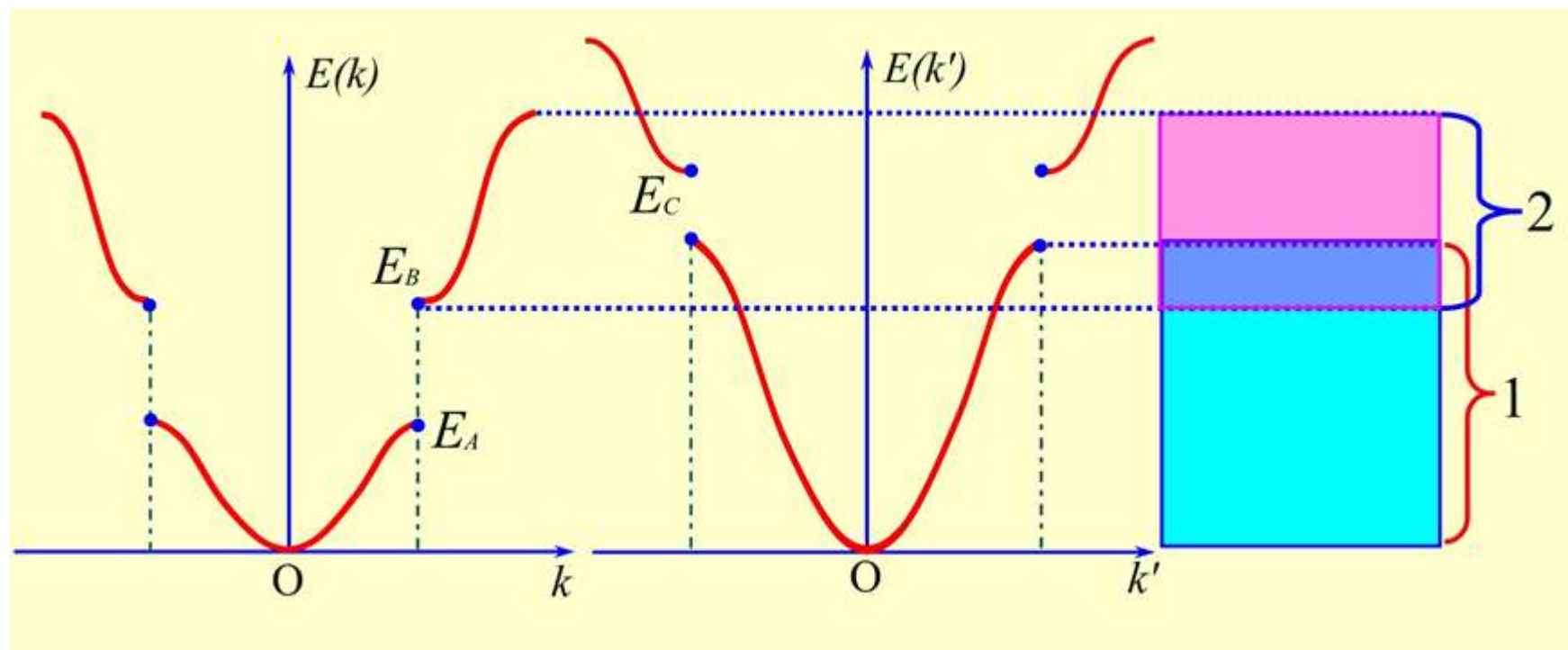
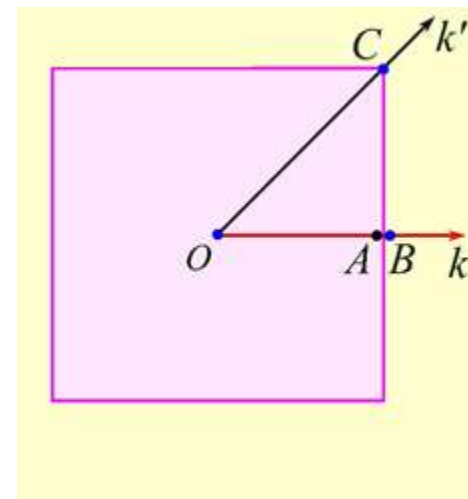
二维正方格子

—— 第一布里渊区在 k 方向上能量最高点A， k' 方向上能量最高点C

—— C点的能量比第二布里渊区B点高



—— 第一布里渊区和第二布里渊区
能带的重叠



用简约波矢 \bar{k} 表示能量和波函数

$$\vec{k} = \bar{k} + \vec{G}_m$$

能量和波函数 $E_n(\bar{k})$ $\psi_{n\bar{k}}(\vec{r})$

$$\psi_{n\bar{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\bar{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{r}} [1 + (\sum_n' \frac{V_n}{E_k^0 - E_{k+\vec{G}_n}^0} e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}})]$$

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} + \sum_{k'}' \frac{|V_n|^2}{E_k^0 - E_{k+\vec{G}_n}^0}$$

—— 必须同时指明它们属于哪一个能带

3. 几种晶格的布里渊区

1) 简单立方格子

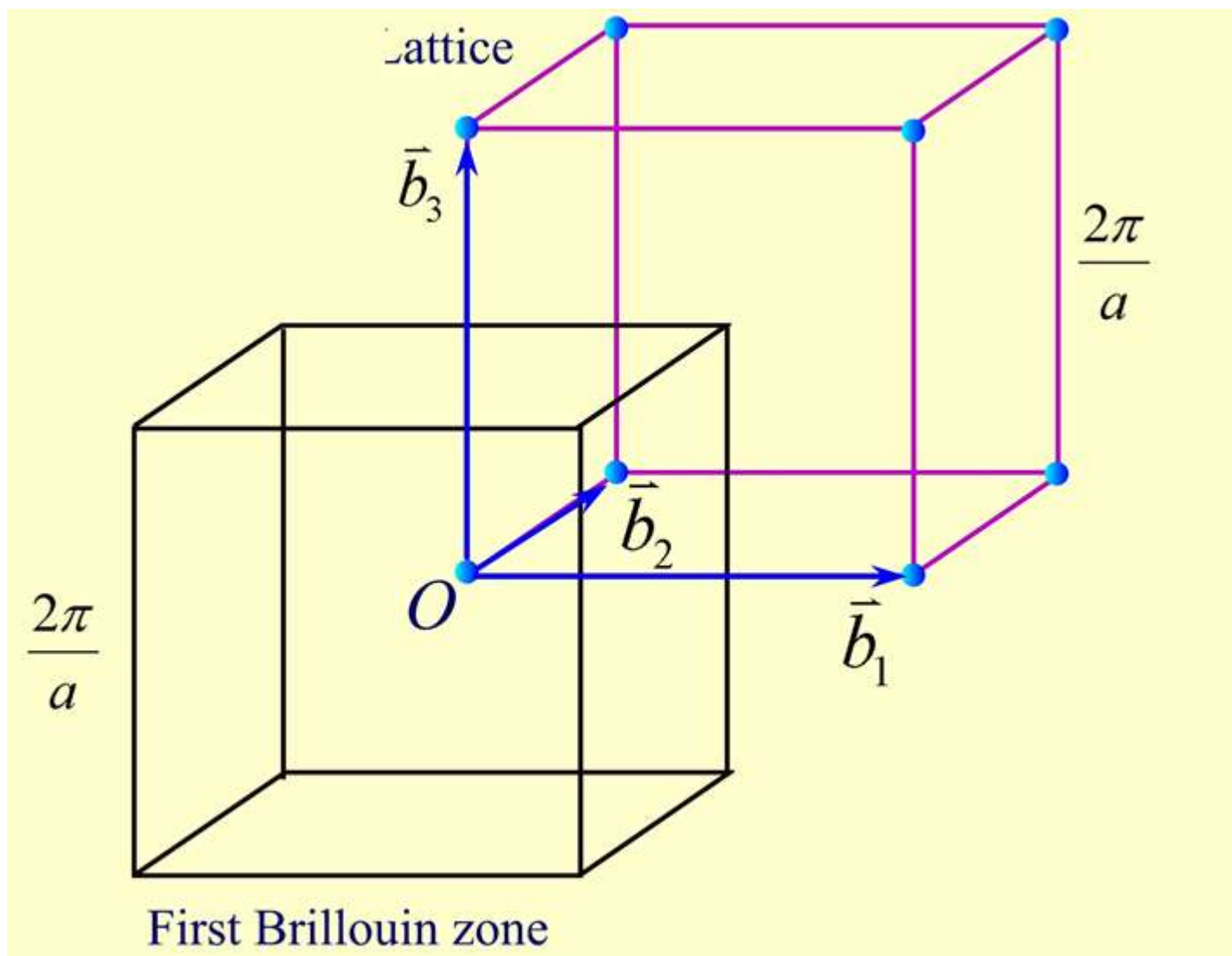
正格子基矢 $\vec{a}_1 = a\vec{i}, \vec{a}_2 = a\vec{j}, \vec{a}_3 = a\vec{k}$

倒格子基矢 $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\vec{i}, \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\vec{j}, \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\vec{k}$

—— 简单立方格子

—— 第一布里渊区为原点和6个近邻格点的垂直平分面围成的立方体

—— 第一布里渊区



2) 体心立方格子

—— 正格子基矢

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

—— 倒格子基矢

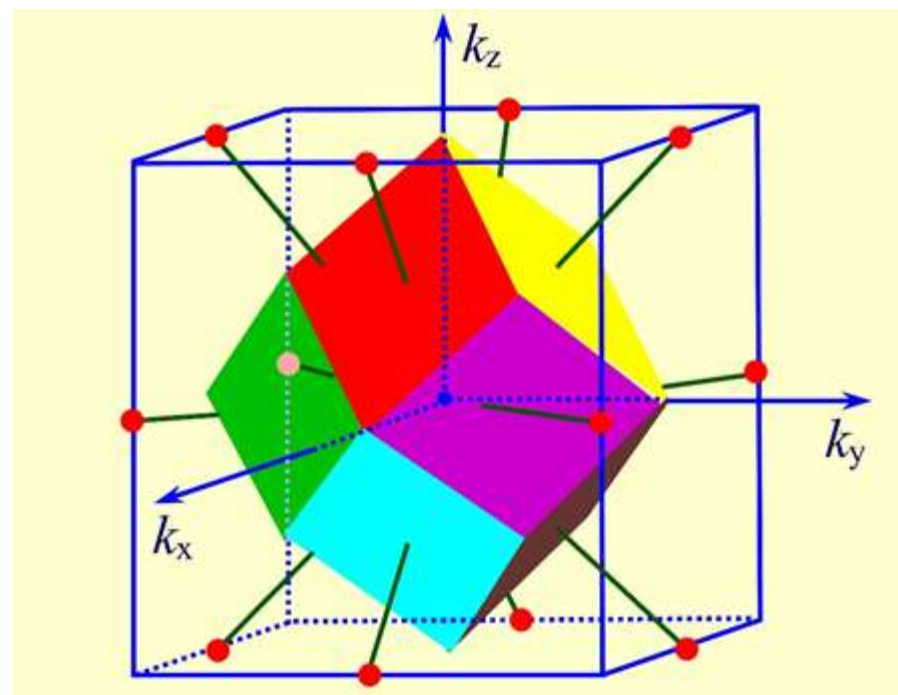
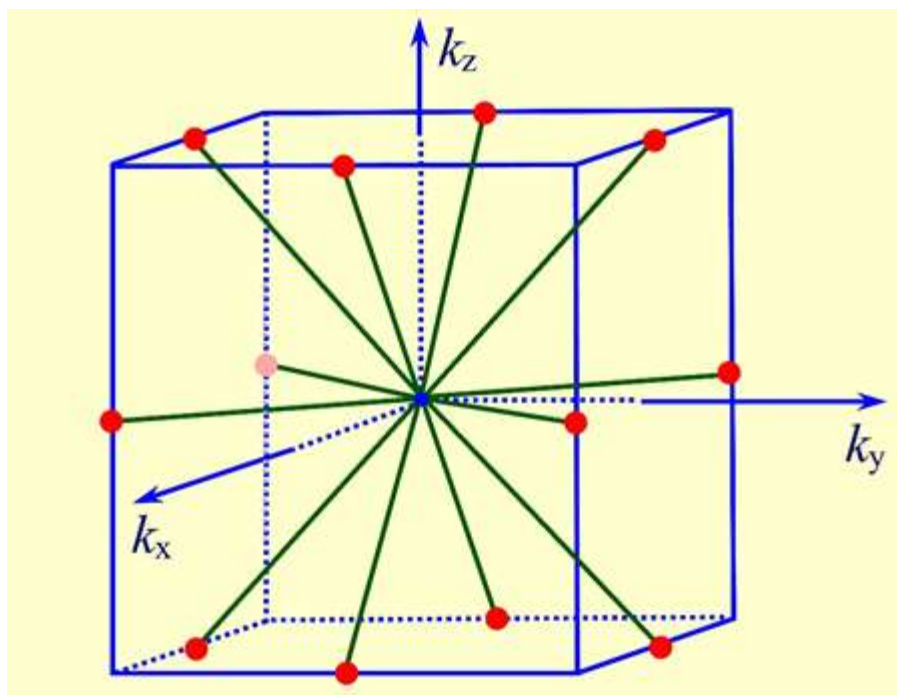
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{k}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} + \vec{j})$$

—— 边长 $\frac{4\pi}{a}$ 的面心立方格子

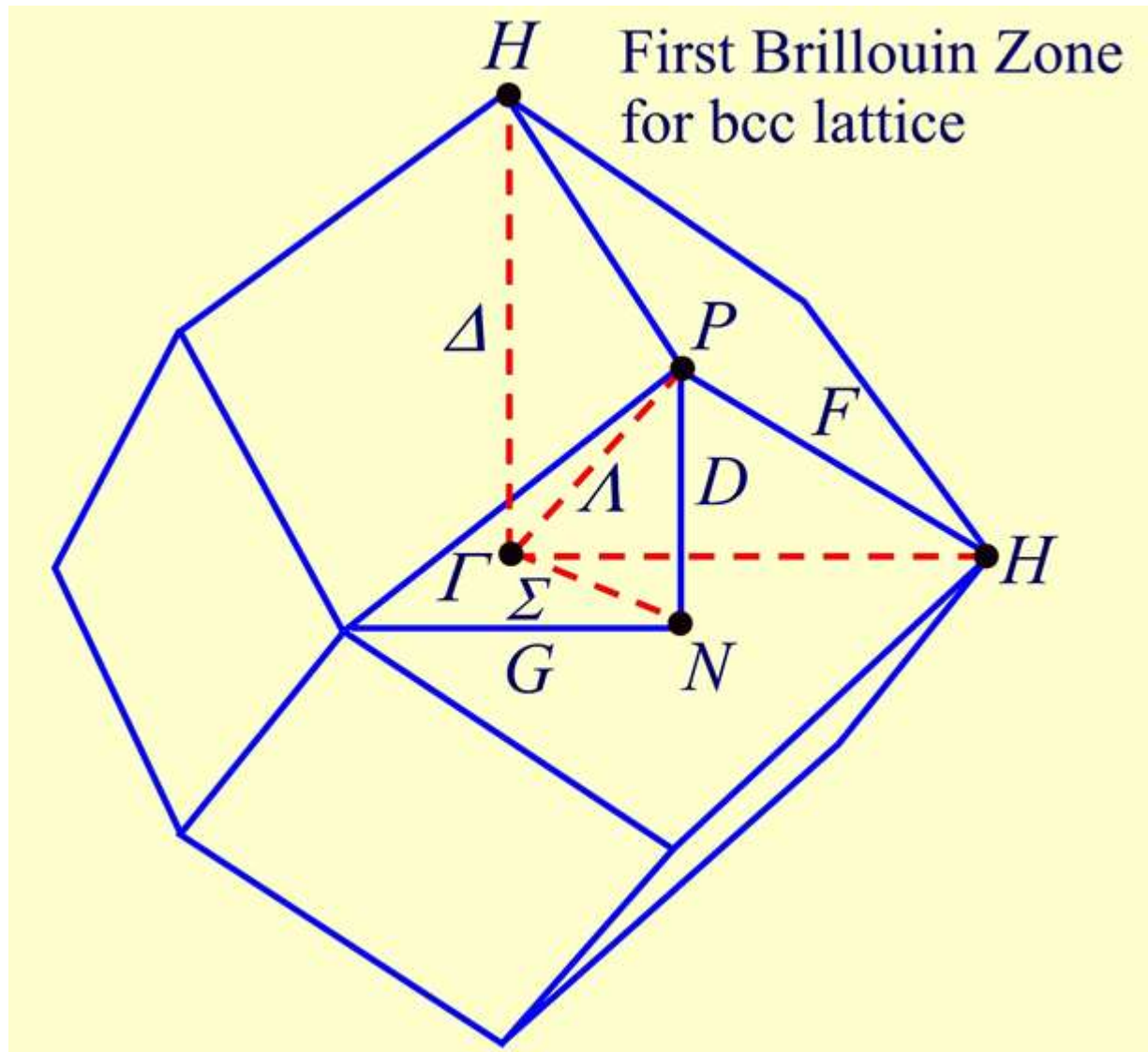
—— 第一布里渊区为原点和12个近邻格点连线的垂直平分面围成的正十二面体

—— 第一布里渊区

原点和12个近邻格点连线的垂直平分面围成的正十二面体



体心立方格子第一布里渊区各点的标记



3) 面心立方格子

—— 正格子基矢

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{k} + \vec{i}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$

—— 倒格子基矢

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

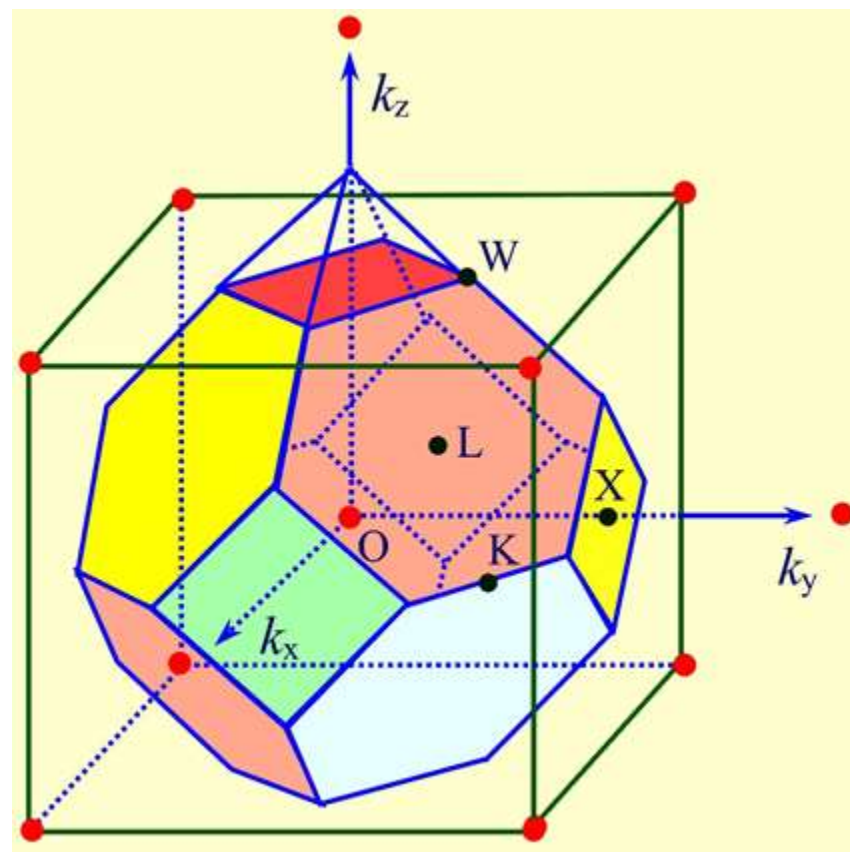
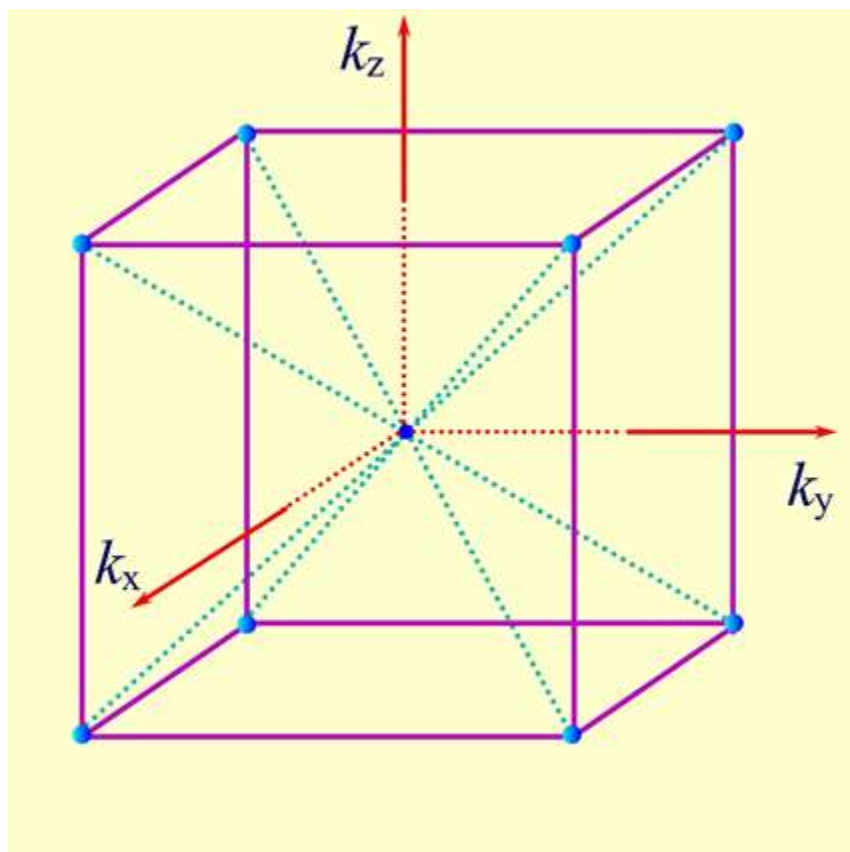
$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

—— 边长 $\frac{4\pi}{a}$ 的体心立方格子

—— 第一布里渊区为原点和8个近邻格点连线的垂直平分面围成的正八面体，和沿立方轴的6个次近邻格点连线的垂直平分面割去八面体的六个角，形成的14面体

—— 第一布里渊区

—— 八个面是正六边形 —— 六个面是正四边形



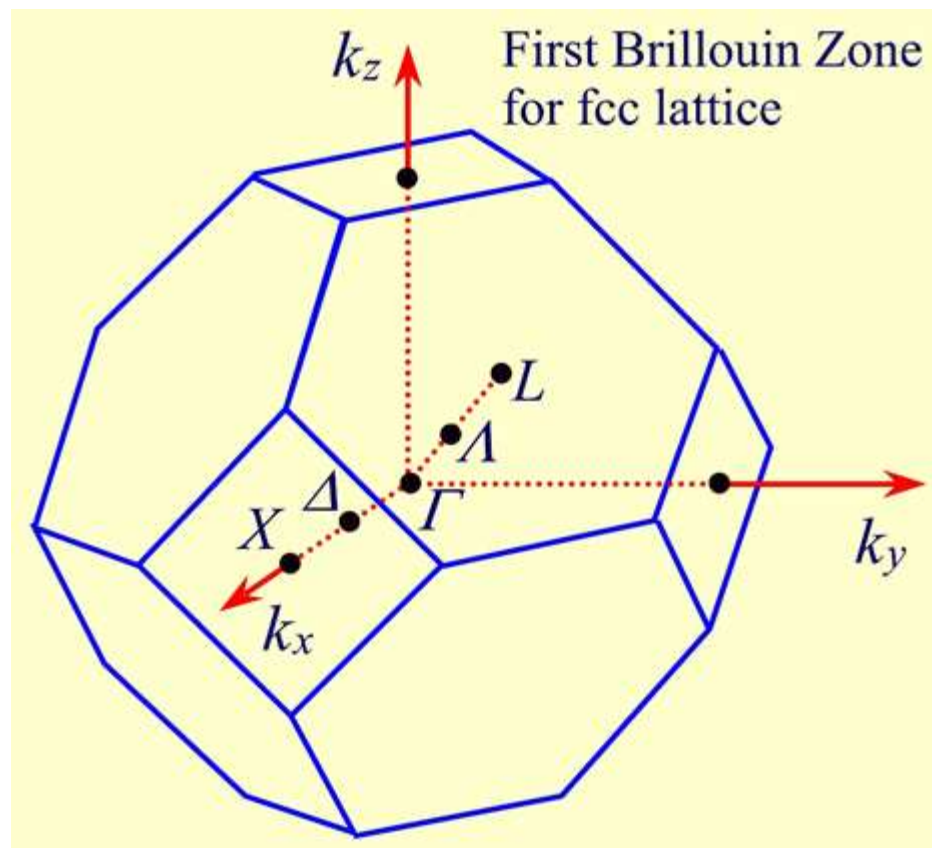
—— 第一布里渊区为十四面体

—— 布里渊区中某些对称点和若干对称轴上的点能量较为容易计算，这些点的标记符号

布里渊区原点 Γ [000]

六方面的中心 $L (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$

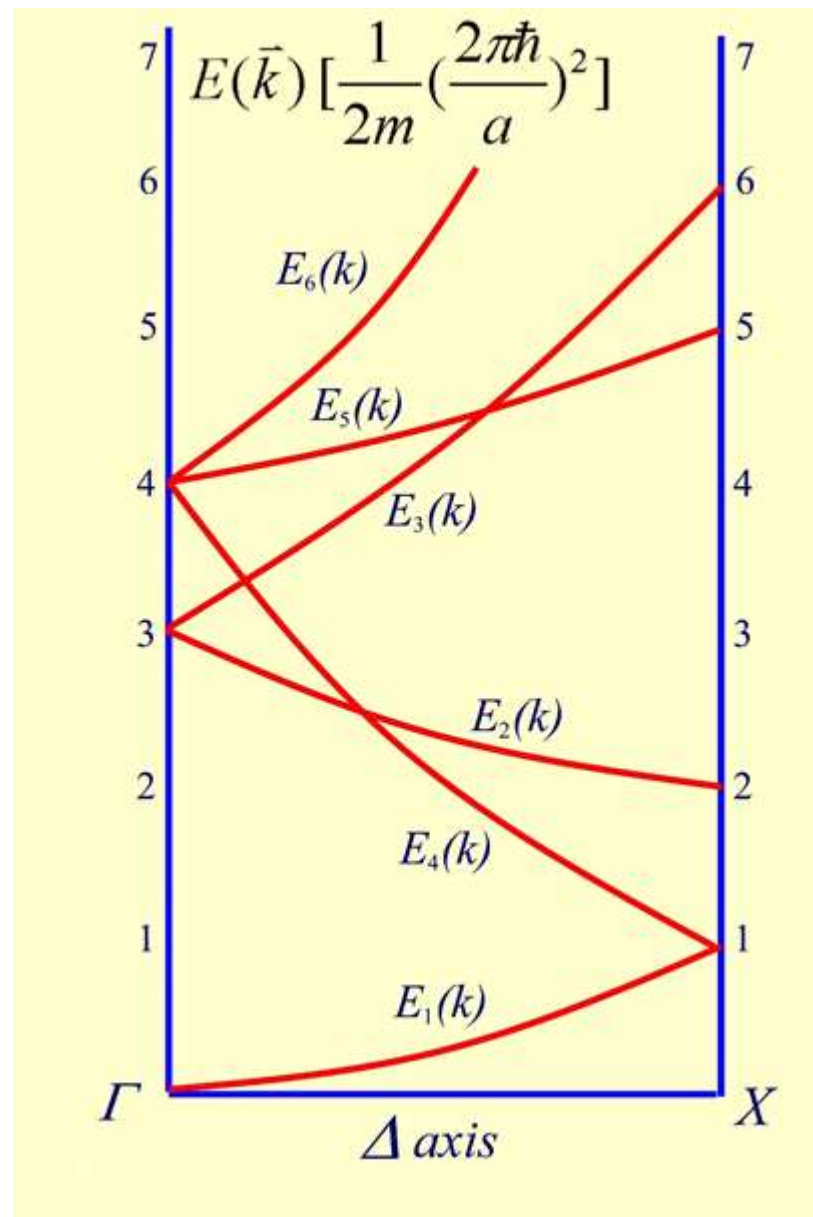
四方面的中心 $X (\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$



ΓX 计为 Δ 轴 —— (100) 方向

ΓL 计为 Λ 轴 —— (111) 方向

—— 将零级近似下的波矢 \mathbf{k} 移入简约布里渊区，能量变化的图像，图中定性画出了沿 Δ 轴的结果



§ 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

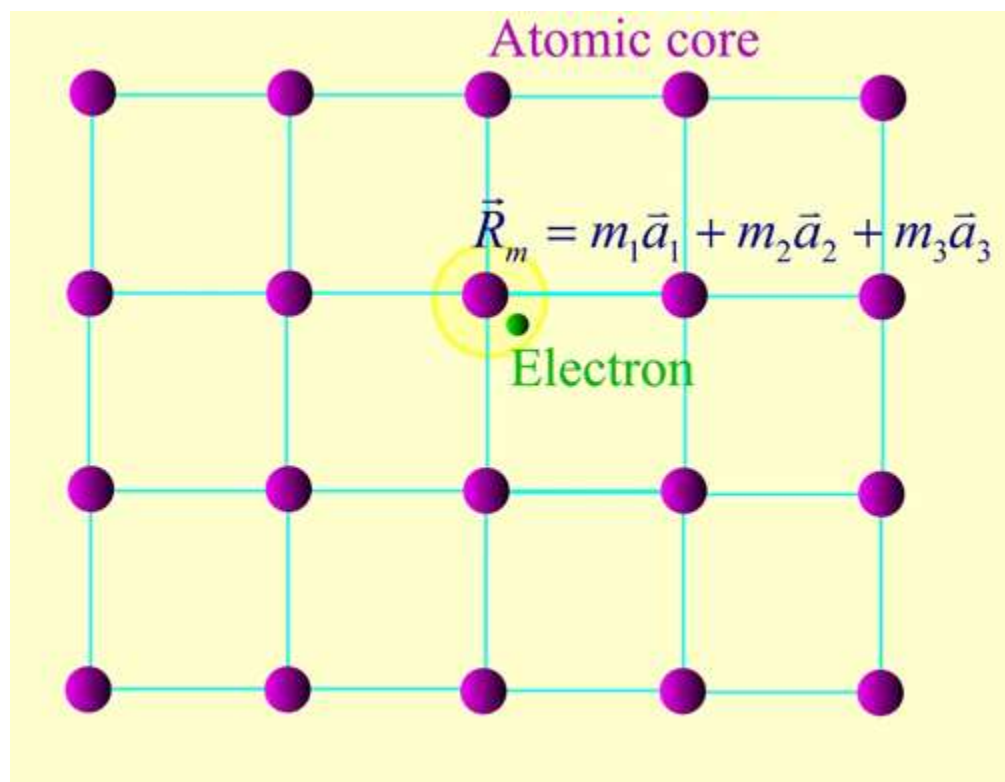
—— 电子在第 m 个原子附近运动，其它原子的作用是微扰

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

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

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

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

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

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

化简后得到

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

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

—— N 种可能选取，方程是 N 个联立方程中的一个方程

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

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

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

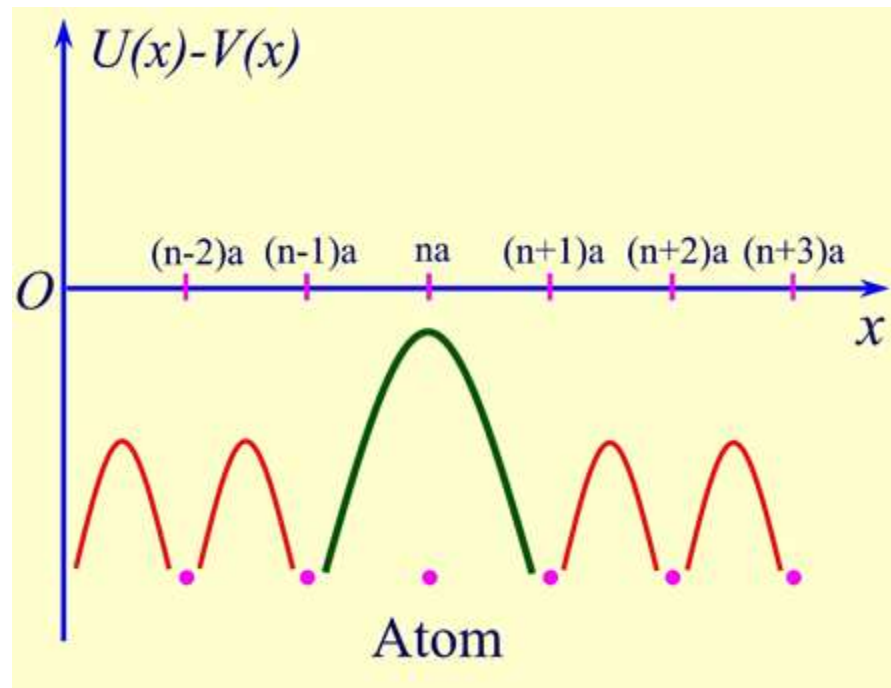
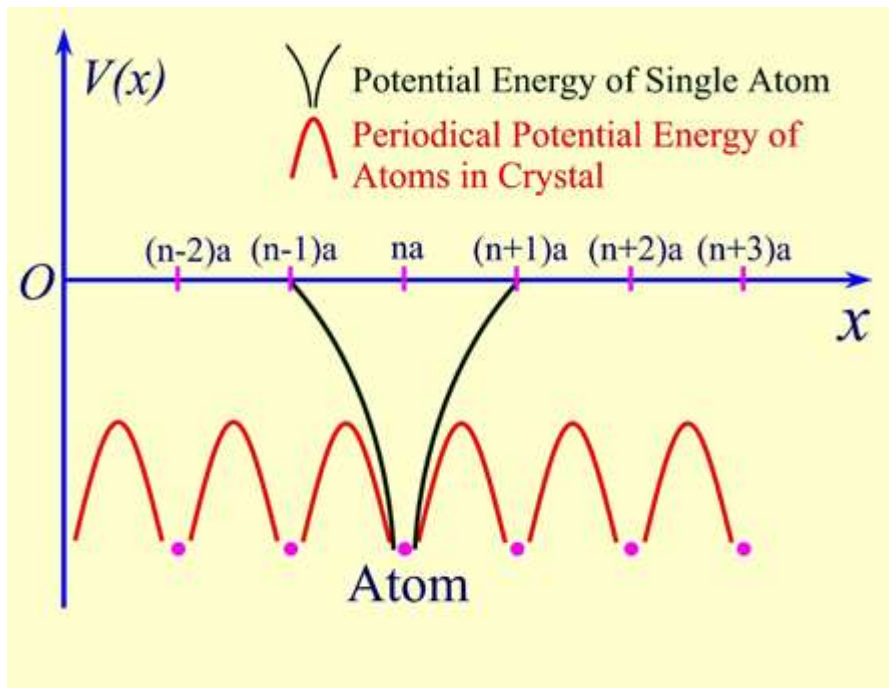
引入函数 $J(\dot{R}_n - \dot{R}_m)$ —— 表示方程中的积分项

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

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

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

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



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

—— 关于 \mathbf{a}_m 为未知数的 N 个齐次线性方程组

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

方程的解

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

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

$\dot{\mathbf{k}}$ —— 任意常数矢量

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

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

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

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

改写为

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

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

\mathbf{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

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

晶体中电子波函数 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$

—— 两者存在么正变换

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

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

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

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 $\phi_s(-\vec{r}) = \phi_s(\vec{r})$

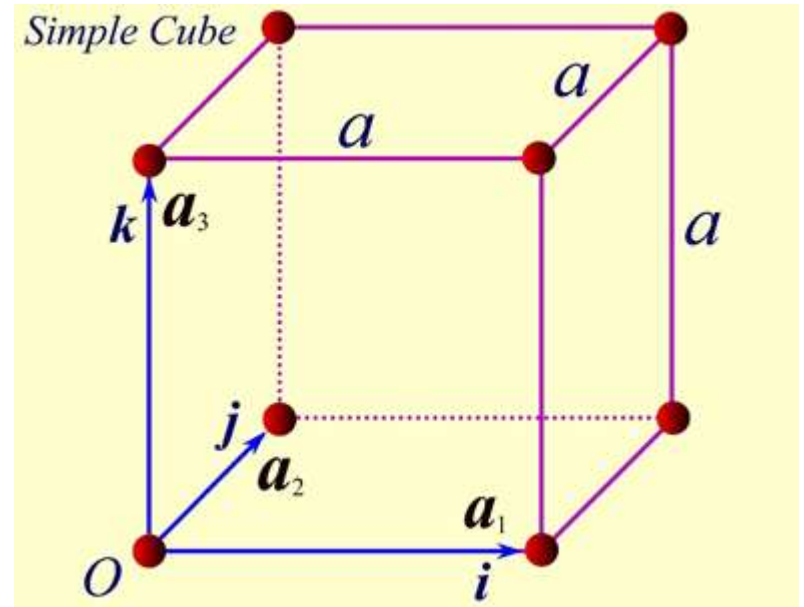
$$J_1 = J(\vec{R}_s) = - \int \varphi_i^*(\xi - \vec{R}_s) [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_i(\xi) d\xi > 0$$

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

—— 简立方六个近邻格点

$$\begin{aligned} \vec{R}_1 &= a\vec{i}, & \vec{R}_2 &= -a\vec{i}, & \vec{R}_3 &= a\vec{j} \\ \vec{R}_4 &= -a\vec{j}, & \vec{R}_5 &= a\vec{k}, & \vec{R}_6 &= -a\vec{k} \end{aligned}$$

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



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

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

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

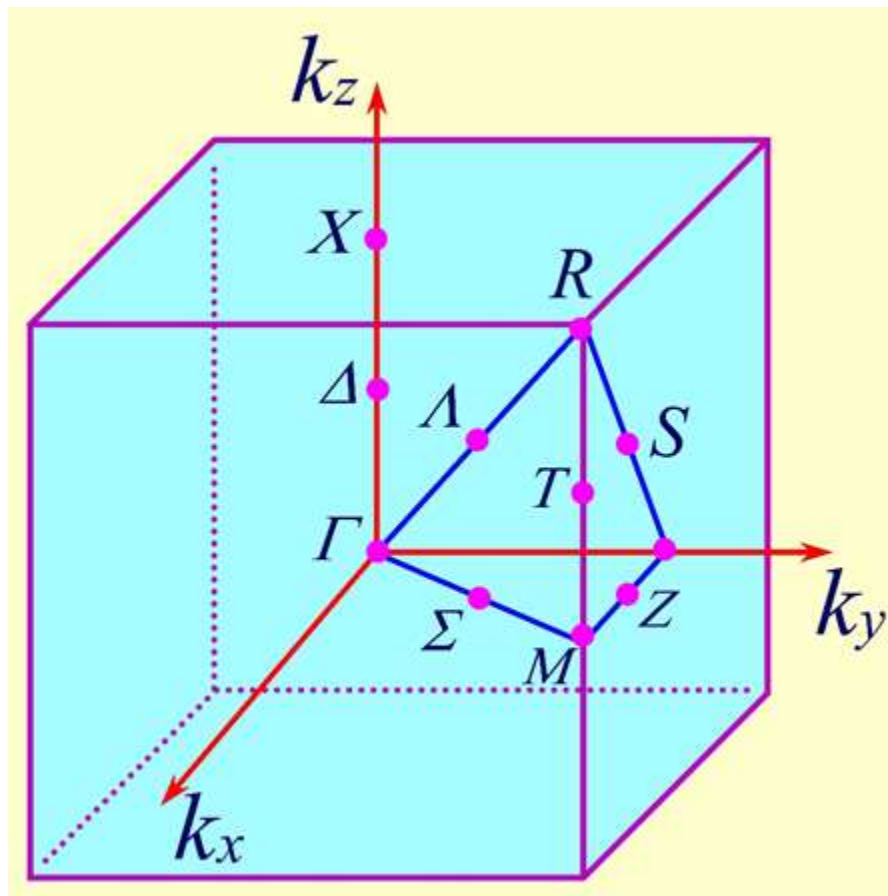
$$E^\Gamma = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1$$

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

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

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

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

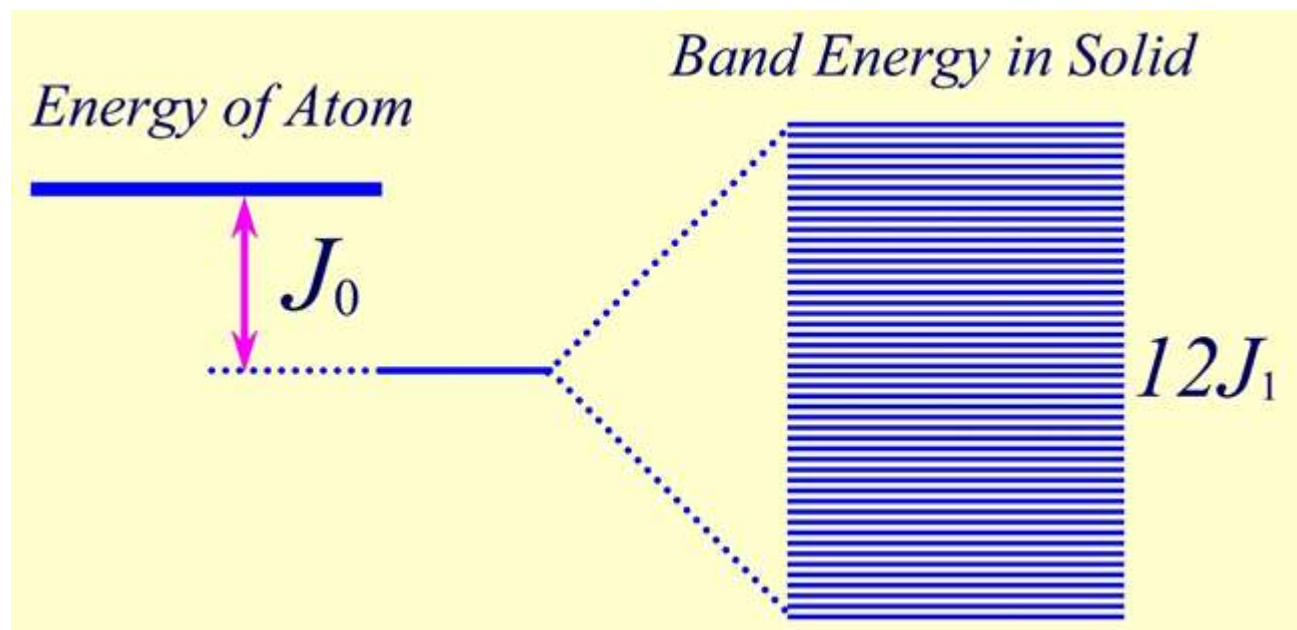


Γ 点和 R 点分别对应能带底和能带顶

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

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

—— 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

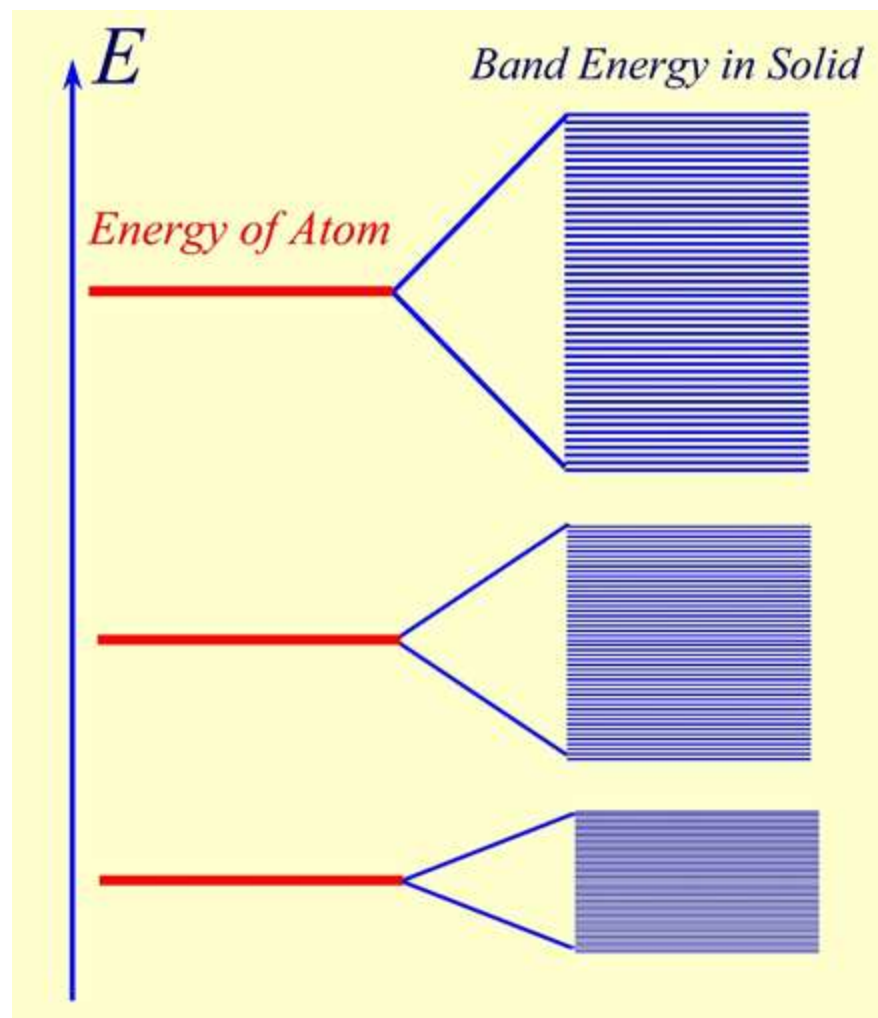


2. 原子能级与能带的对应

—— 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

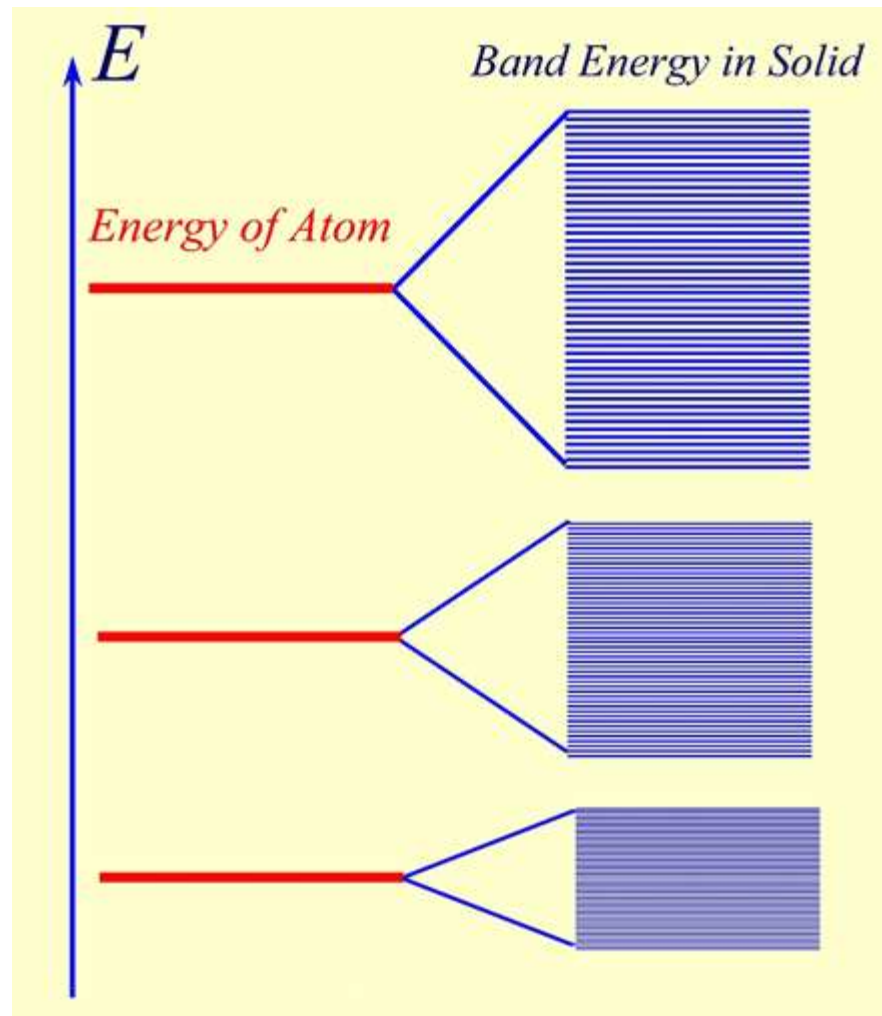
—— 能量较低的能级对应的能带较窄

—— 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