第四章 晶体中电子的能带理论

能带近似计算方法

如何获得晶体中电子状态的 $E(\vec{k})$ 的具体形式。

要求能量本征值，必须解薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})\right]\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})=E_n(\vec{k})\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

晶体势场 $V(\vec{r})$ 也必须具体给出，这是非常困难的事情。

常以简化的模型势场来代替真实的晶体势 $V(\vec{r})$

再利用量子力学中微扰理论来解决。

如何简化? ➡ 能带理论建立基础

能带理论建立基础

(1)绝热近似　　(2)单电子近似　　(3)周期场近似

将电子运动与离子运动分开来考虑：

(1)研究离子运动时，认为电子能跟上离子位置变化，不考虑其影响——即晶格振动问题，描述原子或离子围绕平衡位置的小振动问题。

(2)研究电子运动时，假定离子实静止在平衡位置上，晶格具有严格周期性，而晶格振动对电子影响当作微扰来处理——即能带理论，研究固体中的电子状态。

核心：

- 由于电子和原子核运动的速度具有高度的差别，分子系统中核的运动与电子的运动可以分离
- 研究电子运动的时候可以近似的认为原子核是静止不动的
- 而研究原子核的运动时则不需要考虑空间中电子的分布。

能带理论建立基础

(1)绝热近似　　(2)单电子近似　　(3)周期场近似

单电子近似：含有大量电子的体系中，每个电子受到其它电子作用比较接近于平均作用，故用**“平均势场”**来替代电子的真实相互作用，即**每个电子都在一个相同的有效势场中运动**。

单电子有效势由两部分组成，即**晶格离子势**和**电子间平均作用势**。

能带理论建立基础

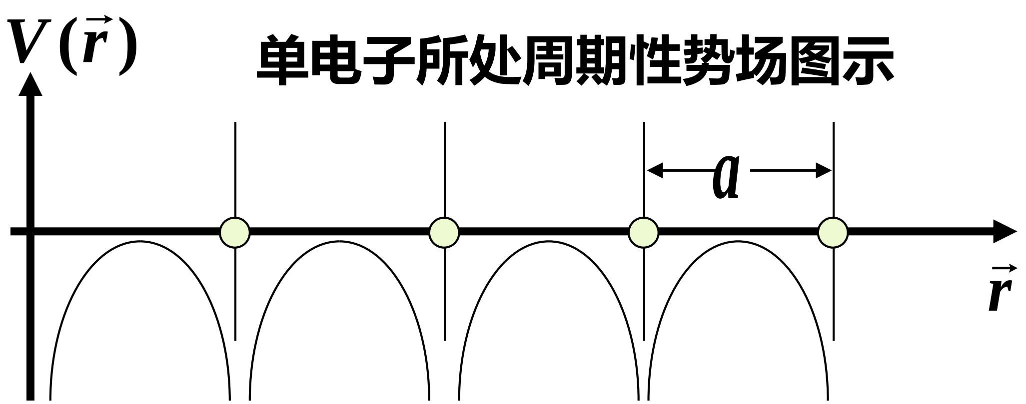
(1)绝热近似　　(2)单电子近似　　(3)周期场近似

周期场近似：

由于晶格的周期性结构，可以合理的假设所有电子及离子产生的场均具有晶格周期性。

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n) \qquad \vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

单电子所处周期性势场图示



能带理论是一种绝热近似下的单电子近似理论。

能带理论建立基础

(1)绝热近似　　(2)单电子近似　　(3)周期场近似

晶体系统多电子问题就简化为周期场中的单电子问题。晶体电子态就可以用单电子在不同的周期场中运动的状态来描述.

（1）电子的共有化运动：认为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。

（2）微扰处理：在讨论共有化电子运动状态时，假定原子实处在其平衡位置，而把原子实偏离平衡位置的影响看成微扰。

能带理论建立基础

(1)绝热近似　　(2)单电子近似　　(3)周期场近似

晶体系统多电子问题就简化为周期场中的单电子问题。晶体电子态就可以用单电子在不同的周期场中运动的状态来描述.

晶体中电子波函数

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

$$V(\vec{r})=V\left(\vec{r}+\vec{R}_n\right)$$

- 与自由电子论不同在于，在能带理论中 $V(\vec{r})$ 不是恒定的，而是具有与晶格同周期的函数。

能带理论是一种近似方法

晶体中电子有两类

外层价电子	内层电子
能量高;	能量低;
晶体势场较弱;	晶体势场较强;
电子行为类似于自由电子;	电子基本上围绕原子核运动；故相邻原子的影响看作是微扰处理。
故晶体势场对电子运动的影响看作微扰处理。	
★ 近自由电子近似	★ 紧束缚近似

本章教材中主要讲授内容

§4-1 布洛赫定理

§4-2 一维周期场中电子运动的近自由电子近似

§4-3 三维周期场中电子运动的近自由电子近似

§4-5 紧束缚近似——原子轨道线性组合法

§4-7 能态密度和费米面

§4.1 布洛赫定理——1928 年布洛赫提出

势场具有晶格周期性 $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n)$ 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 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}$

§4-1 布洛赫定理——1928 年布洛赫提出

➢ **在周期场中运动的单电子有什么特点呢?**

布洛赫(Bloch)发现，不管周期势场的具体函数如何，在周期场中运动的单电子的波函数 ψ（r）**不再是平面波**，而是**调幅平面波**，其**振幅**不再是常数，而是**随晶格周期性变化**，即：

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

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

此形式的波函数叫**布洛赫函数**或**布洛赫波**

用这种波函数描述的电子叫**布洛赫电子**

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
- 给出电子波函数的形式

4-1-2 布洛赫定理

$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n)$ 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

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

- 作用于任意函数 $f(\vec{r})$

$$T_\alpha f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{a}_\alpha) \quad \text{——} \quad \alpha = 1, 2, 3$$

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

- 平移算符作用于周期性势场

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

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

- 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 $f(\vec{r})$

$\nabla^2_{r+\vec{a}_\alpha}$ 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

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

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

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

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

$$\begin{cases} H\psi = E\psi \\ T_1\psi = \lambda_1\psi, \quad T_2\psi = \lambda_2\psi, \quad T_3\psi = \lambda_3\psi \end{cases}$$

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

4-1-2 布洛赫定理

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 $\psi(\vec r) = \psi(\vec r + N_1\vec a_1)$

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

对于 $\psi(\vec r) = \psi(\vec r + N_2\vec a_2)$

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

对于 $\psi(\vec r) = \psi(\vec r + N_3\vec a_3)$

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

$l_1,\ l_2, l_3$ **为整数**

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

$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 为倒格子基矢，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

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

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

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

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

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 $$\vec{k}_j = \frac{l_1}{N_1}\vec{b}_j \qquad -\frac{N_j}{2} < l_j \le \frac{N_j}{2}$$

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 $\frac{(2\pi)^3}{\Omega}\cdot\frac{N\Omega}{(2\pi)^3}=N$

简约波矢的说明

- 简约波矢 $\vec{k}$ 标志着电子状态的量子数，不同的 $\vec{k}$ 表示不同状态，具有不同的能量。
- 物理意义：表示原胞之间电子波函数之间的位相差。

自由电子： $\hbar\vec{k}$ 代表动量本征值，其波矢 $\vec{k}$ 取值无限制；

布洛赫电子： $\hbar\vec{k}$ 代表准动量，其波矢 $\vec{k}$ 取值在某指定范围内，常为简约布里渊区（第一布里渊区或中心布里渊区）。