

第五章 能带理论

本章研究的问题：电子在固体中的状态

1927 年薛定谔方程

1928 年Bloch 定理，能带论的基础

1930 年布里渊讨论了带隙，提出布里渊区的概念。

1963 Kohn建立了密度泛函理论

能带理论依然一个近似理论

自由电子气模型中用到的近似

- 1、自由电子近似：忽略电子和离子实之间的相互作用，相对于离子实而言，电子是自由的，其运动范围仅因存在表面势垒而限制在样品内部。这相当于将离子实系统看成是保持体系电中性的均匀电荷背景，类似于凝胶，也成为凝胶模型（Jellium model），由于正电荷均匀分布，施加在电子上的电场为零，对电子并无作用。
- 2、独立电子近似：忽略电子和电子之间的相互作用。

自由电子近似：忽略电子和离子实之间的相互作用，相对于离子实而言，电子是自由的，其运动范围仅因存在表面势垒而限制在样品内部。这相当于将离子实系统看成是保持体系电中性的均匀电荷背景，类似于凝胶，也成为凝胶模型（Jellium model），由于正电荷均匀分布，施加在电子上的电场为零，对电子并无作用。



Born—Oppenheimer绝热近似

认为电子运动的速度比原子核要快许多，因此在描述电子行为的时候，认为原子核是近似不动的，电子在原子核形成的势场中运动。

+

周期场近似(Periodic potential approximation)

独立电子近似：忽略电子和电子之间的相互作用。



平均场近似：严格来说，体系中的每一对电子之间都有相互作用，平均场近似是指对于单个电子，把其他电子对它的作用看成一个平均场

假定在体积 $V=L^3$ 中有 N 个带正电荷 \mathbf{Ze} 的离子实，相应地有 NZ 个价电子，那么该系统的哈密顿量为：

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\sum_{i=1}^{NZ} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} - \sum_{i=1}^{NZ} \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \\ = & \hat{T}_e + U_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \hat{T}_n + U_{nm}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) + U_{en}(\vec{r}_i, \vec{R}_n)\end{aligned}$$

哈密顿量中有 5 部分组成，前两项为 NZ 电子的动能和电子之间的库仑相互作用能，三、四项为 N 个离子实的动能和库仑相互作用能，第五项为电子与离子实之间的相互作用能。

体系的薛定谔方程： $\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon\psi(\vec{r}, \vec{R})$

将多电子问题化为单电子问题来解决 – 单电子近似

绝热近似

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\sum_{i=1}^{NZ} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} - \sum_{i=1}^{NZ} \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \right) \\ &= \hat{T}_e + U_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \hat{T}_n + U_{nm}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) + U_{en}(\vec{r}_i, \vec{R}_n)\end{aligned}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + U_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + U_{en}(\vec{r}_i, \vec{R}_n)$$

让其余电子对一个电子的相互作用等价为一个不随时间变化的平均场，即平均场近似：

$$U_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{NZ} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^{NZ} u_e(\vec{r}_i)$$

系统的哈密顿量可以简化为 NZ 个电子哈密顿量之和：

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{NZ} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_e(\vec{r}_i) - \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_m|} \right]$$

这时多电子问题可以化为单电子问题，单电子所受势场：

$$U(r) = u_e(\vec{r}) - \sum_{\vec{R}_n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_m|}$$

假定电子所感受到的势场具有平移对称性（周期场近似）

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

平移对称性是晶体单电子势最本质的特点。

绝热近似

平均场近似

周期场近似



晶体内单电子运动方程为：

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

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

晶体内单电子运动方程为：

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

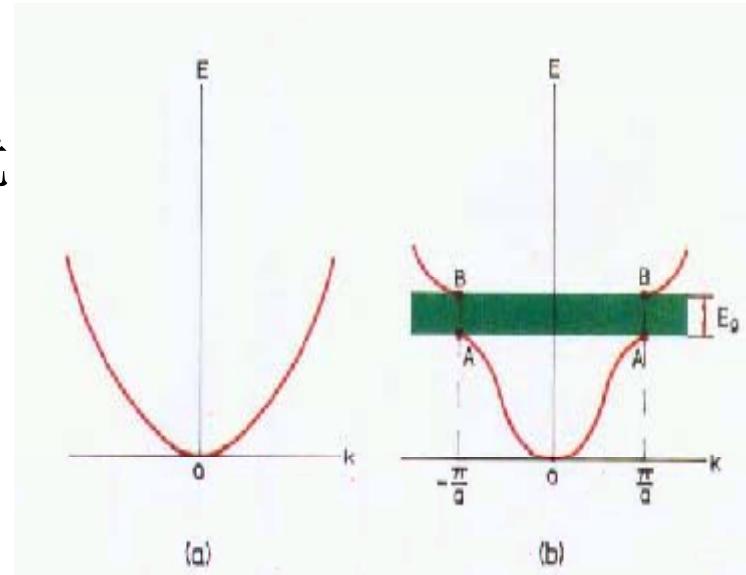
$$U(\vec{r} + \vec{R}_n) = U(\vec{r})$$

与Sommerfeld自由电子气模型的区别？

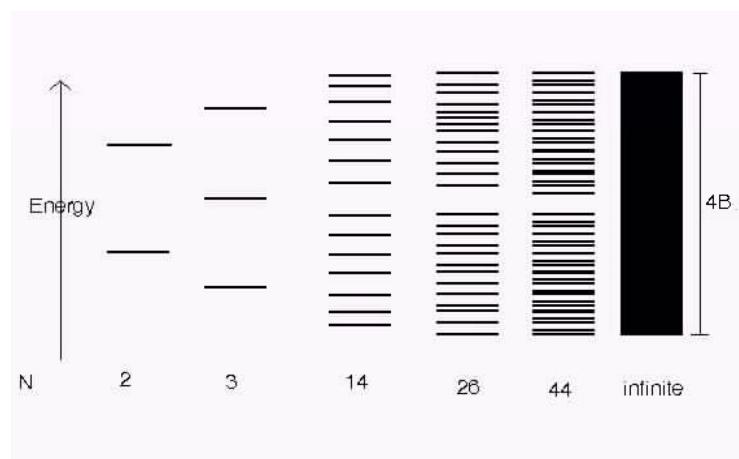
固体物理的核心理论之一：能带论

1、近自由电子图像 + 周期势的微扰

允许电子填充的能带：允带
不允许电子填充的能带：禁带



2、紧束缚近似（原子轨道线形叠加）



5.1 周期场中单电子状态的一般特征：

- 一. **Bloch** 定理
- 二. 关于 k 取值和意义的几点讨论：
- 三. **Bloch**函数的性质

黄昆书 4.1节 p154-157

虽然晶体中电子的运动可以简化成求解周期场作用下的单电子薛定谔方程，但具体求解仍是困难的，而且不同晶体中的周期势场的形式和强弱也是不同的，需要针对具体问题才能进行求解。**Bloch**首先讨论了在晶体周期场中运动的单电子波函数应具有的形式，给出了周期场中单电子状态的一般特征，这对于理解晶体中的电子，求解具体问题有着指导意义。

当我开始思考这个问题时，感觉到问题的关键是解释电子将如何“偷偷地潜行”于金属中的所有离子之间。……经过简明而直观的傅立叶分析，令我高兴地发现，这种不同于自由电子平面波的波仅仅借助于一种周期性调制就可以获得。

——F Bloch

一. Bloch定理

考虑一理想完整晶体，所有的原子实都周期性地静止排列在其平衡位置上，每一个电子都处在除其自身外其它电子的平均势场和原子实的势场中运动。按照周期场近似，电子所感受到的势场具有周期性。这样的模型称为周期场模型。

在周期场中，描述电子运动的Schrödinger方程为

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

其中， $U(r) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$ 为周期性势场，

$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ 为晶格格矢，

方程的解应具有下列形式：

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad \text{—— Bloch 函数}$$

(Bloch wave function)

这里， $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$ 是以格矢 \mathbf{R}_l 为周期的周期函数。

这个结果称为Bloch定理。它确定了周期势场中波动方程解的基本特征。

换句话说：Bloch 发现，不管周期势场的具体函数形式如何，在周期势场中运动的单电子的波函数不再是平面波，而是调幅平面波，其振幅也不再是常数，而是按晶体的周期而周期变化。如下页图表示。

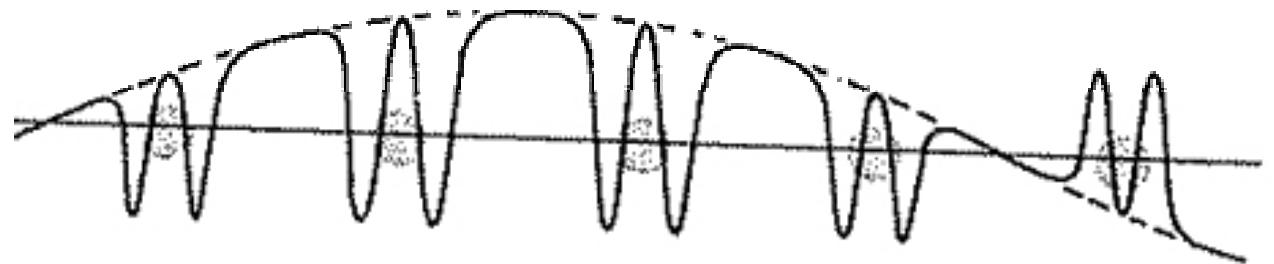
这种形式的波函数 $\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$

叫 Bloch 波函数，或说 Bloch 波。它描述的电子叫 Bloch 电子
这个结论称 Bloch 定理。Bloch 定理也可表述为：

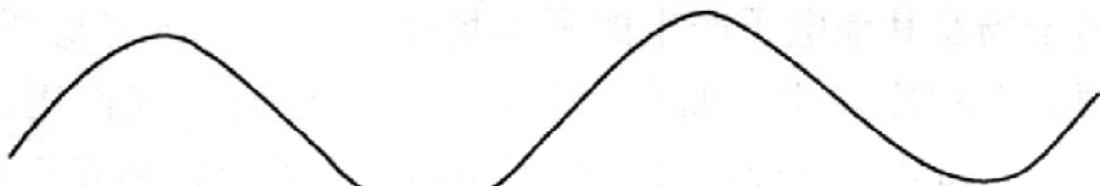
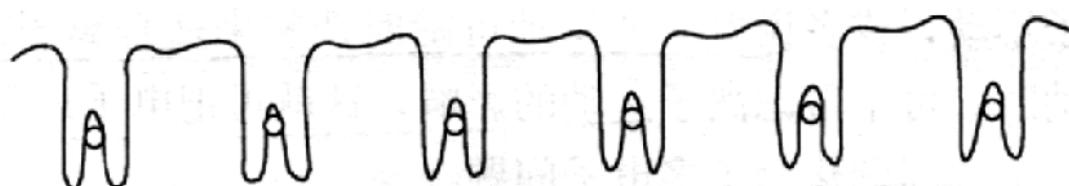
$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R}_n)} \psi_k(\vec{r})$$

它表明在不同原胞的对应点上，波函数只相差一个相位因子 $e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R}_n)}$ ，它不影响波函数的大小，所以电子出现在不同原胞的对应点上几率是相同的。这是晶体周期性的反映。

Bloch wave 示例



Bloch 定理：周期势场中的电子波函数必定是按晶格周期函数调幅的平面波。



该图参见方俊
鑫等书 p204

Bloch 定理的物理证明：

周期势场中的波函数也应具有周期性是无疑的，因此方程的解可以表示为： $\psi_k(r) = f(r)u_k(r)$ 其中 $u_k(r + R_n) = u_k(r)$ 势场的周期性也使与电子相关的所有可测量，包括电子几率 $|\psi(r)|^2$ 也必定是周期性的，这就给未知函数 $f(r)$ 附加了下述条件： $|f(r + R_n)|^2 = |f(r)|^2$

对于所有 R_n 都满足此条件的函数只能是指数形式： $e^{ik \cdot r}$
因此运动方程的解具有 Bloch 形式：

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

见冯端：凝聚态物理学（上）p141

详细证明：（根据黄昆书 4.1节p154）

由于势场的周期性反映了晶格的平移对称性，可定义一个平移对称操作算符 T_α ，使得对于任意函数 $f(\mathbf{r})$ 有

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

这里， \mathbf{a}_α ， $\alpha=1, 2, 3$ 是晶格的三个基矢。

显然，它们是互易的：

$$\begin{aligned} T_\alpha T_\beta f(\mathbf{r}) &= T_\alpha f(\mathbf{r} + \mathbf{a}_\beta) = f(\mathbf{r} + \mathbf{a}_\beta + \mathbf{a}_\alpha) \\ &= T_\beta T_\alpha f(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$T_\alpha T_\beta - T_\beta T_\alpha = 0,$$

晶体中单电子运动的哈密顿量应具有晶格周期性:

$$\begin{aligned} T_\alpha H f(\mathbf{r}) &= T_\alpha \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + U(\mathbf{r}) \right] f(\mathbf{r}) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r} + \mathbf{a}_\alpha}^2 + U(\mathbf{r} + \mathbf{a}_\alpha) \right] f(\mathbf{r} + \mathbf{a}_\alpha) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + U(\mathbf{r}) \right] f(\mathbf{r} + \mathbf{a}_\alpha) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + U(\mathbf{r}) \right] T_\alpha f(\mathbf{r}) = H T_\alpha f(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

即：平移算符和晶体中电子的哈密顿量是互易的。

确定平移算符与哈密顿量有共同本征态。

$$\text{即: } T_\alpha H - H T_\alpha = 0$$

根据量子力学可知，可对易的算符 T_α 和 H 有共同本征态。
设 $\psi(r)$ 为其共同本征态，有

$$\begin{cases} H\psi(r) = E\psi(r) & \text{(设为非简并)} \\ T_\alpha\psi(r) = \psi(r + a_\alpha) = \lambda_\alpha\psi(r) & \alpha = 1, 2, 3 \end{cases}$$

其中 λ_α 是平移算符 T_α 的本征值。为了确定平移算符的本征值，引入周期性边界条件。

设晶体为一平行六面体，其棱边沿三个基矢方向， N_1, N_2 和 N_3 分别是沿 a_1, a_2 和 a_3 方向的原胞数，即晶体的总原胞数为 $N = N_1 N_2 N_3$ 。

由周期性边界条件得到平移算符的本征值

周期性边界条件: $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + N_\alpha \mathbf{a}_\alpha)$

而 $\psi(\mathbf{r} + N_\alpha \mathbf{a}_\alpha) = T_\alpha^{N_\alpha} \psi(\mathbf{r}) = \lambda_\alpha^{N_\alpha} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$

得 $\lambda_\alpha^{N_\alpha} = 1 = e^{i2\pi h_\alpha}$ $h_\alpha = \text{整数}, \alpha = 1, 2, 3$

所以 $\lambda_\alpha = \exp\left(i \frac{2\pi h_\alpha}{N_\alpha}\right)$

引入矢量 $\mathbf{k} = \frac{h_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \mathbf{b}_3$

这里 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ 和 \mathbf{b}_3 为倒格子基矢, 于是有

$$\lambda_\alpha = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_\alpha} \quad \mathbf{a}_\alpha \cdot \mathbf{b}_\beta = 2\pi \delta_{\alpha\beta}$$

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\ell) &= \psi(\mathbf{r} + \ell_1 \mathbf{a}_1 + \ell_2 \mathbf{a}_2 + \ell_3 \mathbf{a}_3) \\
&= T_1^{\ell_1} T_2^{\ell_2} T_3^{\ell_3} \psi(\mathbf{r}) = \lambda_1^{\ell_1} \lambda_2^{\ell_2} \lambda_3^{\ell_3} \psi(\mathbf{r}) \\
&= \exp[i\mathbf{k} \cdot (\ell_1 \mathbf{a}_1 + \ell_2 \mathbf{a}_2 + \ell_3 \mathbf{a}_3)] \psi(\mathbf{r}) \\
\therefore \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\ell) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\ell} \psi(\mathbf{r}) \quad \text{波函数周期不变性}
\end{aligned}$$

定义一个新函数: $u_k(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_k(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned}
u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\ell) &= e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_\ell)} \psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\ell) \\
&= e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\ell} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\ell} \psi_k(\mathbf{r}) \\
&= e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

这表明 $u_k(\mathbf{r})$ 是以格矢 \mathbf{R}_l 为周期的周期函数。证毕。

$$\therefore \psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$$

二. 关于 k 取值和意义的几点讨论:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$$

波矢量 \mathbf{k} 是对应于平移算符本征值的量子数，其物理意义表示不同原胞之间电子波函数的位相变化。

如 $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_1) = \lambda_1 \psi(\mathbf{r}) = \boxed{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1}} \psi(\mathbf{r})$

λ_1 反映的是沿 \mathbf{a}_1 方向，相邻两个原胞中周期对应的两点之间电子波函数的位相变化。不同的波矢量 \mathbf{k} 表示原胞间的位相差不同，即描述晶体中电子不同的运动状态。但是，如果两个波矢量 \mathbf{k} 和 \mathbf{k}' 相差一个倒格矢 \mathbf{G}_n ，可以证明，这两个波矢所对应的平移算符本征值相同。

对于 \mathbf{k} : $\lambda_\alpha = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_\alpha}$

对于 $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_n$:

$$\lambda'_\alpha = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{a}_\alpha} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_\alpha} e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{a}_\alpha} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_\alpha} = \lambda_\alpha \quad \alpha = 1, 2, 3$$

这表明，这两个波矢量 \mathbf{k} 和 $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_n$ 所描述的电子在晶体中的运动状态相同。因此，为了使 \mathbf{k} 和平移算符的本征值一一对应， \mathbf{k} 必须限制在一定范围内，使之既能概括所有不同的 \mathbf{l} 的取值，同时又没有两个波矢 \mathbf{k} 相差一个倒格矢 \mathbf{G}_n 。

\mathbf{k} 的限制范围？

$$\mathbf{k} = \frac{h_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \mathbf{b}_3$$

若将 \mathbf{k} 限制在第一步里渊区中取值，则称为简约波矢，若 \mathbf{k} 在整个 \mathbf{k} 空间中取值，则称为广延波矢。

由于 h_1 , h_2 和 h_3 为整数，所以， \mathbf{k} 的取值不连续，在 \mathbf{k} 空间中， \mathbf{k} 的取值构成一个空间点阵，称为态空间点阵。每一个量子态 \mathbf{k} 在 \mathbf{k} 空间中所占的体积为

$$\frac{1}{N_1} \mathbf{b}_1 \cdot \frac{1}{N_2} \mathbf{b}_2 \times \frac{1}{N_3} \mathbf{b}_3 = \frac{\Omega_b}{N}$$

在 \mathbf{k} 空间中，波矢 \mathbf{k} 的分布密度为

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{N}{\Omega_b} = N \left(\frac{v_a}{8\pi^3} \right) = \frac{V}{8\pi^3} \quad V = N v_a = \text{晶体体积}$$

在简约区中，波矢 \mathbf{k} 的取值总数为

$$\rho(\mathbf{k}) \cdot \Omega_b = N = \text{晶体的原胞数}$$

小结：波矢 \mathbf{k} 的意义及取值：

Bloch 函数中的实矢量 k 起着标志电子状态量子数的作用，称作波矢，波函数和能量本征值都和 k 值有关，**不同的 k 值表示电子不同的状态。**

在自由电子情形，波矢 k 有明确的物理意义， $\hbar\vec{k}$ 是自由电子的动量本征值。但 Bloch 波函数不是动量本征函数，而只是晶体周期势场中电子能量的本征函数，所以， $\hbar\vec{k}$ 不是 Bloch 电子的真实动量，但它具有动量量纲，在考虑电子在外场中的运动以及电子同声子、光子的相互作用时，会发现 $\hbar\vec{k}$ 起着动量的作用，被称作电子的“准动量”或“晶体动量”。

在晶格周期势场中的电子究竟有多少可能的本征态，即 k 可能取那些值，是我们需要知道的。晶格周期性和周期性边界条件确定了 k 只能在第一 Brillouin 区内取 N (晶体原胞数目) 个值，所以**每个能带中只能容纳 $2N$ 个电子。**

三. Bloch函数的性质

Bloch函数 $\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$

平面波因子 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 表明在晶体中运动的电子已不再局域于某个原子周围，而是可以在整个晶体中运动，这种电子称为共有化电子。它的运动具有类似行进平面波的形式。周期函数 $u_k(\mathbf{r})$ 的作用则是对这个波的振幅进行调制，使它从一个原胞到下一个原胞作周期性振荡，但这并不影响态函数具有行进波的特性。

晶体中电子: $\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$

自由电子: $\psi_k(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$

孤立原子: $\psi(\mathbf{r}) = C u(\mathbf{r})$

可以看出，在晶体中运动电子的波函数介于自由电子与孤立原子之间，是两者的组合。如果晶体中电子的运动完全自由，则 $u_k(\mathbf{r}) = A = \text{const.}$ ；若电子完全被束缚在某个原子周围，则 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = C = \text{const.}$ 。但实际上晶体中的电子既不是完全自由的，也不是完全被束缚在某个原子周围，因此，其波函数就具有 $\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$ 的形式。周期函数的性质 $u_k(\mathbf{r})$ 就反映了电子与晶格相互作用的强弱。

可以认为，Bloch函数中，行进波因子 $e^{ik \cdot r}$ 描述晶体中电子的共有化运动，即电子可以在整个晶体中运动；而周期函数因子 $u_k(r)$ 则描述电子的原子内运动，取决于原子内电子的势场。

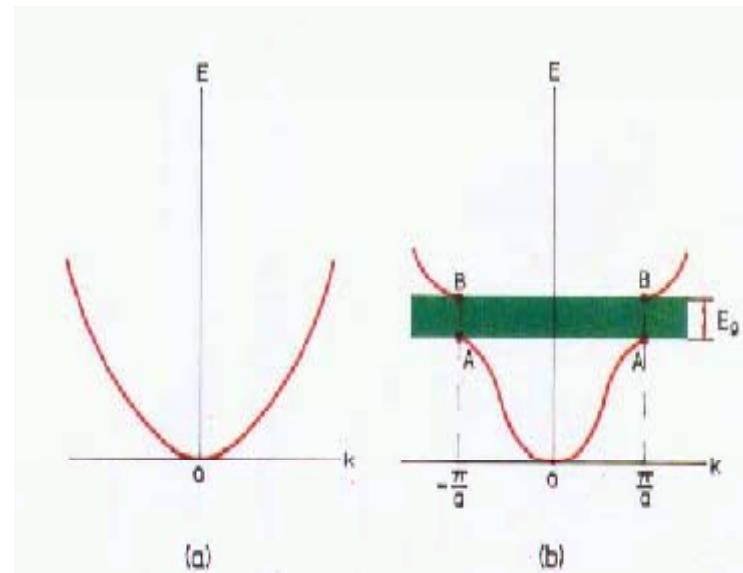
从能量的角度看，如果电子只有原子内运动（孤立原子情况），电子的能量取分立的能级；若电子只有共有化运动（自由电子情况），电子的能量连续取值。由于晶体中电子的运动介于自由电子与孤立原子之间，既有共有化运动也有原子内运动，因此，电子的能量取值就表现为由能量的允带和禁带相间组成的能带结构。

结语：

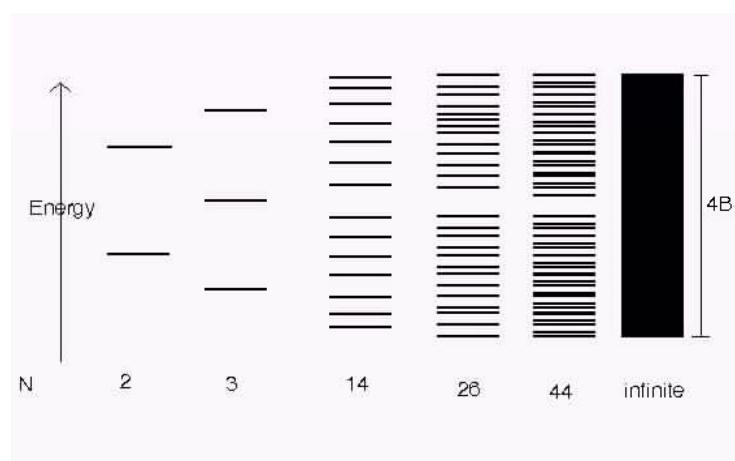
以上我们只是通过分析给出了固体中电子态函数的一般性质，而为了得到清晰确切的结果，我们就必须对一个感兴趣的、特定固体的实际势能 $V(r)$ 去求解单电子的 Schrödinger 方程，然而即使是比较简单的势，其 Schrödinger 方程的求解过程也是一项数学推导极其繁琐的工作，为了得到能与实验对照的结果，这样做当然是非常必要的。但如果只是为了更好地进一步理解周期性势场对电子运动的影响，我们最好是选择使用经过简化的势，用最少量的数学过程来求解 Schrödinger 方程，以便专心地理解相关的物理问题。这就是我们后面两节的内容。

1、近自由电子图像 + 周期势的微扰

该模型假设晶体势很弱，晶体电子的行为很像是自由电子，我们可以在自由电子模型结果的基础上用微扰方法去处理势场的影响，这种模型得到的结果可以作为简单金属（如：**Na,K,Al**）价带的粗略近似。



2、紧束缚近似（原子轨道线形叠加）



紧束缚模型（The Tight-Binding Model） 该模型假定原子势很强，晶体电子基本上是围绕着一个固定原子运动，与相邻原子存在的很弱的相互作用可以当作微扰处理，所得结果可以作为固体中狭窄的内壳层能带的粗略近似，例如，过渡金属的**3d**能带。

5.2 一维周期场中电子运动的近自由电子近似

一. 何谓近自由电子近似

二. 定性描述

三. 微扰计算

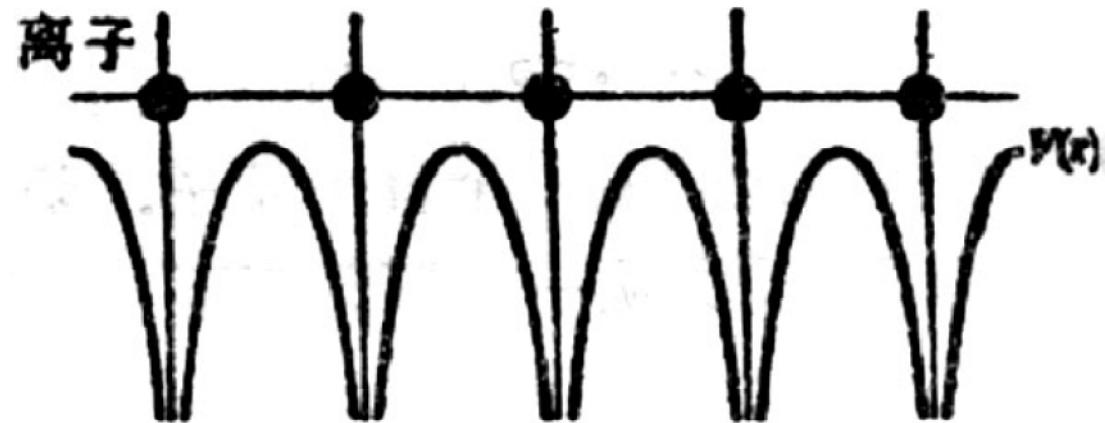
见黄昆书 4.2节 p157

一、何谓近自由电子近似（Nearly Free Electron）

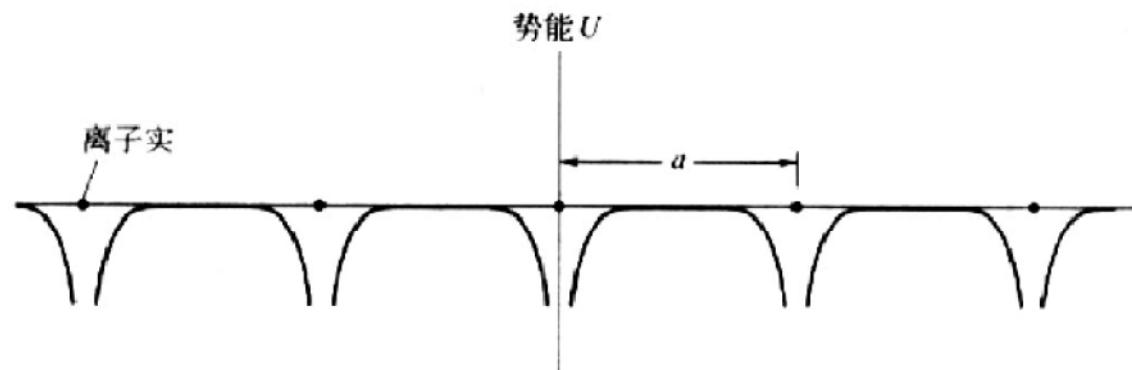
在周期场中，若电子的势能随位置的变化（起伏）比较小，而电子的平均动能要比其势能的绝对值大得多时，电子的运动就几乎是自由的。因此，**我们可以把自由电子看成是它的零级近似，而将周期场的影响看成小的微扰来求解。**

（也称为**弱周期场近似**）。这个模型虽然简单，**但却给出周期场中运动电子本征态的一些最基本特点。**

晶体中的电子感受到的一维晶格周期势场



见于Omar书p197



见于Kittel书 p118

二. 近自由电子（NFE）模型的定性描述

在NFE 模型中，是以势场严格为零的 Schrödinger 方程的解（即电子完全是自由的）为出发点的，但必须同时满足晶体平移对称性的要求，我们称之为**空格子模型**。 Empty Lattice approximation

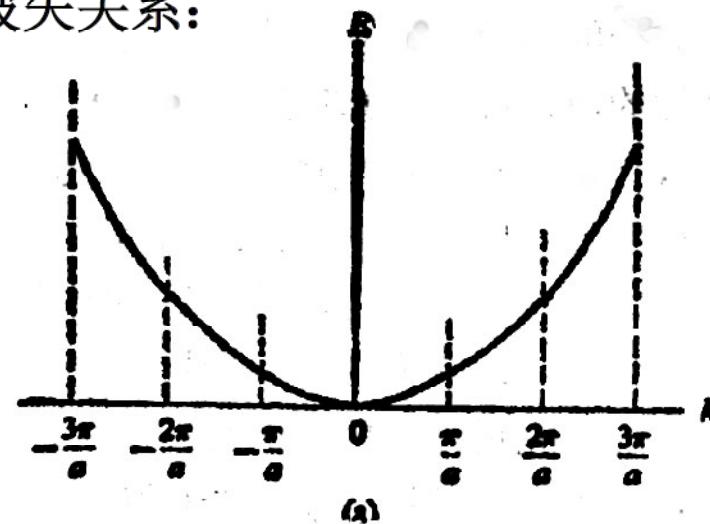
在一维情况下，空格子模型中的态函数和能量表达式为：

$$\psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

上式中的 0 表示是未受微扰的解。自由电子的能量和波矢关系是抛物线，但考虑到平移对称性的要求，它被 Brilouin 区边界截成多段，可以平移倒易基矢 $G_h = \frac{2\pi}{a}$ 的整数倍，以便让任意两个等效点的能量相同。

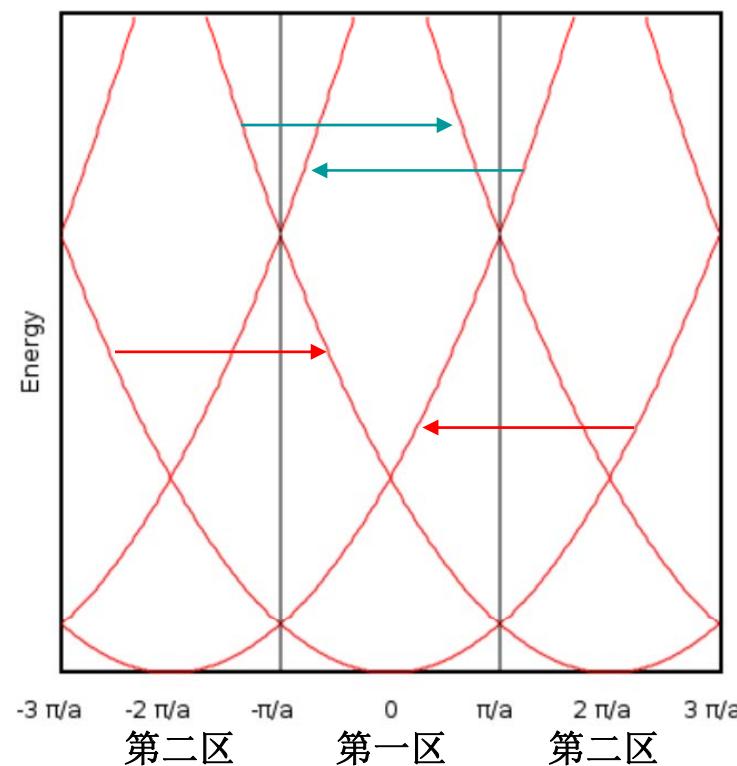
空格模型的能量波矢关系：

自由电子的 k 取值范围是没有限制的，能量取值范围也是无限制的。

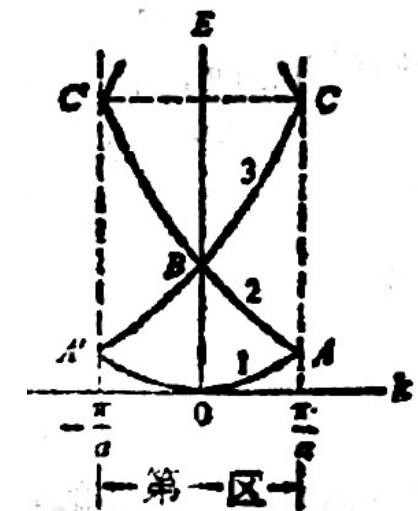


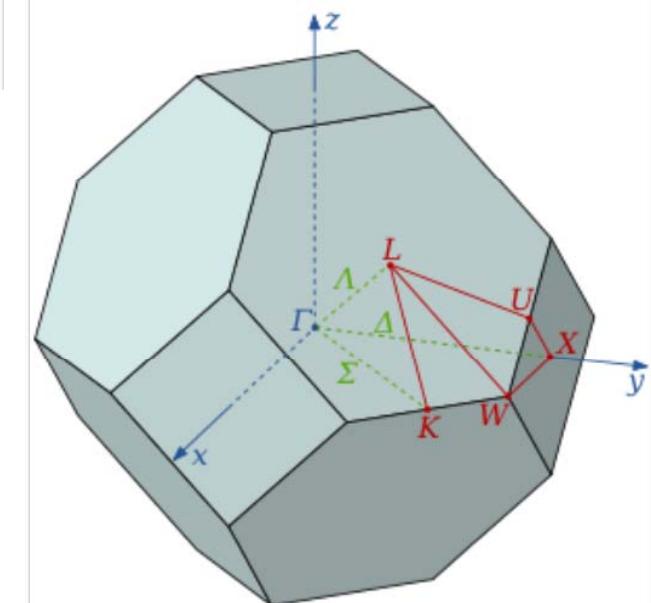
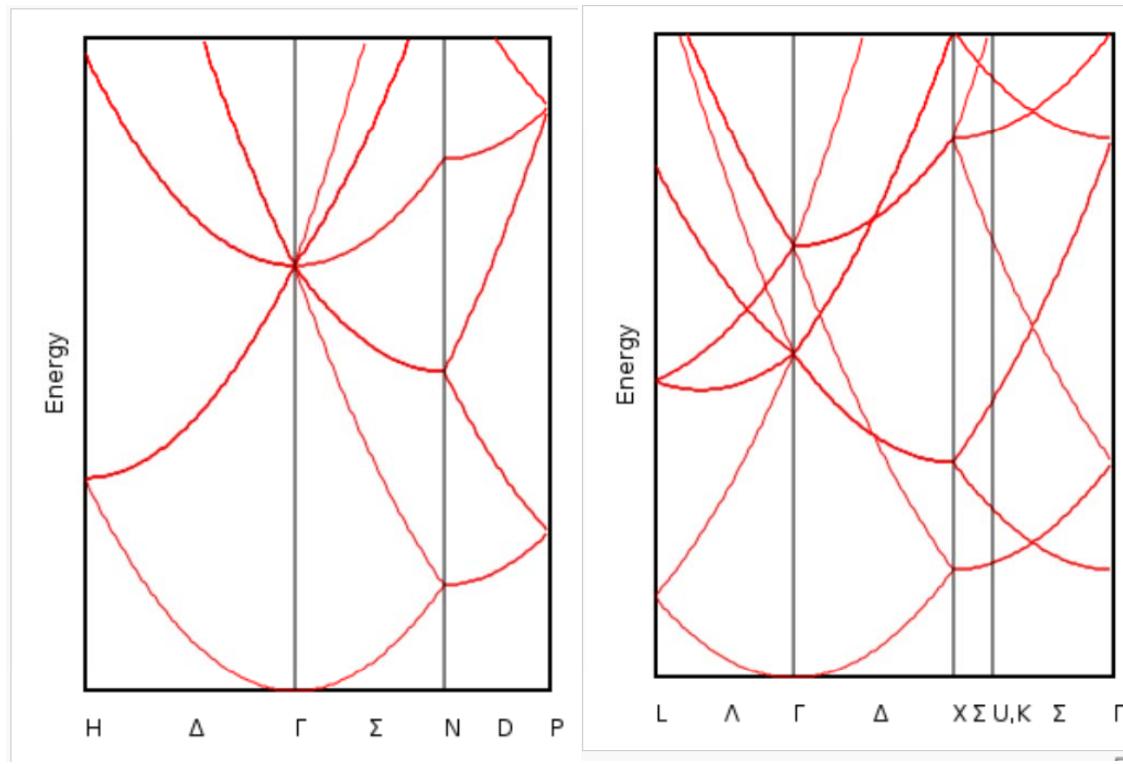
扩展步里渊区图像

晶体中的波矢 k 只能在第一 Brilouin 区内取值。能量可以通过一个 k 值对应多个能量值来包容。



简约步里渊区图像





当考虑**微弱的周期势场影响时**，空格子能谱的明显变化只发生在**Brilouin区区心和边界处**，原先相互连接的，现在分开了，出现了一个能隙，也就是说，在这些点上，能谱的形状受到弱晶体势场的修正。（实际上，**晶体势的作用是使空格子模型中能带结构中的尖角变得平滑了。**）

在区域的其它部分，能谱的形状受到的影响很小，基本保持了空格子模型的抛物线形式。见下图。

所以说**近自由电子近似下**晶体电子的能级区分成为电子可以占据的能带以及禁带。

弱周期势场对能带的影响：

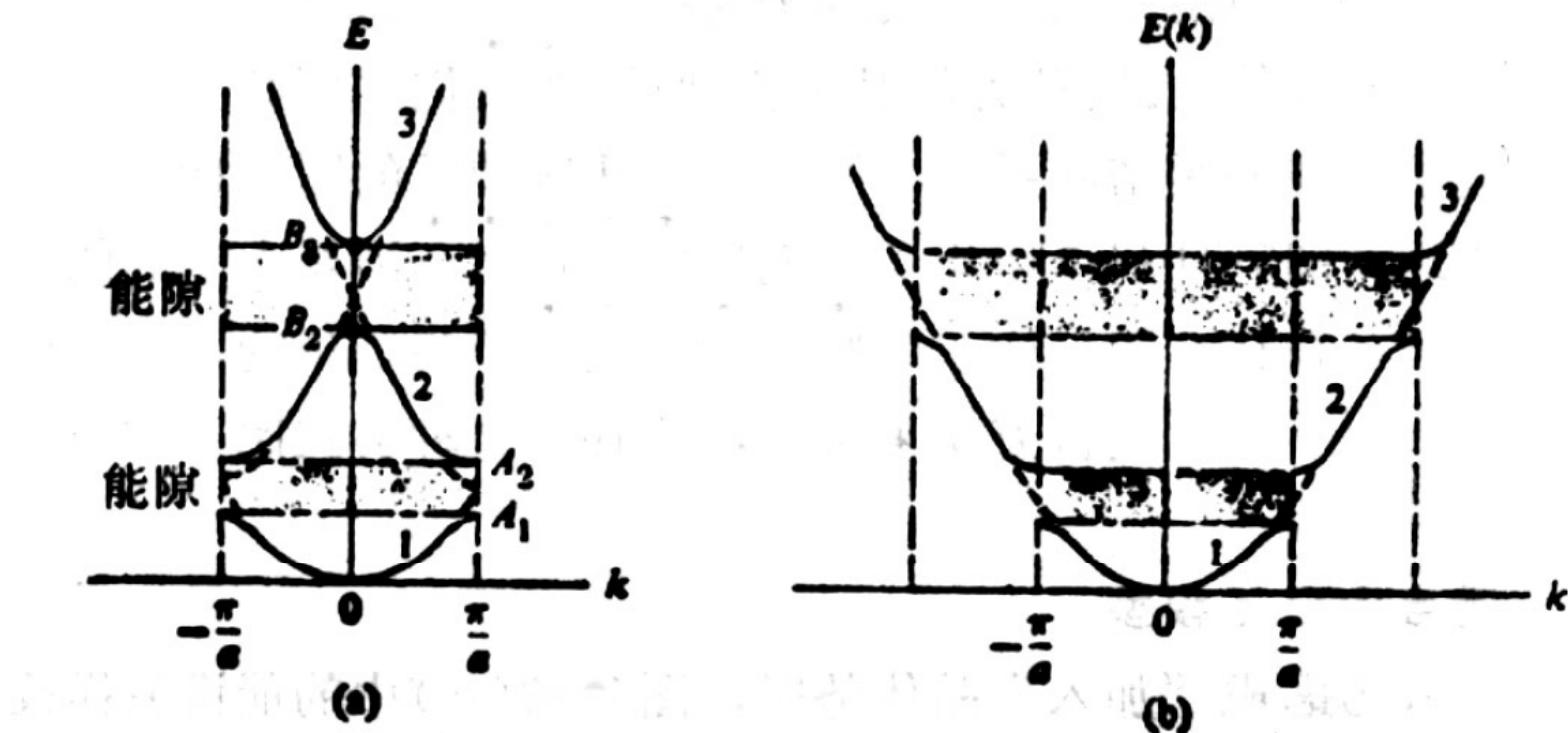
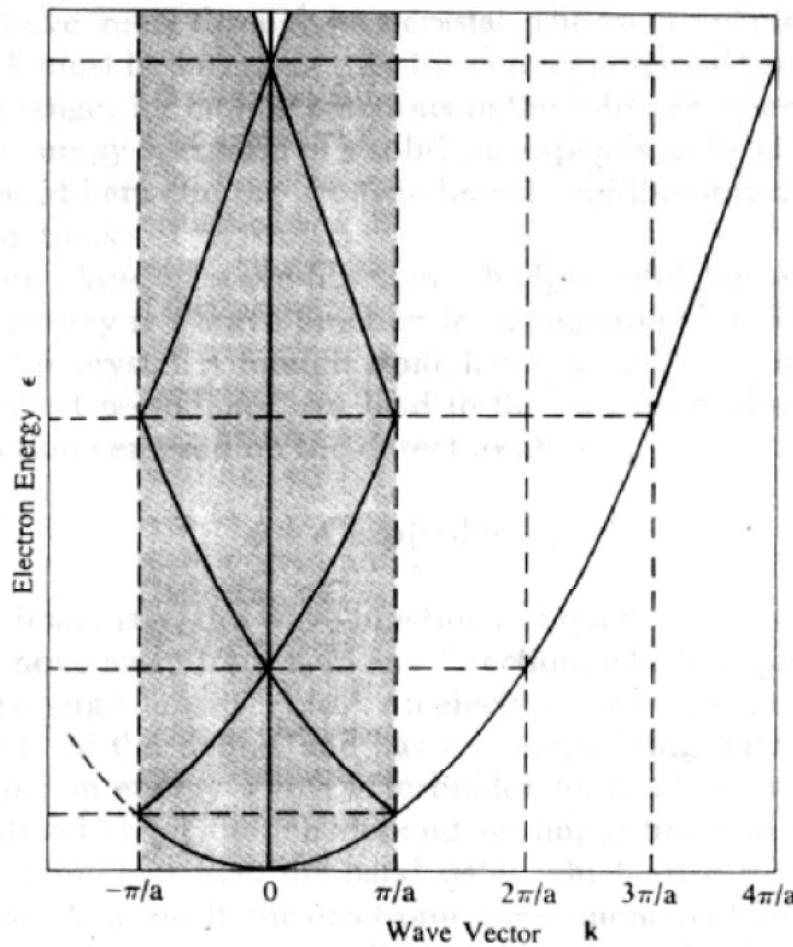


图5·11 (a) 近自由电子模型中色散关系的简约区型式。
 (b) 同一色散关系的扩展区型式。

以上参照 Omar一书整理

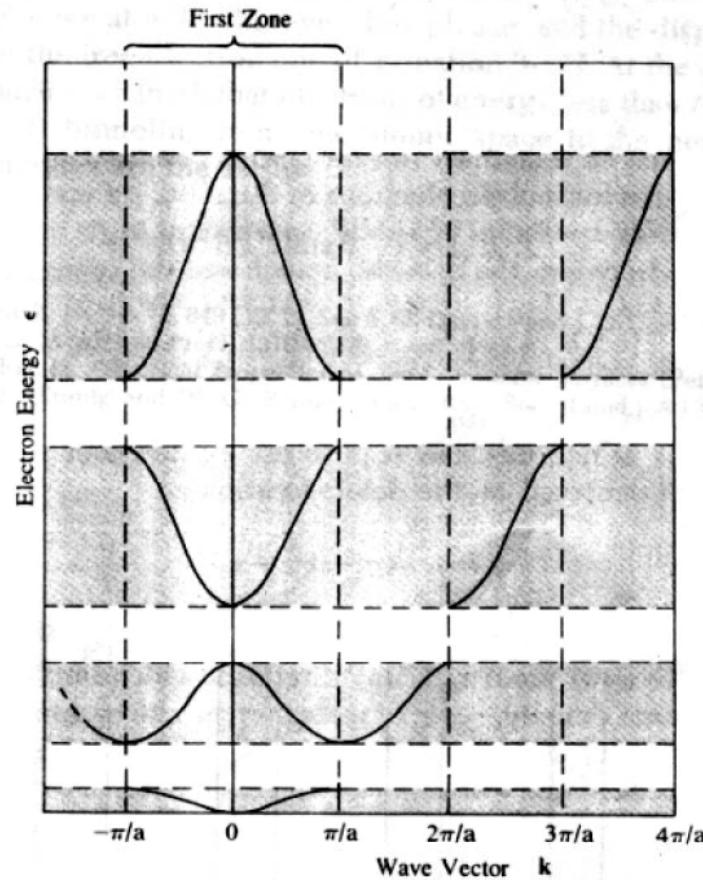
空格模型的能量波矢关系：

Blakemore书p208-209也有类似叙述。



“在晶格常数为 a 的一维晶格中，当周期势振幅为0时能量与波矢关系图。此时能量是波矢的连续函数。在第一布里渊区（简约区）图像中，能量是波矢的多值函数”

弱周期势场对能带的影响：



“在晶格常数为 a 的一维晶格中，当周期势振幅有限时简约区与扩展区的能量与波矢关系图。仅可以在阴影区可以建立性质良好的非定域波函数。这些阴影区是导带，分隔导带的是能量禁带”

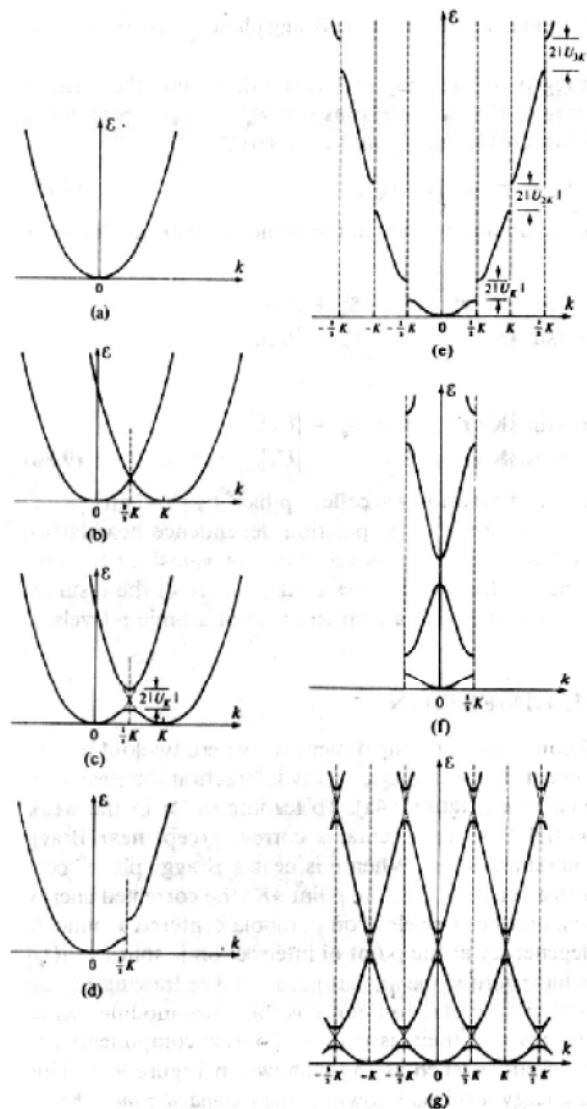


Figure 9.4

(a) The free electron ϵ vs. k parabola in one dimension. (b) Step 1 in the construction to determine the distortion in the free electron parabola in the neighborhood of a Bragg "plane," due to a weak periodic potential. If the Bragg "plane" is that determined by K , a second free electron parabola is drawn, centered on K . (c) Step 2 in the construction to determine the distortion in the free electron parabola in the neighborhood of a Bragg "plane." The degeneracy of the two parabolas at $K/2$ is split. (d) Those portions of part (c) corresponding to the original free electron parabola given in (a). (e) Effect of all additional Bragg "planes" on the free electron parabola. This particular way of displaying the electronic levels in a periodic potential is known as the *extended-zone scheme*. (f) The levels of (e), displayed in a *reduced-zone scheme*. (g) Free electron levels of (e) or (f) in a *repeated-zone scheme*.

- a. 自由电子能量波矢关系
- b. 弱周期势的影响
- c. Brillouin边界处的分裂

Ashcroft一书 p160 关于
一维带隙的说明

量子力学微扰理论

体系能量本征方程

$$H\psi = E\psi$$

在严格求解困难的情况下， H 可以分成两个部分：

$$H = H_0 + \boxed{H'} = H_0 + \lambda W \quad |\lambda| \ll 1$$

微扰

H_0 的本征值和本征函数比较容易解出，将 H' 的影响逐级考虑进去，得出近似解。

简并微扰：简并能级受微扰的影响 – 微扰会使能级分裂

非简并围绕：非简并能级受微扰的影响

补充：按照量子力学一般微扰理论的结果，本征值的一、二级修正项为：

$$E_k^{(1)} = \langle k | \Delta U | k \rangle$$
$$E_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k' | \Delta U | k \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}$$

波函数的一级修正为：

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

$$\Delta U = U(x) - U_0$$

以上见黄昆书 p158, 有类似的微扰推导

三、微扰计算：考虑长度 $L = Na$ 的一维晶体

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

周期性势场： $U(x) = U(x+a)$ a 为晶格常数

作 Fourier 展开： $U(x) = U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right)$

其中 $U_0 = \frac{1}{L} \int_0^L U(x) dx$ —— 势能平均值 \bar{U} 视为常数

$$U_n = \frac{1}{L} \int_0^L U(x) \exp\left(-i \frac{2\pi n x}{a}\right) dx$$

根据近自由电子模型， U_n 为微小量。

电子势能为实数， $U(x) = U^*(x)$ ，得 $U_n^* = U_{-n}$ 。

1. 非简并微扰

$$H\psi_k = E(k)\psi_k$$

这里，单电子哈密顿量为：

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right) = H_0 + H'$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0 \quad \text{零级近似}$$

$$H' = \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right) \quad \begin{array}{l} \text{代表周期势场的起伏} \\ \text{作为微扰项处理} \end{array}$$

分别对电子能量 $E(k)$ 和波函数 $\psi(k)$ 展开

$$E(k) = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots$$

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} + \psi_k^{(2)} + \dots$$

将以上各展开式代入 Schrödinger 方程中，得

$$H_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}$$

$$H_0 \psi_k^{(1)} + H' \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(0)}$$

$$H_0 \psi_k^{(2)} + H' \psi_k^{(1)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k^{(0)}$$

零级近似方程： $H_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}$

能量本征值： $E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 令 $U_0 = 0$

相应的波函数: $\psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$

正交归一性: $\int_0^L \psi_{k'}^{(0)*} \psi_k^{(0)} dx = \langle k' | k \rangle = \delta_{kk'}$

一级微扰方程: $H_0 \psi_k^{(1)} + H' \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(0)}$

令 $\psi_k^{(1)} = \sum_{\ell} a_{\ell}^{(1)} \psi_{\ell}^{(0)}$ 代入上式

$$\sum_{\ell} a_{\ell}^{(1)} E_{\ell}^{(0)} \psi_{\ell}^{(0)} + H' \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \sum_{\ell} a_{\ell}^{(1)} \psi_{\ell}^{(0)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(0)}$$

两边同左乘 $\psi_{k'}^{(0)*}$ 并积分得

$$a_{k'}^{(1)} E_{k'}^{(0)} + H'_{k'k} = E_k^{(0)} a_{k'}^{(1)} + E_k^{(1)} \delta_{kk'}$$

当 $k' = k$ 时, $E_k^{(1)} = H'_{kk} = \int_0^L \psi_k^{(0)*} H' \psi_k^{(0)} dx = \langle k | H' | k \rangle$

$$E_k^{(1)} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-ikx} \left[\sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right) \right] e^{ikx} dx = 0$$

$$\text{当 } k' \neq k \text{ 时, } a_{k'}^{(1)} = \frac{H'_{k'k}}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}}$$

由于一级微扰能量 $E_k^{(1)}=0$, 所以还需用二级微扰方程来求出二级微扰能量, 方法同上。

令 $\psi_k^{(2)} = \sum_{\ell} a_{\ell}^{(2)} \psi_{\ell}^{(0)}$ 代入二级微扰方程中可求得

二级微扰能量:
$$E_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|H'_{k'k}|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}}$$

这里 $H'_{k'k} = \int_0^L \psi_{k'}^{(0)*} H' \psi_k^{(0)} dx = \langle k' | H' | k \rangle$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{L} \int_0^L e^{-ik'x} \left[\sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right) \right] e^{ikx} dx \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left[-i\left(k' - k - \frac{2\pi n}{a}\right)x\right] dx \\ &= \begin{cases} U_n & \text{当 } k' = k + 2\pi n/a \\ 0 & \text{当 } k' \neq k + 2\pi n/a \end{cases} \end{aligned}$$

于是，求得电子的能量为

$$\begin{aligned} E_k &= E_k^{(0)} + E_k^{(2)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{k' \neq k} \frac{|H'_{k'k}|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{n \neq 0} \frac{2m |U_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k + \frac{2\pi n}{a} \right)^2} \end{aligned}$$

电子波函数为

$$\begin{aligned} \psi_k &= \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} = \psi_k^{(0)} + \sum_{k' \neq k} \frac{H'_{k'k}}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)} \quad k' = k + \frac{2\pi n}{a} \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left[1 + \sum_{n \neq 0} \frac{2m U_n \exp(i2\pi nx/a)}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k + 2\pi n/a \right)^2} \right] \end{aligned}$$

$$\psi_k = e^{ikx} u_k(x)$$

其中 $u_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \left[1 + \sum_{n \neq 0} \frac{2mU_n \exp(i2\pi nx/a)}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (k + 2\pi n/a)^2} \right]$

容易证明 $u_k(x) = u_k(x+a)$, 是以 a 为周期的周期函数。
可见, 将势能随位置变化的部分当作微扰而求出的近似波函数的确满足**Bloch定理**。这种波函数由两部分组成:

第一部分是波数为 k 的行进平面波 $\frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$

第二部分是该平面波受周期场的影响而产生的散射波。

因子 $\frac{1}{\sqrt{L}} \cdot \frac{2mU_n}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (k + 2\pi n/a)^2}$

是波数为 $k' = k + 2\pi n/a$ 的散射波的振幅。

在一般情况下，由各原子产生的散射波的位相各不相同，因而彼此相互抵消，周期场对行进平面波的影响不大，散射波中各成分的振幅均较小，可以用微扰法处理。

但是，如果由相邻原子所产生的散射波（即反射波）成分有相同的位相，如行进平面波的波长 $\lambda = 2\pi/|k|$ 正好满足条件 $2a = n\lambda$ 时，相邻两原子的反射波就会有相同的位相，它们将相互加强，从而使行进的平面波受到很大干涉。这时，周期场的影响就不能当作微扰了

当 $E_k^{(0)} = E_{k'}^{(0)} = E_{k+2\pi n/a}^{(0)}$ 时，

即
$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + \frac{2\pi n}{a} \right)^2$$

散射波中，这种成分的振幅变得无限大，一级修正项

太大，微扰不适用了。由上式可求得

$$k = -\frac{n\pi}{a} \quad \text{或} \quad n\lambda = 2a$$

这实际上是 Bragg 反射条件 $2a\sin\theta = n\lambda$ 在正入射情况
($\sin\theta = 1$) 的结果。

2. 简并微扰

当 $E_k^{(0)} = E_{k'}^{(0)} = E_{k+2\pi n/a}^{(0)}$ 时，非简并微扰已不适用。

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + \frac{2\pi n}{a} \right)^2$$

$$k^2 = \left(k + \frac{2\pi}{a} \cdot n \right)^2 = (k + G_n)^2$$

这正是布里渊区边界方程。也就是说，在布里渊区边界上

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

这时，这两个态的能量相等，为简并态。必须用简并微扰来处理。可以认为

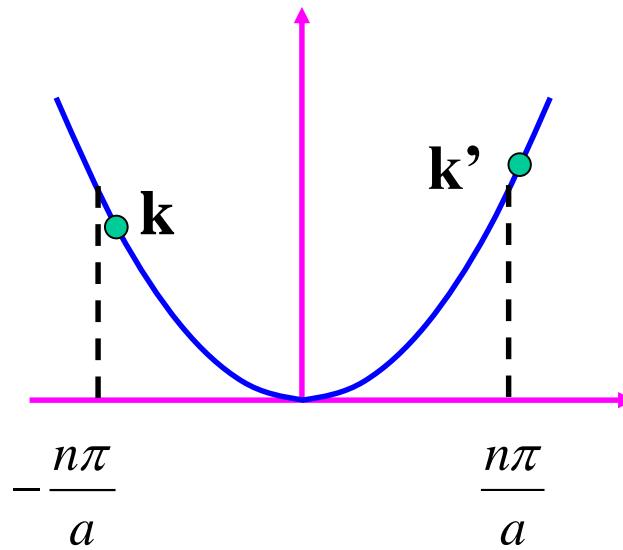
$$\psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad \text{和} \quad \psi_{k'}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x}$$

互为行进波和反射波，因此零级近似的波函数是这两个波的线性组合。实际上，在 k 和 k' 接近布里渊区边界时，即

$$\begin{cases} k = -\frac{n\pi}{a}(1 - \Delta) \\ k' = \frac{n\pi}{a}(1 + \Delta) \end{cases} \quad |\Delta| \ll 1$$

时，散射波已经相当强了，因此，零级近似的波函数也必须写成

$$\Psi^{(0)} = A\psi_k^{(0)} + B\psi_{k'}^{(0)} = A \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + B \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x}$$



代入Schrödinger方程 $(H_0 + H')\Psi^{(0)} = E\Psi^{(0)}$

$$(H_0 + H') \left[A\psi_k^{(0)} + B\psi_{k'}^{(0)} \right] = E \left[A\psi_k^{(0)} + B\psi_{k'}^{(0)} \right]$$

利用 $H_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$ 和 $H_0\psi_{k'}^{(0)} = E_{k'}^{(0)}\psi_{k'}^{(0)}$

得 $A \left[E - E_k^{(0)} - H' \right] \psi_k^{(0)} + B \left[E - E_{k'}^{(0)} - H' \right] \psi_{k'}^{(0)} = 0$

上式分别左乘 $\psi_k^{(0)*}$ 或 $\psi_{k'}^{(0)*}$ ，并利用本征函数的正交归一性，积分得

$$\begin{cases} \left[E - E_k^{(0)} \right] A - H'_{kk'} B = 0 \\ -H'_{k'k} A + \left[E - E_{k'}^{(0)} \right] B = 0 \end{cases}$$

由于 $H'_{k'k} = \langle k' | H' | k \rangle = U_n$ 当 $k' = k + \frac{2\pi}{a} n$ 时

$$H'_{kk'} = \langle k | H' | k' \rangle = \langle k' | H' | k \rangle^* = U_n^*$$

$$\begin{cases} \left[E - E_k^{(0)} \right] A - U_n^* B = 0 \\ -U_n A + \left[E - E_{k'}^{(0)} \right] B = 0 \end{cases}$$

方程组有非零解的条件，即久期方程为

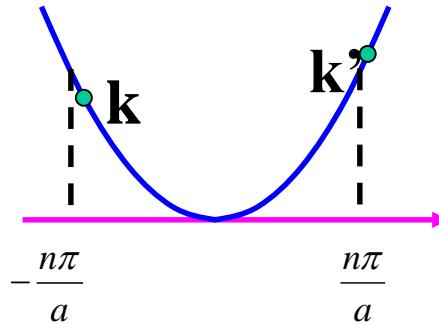
$$\begin{vmatrix} E - E_k^{(0)} & -U_n^* \\ -U_n & E - E_{k'}^{(0)} \end{vmatrix} = 0$$

解得 $E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)} \pm \sqrt{\left[E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)} \right]^2 + 4 |U_n|^2} \right\}$

这里 $E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 (1 - \Delta)^2$

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

$$(1) \quad |E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}| \gg |U_n|$$



这表示 k 和 k' 离布里渊区边界还较远，因而 k 态和 k' 态的能量还有较大的差别，这时将上式作 Taylor 展开得：

$$\left\{ \begin{array}{l} E_+ \approx E_{k'}^{(0)} + \frac{|U_n|^2}{E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ E_- \approx E_k^{(0)} - \frac{|U_n|^2}{E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}} \end{array} \right. \quad (\text{设 } \Delta > 0)$$

$$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x$$

对应于 $E_{k'}^{(0)} > E_k^{(0)}$ 的情况，上式的结果与前面所讨论的非简并微扰计算的结果相似，只不过当行进波为 k 态时，在所产生的散射波中只保留了 k' 态的影响；而当行进波为 k' 态时，只保留了 k 态的影响。即只考虑 k 和 k' 在微扰中的相互影响，而将影响小的其他散射波忽略不计了。**影响的结果是使原来能量较高的 k' 态能量升高，而能量较低的 k 态的能量降低，**

即微扰的结果使 k 态和 k' 态的能量差进一步加大（能级间的排斥作用）。

$$(2) \quad |E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}| \ll |U_n|$$

这表示 k 和 k' 很接近布里渊区边界的情况，将 E_{\pm} 展开得

$$E_{\pm} \approx \frac{1}{2} \left\{ E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)} \pm \left[2|U_n| + \frac{(E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)})^2}{4|U_n|} \right] \right\}$$

由 $E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 (1 - \Delta)^2 = T_n (1 - \Delta)^2$

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

其中 $T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$ 为在布里渊区边界处 $k' = \frac{n\pi}{a}$ 自由电子的动能。

得
$$\begin{cases} E_+ = T_n + |U_n| + \Delta^2 T_n \left(\frac{2T_n}{|U_n|} + 1 \right) \\ E_- = T_n - |U_n| - \Delta^2 T_n \left(\frac{2T_n}{|U_n|} - 1 \right) \end{cases}$$

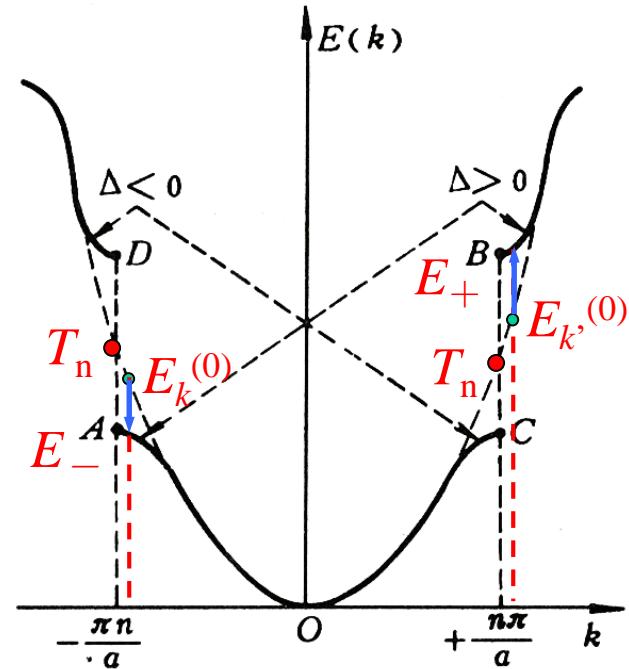
以上结果表明，两个相互影响的态 k 和 k' ，微扰后的能量分别为 E_+ 和 E_- ，当 $\Delta > 0$ 时， k' 态的能量比 k 态高，微扰后使 k' 态的能量升高，而 k 态的能量降低。当 $\Delta \rightarrow 0$ 时， E_{\pm} 分别以抛物线的方式趋于 $T_n \pm |U_n|$ 。

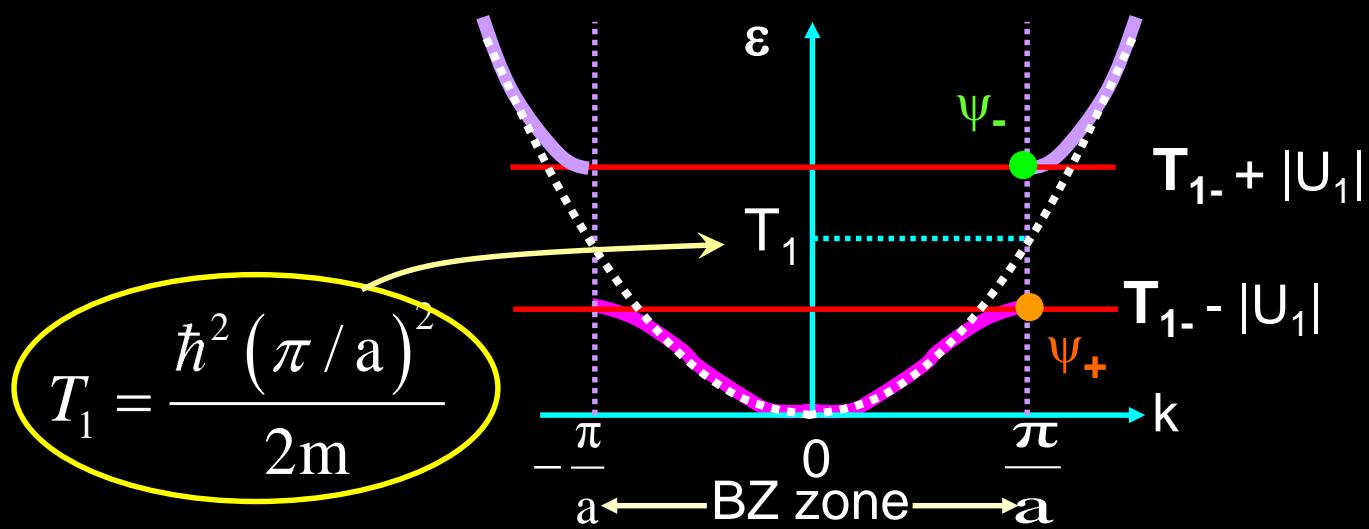
对于 $\Delta < 0$, k 态的能量比 k' 态高, 微扰的结果使 k 态的能量升高, 而 k' 态的能量降低。

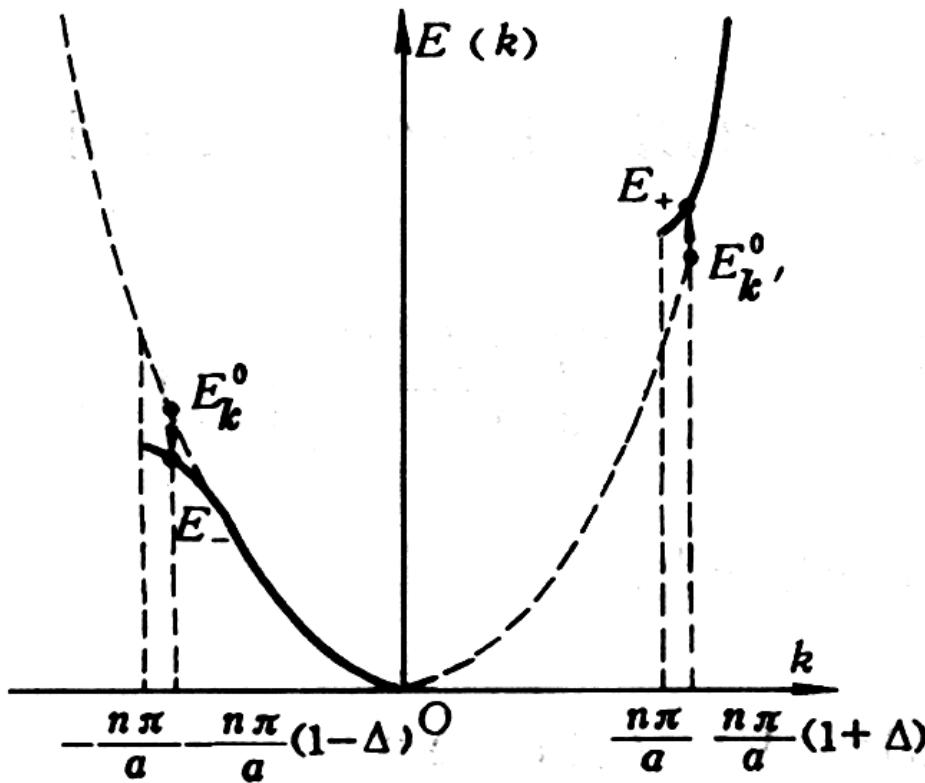
从以上的分析说明, 由于周期场的微扰, $E(k)$ 函数将在布里渊区边界 $k = \pm n\pi/a$ 处出现不连续, 能量的突变为

$$E_g = E_+ - E_- = 2|U_n|$$

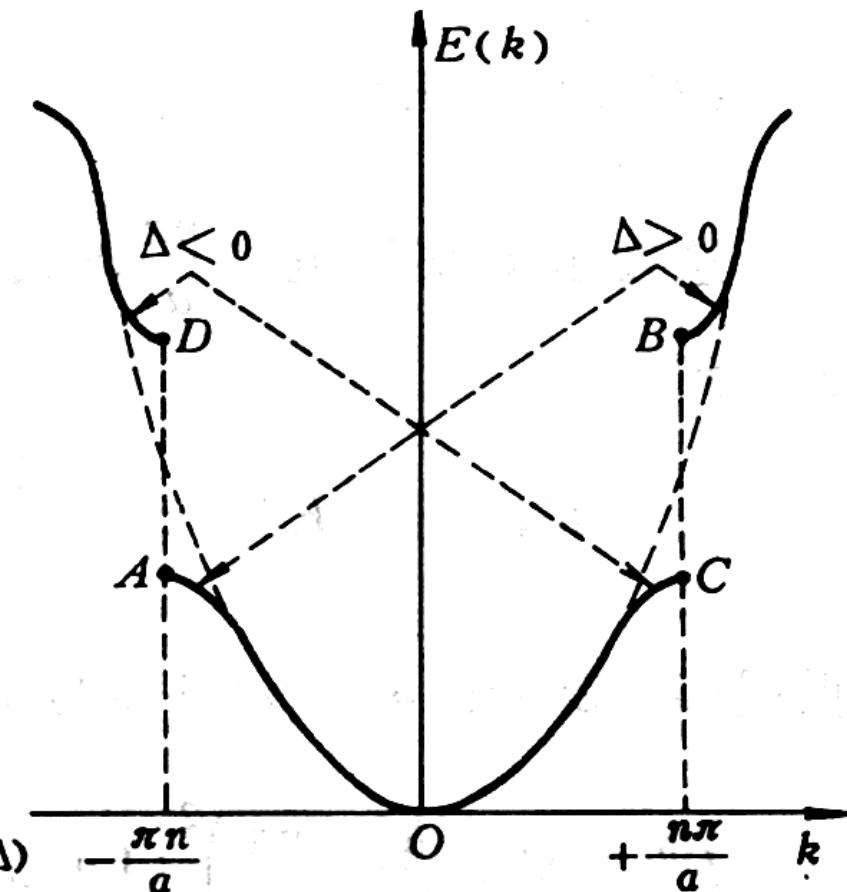
这个能量突变称为能隙, 即禁带宽度, 这是周期场作用的结果。而在离布里渊区边界较远处, 电子的能量近似等于自由电子的能量, 且是 k 的连续函数, 这时周期场对电子运动的影响很小, 电子的运动性质与自由电子基本相同。







能量的微扰



$k = \pm \frac{n\pi}{a}$ 处的微扰

见黄昆书 p166

近自由电子模型的主要结果：

见Kittel 8版p117

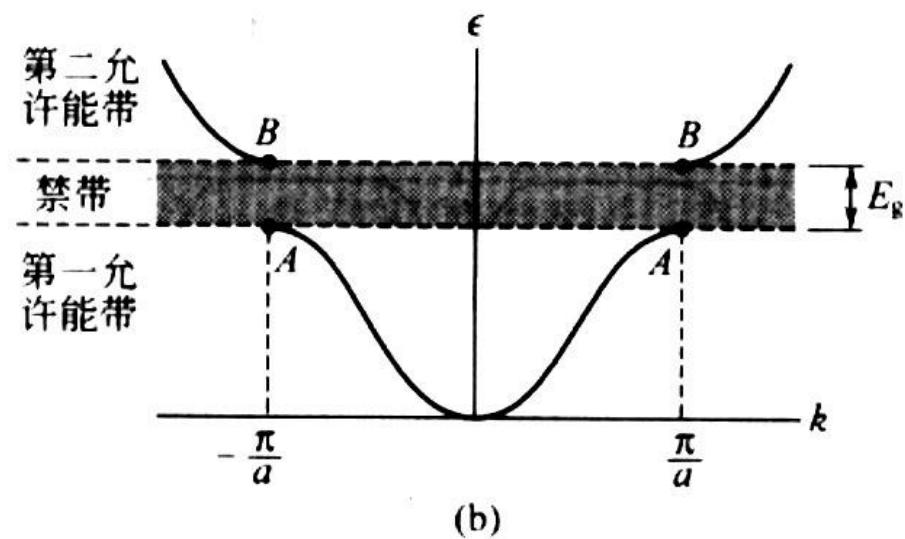
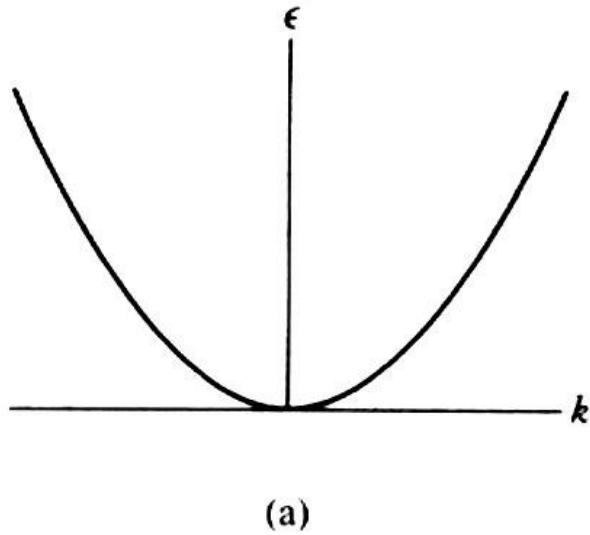


图 2 (a) 自由电子的能量 ϵ 对波矢 k 的关系曲线；(b) 晶格常量为 a 的单原子线型晶格中电子的能量对波矢的关系曲线。所示能隙 E_g 与 $k = \pm \pi/a$ 的第一级布拉格反射相联系，其他能隙出现在 $\pm n\pi/a$ 处，这里 n 取整数。

能隙的起源

当k满足Bragg条件时

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

$$\begin{aligned}\Psi^{(0)} &= A\psi_k^{(0)} + B\psi_{k'}^{(0)} = A \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + B \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x} \\ &= A \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i\frac{n\pi}{a}x} + B \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{n\pi}{a}x}\end{aligned}$$

$$\begin{cases} \left[E - E_k^{(0)} \right] A - U_n^* B = 0 \\ -U_n A + \left[E - E_{k'}^{(0)} \right] B = 0 \end{cases}$$

当 $E = E_+ = E_k^{(0)} + |U_n|$ 时: $\frac{A}{B} = \frac{|U_n|}{U_n}$

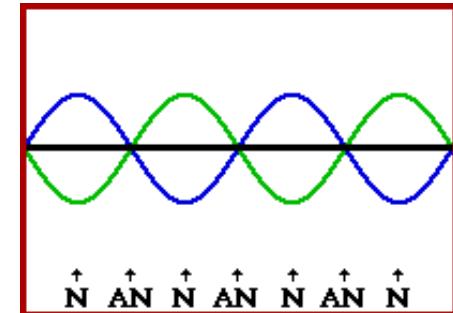
假设 $U_n = |U_n| e^{-i2\theta}$, 则有 $A = B e^{i2\theta}$

因此: $\Psi_+^{(0)} = \frac{2Ae^{i\theta}}{\sqrt{L}} \cos\left(\frac{n\pi}{a} - \theta\right)$

当 $E = E_- = E_k^{(0)} - |U_n|$ 时: $\frac{A}{B} = -\frac{|U_n|}{U_n}$

假设 $U_n = |U_n| e^{-i2\theta}$, 则有 $A = -B e^{i2\theta}$

因此: $\Psi_-^{(0)} = \frac{2Ae^{i\theta}}{\sqrt{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} - \theta\right)$



若选取某原子为坐标系原点，并使其满足 $U(x)=U(-x)$

由 $U(x) = U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right)$

可知 U_n 为实数，即 $U_n^* = U_n$ 。

又因为 $U(x) < 0$ ，由

$$U_n = \frac{1}{L} \int_0^L U(x) \exp\left(-i \frac{2\pi n x}{a}\right) dx$$

可知 $U_n < 0$ ，因此：

当 $E = E_+ = E_k^{(0)} + |U_n|$ 时： $\frac{A}{B} = \frac{|U_n|}{U_n} = -1$

即： $\theta = \frac{\pi}{2}$

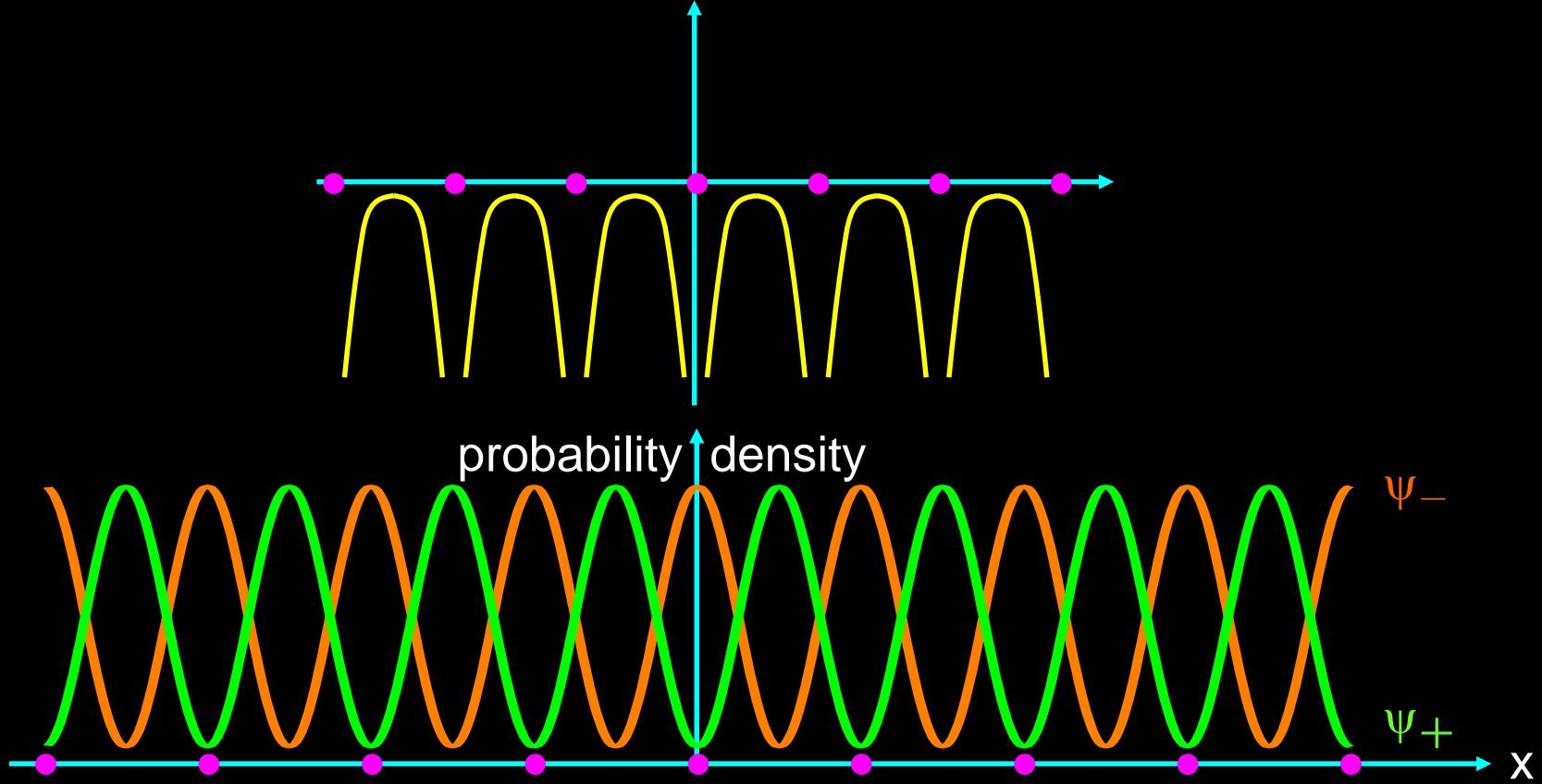
$$\Psi_+^{(0)} = \frac{2Ae^{i\theta}}{\sqrt{L}} \cos\left(\frac{n\pi}{a} - \frac{\pi}{2}\right)$$

$$\Psi_-^{(0)} = \frac{2Ae^{i\theta}}{\sqrt{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} - \frac{\pi}{2}\right)$$

这两种波函数对应的电子分布密度为：

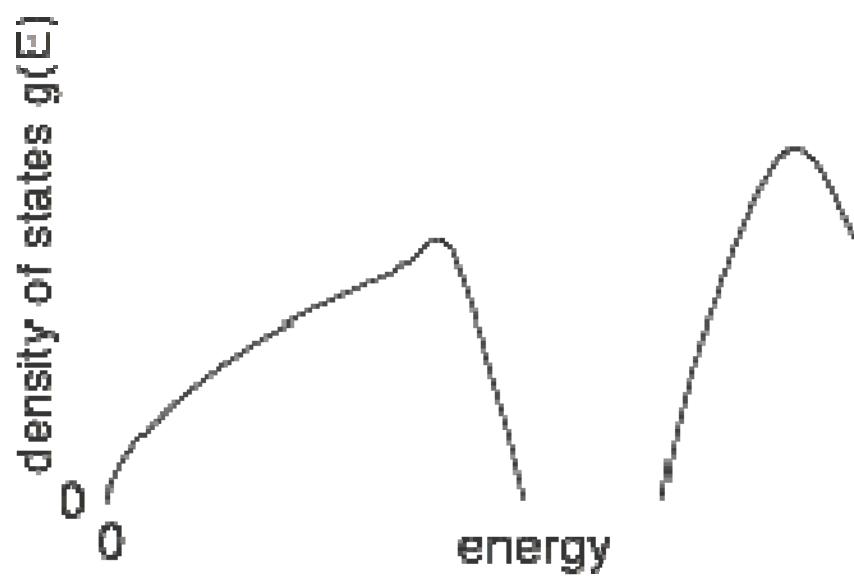
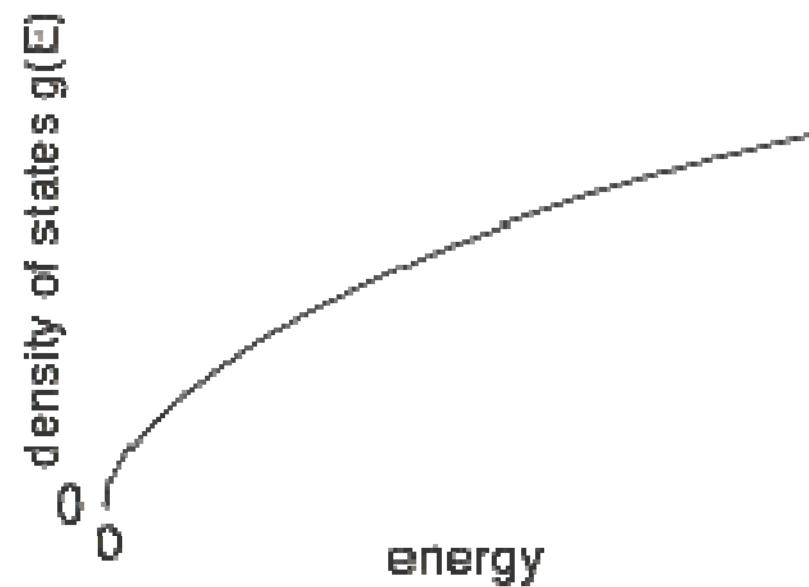
$$\rho_+(x) = \left| \Psi_+^{(0)} \right|^2 \propto \cos^2\left(\frac{n\pi}{a} - \frac{\pi}{2}\right)$$

$$\rho_-(x) = \left| \Psi_-^{(0)} \right|^2 \propto \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} - \frac{\pi}{2}\right)$$



上图给出两种概率分布示意图：当电子处于 Ψ_+ 态时，电子云主要分布在离子之间的区域；而处于 Ψ_- 态时，电子云主要分布在离子周围。因离子实周围电子受到较强的吸引力，势能是较大的负值；而离子实间的电子受到离子的吸引力较弱，势能较高。故与电子平面波相比， Ψ_+ 态的能量升高，而 Ψ_- 态的能量降低，出现能隙。

能态密度



作业：一维周期势场中电子波函数 $\psi_k(x)$ 满足Bloch定理，设晶格常数为 a ,讨论电子在下列状态下的波矢取值的可能性，并讨论只取第一步里渊区的情况。

$$(1) \psi_k(x) = \sin \frac{\pi x}{a}$$

$$(2) \psi_k(x) = i \cos \frac{3\pi x}{a}$$

$$(3) \psi_k(x) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} f(x - la)$$

黄昆书4.1、4.2、4.3

5.3 三维周期场中电子运动的近自由电子近似

一、方程与微扰计算

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

周期场: $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\ell)$ \mathbf{R}_ℓ 为格矢

Fourier展开: $U(\mathbf{r}) = U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}}$

$$U_0 = \frac{1}{V} \int_{(V)} U(\mathbf{r}) d\tau \quad \text{势能函数的平均值}$$

$$U_n = \frac{1}{V} \int_{(V)} U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} d\tau \quad \text{微小量}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n e^{iG_n \cdot \mathbf{r}}$$
$$= H_0 + H'$$

零级近似: $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ 令 $U_0 = 0$

微扰项: $H' = \sum_{n \neq 0} U_n e^{iG_n \cdot \mathbf{r}}$

可由自由电子求出零级近似的归一化波函数和能量本征值

与一维情况类似，一级微扰能量为

$$\begin{aligned} E^{(1)}(\mathbf{k}) &= \langle \mathbf{k} | H' | \mathbf{k} \rangle \\ &= \frac{1}{V} \int_{(V)} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left(\sum_{n \neq 0} U_n e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\tau = 0 \end{aligned}$$

一级修正的波函数和二级微扰能量分别为

$$\begin{aligned} \psi_k^{(1)}(\mathbf{r}) &= \sum_{k' \neq k} \frac{\langle \mathbf{k}' | H' | \mathbf{k} \rangle}{E^{(0)}(\mathbf{k}) - E^{(0)}(\mathbf{k}')} \psi_{k'}^{(0)}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{n \neq 0} \frac{2mU_n}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n) \cdot \mathbf{r}} \\ E^{(2)}(\mathbf{k}) &= \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle \mathbf{k}' | H' | \mathbf{k} \rangle|^2}{E^{(0)}(\mathbf{k}) - E^{(0)}(\mathbf{k}')} = \sum_{n \neq 0} \frac{2m|U_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2} \end{aligned}$$

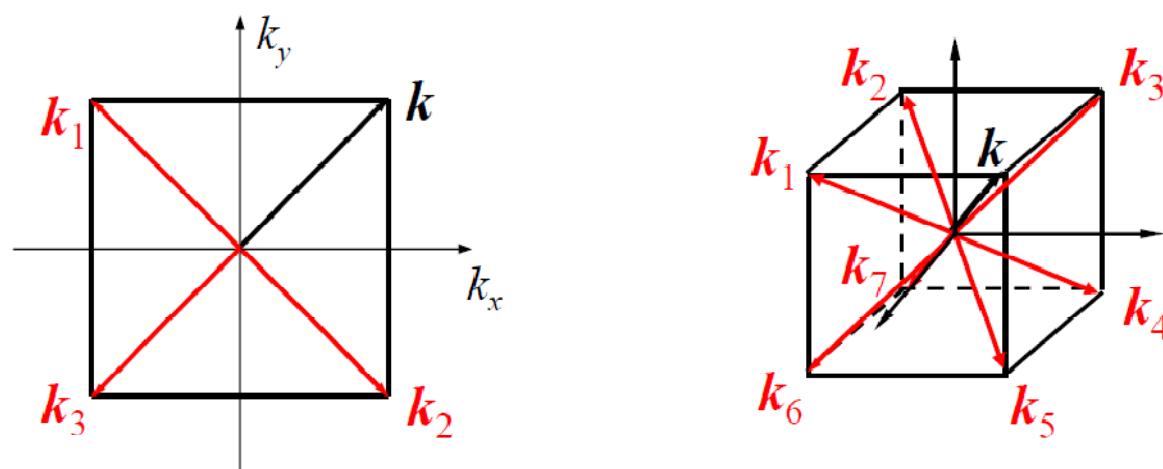
$$\begin{aligned}
 \text{其中} \quad \langle k' | H' | k \rangle &= \frac{1}{V} \int_{(V)} e^{-i(k'-k) \cdot r} \sum_{n \neq 0} U_n e^{iG_n \cdot r} d\tau \\
 &= \begin{cases} U_n & \text{当 } k' = k + G_n \\ 0 & \text{当 } k' \neq k + G_n \end{cases}
 \end{aligned}$$

当 k 离布里渊区边界较远时，由于周期场的影响而产生的各散射波成分的振幅都很小，可以看成小的微扰。但是，在布里渊区边界面上或其附近时，即当 $k^2 \approx (k + G_n)^2$ 时，这时相应的散射波成分的振幅变得很大，不能当作小的微扰来处理，而要用简并微扰来处理。

零级近似的波函数由相互作用强的几个态的线性组合来组成，由此可解得在布里渊区边界面上简并分裂后的能量为

$$E_{\pm} = E^{(0)}(k) \pm |U_n|$$

需要指出的是，在三维情况下，在布里渊区边界面上的一般位置，电子的能量是二重简并的，即有两个态的相互作用强，其零级近似的波函数就由这两个态的线性组合组成；而在布里渊区边界的棱边上或顶点上，则可能出现能量多重简并的情况。对于 g 重简并，即有 g 个态的相互作用强，因而，其零级近似的波函数就需由这 g 个相互作用强的态的线性组合组成，由此解出简并分裂后的 g 个能量值。



顶点和边上分别是几重简并？

二、布里渊区与能带

引入周期性边界条件后，在 \mathbf{k} 空间中，波矢 \mathbf{k} 的取值不连续， \mathbf{k} 的取值密度为

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \quad V \text{为晶体体积}$$

而简约区的体积=倒格子原胞体积= Ω_b

简约区中 \mathbf{k} 的取值总数 = $\rho(\mathbf{k}) \Omega_b = N$ = 晶体原胞数

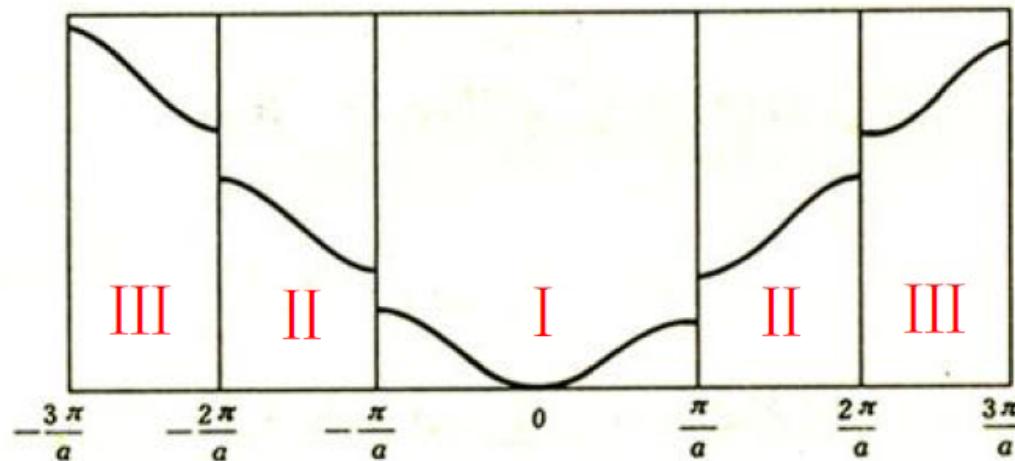
每一个 \mathbf{k} 确定一个电子能级，根据 Pauli 原理，每一个能级可以填充自旋相反的两个电子。因此，简约区中共可填充 $2N$ 个电子。

由于每一个布里渊区的体积都等于倒格子原胞体积 Ω_b ，所以，每一个布里渊区都可以填充 $2N$ 个电子。

1. $E_n(\mathbf{k})$ 函数的三种图象

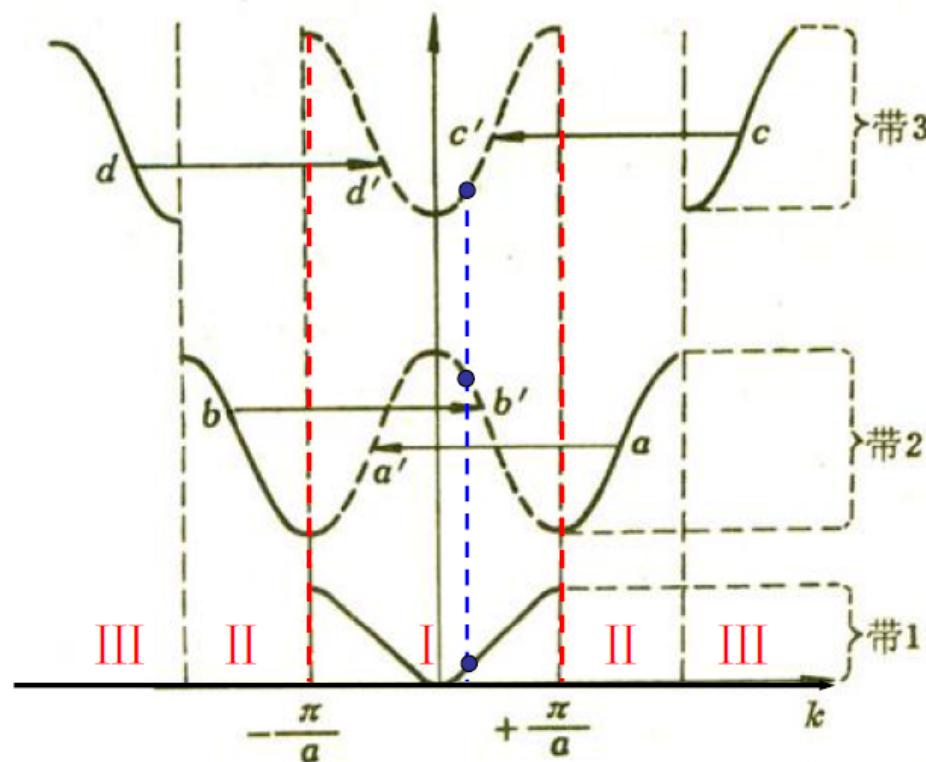
在 \mathbf{k} 空间中，电子能量 $E_n(\mathbf{k})$ 函数有三种不同的表示方式，称为三种布里渊区图象。这三种表示方法是等价的，可根据所考虑问题的方便选择不同的表示方法。

若波矢量 \mathbf{k} 在整个 \mathbf{k} 空间中取值，这时每一个布里渊区中有一个能带，**第 n 个能带在第 n 个布里渊区中，这种表示法称为扩展的布里渊区图象。**



若将波矢量 \mathbf{k} 限制在简约区中，由于 \mathbf{k} 和 $\mathbf{k} + \mathbf{G}_l$ 所对应的平移算符本征值相同，也就是说， \mathbf{k} 和 $\mathbf{k} + \mathbf{G}_l$ 标志的原胞间电子波函数的位相变化相同。在这个意义上，可以认为 \mathbf{k} 和 $\mathbf{k} + \mathbf{G}_l$ 是等价的。因此，可以将 \mathbf{k} 限制在简约区中。但是

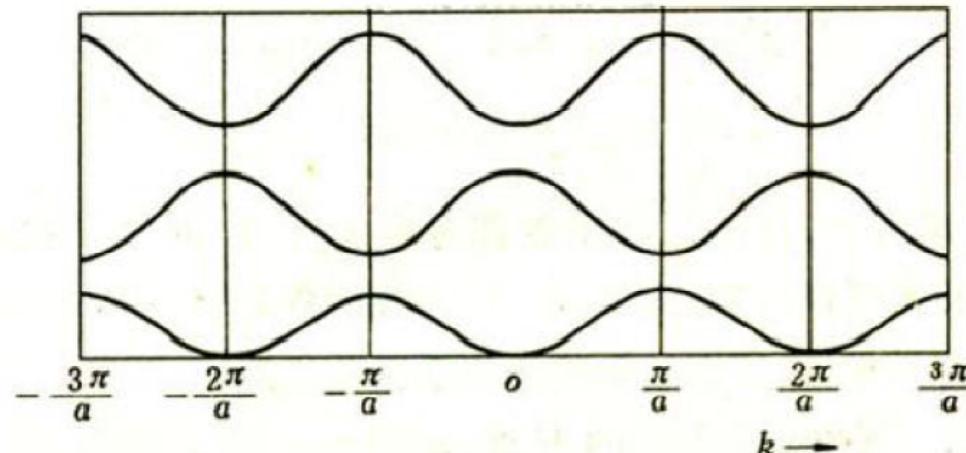
由于电子的能量分为若干个能带，如将所有能带都表示在简约区中，那么，对于一个简约波矢 \mathbf{k} ，就有若干个分立的能量值与之对应。我们用 n 来区分不同的能带 $E_n(\mathbf{k})$ 。对于给定的能带 n ， $E_n(\mathbf{k})$ 是 \mathbf{k} 的连续函数。



$E_n(\mathbf{k})$ 的这种表示法称为**简约布里渊区图象**。实际上，由于我们认为 \mathbf{k} 和 $\mathbf{k} + \mathbf{G}_l$ 等价，因而， $E_n(\mathbf{k})$ 的简约布里渊区图象中的第 n 个能带，实际上是由扩展布里渊区图象中从第 n 个布里渊区中平移一个倒格矢 \mathbf{G}_l 而得来的。

由于认为 \mathbf{k} 和 $\mathbf{k} + \mathbf{G}_l$ 等价，因而可以认为 $E_n(\mathbf{k})$ 是 \mathbf{k} 空间中以倒格矢 \mathbf{G}_l 为周期的周期函数，即 $E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}_l)$ 。而简约布里渊区是倒易空间的原胞，以此原胞为重复单

元进行平移操作可以得到整个 \mathbf{k} 空间，这些单元都是等价的。因此，**对于同一能带有：**
 $E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}_l)$



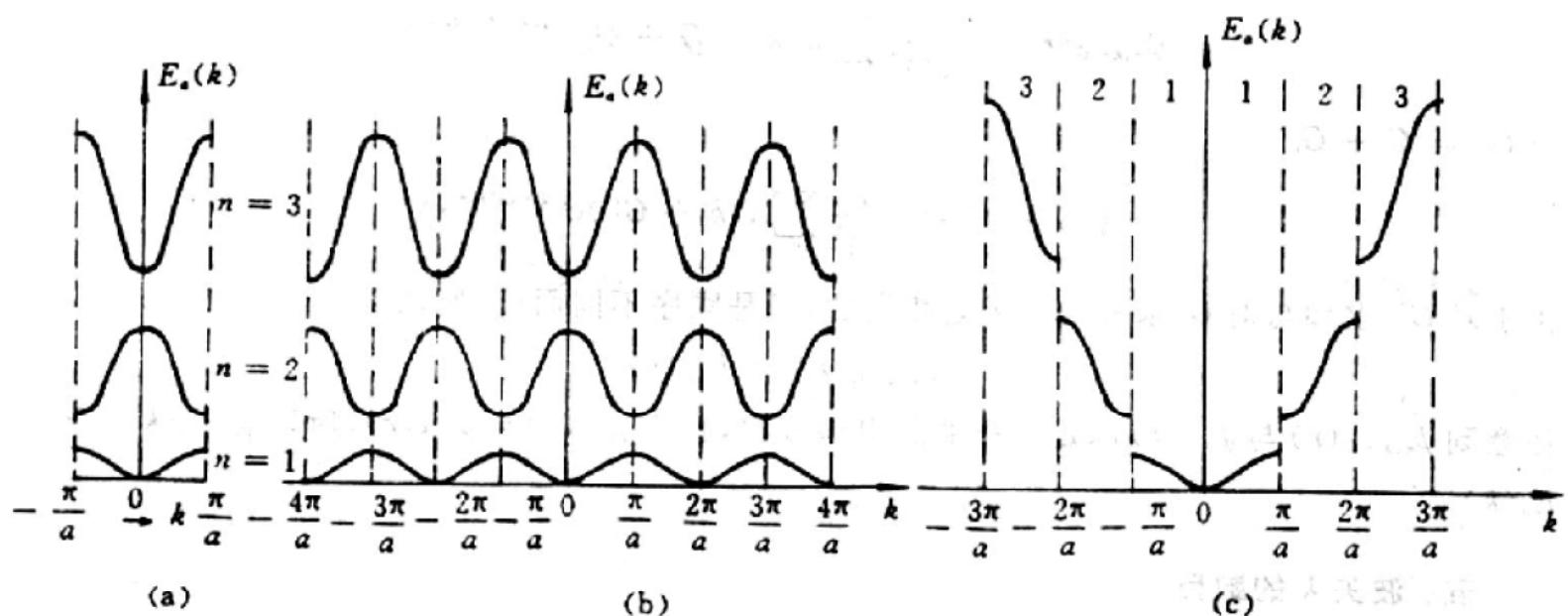


图 4.2-1 一维能带结构的 3 种不同表示

(a) 能带的简约布里渊区表示 (b) 能带的周期性表示 (c) 能带的扩展布里渊区表示

$E_n(k)$ 的这种表示法称为周期布里渊区图象。

扩展布里渊区图象：不同的能带在 k 空间中不同的布里渊区中给出；

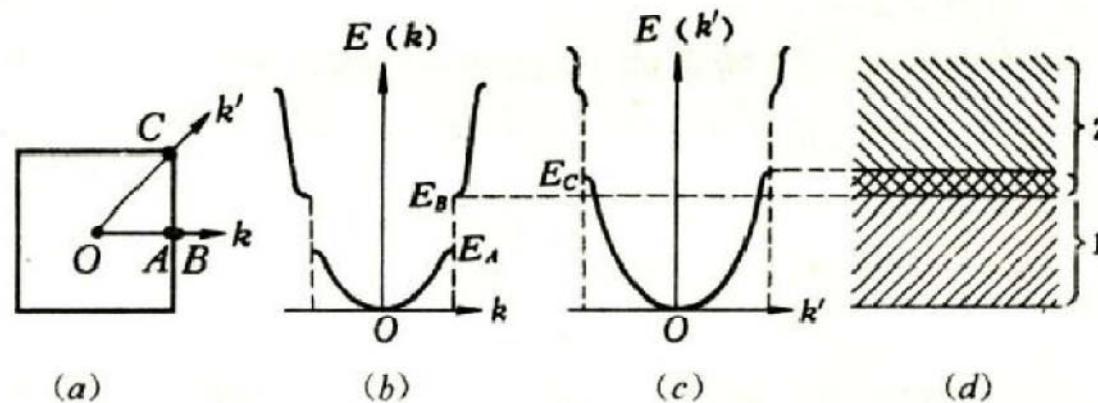
简约布里渊区图象：所有能带都在简约区中给出；

周期布里渊区图象：在每一个布里渊区中给出所有能带。

2. 能带重叠的条件

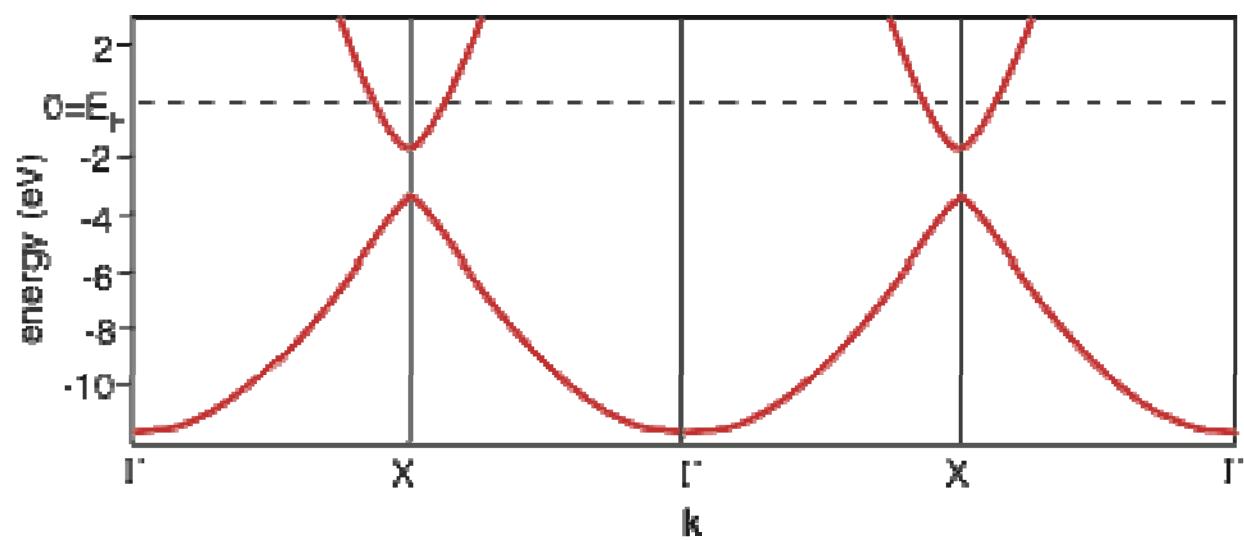
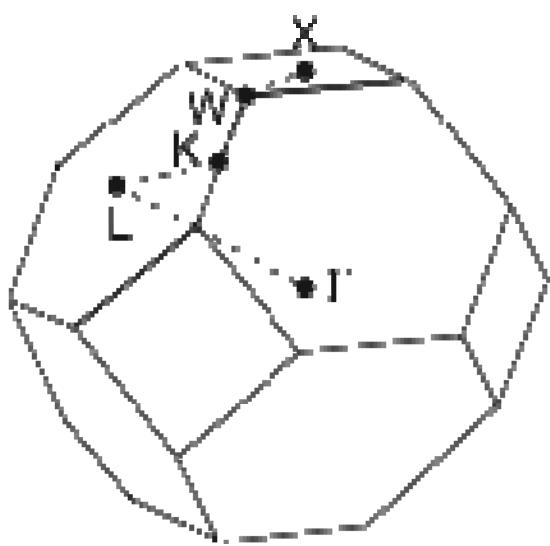
我们已证明，在布里渊区内部，电子能量是连续的（严格应为准连续），而在布里渊区边界上，电子能量不连续，会发生能量的突变。在一维情况下，布里渊区边界上能量的突变为： $\Delta E = E_+ - E_- = 2|U_n|$ 这就是禁带的宽度（能隙）。

但在三维情况下，在布里渊区边界上电子能量的突变并不意味着能带间一定有禁带的存在，而且还可能发生能带与能带的交叠。这是由于在三维情况下，在布里渊区边界上沿不同的 k 方向上，电子能量的不连续可能出现的不同能量范围。因此，在某些 k 方向上不允许有某些能量值，而在其他 k 方向上仍有可能允许有这种能量，所以，在布里渊区界面上能量的不连续并不一定意味着有禁带。这是三维情况与一维情况的一个重要区别。

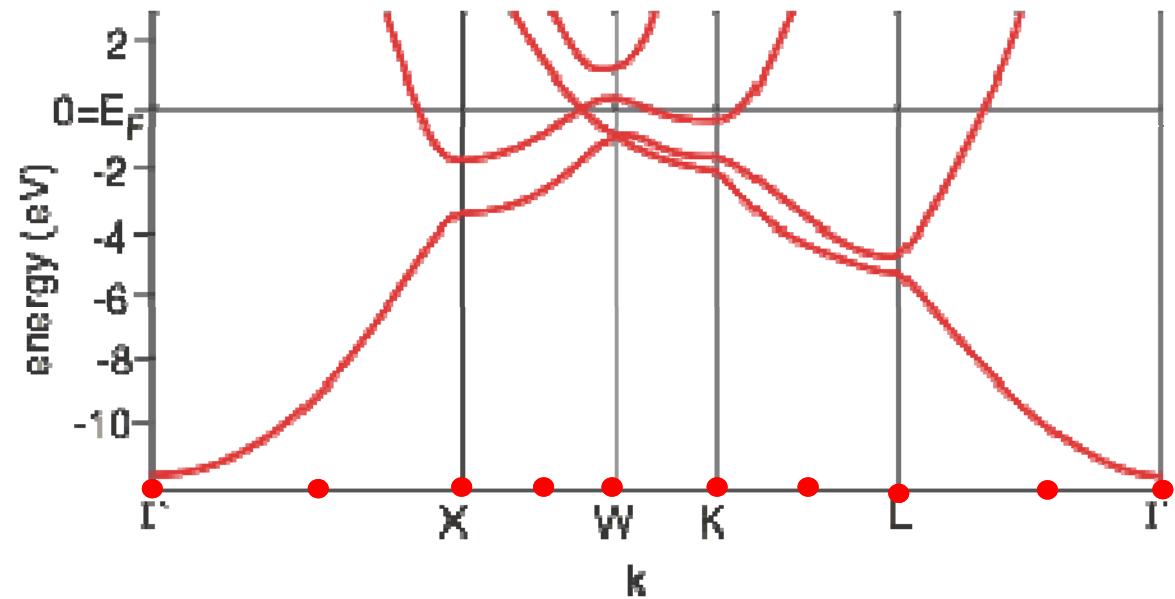
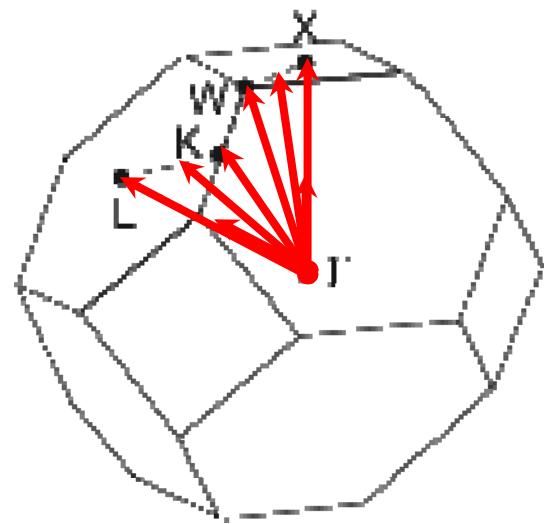


能带交迭的示意图

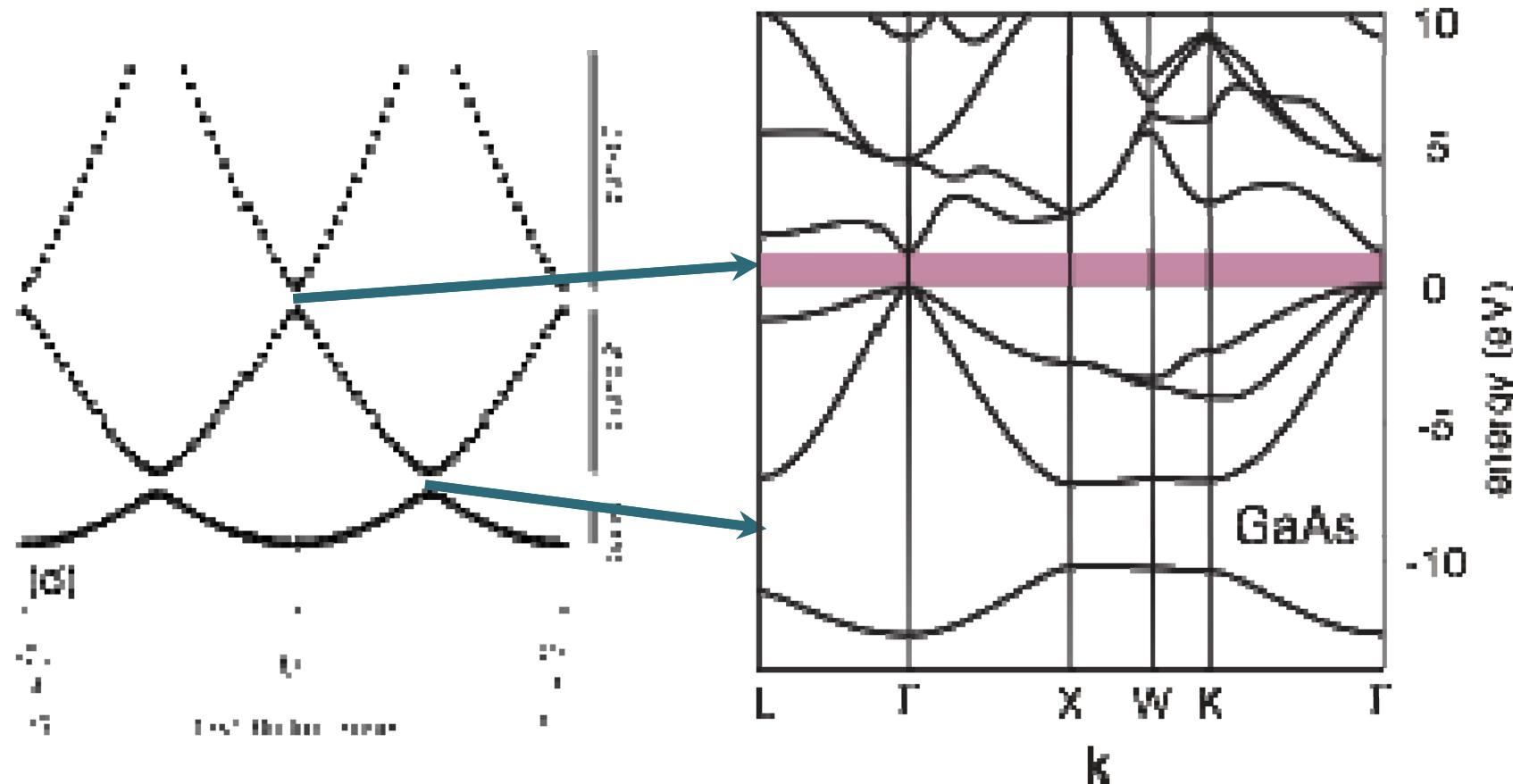
Band structures of real materials: Al



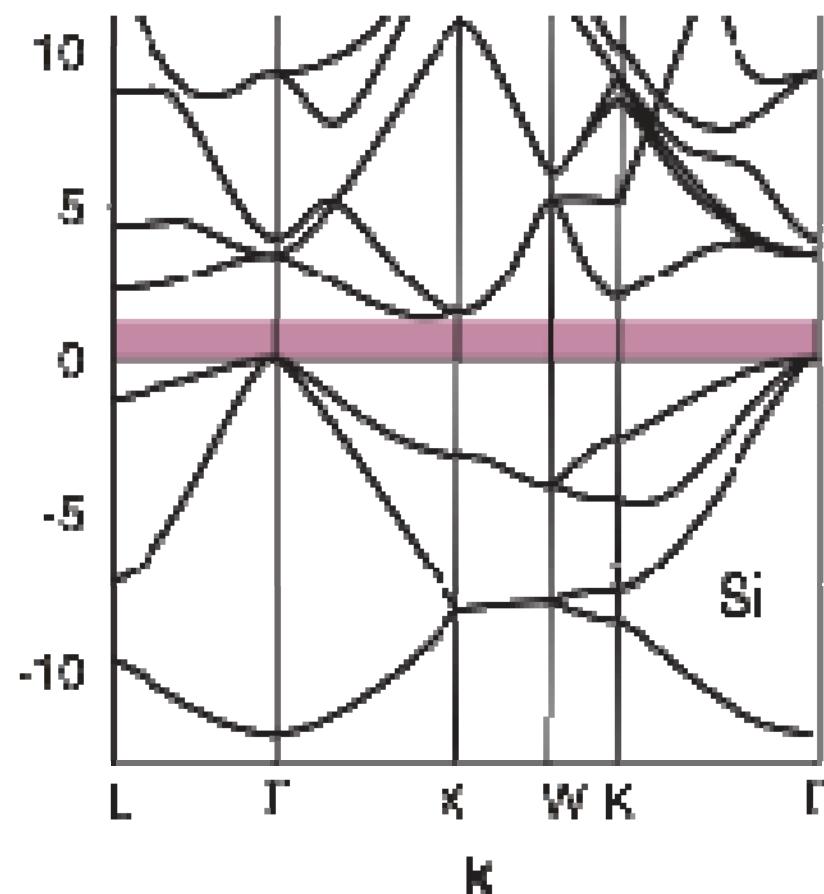
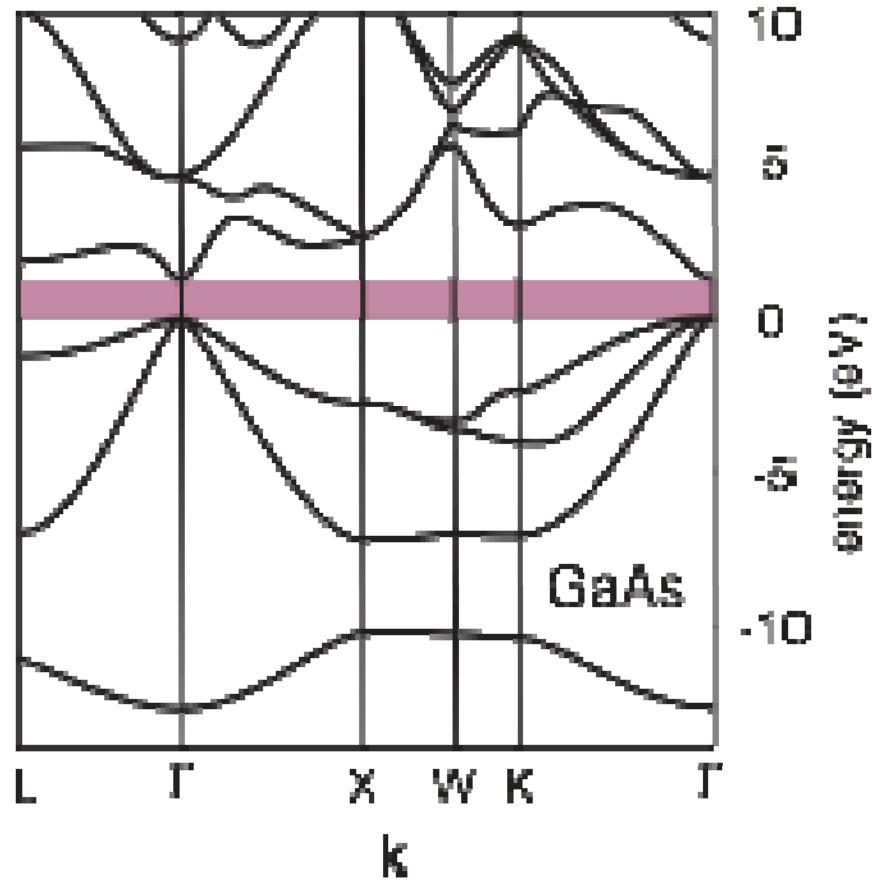
Band structures of real materials: Al



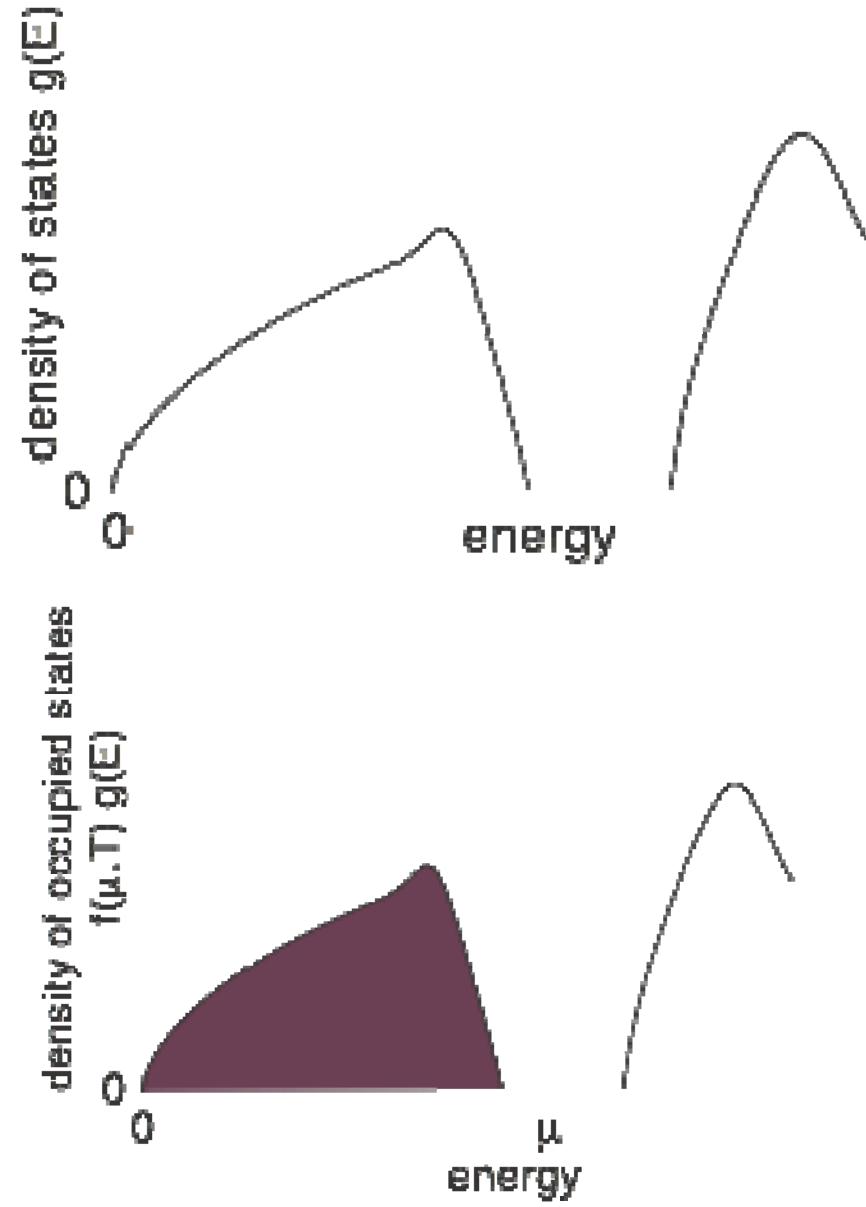
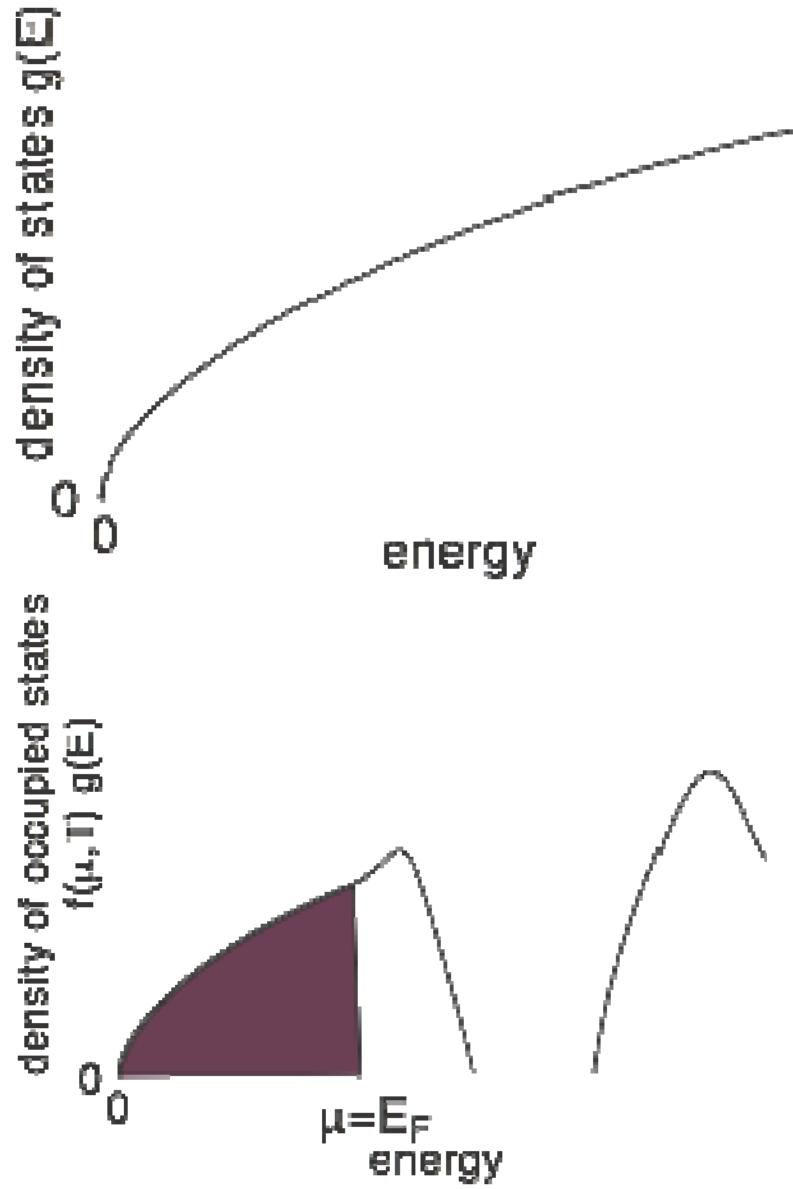
Band structures of real materials: Si and GaAs



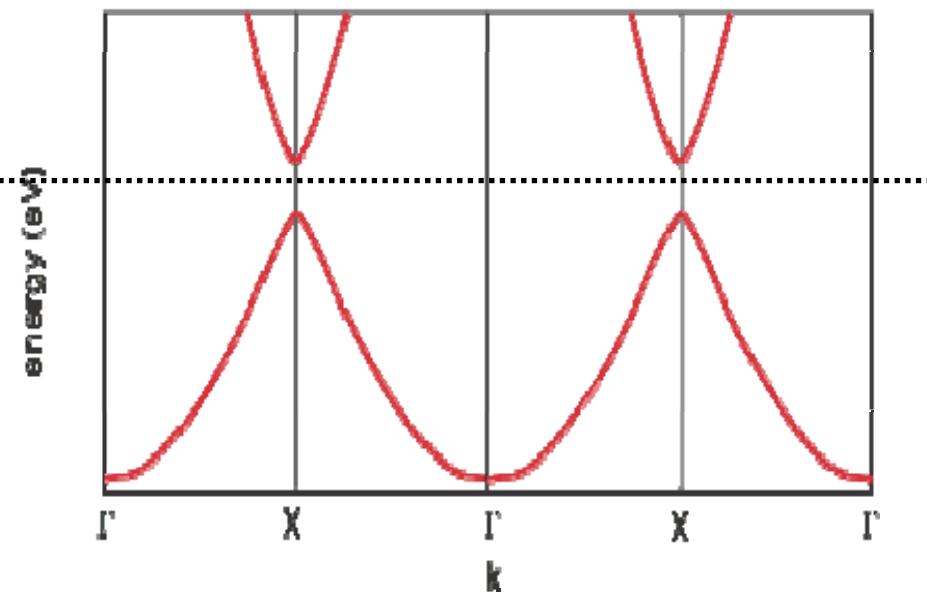
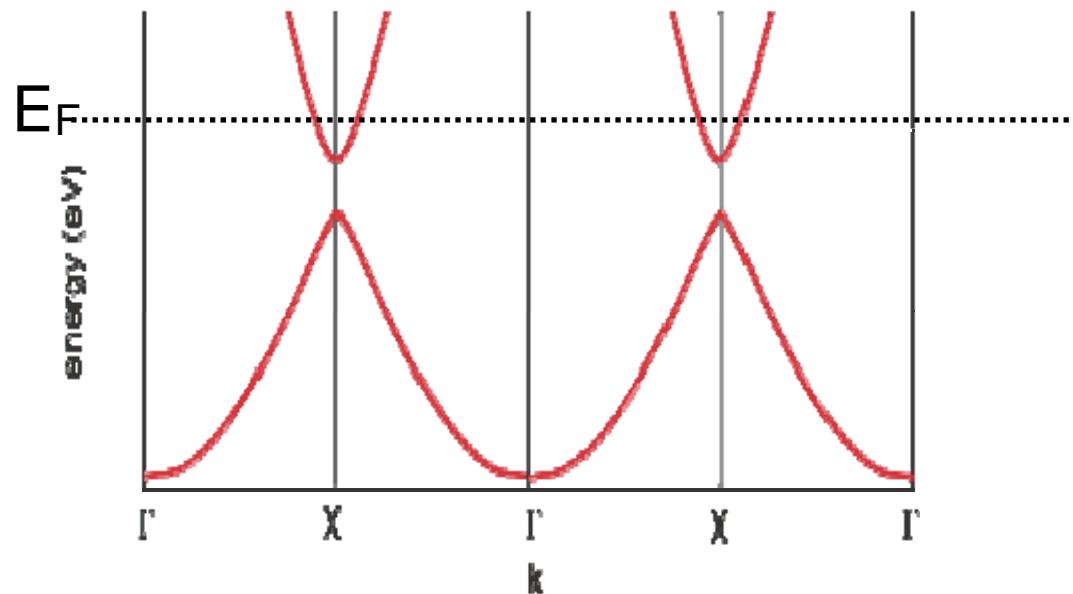
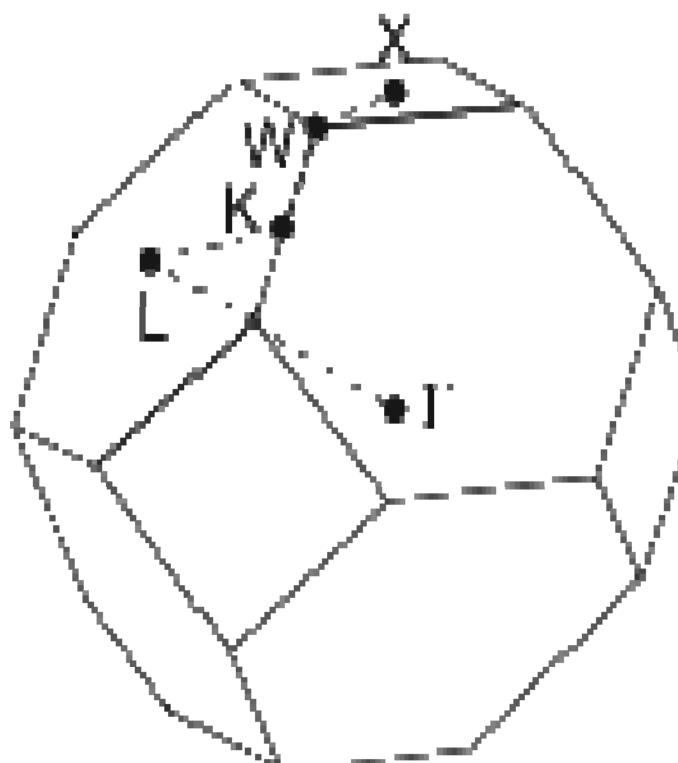
Band structures of real materials: Si and GaAs



Metals and insulators / semiconductors

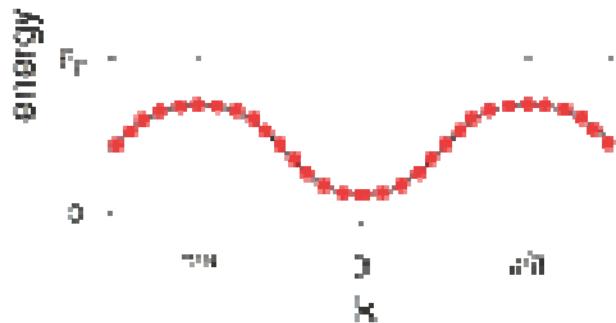


metal or semiconductor?



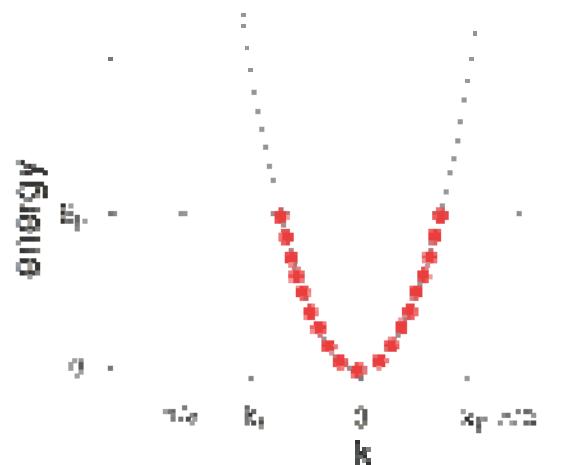
filling the bands - electron counting

N unit cells \rightarrow N possible (different) k values



$$k = \frac{2\pi}{aN} n$$

2N possible states per band and k (spin)

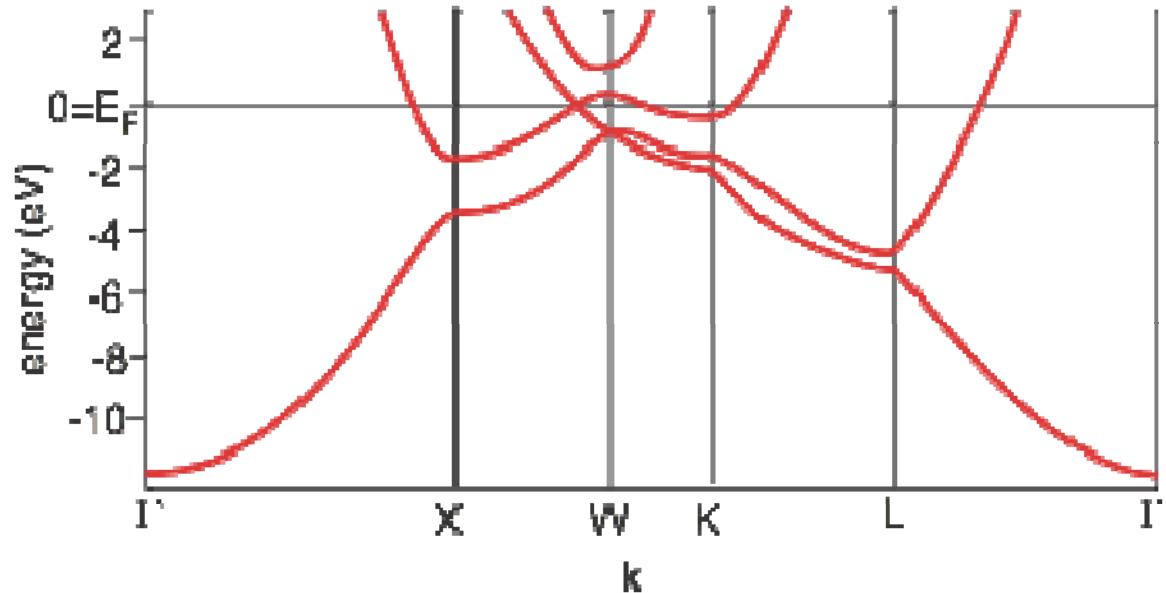


2 valence electrons per unit cell
fill one band

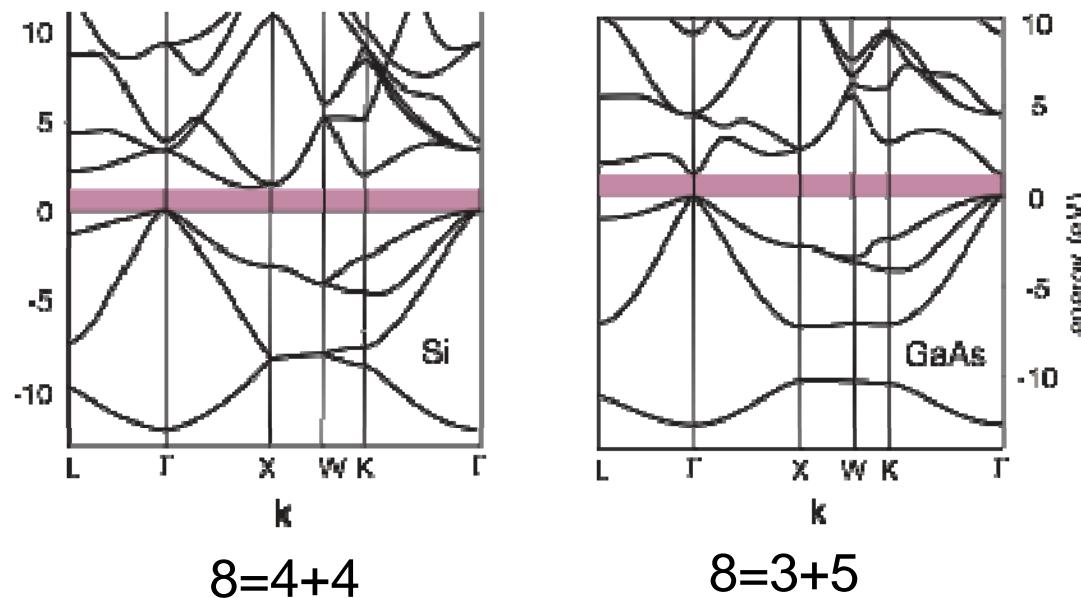
An odd number of valence
electrons per unit cell results
in a metal

electron counting: examples

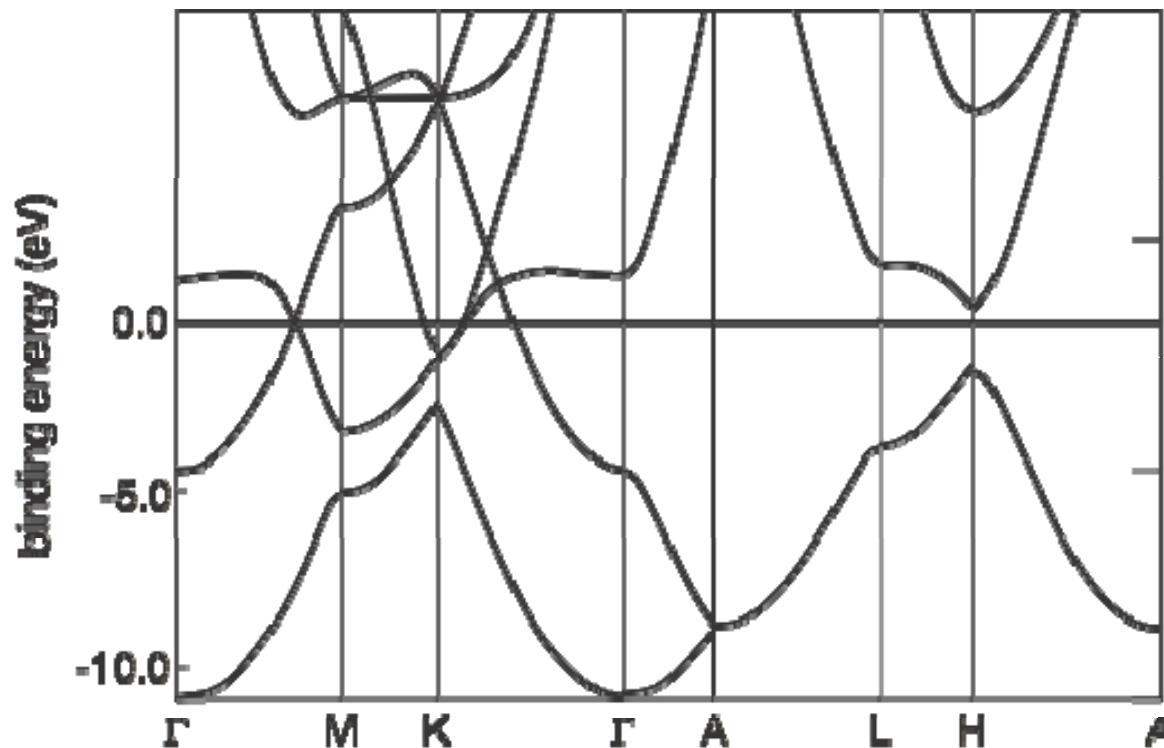
Al: fcc,
1 atom per unit cell,
3 electrons per atom
metal



Si: fcc,
2 atoms per unit cell,
4 electrons per atom
semiconductor



Electron counting



- example 3: Be, hcp structure, 2 atoms per unit cell, 4 valence electrons per unit cell, METAL.

小结：近自由电子近似的主要结果：

1. 存在能带和禁带：

在零级近似下，电子被看成自由粒子，能量本征值 $E_k^{(0)}$ 作为 k 的函数具有抛物线形式。由于周期势场的微扰， $E(k)$ 函数将在 $k = \frac{2\pi}{a}n$ 处断开，本征能量发生突变，出现能量间隔 $2|V_n|$ ，间隔内不存在允许的电子能级，称禁带；其余区域仍基本保持自由电子时的数值。周期势场的变化愈激烈，各傅里叶系数也愈大，能量间隔也将更宽，**周期势场中电子的能级形成能带是能带论最基本和最重要的结果。**

2. 第一（简约）Brilouin 区：

自由电子波矢 k 的取值范围是没有限制的。而在周期势场中，则被严格的限制在第一 Brilouin 区内。但从能量角度看，可以将标志电子状态的波矢 k 分割为许多区域，在每个区域内电子能级 $E(k)$ 随波矢 k 准连续变化并形成一个能带，波矢 k 的这样一些区域就被称为 Brilouin 区，当波矢 k 被限制在第一 Brilouin 区时， $E(k)$ 就成为 k 的多值函数，为了区别，按其能量由低到高，分别标注为 $E_1(k), E_2(k), E_3(k), \dots$ 。有时也可以用周期布里渊区图式或扩展布里渊区图式绘出晶体中的能带。

3. 解释了导体和绝缘体的区别

Free electrons -FLT \longrightarrow Band Structure

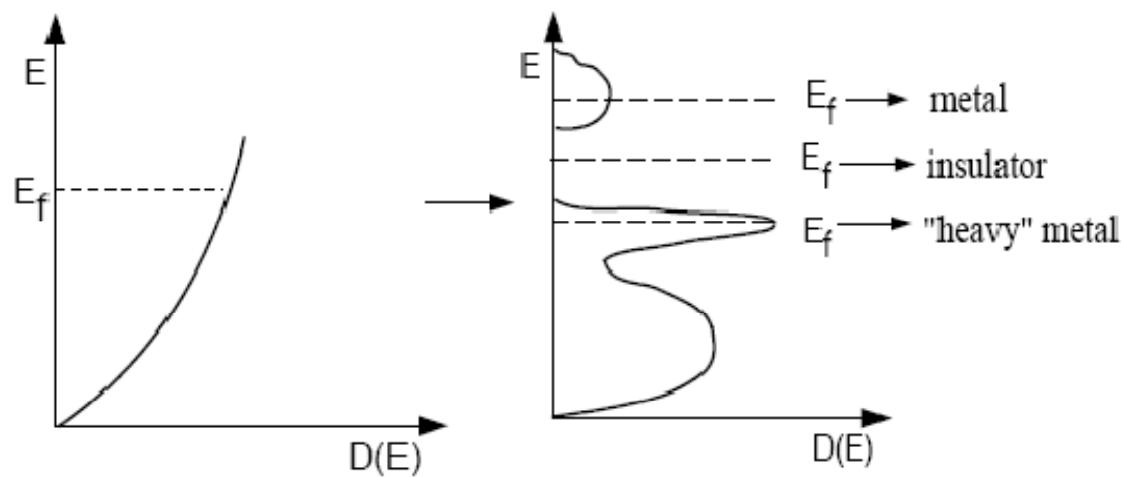
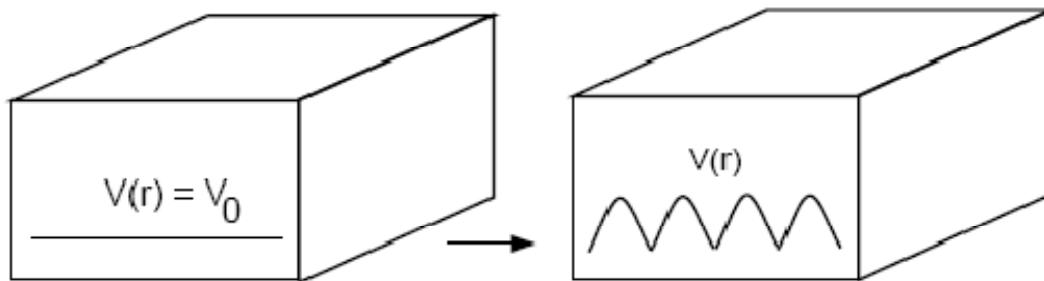
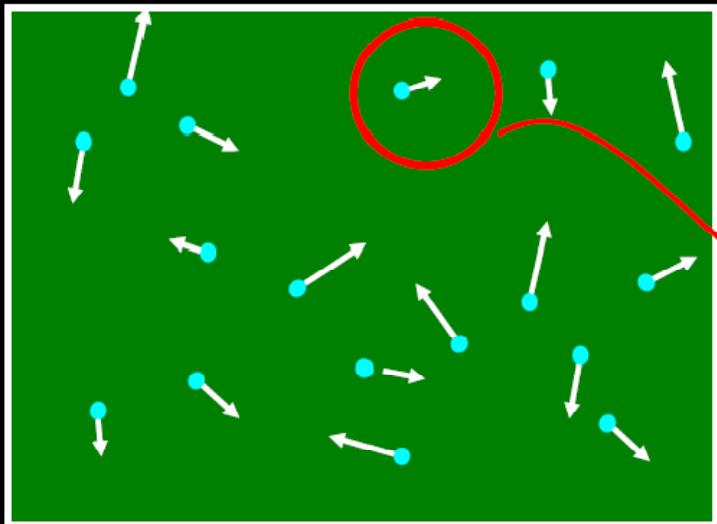


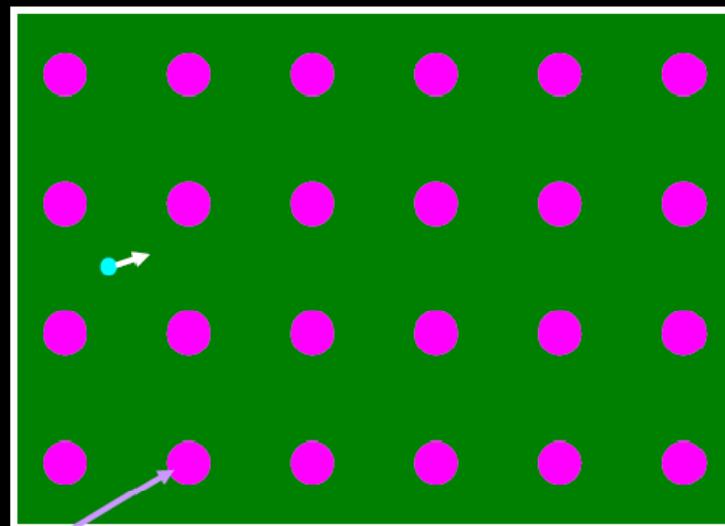
Figure 1: *The additional effects of the lattice potential can have a profound effect on the electronic density of states (RIGHT) compared to the free-electron result (LEFT).*

Free conduction electrons in the box



Electron gas – electrons are completely “free of the nuclei”

Nuclei disappear – empty background



Real crystal – potential variation with the periodicity of the crystal

Attractive potential around each nucleus.