

第二章 晶体的电子状态

2.1 晶体结构

组成晶体的原子在空间的排列方式

晶体：排列具有周期性，长程有序性（重复、无间隙）
准晶体：排列具有长程取向序（重复、有间隙）
非晶体：排列不具有周期性

晶体的共性：

- 长程有序
- 各向异性
- 固定的熔点
- 解理性
- 自限性

（长歌孤解线）

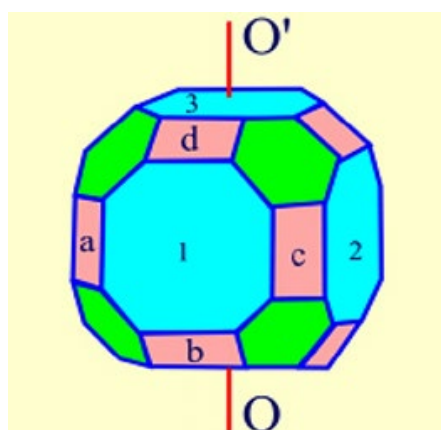
晶体的分类

单晶体：整个材料结构只有一种结构

多晶体：由许多小单晶组成的

晶轴：晶面的交线称为晶棱，晶棱的方向称为带轴，重要的带轴通常称为晶轴。

晶带：如果有一些晶面的交线(晶棱)互相平行，则这些晶面称为一个晶带。

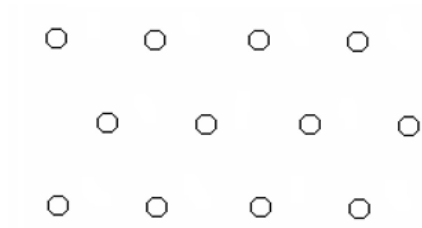


2.2 晶格

晶体结构=空间点阵(布拉菲点阵，晶格)+基元

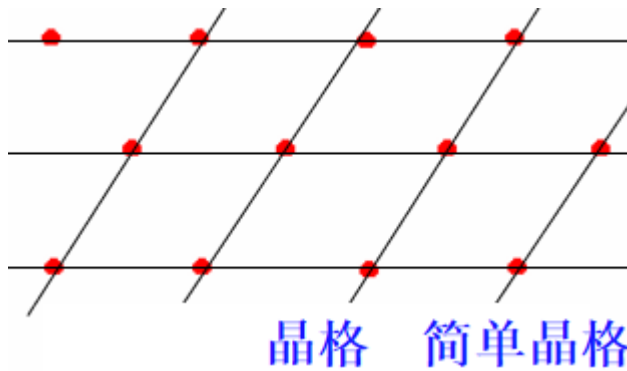
简单晶格

每个原子周围的情况完全相同



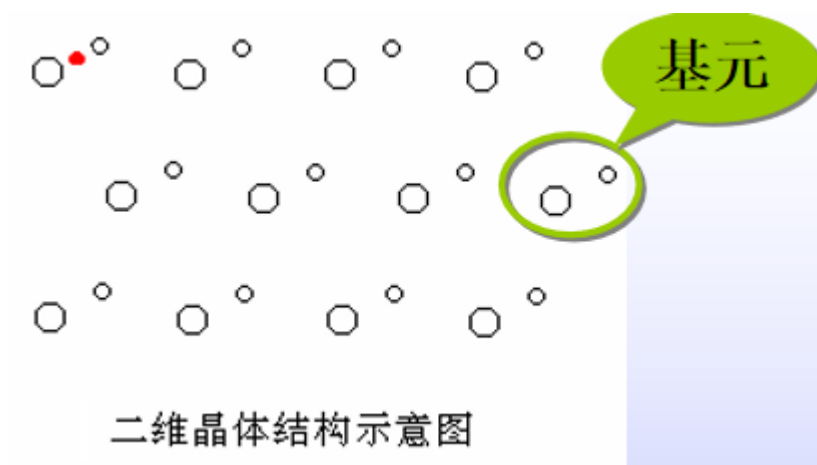
二维晶体结构示意图

每个晶格周围的情况完全相同

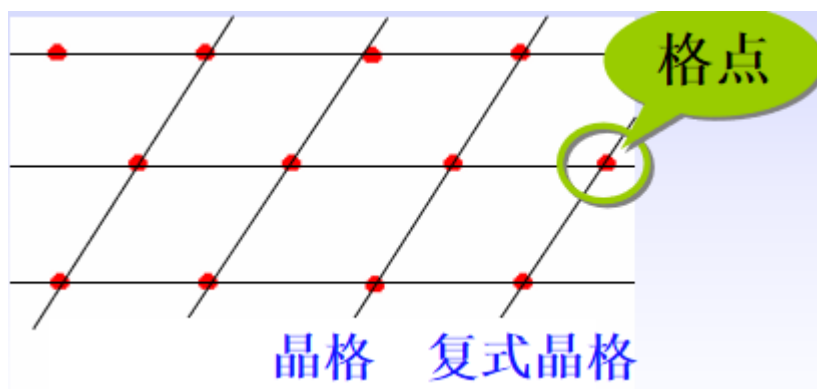


复式晶格（例如 Si，金刚石）

每个原子周围的情况不完全相同



每个格点周围情况完全相同



总结:

简单晶格: 每个基元只含一个原子。

每个原子周围的情况完全相同!

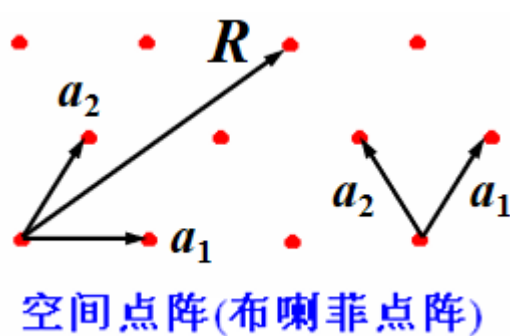
复式晶格: 每个基元含有两个或多个原子。

每个原子周围的情况不完全相同!

(元素情况、位置情况)

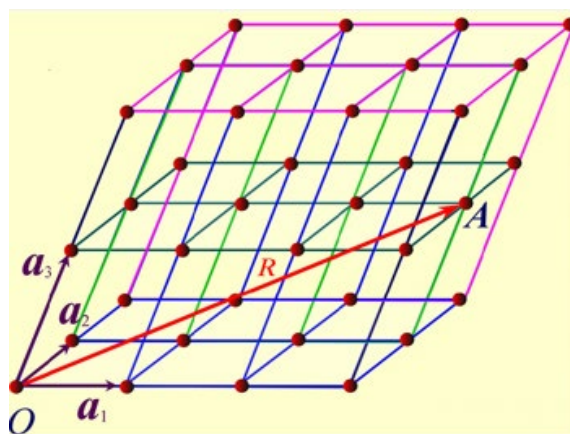
复式晶格如 NaCl, ZnS, B

2.3 晶格的描述



a_1 、 a_2 —基本矢量(基矢)

R ——格点的位置矢量(格矢)



a_1 、 a_2 、 a_3 —基本矢量(基矢)

R ——格点的位置矢量(格矢)

2.4 原胞

原胞: 只含一个格点、体积最小的重复(周期)单元。

普通原胞的特点:

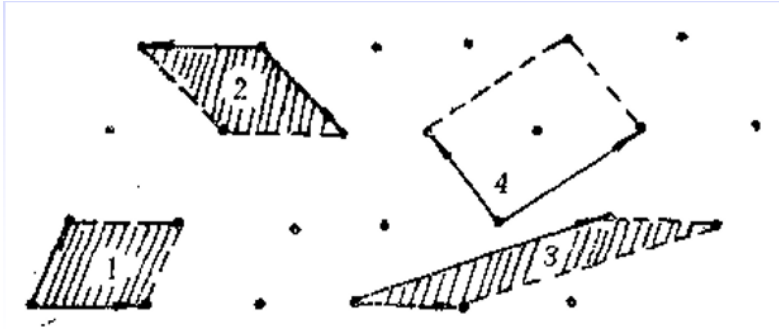
格点在原胞的顶点。

每个原胞只含一个格点。

原胞是体积最小的重复(周期)单元。

原胞的选取非唯一，但体积都相同。

下图中 123 是原胞（只含有一个格点），4 不是原胞（含有两个格点）



2.4.1 魏格纳赛兹原胞（正格子空间）

以某一个格点为中心，做出该点与最近邻和次近邻等各点连线的垂直平分面，由这些面所围成的最小封闭区域。

魏格纳赛兹原胞的特点：

格点在原胞的中心；原胞对称性高。

每个原胞只含一个格点。

原胞是体积最小的重复(周期)单元。

原胞的选取唯一，体积与以前相同。

2.5 晶胞

晶胞(结晶学单胞):（习惯性地）结晶学上所取的对称性比较高的、体积较大的重复单元(周期单元)。

晶胞的特点

格点可以在顶点、面心、体心。

每个晶胞可以含有多个格点。

晶胞可以是体积较大的重复单元。

晶胞的选取不唯一，但通常约定俗成。

2.6 晶体结构

2.6.1 几种简单的晶体结构（重点）

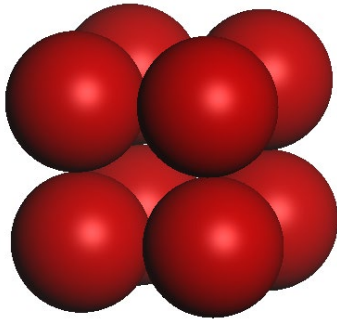
简单立方，体心立方，面心立方，六方密堆

描述晶体结构的概念

致密度：晶体中原子体积与晶体总体积之比。

配位数：晶体中与一个原子**最近邻**的原子数。

简单立方（SC）：



晶胞=原胞，晶胞中只有一个格点

设球的直径为 a

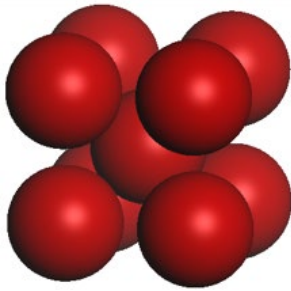
原胞体积= a^3

最近相邻原子间距为 a

配位数 6；致密度（ $\pi/6$ ）

注意：复式晶格中，只需要看基元其中一种原子即可

体心立方（BCC）



晶胞中含有两个格点

以正方体的棱长为 a

则原胞体积是晶胞的 $1/2$ ，即 $a^3 \cdot (1/2)$

$$\text{原胞体积: } \Omega = |(\bar{a}_1 \times \bar{a}_2) \cdot \bar{a}_3| = \frac{a^3}{2}$$

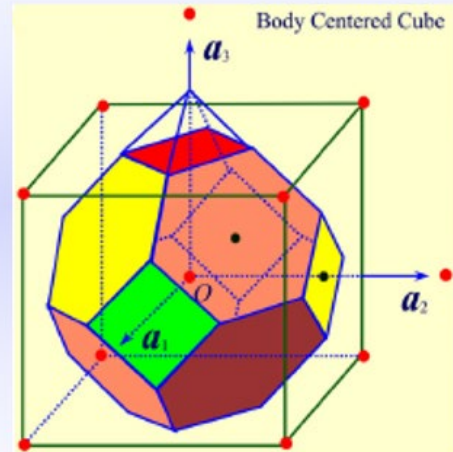
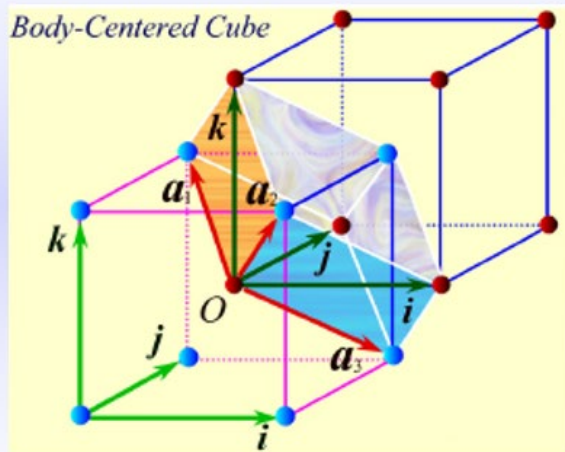
$$\text{最近邻原子间距: } \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

配位数： 8； 致密度： 0.68

致密度是晶胞的致密度，是晶胞的体积 a^3

例如：Li、Na、K、Rb、Cs、Fe

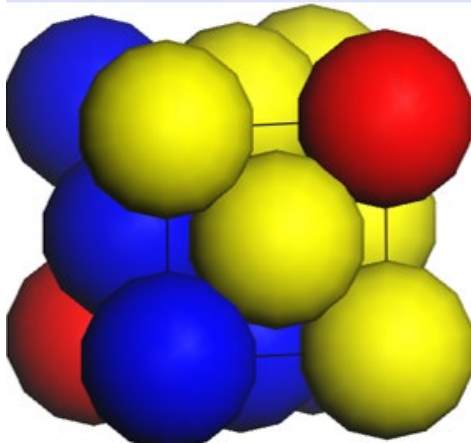
体心立方格子的原胞和Wigner-Seitz原胞：



最近邻 8 个，次近邻 6 个，所以共有 12 个面

面心立方（FCC）

ABCABC 排列



晶胞中含有四个格点数

以正方体的棱长为 a

原胞体积: $\Omega = |(\bar{a}_1 \times \bar{a}_2) \cdot \bar{a}_3| = \frac{a^3}{4}$

最近邻原子间距: $\frac{\sqrt{2}}{2} a$

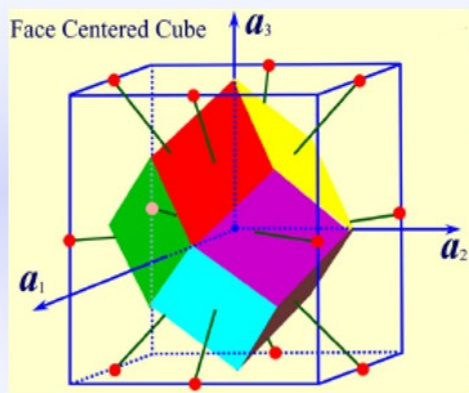
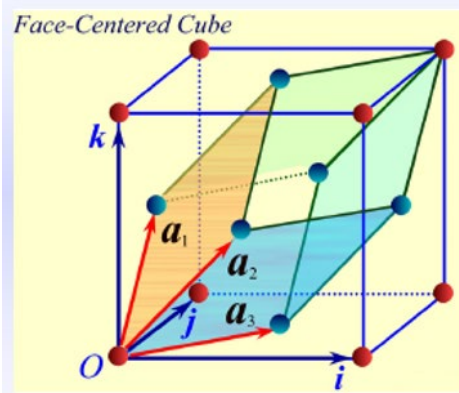
配位数: **12**; 致密度: **0.74**

(注意区分晶胞体积和原胞体积)

致密度: $(\sqrt{2}/6) * \pi$

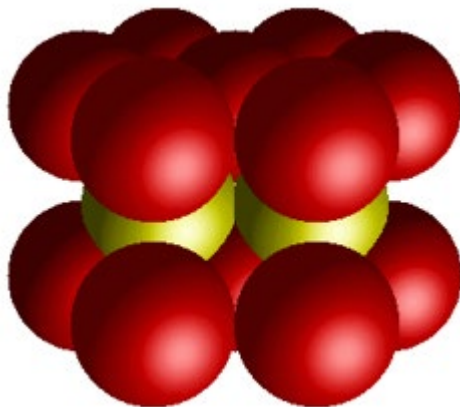
例如: **Au、Ag、Cu、 γ -Fe、Co、Ni、Al、Pt、Pb**

面心立方格子的原胞和Wigner-Seitz原胞:



最近邻 12 个, 共有 12 个面

六方密堆



晶胞中有三个格点(不算黄色的,因为它算是复式晶格,因此实际上只需要算红色的经好了,复式晶格的晶格个数与每种原子的个数相同)

原胞体积(一个格点的体积)

晶胞中的格点数：3

原胞体积： $\Omega = \sqrt{2}a^3$

最近邻原子间距： a

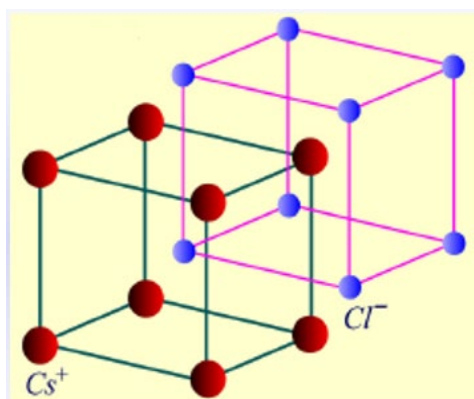
配位数：12； 致密度：0.74

原子的配位数 12； 格点的配位数 6

例如：Be、Mg、Ti、Zn、Zr、Ce

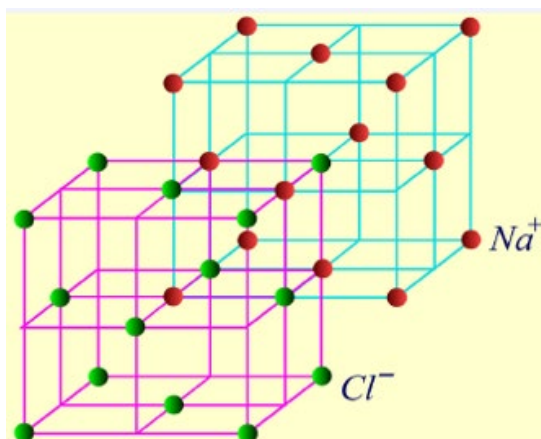
常见的晶体结构

CsCl（复式晶格，简单立方结构）



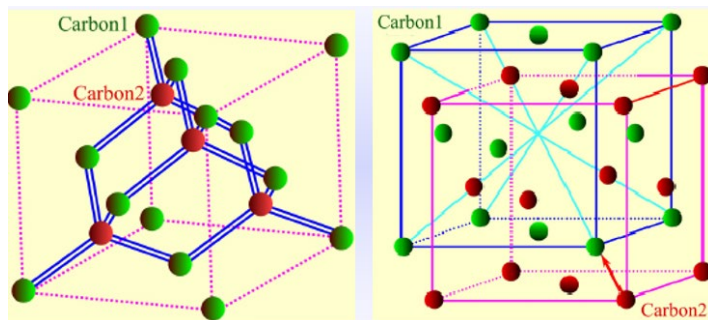
例如：CsCl、CsI、TiCl、TiI、TiBr

NaCl（复式晶格，面心立方结构）



例如：LiF、KCl、KBr、PbS

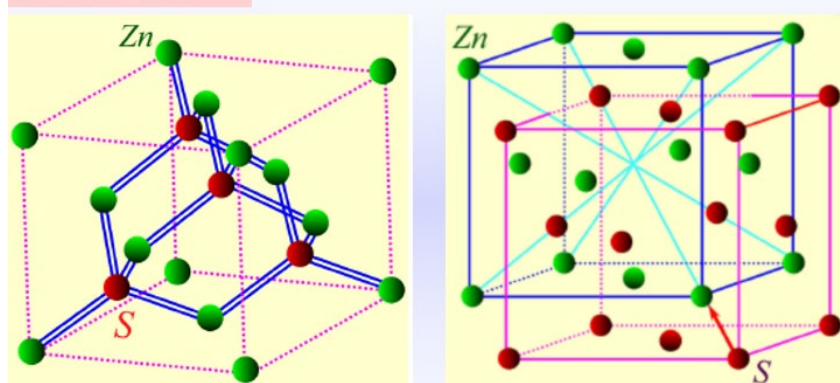
金刚石（复式晶格，面心立方）



例如：Ge、Si

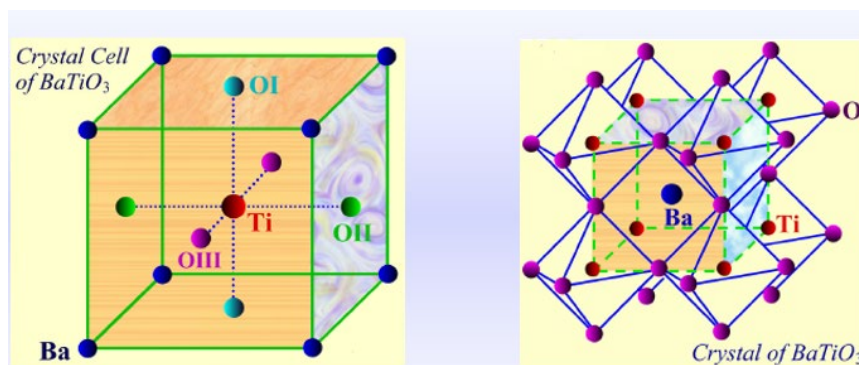
闪锌矿类似金刚石的结构

闪锌矿结构：



例如：AlAs、GaAs、InP、InSb

钙钛矿结构（复式晶格，简单立方结构）



例如：CaTiO₃、LiNbO₃、LiTaO₃

2.7 晶面与密勒指数（晶向与晶像指数）

晶面族：包含**所有格点**的一系列**相互平行的等间距**的平面族。可以用密勒指数表示这些晶面。

（重点，有可能考填空题）

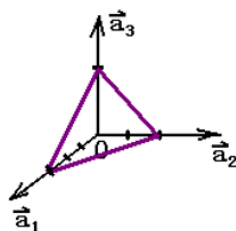
介绍密勒指数确定的两种方法：

1. 一个晶面截基矢的长度倒数的互质整数比，称为该晶面的密勒指数

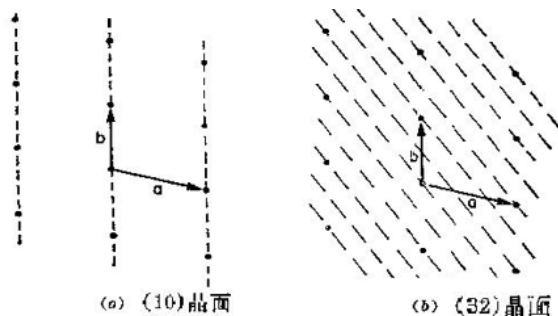
$$\frac{1}{h'} : \frac{1}{k'} : \frac{1}{l'} = h : k : l$$

写出图中晶面的晶面指数.

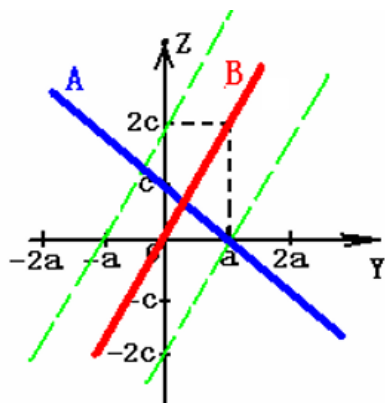
答案: (2 3 6)



2. 晶面族将基矢截成 h, k, l 段, 则 (h, k, l) 称为该晶面族的密勒指数



练习:



等效晶面 (由晶体的对称性决定)

如:

$\{100\}$: $(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$ $\{110\}$: $(011), (101), (110), (0\bar{1}1), (\bar{1}01), (\bar{1}10)$

$\{111\}$: $(111), (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1})$.

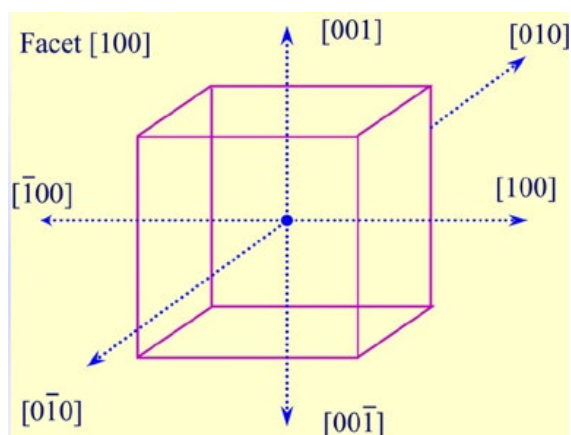
2.8 晶体的一些概念

晶列族: 包含所有格点的一系列相互平行的直线族

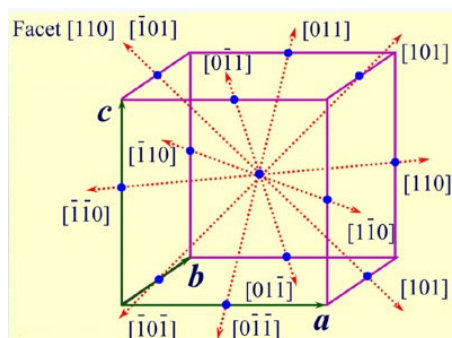
晶向: 每个晶列所定义的方向

晶向指数: 从一个格点沿晶向到最近的格点的位置矢量

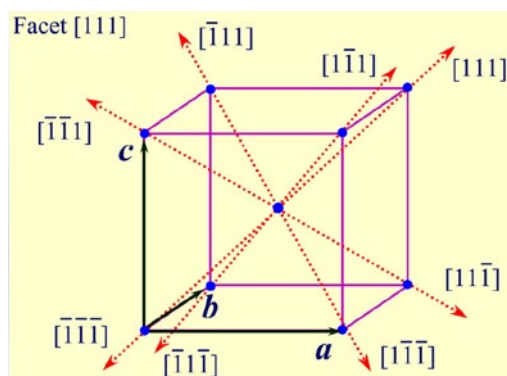
等效晶向:



这些晶向可以统称写为： $\langle 100 \rangle$



这些晶向可以统称写为： $\langle 110 \rangle$

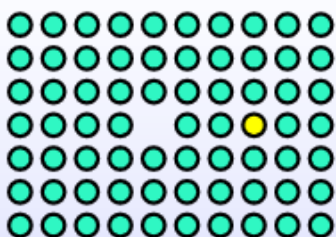


这些晶向可以统称写为： $\langle 111 \rangle$

2.9 晶体中的缺陷

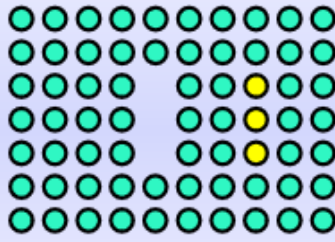
2.9.1 点缺陷

点缺陷：



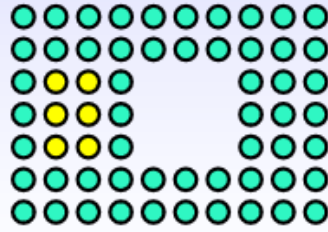
2.9.2 线缺陷

线缺陷:



2.9.3 面缺陷

面缺陷:



2.10 倒格子（布里渊区）

2.10.1 倒格子的基矢量（倒基矢）

如果用原胞的三个基矢重新定义新的三个矢量如下:

倒格子基矢量

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\Omega} \\ \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\Omega} \\ \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\Omega} \end{cases}$$

以 $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 为基矢可以构成一个倒易点阵, 简称倒格子

2.10.2 倒格矢:

倒格子矢量 (倒格矢)

整数

$$\vec{G} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$$

正格子中的体积计算和倒格子中的体积计算:

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

$$\Omega^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$$

2.10.3 正格子与倒格子之间的关系：

(1) 正基矢与倒基矢的关系：

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

(2) 正格矢与倒格矢的关系：

$$\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi m \quad m \text{ 为整数}$$

格 矢	$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$	$\vec{G} = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$
-----	--	--

(3) 正格子的原胞与倒格子的原胞体积之间的关系：

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

原胞体积	$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$	$\Omega^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$
------	---	---

(4) 正格子与倒格子之间的关系：互为倒格子

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\Omega} & \vec{a}_1 &= 2\pi \frac{\vec{b}_2 \times \vec{b}_3}{\Omega^*} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\Omega} & \Omega &= \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) & \vec{a}_2 &= 2\pi \frac{\vec{b}_3 \times \vec{b}_1}{\Omega^*} & \Omega^* &= \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\Omega} & \vec{a}_3 &= 2\pi \frac{\vec{b}_1 \times \vec{b}_2}{\Omega^*} \end{aligned}$$

(例如面心立方晶格与体心立方晶格互为倒格子)

(5) 倒格矢与正格子晶面族之间的关系:

$$\begin{aligned}\vec{G} &= h'_1 \vec{b}_1 + h'_2 \vec{b}_2 + h'_3 \vec{b}_3 \\ &= n \frac{(h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3)}{\vec{G}_{h_1 h_2 h_3}}\end{aligned}\quad \vec{G}_{h_1 h_2 h_3} \begin{cases} \text{方向: } \perp (h_1 h_2 h_3) \text{ 晶面} \\ \text{长度: } \frac{2\pi}{d} \end{cases}$$

(h₁h₂h₃)晶面的面间距

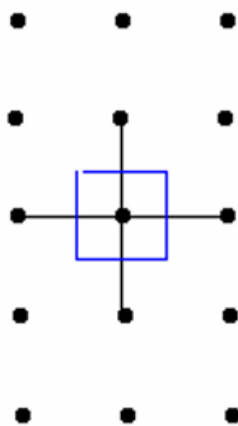
(6) 正格子与倒格子互为傅里叶变换

2.11 布里渊区

布里渊区：在倒格子中，以某一倒格点为原点，从原点出发作所有倒格点的位置矢量 \mathbf{G} (倒格矢) 的垂直平分面，这些平分面把倒格子空间分割为许多包围原点的区域，这些区域称布里渊区。

第一布里渊区：

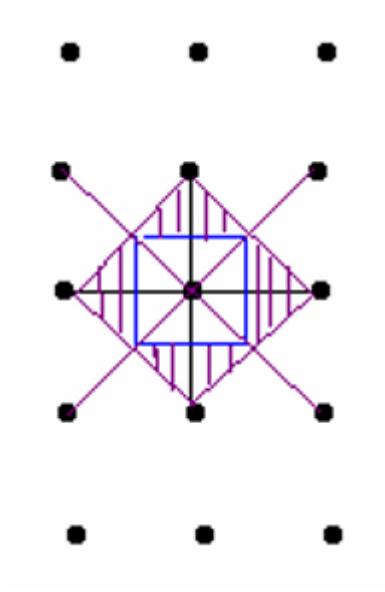
离原点最近的平分面所围成的区域。



(蓝色包围的区域)

第二布里渊区：

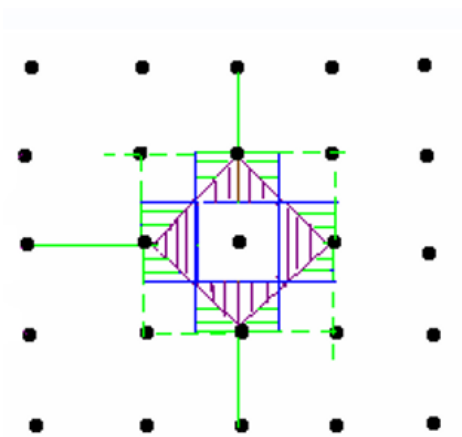
第一布里渊区界面与次近平分面所围成的区域。



（紫色与蓝色之间的区域）

第三布里渊区：

第二布里渊区界面与再次近平分面所围成的区域。



（绿色与紫色之间的区域）

.....

布里渊区的特点：

各布里渊区面积大小相等，
且等于倒格子原胞的面积。

布里渊区边界方程： $\vec{k} \cdot \vec{G} = \frac{1}{2} G^2$

正格子	倒格子	布里渊区
边长为 a 的简单立方	边长为 $\frac{2\pi}{a}$ 的简单立方	立方体
边长为 a 的体心立方	边长为 $\frac{4\pi}{a}$ 的面心立方	十二面体
边长为 a 的面心立方	边长为 $\frac{4\pi}{a}$ 的体心立方	十四面体或 截角八面体

2.12 周期势场

定态薛定谔方程：

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

但要考虑实际晶体中的电子：

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{电子自身的运动} \\ \text{离子实产生的势场} \\ \text{其它所有电子产生的势场} \end{array} \right. \quad (\text{多体问题，要简化})$$

假设（让势场可以简化）：

绝热近似：认为离子实是固定不动的。

平均场近似：用平均场近似代替电子间的相互作用。

单电子近似：忽略电子之间的相互作用，将多电子问题简化为单电子问题，每个单电子都在周期性势场中运动。

结论：晶体中每个电子都在与晶格相同的周期势场中运动。

先来研究晶体中的单个电子的薛定谔方程

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

布洛赫定理：

平移晶格矢量时波函数只增加一个相位因子

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

布洛赫波函数：

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

（就是波函数的乘以一个与 \vec{r} 有关的函数，而且这个函数是周期性的）

布洛赫电子：

在周期性势场中运动的电子；由布洛赫波函数所描述的电子。

2.13 晶体中电子状态的分析

单个原子的能级分布很正常

多个原子之间的能级分布就不是很正常了，相似能量的能级会叠在一起，而且这些能级的能量差很小，甚至可以认为是连续的，这样就形成了允带。允带之间也有间隔，这些间隔叫做禁带。

满带：能级填满的能带叫做满带

价带：能量最高的满带叫做价带

导带：价带更高一级的能带叫做导带

2.13.1 金属自由电子模型：

在金属体中势场为 0，在金属体外势场无穷大

金属自由电子模型

$$\Delta V = V(\vec{r}) - \bar{V} = 0 \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad \text{三维无限深势阱}$$

势场分布情况：

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & 0 < x, y, z < L \\ \infty & \text{elsewhere} \end{cases}$$

周期边界条件：

$$\begin{aligned} \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z) \end{aligned}$$

（必考）量子化条件（ L 是周期）：

$$k_x = \frac{2\pi}{L} l_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} l_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} l_z,$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2) \quad (E = P^2/2m = (\hbar k)^2/2m)$$

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i \frac{2\pi}{L} (l_x x + l_y y + l_z z)}$$

(重点) 状态密度: 单位能量间隔内的状态数 (倒空间里的)

三维态密度公式:

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} = C \cdot E^{\frac{1}{2}} \quad V = L^3 \quad \text{与 } E \text{ 成 } 1/2 \text{ 次方关系}$$

二维态密度公式:

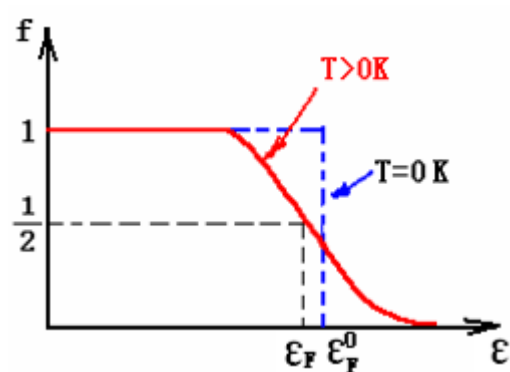
$$g(E) = \frac{S}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{2}} = \frac{S}{2\pi} \frac{2m}{\hbar^2} E^0 = C \cdot E^0 \quad S = L^2 \quad \text{与 } E^0 \text{ 成正比}$$

一维态密度公式:

$$g(E) = \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} = C^* E^{-\frac{1}{2}} \quad \text{与 } E^{-1/2} \text{ 成正比}$$

2.14 费米能级 (必考)

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_0 T} + 1}$$



● $T=0K$ 时: $E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3n\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad N = \frac{2}{3} C (E_F^0)^{3/2}$

● $T \neq 0K$ 时: $E_F = E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_0 T}{E_F^0} \right)^2 \right]$

材料的费米能级 (不掺杂) 一般是固定的, 掺杂可以改变材料的费米能级

2.15 金属电子气的比热容

热容包括晶格热容和电子热容

电子热容：

$$C_V = \frac{3}{5} n E_F^0 \cdot \frac{5\pi^2}{6} \left(\frac{k_0}{E_F^0} \right)^2 T = \frac{\pi^2}{2} n \frac{k_0^2}{E_F^0} T$$

可以简记为： $C_V = AT$ （注意是与 T 成正比）

2.16 准自由电子近似模型

准自由电子的一维薛定谔方程（定态）：

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

假设条件：

假定周期性势场起伏很小：自由电子 适当选取势能零点

用势场的平均值代替零级近似的势场： $\bar{V} = \overline{V(x)} = 0$
 用周期性势场的起伏量作为微扰： $\Delta V = V(x) - \bar{V} = H'$

非简并微扰解：

微扰解可以写成：（说白了就是级数展开）

$$\begin{cases} E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots \\ \psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} + \dots \end{cases}$$

$$E_k^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^{(0)*} \hat{H}' \psi_k^{(0)} d\tau = H'_{kk}$$

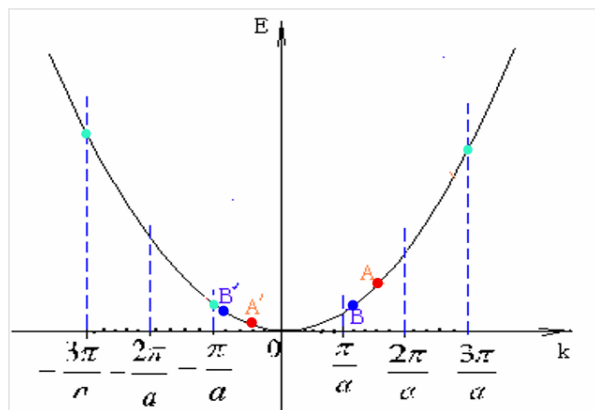
$$E_k^{(2)} = \sum_{k'} \frac{|H'_{k'k}|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}}$$

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

适用条件：

$$\left| \frac{H'_{k'k}}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \right| \ll 1$$

结论:



1.其解的波函满足布洛赫定理

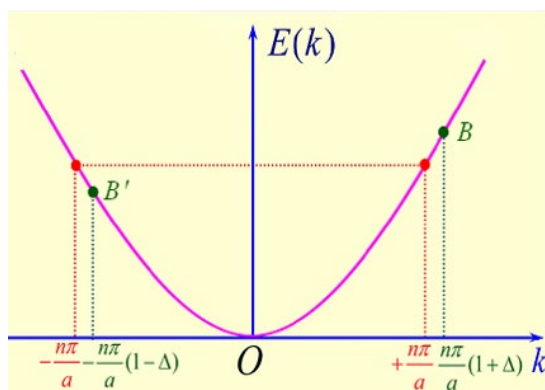
2.波函数由两部分叠加而成,第一部分是波矢为 k 的前进平面波;第二部分是该平面波受到周期场作用而产生的散射波。

3.考虑微扰后,所得结果是在原来的零级波函数 $\psi_k^{(0)}$ 中掺入了与它有微扰矩阵元 $H'_{k'k}$ 的其它零级波函数 $\psi_{k'}^{(0)}$ 。它们的能量差 $E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}$ 越小,掺入的成分就越大。

4.非简并微扰适用条件

$$\left| \frac{V_n \delta_{k, k' + \frac{2\pi}{a}n}}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \right| \ll 1$$

简并微扰解:

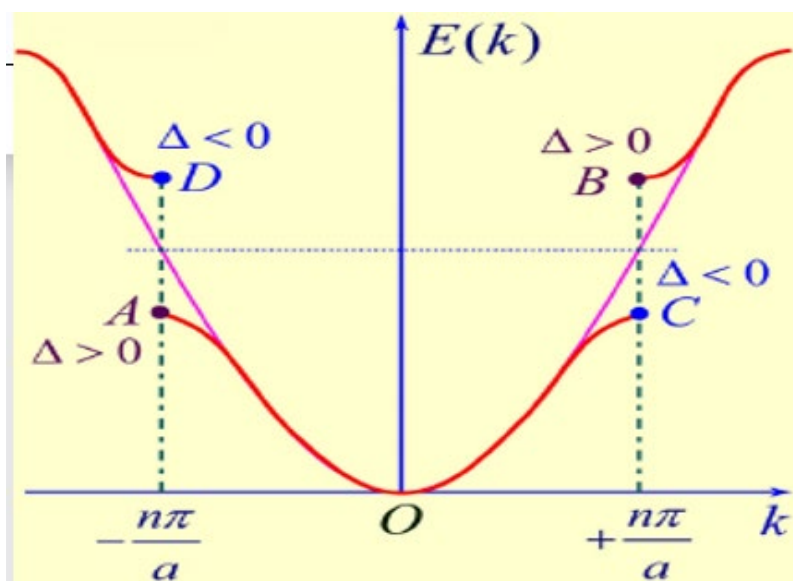


条件:

$$E_{k'}^{(0)} = T_n(1-\Delta)^2 \quad E_k^{(0)} = T_n(1+\Delta)^2$$

最终解:

$$E_{\pm} = T_n(1 + \Delta^2) \pm \sqrt{|V_n|^2 + 4T_n^2\Delta^2}$$

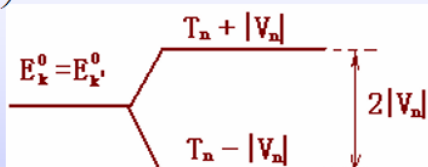


其中, Δ 不等于 0 对应两种情况

$$1. \Delta = 0 \quad \left(k = \frac{n\pi}{a}, k' = -\frac{n\pi}{a} \right)$$

$$E_+ = T_n + |V_n|$$

$$E_- = T_n - |V_n|$$



第一种解 (重点)

$$2. \Delta \neq 0 \quad E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)} \ll |V_n| \implies 4T_n\Delta \ll |V_n| < T_n$$

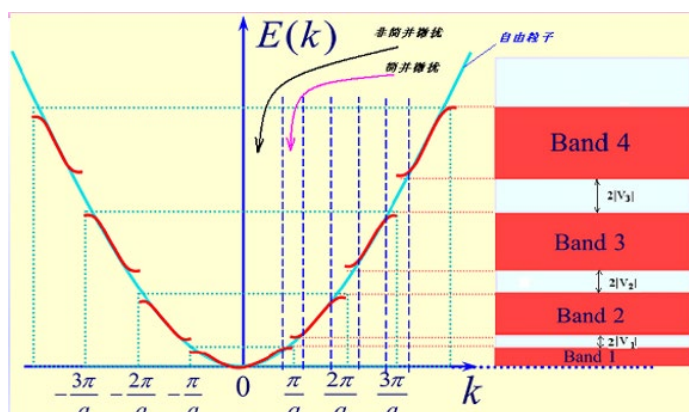
开口向上的抛物线

$$E_+ = T_n(1 + \Delta^2) + |V_n| + \frac{2T_n^2\Delta^2}{|V_n|} = T_n + |V_n| + T_n \left(1 + \frac{2T_n}{|V_n|} \right) \Delta^2$$

开口向下的抛物线

$$E_- = T_n(1 + \Delta^2) - |V_n| - \frac{2T_n^2\Delta^2}{|V_n|} = T_n - |V_n| + T_n \left(1 - \frac{2T_n}{|V_n|} \right) \Delta^2$$

第二种解 (重点)



(准连续状态, 但不连续, 有禁带)

从图中可以看到禁带 (蓝色) 和允带 (红色)

在禁带, 电子发生散射或者衍射, 没有能量, 电子不可能存在

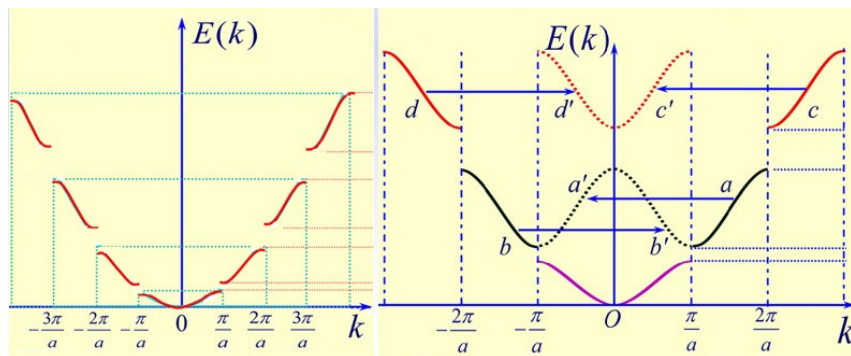
对应的能带以及布里渊区 (红色可存在范围内)

能带序号	k 的范围	k 的坐标轴长度	布里渊区
$E_1(k)$	$-\frac{\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}$	$\frac{2\pi}{a}$	第一布里渊区
$E_2(k)$	$-\frac{2\pi}{a} \sim -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \sim \frac{2\pi}{a}$	$\frac{2\pi}{a}$	第二布里渊区
$E_3(k)$	$-\frac{3\pi}{a} \sim -\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a} \sim \frac{3\pi}{a}$	$\frac{2\pi}{a}$	第三布里渊区
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

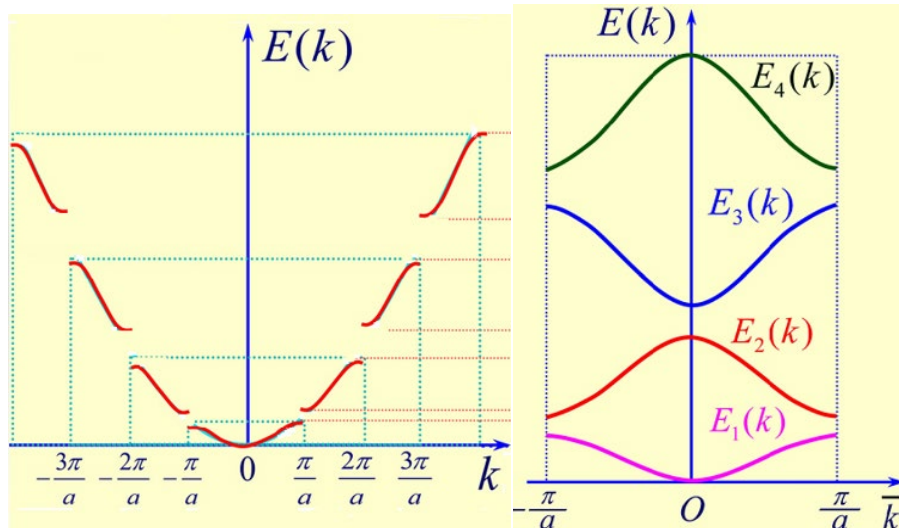
（布里渊区在倒格子，对称着取）

对称性与周期性

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

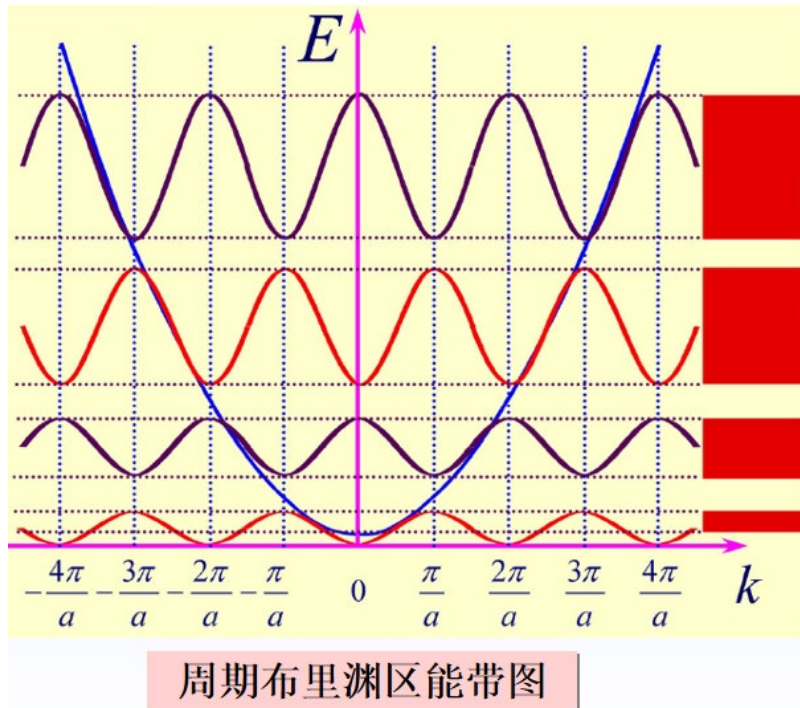


一些关于布里渊区的能带图（必考）



扩展布里渊区能带图

简约布里渊区能带图



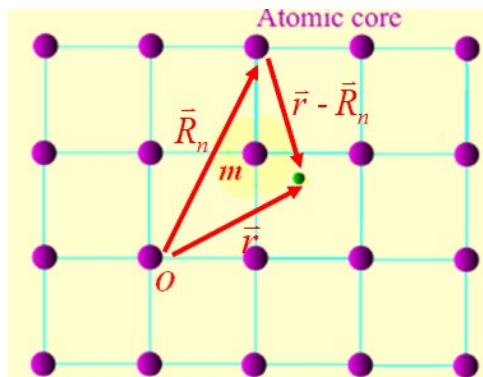
2.17 紧束缚近似模型

定态薛定谔方程

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

基本思想：

电子在一个原子附近时，将主要受到该原子的作用，而把其它原子的作用看成微扰。（如图）



结果：

能量 E：

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

波函数 ϕ ：

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

波函数简记：

$$\psi(\vec{r}) = \sum_m a_m \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

例如计算 s 电子能量：

$$s \text{ 电子: } E = \varepsilon_i - J_0 - J_1 \sum_{m=\text{近邻}} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)}$$

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

$$-J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) = \int_{\infty} d\vec{\xi} \varphi_i^*[\vec{\xi} - (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] \cdot [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \cdot \varphi_i(\vec{\xi})$$

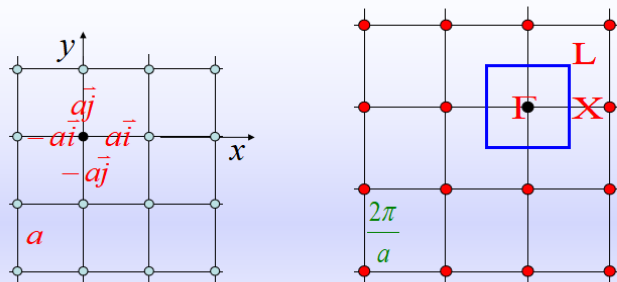
结论：

1. 波函数满足布洛赫定理。

2. 由于周期性边界条件的限制，k 取 N 个分立值，而每个 k 对应一个能量本征值(能级)，所以能量可以取 N 个值，构成准连续的能带。

例题：

用紧束缚模型求边长为 a 的正方格子 s 态电子能带表示式



$$s \text{ 电子: } E = \varepsilon_i - J_0 - J_1 \sum_{m=\text{近邻}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}$$

$$E = \varepsilon_i - J_0 - J_1 (e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_j} + e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_i)} + e^{i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_j)})$$

$$E = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1 (\cos k_x a + \cos k_y a)$$

2.18 加速度和有效质量：

加速度：

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k \nabla_k E(\vec{k}) \cdot \vec{F}_{\text{外}}$$

有效质量：

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k \nabla_k E(\vec{k})$$

说明：

能带越平，有效质量越大。

力是外力，不是合力！所以 m^* 不是电子真正的质量。

m^* 概括了晶格对电子的作用！

m^* 不再是常数，它的取值依赖于 $E-k$ 关系，可正可负！

在能带底部附近大于零，在能带顶部附近小于零。

2.19 能带的填充与导电性

满带电子不导电 $\vec{F} = \frac{d(\hbar\vec{k})}{dt}$

不满带电子可导电 $\left\{ \begin{array}{l} \text{无外场：不导电} \\ \text{有外场：导电} \end{array} \right.$

满带没有电流

有场满带没有电流

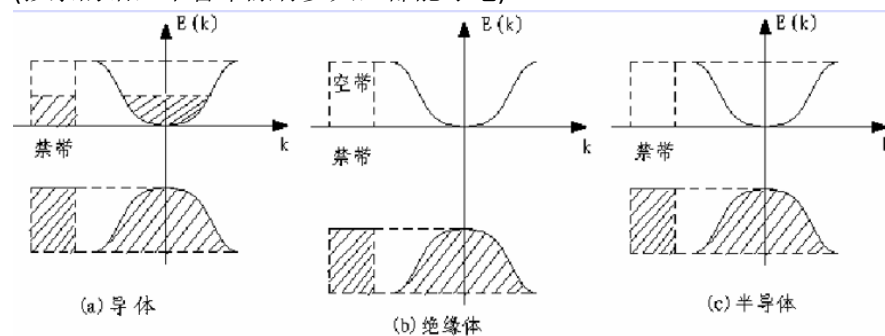
未带带没电流

有场未带有电流

导体：能带中一定有不带带

绝缘体：能带中要么是满带，要么是空带，但空隙（禁带宽度）较大

半导体：能带中要么是满带，要么是空带，但空隙小，可以发生跃迁，故能导电
(掺杂的话，不管带隙有多大，都能导电)



当满带附近有空状态时，在电场的作用下，整个能带的电流相当于：
一个带正电荷 e 、具有正有效质量 m^* 、速度为 $v(k')$ 的粒子所产生的电流，这种粒子称为空穴。