

第III章

能带理论



目录

一、能带理论的三个基本假设(近似).....	3
二、布洛赫 Bloch 定理.....	4
三、布洛赫定理的两个推论.....	6
四、能带结构的概念和特征.....	8
1. 空晶格模型.....	8
①一维情况.....	8
②三维情况.....	10
2. 弱周期势近似模型.....	14
①波函数的一级修正.....	14
②能级的修正与能隙的引入.....	17
五、能带结构解读.....	19
1. 能隙产生的物理原因.....	19
2. 布里渊边界能级简并打开条件.....	20
3. 等能面的畸变.....	21
六、紧束缚近似.....	23
1. 紧束缚近似的思想.....	23
2. 简单立方s电子的紧束缚能带.....	26

能带理论是目前研究固体中电子运动的一个主要理论基础。它是在用量子力学研究金属电导理论的过程中开始发展起来的,其最初的成就就在于定性地阐明了晶体中电子运动的普遍性。在这个理论的基础上,也解释了经典电子理论中遇到的困难,比如:固体为什么会有导体、非导体的区别;晶体中的电子的平均自由程为什么会远远大于原子间的间距?

那么能带理论究竟是什么?

能带理论 (Energy band theory) 是讨论晶体中电子的状态及其运动的一种重要的近似理论。在固体中存在大量的电子,它们的运动是相互连续的,如果我们要把他们之间的相互作用都考虑,这会造成一个“多体问题”,想要严格求解是不可能的。能带理论的出发点就是如何来用近似的方法解决这一问题。

一、能带理论的三个基本假设(近似)

①绝热近似

有温度下原子是有无规则的热振动的。若考虑到这种热振动,无疑会让离子实与电子的相互作用更加复杂。于是, **绝热近似就是认为离子实是静止不动的。**

理由之一: 原子振动相对于原子间距是很小的;

理由之二: 原子质量大, 相对与电子的运动速度慢。

②单电子近似

若考虑每一个电子与电子的相互作用, 就会导致“多体问题”, 这是不可解的。所以, **单电子近似就是忽略电子受其他电子的影响, 或者说把这种影响一同归结到周期场近似中。**

③周期场近似

离子实(和其他电子)的作用归结为一个周期性势场: $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n)$ 中。

有了以上三种近似, 能带问题就简化为“求解单电子在周期性势场”的问题, 即:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(\vec{r}) &= E\psi(\vec{r}) \\ \Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) &= E\psi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1-1)$$

二、布洛赫(Bloch)定理

下面，我们就来看看在上述三个近似下，电子的波函数有什么特征。

我们上面知道，在绝热近似、单电子近似和周期场近似下，且没有外加电磁场下，电子的薛定谔方程为：

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2-1)$$

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2-2)$$

而布洛赫定理说的就是，上述薛定谔方程的本征函数解满足：

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}\psi_k(\vec{r}) \quad (2-3)$$

下面就分两种情况来证明这一定理。

①能级非简并情况下：

我们引入平移算符 \hat{T}_{R_n} ，它作用在任意一个函数上，使得矢量 \vec{r} 平移一个布拉维格矢 \vec{R}_n ：

$$\hat{T}_{R_n}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2-4)$$

当这个平移算符作用在满足三个近似条件的哈密顿算符 $\hat{H}(\vec{r})$ 上时，有：

$$\hat{T}_{R_n}\hat{H}(\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r} + \vec{R}_n) = \hat{H}(\vec{r}) \quad (2-5)$$

这不难理解，因为 $\hat{H}(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right]$ ，微分符号“平移”结果不变，而势场又满足周期性

$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n)$ ，所以才会有 $\hat{H}(\vec{r} + \vec{R}_n) = \hat{H}(\vec{r})$ 。

如此说，则有：

$$\begin{aligned} \hat{T}_{R_n}\hat{H}(\vec{r})\psi_n(\vec{r}) &= \hat{H}(\vec{r} + \vec{R}_n)\psi_n(\vec{r} + \vec{R}_n) = \hat{H}(\vec{r})\psi_n(\vec{r} + \vec{R}_n) = \hat{H}(\vec{r})\hat{T}_{R_n}\psi_n(\vec{r}) \\ &\Rightarrow \hat{T}_{R_n}\hat{H}(\vec{r})\psi_n(\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r})\hat{T}_{R_n}\psi_n(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2-6)$$

上式(2-6)说明了 \hat{T}_{R_n} 和 \hat{H} 是对易的算符，而我们在量子力学中也学习过：对易的两个算符具有共同的本征态（详细看《量子力学笔记-第三章》）。所以，这表明了所有的 $\hat{T}_{R_n}\psi_n(\vec{r})$ 与能量本征函数 $\psi_n(\vec{r})$ 具有相同的本征值 E_n 。为什么？看不懂？我们可以重新看看(2-6)式：

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r})\left(\hat{T}_{R_n}\psi_n(\vec{r})\right) &= \hat{T}_{R_n}\left(\hat{H}(\vec{r})\psi_n(\vec{r})\right) = \hat{T}_{R_n}(E_n\psi_n(\vec{r})) = E_n\left(\hat{T}_{R_n}\psi_n(\vec{r})\right) \\ \hat{H}(\vec{r})\psi_n(\vec{r}) &= E_n\psi_n(\vec{r}) \end{aligned}$$

比较上面两式就可以知道了， $\hat{T}_{R_n}\psi_n(\vec{r})$ 和 $\psi_n(\vec{r})$ 就是具有共同本征能量的本征函数。

假设能量是非简并的，所以 $\hat{T}_{R_n}\psi_n(\vec{r})$ 和 $\psi_n(\vec{r})$ 一定是相同的本征态，最多相差一个相因子，即：

$$\hat{T}_{R_n}\psi_n(\vec{r}) = \psi_n(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{ia}\psi_n(\vec{r}) \quad (2-7)$$

再考虑到平移算符有乘法规则：

$$\begin{aligned} \vec{R}_n + \vec{R}_m &= \vec{R}_l \\ \hat{T}_{R_n}\hat{T}_{R_m}\psi_n(\vec{r}) &= \hat{T}_{R_l}\psi_n(\vec{r}) \\ \Rightarrow e^{ia_n}e^{ia_m}\psi_n(\vec{r}) &= e^{ia_l}\psi_n(\vec{r}) \\ \Rightarrow a_n + a_m &= a_l \end{aligned}$$

这样，不难考虑把实常数写为 $a_n = \vec{k} \cdot \vec{R}_n$ ，这样就可以满足 $a_n + a_m = \vec{k} \cdot (\vec{R}_n + \vec{R}_m) = \vec{k} \cdot$

$\vec{R}_l = a_l$ 。其中 \vec{k} 我们还没有给他任何意义，只是一个常矢量，不过我们在后面会看到，它其实 \vec{k} 就是电子波的波矢。

综上，在能级非简并的情况下，我们证明了布洛赫定理：

$$\psi_n(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi_n(\vec{r}) \quad (2-8)$$

②能级简并的情况下：

假若能级是简并的，那么 $\hat{T}_{R_n} \psi_n(\vec{r})$ 和 $\psi_n(\vec{r})$ 虽然有相同的能量本征值，但它俩不一定是相同的本征态。假若 E_n 是 f 度简并，既有相互正交的本征函数子集 $\psi_{n_i}, (n_i = 1, 2, \dots, f)$ 属于本征值 E_n 。由于这个本征函数子集在这个子空间的正交完备性， $\hat{T}_{R_n} \psi_n(\vec{r})$ 也一定能用 ψ_{n_i} 的线性组合表示，即：

$$\hat{T}_{R_n} \psi_{n_i} = \sum_j^f \lambda_{ij} \psi_{n_j} \quad (2-9)$$

若写成矩阵形式：

$$\hat{T}_{R_n} \begin{pmatrix} \psi_{n_1} \\ \psi_{n_2} \\ \vdots \\ \psi_{n_f} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \lambda_{1f} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \lambda_{2f} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{f1} & \lambda_{f2} & \dots & \lambda_{ff} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{n_1} \\ \psi_{n_2} \\ \vdots \\ \psi_{n_f} \end{pmatrix} \quad (2-10)$$

我们可以用子空间的基函数 ψ_{n_i} 重新线性组合，得到新的基函数 $\tilde{\psi}_{n_i}$ ，使得 \hat{T}_{R_n} 的矩阵对角化：

$$\begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \lambda_{1f} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \lambda_{2f} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{f1} & \lambda_{f2} & \dots & \lambda_{ff} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{n_1} \\ \psi_{n_2} \\ \vdots \\ \psi_{n_f} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \Lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \Lambda_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \Lambda_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_{n_1} \\ \tilde{\psi}_{n_2} \\ \vdots \\ \tilde{\psi}_{n_f} \end{pmatrix} \quad (2-11)$$

这样在新的基函数下，平移算符对本征函数作用后，有：

$$\hat{T}_{R_n} \tilde{\psi}_{n_i} = \Lambda_i \tilde{\psi}_{n_i} \quad (2-12)$$

也就是说 $\hat{T}_{R_n} \tilde{\psi}_{n_i}$ 与 $\tilde{\psi}_{n_i}$ 最多就相差一个相因子，再考虑到平移算符有乘法规则，可以把 Λ_i 写成 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ ，这样我们最终又得到了布洛赫定理：

$$\hat{T}_{R_n} \tilde{\psi}_{n_i}(\vec{r}) = \tilde{\psi}_{n_i}(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \tilde{\psi}_{n_i} \quad (2-13)$$

（额。。。 Λ_i 为什么是个相因子？不能是个实数吗？比如说 $e^{\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ 。我想，也许是因为这样可能导致波函数发散吧，是不实际的，毕竟 $\vec{k} \cdot \vec{R}_n$ 随 \vec{R}_n 的选取可能是正，也可以是负。随意应该满足 $|\Lambda_i|^2 = 1$ ，因此它才是一个相因子。）

综合上述非简并和简并的情况，布洛赫定理更普适的说法应该是：在三个近似条件下，单电子薛定谔方程的非简并的解或通过适当选择组合系数的简并解，都可以是平移算符

\hat{T}_{R_n} 的属于本征值为 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ 的本征函数：

$$\hat{T}_{R_n} \psi_n(\vec{r}) = \psi_n(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi_n(\vec{r}) \quad (2-14)$$

三、布洛赫定理的两个推论

通常我们把遵循布洛赫定理的电子称为布洛赫电子。

推论一

布洛赫电子的波函数可以写成**调幅平面波**的形式，即：

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} u_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (3-1)$$

其中 $u_n(\vec{k}, \vec{r})$ 就是调幅函数，它也同样具有周期性，即：

$$u_n(\vec{k}, \vec{r}) = u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_n) \quad (3-2)$$

证明：

将波函数写成调幅平面波的形式：

$$\psi_n(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i[\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_n)]} u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_n) \quad (3-3)$$

且根据(2-14)式：

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi_n(\vec{r}) &= e^{i[\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_n)]} u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_n) \\ \Rightarrow \psi_n(\vec{r}) &= e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_n) \end{aligned} \quad (3-4)$$

比较(3-1)(3-4)式即可得：

$$u_n(\vec{k}, \vec{r}) = u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}_n)$$

证毕。

意义：

有了这推论，我们便可以解释一些东西。

①如果将调幅函数设置为1，即 $u_n(\vec{k}, \vec{r}) = 1$ ，则波函数为 $\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ 。发现这就是自

由电子的平面波！所以我们之前引入的常数因子 \vec{k} 其实就是波矢， \vec{k} 就是描写不同状态的量子数。

②布洛赫波具有 $\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} u_n(\vec{k}, \vec{r})$ 的形式。如果我们对其求模则得到了他在空间中出现的几率。这样看，电子空间分布是一个周期性起伏的函数，在整个晶体中出现。这是由于电子受到的是周期性势场的散射，并不是无规则的散射，而是一种相干散射，受周期性势场的散射仅使电子波函数产生一个相因子，而不会衰减！这也就解释了为什么实际上的电子平均自由程比经典理论要大很多。因为如果是完美晶体的话，会由于离子实形成的周期性势阱，布洛赫电子的波函数布满整个晶体空间，也就是说平均自由程无穷大。但实际晶体总有杂质、缺陷，导致平均自由程有限。

推论二

布洛赫电子的能量本征值满足倒格矢的周期性，即：

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{K}_l) \quad (3-5)$$

证明：

$$\begin{aligned} & \hat{T}_{R_l} \psi_n(\vec{k} + \vec{K}_n, \vec{r}) \\ &= \psi_n(\vec{k} + \vec{K}_n, \vec{r} + \vec{R}_l) \\ &= e^{i(\vec{k} + \vec{K}_n) \cdot \vec{R}_l} \psi_n(\vec{k} + \vec{K}_n, \vec{r}) \quad (\text{布洛赫定理}) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi_n(\vec{k} + \vec{K}_n, \vec{r}) \quad (\text{由于 } \vec{K}_n \cdot \vec{R}_l = 2\pi m) \\ &\Rightarrow \hat{T}_{R_l} \psi_n(\vec{k} + \vec{K}_n, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi_n(\vec{k} + \vec{K}_n, \vec{r}) \end{aligned} \quad (3-6)$$

且我们知道：

$$\hat{T}_{R_l} \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (3-7)$$

看(3-6)(3-7)式可以知道， $\psi(\vec{k} + \vec{K}_n, \vec{r})$ 和 $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ 都是算符 \hat{T}_{R_l} 的本征值为 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l}$ 的本征态，

所以说明 \vec{k} 和 $\vec{k} + \vec{K}_n$ 是两个等价状态！或者说得更直接一些，这两个描述的就是同一个态。因此有：

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \psi_n(\vec{k} + \vec{K}_n, \vec{r}) \quad (3-8)$$

由此：

$$\begin{aligned} & \hat{H} \psi(\vec{k}, \vec{r}) = \hat{H} \psi(\vec{k} + \vec{K}_n, \vec{r}) \\ & \Rightarrow E_n(\vec{k}) \psi(\vec{k}, \vec{r}) = E_n(\vec{k} + \vec{K}_n) \psi(\vec{k} + \vec{K}_n, \vec{r}) \\ & \Rightarrow E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{K}_n) \end{aligned}$$

证毕。



(这里有点想不懂，凭什么 $\psi(\vec{k} + \vec{K}_n, \vec{r})$ 和 $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ 都是算符 \hat{T}_{R_l} 的本征值为 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l}$ 的本征态，所以这两个就是等价的状态了。哈密顿量算符相同的本征值有可能有简并的能级，那为什么这个算符不能有？难道说我随便给两个电子一个动量算符作用，得到相同的动量本征值，我就可以说这两个电子的量子态是相等的吗？2023.2.9)

(学习完整个课程之后再回过头来，我似乎是弄懂了(` ω `)y：本质上， \vec{k} 最初来源于平移算符的本征值 $\hat{T}_{\vec{R}_l} \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi_n(\vec{k}, \vec{r})$ ，所以有意义的、用于描述电子态在平移性质的是相因子 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l}$ ，而不是 \vec{k} 本身，因此 \vec{k} 和 $\vec{k} + \vec{K}_n$ 就是描述的同个态！2023.6.2)

意义：

(3-5)式说明了，对确定的 n 值， $E_n(\vec{k})$ 是 \vec{k} 的周期函数。我们一般只需要将 \vec{k} 限制在一个包含所有不等价 \vec{k} 的区域来讨论能级就行了，这个区域就是**第一布里渊区**。

四、能带结构的概念和特征

“固体物理，不学懂能带图等于没学”。

什么是能带图（能带结构）？

能带图就是薛定谔方程 $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\psi(\vec{r})$ 中的 $E_n \sim \vec{k}$ 的关系图，也称能带结构。

1. 空晶格模型

为了先理解能带结构，我们先引入一个最简单的模型，空晶格模型：周期性势场 $V(\vec{r}) = 0$ 的模型，此时也就是自由电子，但在此之上，我们仍然保留原来晶体的几何结构，也就是说我们“强行”引入布洛赫定理。

如何一个“强行”法呢？我个人理解是：

原本的自由电子的能级并没有 $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{K}_l)$ 这一规律，但我们“强行”使它有这一规律。这现实吗？不现实。因为现实根本不存在一个有晶格结构，但却没有产生势能的晶体。但我们为什么可以这么做呢？其实我们无非在玩一个数学游戏罢了，布洛赫定理之所以被称为“定理”而不是“定律”，是因为它是基于数学严格推导出来的，是不能被推翻的，它并不是基于实验得到的规律，但它有成立条件——三个近似。或许我们的空晶格模型当然会与实际不符合，当这不妨碍我们做这样的数学游戏来帮助我们理解能带结构。

下面我们就来看看我们怎么玩这个数学游戏。

①一维情况

一维自由单电子薛定谔方程为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \quad (4-1)$$

其解为：

$$\psi(x) = e^{ikx} \quad (4-2)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4-3)$$

设一维的原胞数量为 N ，原胞的长度为 a ，则有周期性边界条件：

$$\psi(x + Na) = \psi(x) \quad (4-4)$$

(4-4)代入(4-2)得：

$$e^{ik(x+Na)} = e^{ikx}$$

$$\Rightarrow e^{ikNa} = 1$$

$$\Rightarrow kNa = 2\pi m \quad (m \text{ 为整数})$$

$$\Rightarrow k = \frac{2\pi m}{Na} \quad (4-5)$$

我们一般讨论的晶体都认为是无穷大的，所以 $N \rightarrow \infty$ 。这导致了 k 的取值基本可以认为是“伪连续的”。这当然很好理解，当电子被囚禁在有限区域时，由德布罗意波的驻波条件假设，它的波矢取值是量子化的，但现在晶体无穷大，可以认为电子不被囚禁，当然波矢取值连续啦。如此，我们能将(4-5)改写为：

$$k = K_n + [k] = \frac{2\pi}{a}n + [k] \quad (4-6)$$

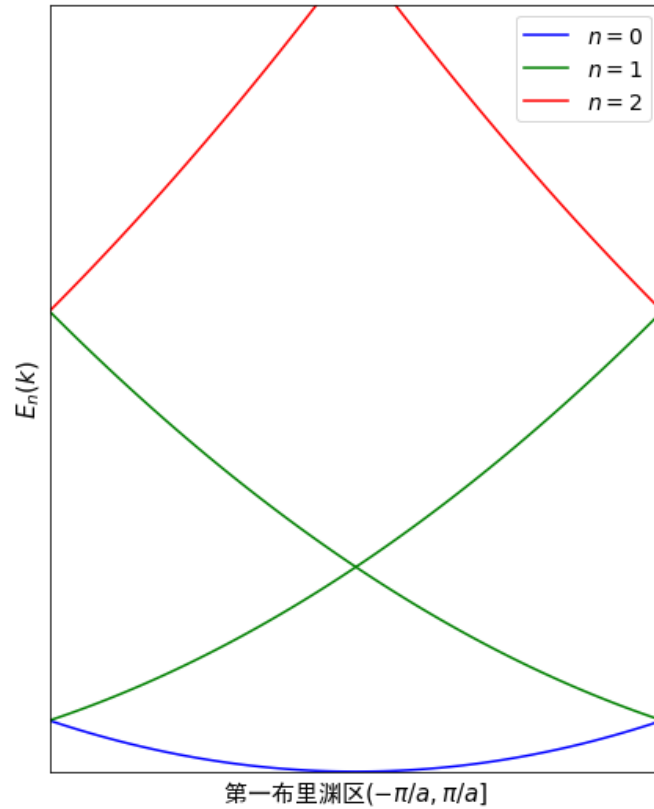
$$\text{其中 } n \text{ 为整数, } [k] \in \left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$$

写成这样的目的很明确， $[k]$ 就是这一维倒空间的第一布里渊区， $K_n = \frac{2\pi}{a}n$ 就是倒空间的任意一个格矢。我们将(4-6)代入(4-3)得：

$$E_n([k]) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}n + [k] \right)^2 \quad (4-7)$$

我们现在强行引入布洛赫定律，使得能量具有周期性 $E_n([k] + K_l) = E_n([k])$ ，也就是说，当我们**确定 n** 时，我们只需讨论第一布里渊区的 $E \sim k$ 关系，我们就可以知道全体 k 空间的能量关系，因为它就是平移一个倒格矢是周期性的。

如下图就是一维空晶格的能带结构简约图：



总结：

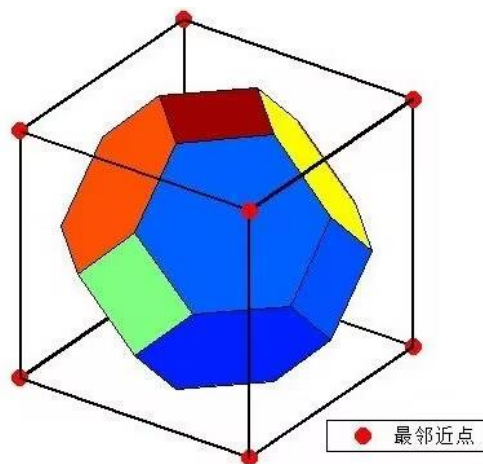
① $E_n(k)$ 中，我们首先必须确定 n ，其实它表示的就是我们代入(28)时计算时， $\frac{2\pi}{a}n$ 表示的倒格点是在第几布里渊区，我这里取的是 $n = 0$ 时，是在第一布里渊区，表示为 $E_0(k)$ ； $n = 1$ 时，是在第二布里渊区，表示为 $E_1(k)$ ……

②上面是只看第一布里渊区的简约图，若你想看全 k 空间的能量图，则按照周期性 $E_n(K_l + [k]) = E_n([k])$, $n = 0, 1, 2, \dots$ 画全即可。

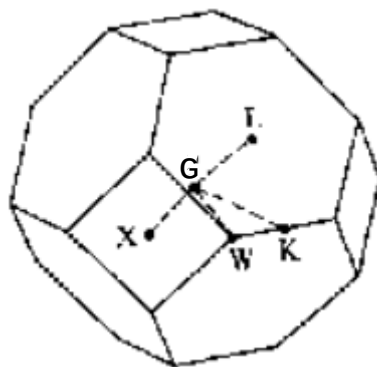
②三维情况

一维空晶格的简约图看上去不复杂， $E_n([k]) < E_{n+1}([k])$ 成立。但如果我们把它推广到三维情况时，此时的图看起来就比较复杂了。

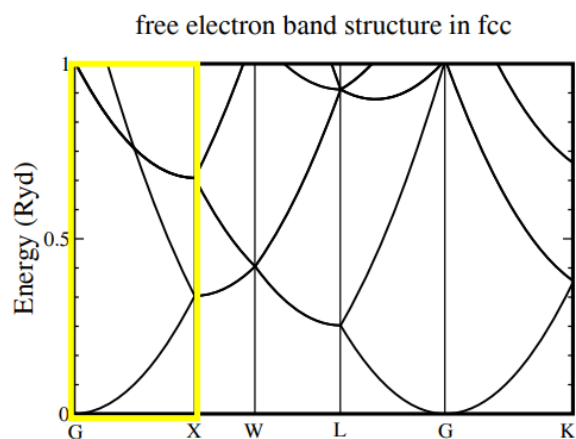
我们以倒格点为体心立方结构为例，它的第一布里渊区如下图：



在三维情况时，如果我们想画 $E \sim k$ 的简约图，显然不同于一维只有一个方向，三维的画方向太多了。其实在实际工作中，我们一般画简约图，不需要考虑所有方向，通常选取在第一布里渊区中具有高度对称性的点即可，例如：



上述的简约图， G 是原点，我们取的第一布里渊区的 \vec{k} 的末点就是从 $G \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow L \rightarrow G \rightarrow K$ ，画出来就是：



由上图看来，三维情况的能带结构图复杂许多，不同一维，三维的高布里渊区能带会与低布里渊区的能带交叠，也就是说高布里渊区能带有可能比低布里渊区能带的能量低。造成这一结果的原因：**三维的布里渊区边界比一维的复杂许多。**

下面我们就具体来看看(倒格子为体心立方) $G \rightarrow X$ 的能带结构图是怎么画出来的。

与一维情况相同解法，三维的自由电子薛定谔方程解为：

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (4-8)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 \quad (4-9)$$

由周期性边界条件：

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

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

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

$a_i (i = 1, 2, 3)$ 是布拉维格子的三个基矢， $N_i (i = 1, 2, 3)$ 可理解为三个基矢方向上的原胞数量。所以可得：

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k} \cdot N_i \vec{a}_i} &= 1 \\ \Rightarrow \vec{k} \cdot N_i \vec{a}_i &= 2\pi m_i \\ \Rightarrow \vec{k}_i &= \frac{2\pi m_i}{N_i a_i} \end{aligned}$$

同理的，因为我们认为晶体无穷大，所以 $N_i \rightarrow \infty$ ，所以可认为 \vec{k} 的取值是“伪连续”的。因为我们现在只讨论 $G \rightarrow X$ 方向，也就是垂直 Miller 为 (1,0,0) 晶面的方向，且为了限制在第一布里渊区讨论 $E \sim k$ 关系，我们将波矢写为：

$$\vec{k} = (k_x + K_x)\vec{e}_x + K_y\vec{e}_y + K_z\vec{e}_z \quad (4-10)$$

其中 K_x, K_y, K_z 是某一倒格矢的三个分量。 $k_x \in \left(0, \frac{2\pi}{a}\right)$ ，是第一布里渊区沿 $G \rightarrow X$ 方向的量。

将(31)代入(30)得：

$$E_n(\vec{k}_x) = (k_x + K_x)^2 + K_y^2 + K_z^2 \quad (4-11)$$

利用(32)就可以计算能带结构了：

①当 $\vec{K} = 0$ 时，也就是第一布里渊区的原点，此时第一布里渊区能级为：

$$E_0(G) = 0 \quad (4-12-1)$$

$$E_0(X) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 = E_0, \text{非简并} \quad (4-12-2)$$

②当 $\vec{K} = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ 时，也就是第二布里渊区八个最近邻倒格点，能级为：

$$E_1(G) = \left(0 \pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 = 3E_0$$

$$E_1(X) = \left(\frac{2\pi}{a} \pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\pm \frac{2\pi}{a}\right)^2$$

要分两种情况

$$\text{对于 } \vec{K} = \frac{2\pi}{a}(1, \pm 1, \pm 1) \text{ 四个点: } E_1(X) = 6E_0$$

$$\text{对于 } \vec{K} = \frac{2\pi}{a}(-1, \pm 1, \pm 1) \text{ 四个点: } E_1(X) = 2E_0$$

因此:

$$E_1(G) = 3E_0 \quad (4-13-1)$$

$$E_1(X) = \begin{cases} 6E_0 \\ 2E_0 \end{cases}, \text{ 都是四度简并} \quad (4-13-2)$$

③当 $\vec{K} = \frac{2\pi}{a}(\pm 2, 0, 0), \frac{2\pi}{a}(0, \pm 2, 0), \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 2)$ 时, 也就是第三布里渊区的六个次近邻倒格点, 其能级:

$$E_0(G) = \left(0 + 2\frac{2\pi}{a}\right)^2 = 4E_0$$

当 $\vec{K} = \frac{2\pi}{a}(2, 0, 0)$ 时:

$$E_0(X) = \left(\frac{2\pi}{a} + 2\frac{2\pi}{a}\right)^2 = 9E_0, \text{ 非简并}$$

当 $\vec{K} = \frac{2\pi}{a}(-2, 0, 0)$ 时:

$$E_0(X) = \left(\frac{2\pi}{a} - 2\frac{2\pi}{a}\right)^2 = E_0, \text{ 非简并}$$

当 $\vec{K} = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 2, 0), \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 2)$ 时:

$$E_0(X) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\pm 2\frac{2\pi}{a}\right)^2 = 5E_0, \text{ 四度简并}$$

综上:

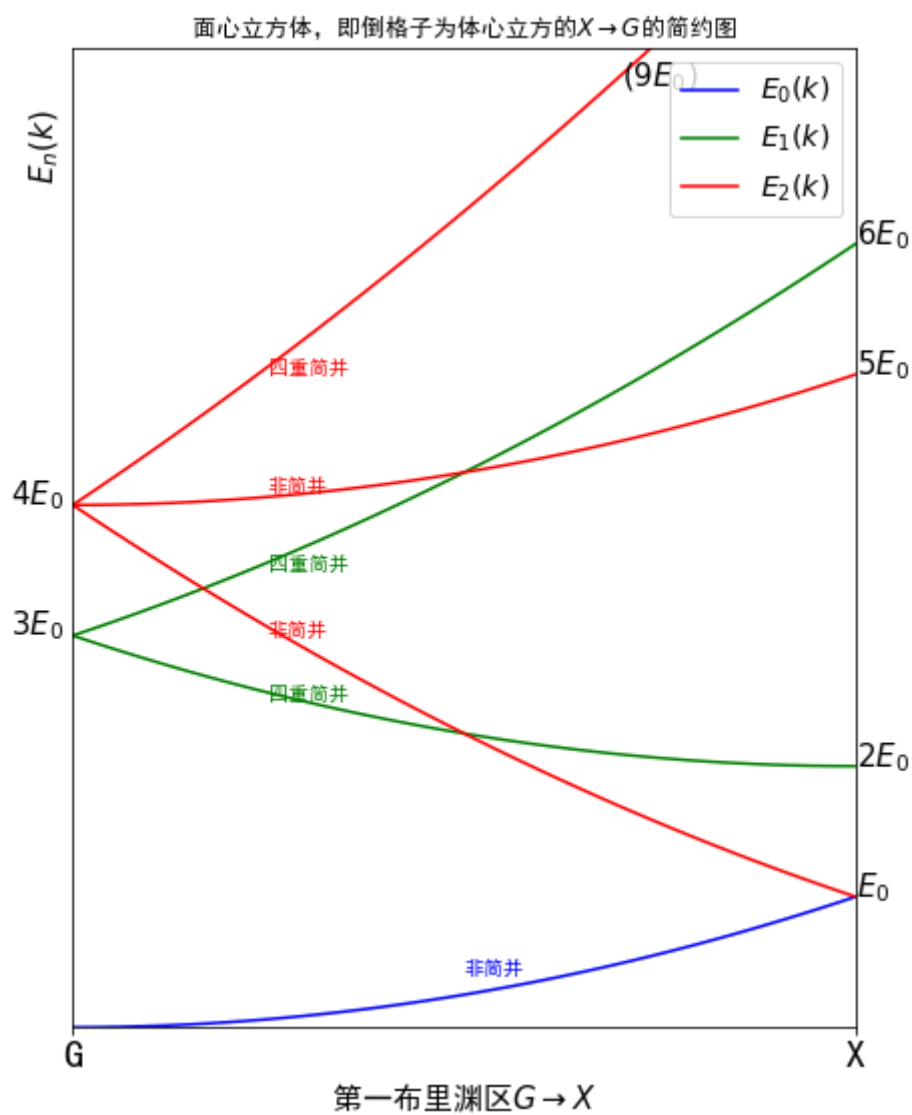
$$E_0(G) = 4E_0 \quad (4-14-1)$$

$$E_0(X) = \begin{cases} 9E_0, \text{ 非简并} \\ E_0, \text{ 非简并} \\ 5E_0, \text{ 四度简并} \end{cases} \quad (4-14-2)$$

结合(4-12)(4-13)(4-14)我们便可画出 $G \rightarrow X$ 的能带结构简约图:

(小嘀咕: 用计算机程序画, 直接代入(4-11)即可; 上面的推导是为了了解简并是怎么出来的, 手画的话, 直接将 $E_0(X)$ 和 $E_0(G)$ 用二次曲线连接就行啦。)

绘图如下:



2. 弱周期势近似模型

我们同样是在三个近似条件下讨论，但不同与空晶格模型，我们现在认为存在周期性势场，但周期性势场是小量，我们把它当作微扰处理，这就是弱周期势近似模型。

为了简单起见，我们先讨论一个一维晶体，长度为 $L = Na$ ， N 为长度为 a 的原胞总数。（实际上可以认为 $N \rightarrow \infty$ ）

其哈密顿量为：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (4-15)$$

其中：

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (4-16)$$

这就是自由单电子的哈密顿量，由(4-2)(4-3)可知其相应的本征函数和本征能量，也就是零级修正为：

$$\psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (4-17)$$

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4-18)$$

(注意一下，由于认为 $L \rightarrow \infty$ ，这里的量子态 k 认为是“伪连续”的)

而 \hat{H}' 就是弱周期性势，它作为微扰项，为了方便后续的公式计算，我们把它做傅里叶展开：

$$\hat{H}' = V(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} V_n e^{i\frac{\pi n}{a/2}x} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} V_n e^{i\frac{2\pi n}{a}x} \quad (4-19)$$

我们可以令傅里叶级数项中的 $n = 0$ 的那一项 $V_0 = 0$ 。这代表着我们将能量总体平移，这是合理可行的，因为能量的绝对值没有太大的意义，重要的是相对值，因此：

$$\hat{H}' = \sum_{\substack{n \in \mathbb{Z} \\ n \neq 0}} V_n e^{i\frac{2\pi n}{a}x} \quad (4-20)$$



(小嘀咕：傅里叶那块我一直感觉我学得不是很好。这里做傅里叶级数展开而不是傅里叶变换，是因为 $V(x)$ 当作周期为 a 的函数。我认为，因为 x 的取值范围 L 可认为是无穷大，我们也可以强行认为它是一个周期为无穷大的函数，做傅里叶变化应该也是可以的，虽然后续的推导我没有做~~)

回顾量子力学的微扰公式，我们现在来做 \hat{H}' 的微扰计算。

① 波函数的一级修正

波函数的一级修正为：

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k' \neq k} \frac{\langle \psi_{k'}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)} \quad (4-21)$$

要计算上式，关键在计算下式：

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{k'}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle &= \int_0^L \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ik'x} \cdot \sum_{\substack{n \in \mathbb{Z} \\ n \neq 0}} V_n e^{i\frac{2\pi n}{a}x} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} dx \\
&= \sum_{\substack{n \in \mathbb{Z} \\ n \neq 0}} \frac{V_n}{L} \int_0^L e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})x} dx
\end{aligned} \tag{4-22}$$

上述的这个积分貌似不好做。我们先把这个积分按照原胞划分累加起来：

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{k'}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle &= \sum_{\substack{n \in \mathbb{Z} \\ n \neq 0}} \frac{V_n}{Na} \sum_{m=0}^{N-1} \int_{ma}^{(m+1)a} e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})x} dx \\
&= \sum_{\substack{n \in \mathbb{Z} \\ n \neq 0}} \frac{V_n}{Na} \sum_{m=0}^{N-1} \int_0^a e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})(x+ma)} dx \\
&= \sum_{\substack{n \in \mathbb{Z} \\ n \neq 0}} \frac{V_n}{Na} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})ma} \int_0^a e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})x} dx \\
&= \sum_{\substack{n \in \mathbb{Z} \\ n \neq 0}} \left\{ \left[\frac{V_n}{a} \int_0^a e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})x} dx \right] \left[\frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})ma} \right] \right\}
\end{aligned} \tag{4-23}$$

现在分两种情况讨论：

①当 $k' - k = \frac{2\pi n}{a}$ 时，上式方框中为：

$$\frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})ma} = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} 1 = 1 \tag{4-24}$$

因此(44)式为：

$$\langle \psi_{k'}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle = \sum_{\substack{n \in \mathbb{Z} \\ n \neq 0}} \left\{ \left[\frac{V_n}{a} \int_0^a e^{-i(\frac{2\pi n}{a}-\frac{2\pi n}{a})x} dx \right] \right\} = V_n \tag{4-25}$$

(好好理解一下： k 是所求的目标量子态，是确定的； k' 是在(4-25)的一个更先前的累计求和中，所以在上式中也是认为是确定的。所以 $k' - k = \frac{2\pi n}{a}$ 的意思是等于某一个整数 n 的 $\frac{2\pi n}{a}$ ，所以(4-25)式的最终结果是 V_n)

②当 $k' - k \neq \frac{2\pi n}{a}$ 时，上式方框中为：

$$\begin{aligned}
\frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})ma} &= \frac{1}{N} \left[1 + e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})a} + \dots + e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})a(N-1)} \right] \\
&= \frac{\left[1 + e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})a} + \dots + e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})a(N-1)} \right] \left(e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})a} - 1 \right)}{N \left(e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})a} - 1 \right)}
\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{N} \frac{e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})aN} - 1}{e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})a} - 1} = \frac{1}{N} \frac{e^{-i(k'-k)aN} - 1}{e^{-i(k'-k)a} - 1} \quad (4-26)$$

好的，巧妙的来了，我曾经说过波矢量 k 是一个“伪连续”，因为囚禁电子的晶体认为是无穷的，关于这一点，我们重新看看(4-5)式 $k = \frac{2\pi m}{Na}$ 便懂了。若我们写作：

$$k' - k = \frac{2\pi m}{Na} \quad (4-27)$$

我们将(4-27)代入(4-26)式，很明显：

$$\text{分母因为 } k' - k = \frac{2\pi m}{Na}, \text{ 所以 } e^{-i(k'-k)aN} - 1 = 0$$

$$\text{分子因为 } k' - k \neq \frac{2\pi n}{a}, \text{ 所以 } e^{-i(k'-k)a} - 1 \neq 0$$

因此：

$$\frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-i(k'-k-\frac{2\pi n}{a})ma} = \frac{1}{N} \frac{e^{-i(k'-k)aN} - 1}{e^{-i(k'-k)a} - 1} = 0 \quad (4-28)$$

综合上面两种情况，我们终于(4-22)式的结果：

$$\langle \psi_{k'}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle = \begin{cases} V_n \text{ (傅里叶系数)}; & \text{当 } k' - k = \frac{2\pi n}{a} \text{ 时} \\ 0; & \text{当 } k' - k \neq \frac{2\pi n}{a} \text{ 时} \end{cases} \quad (4-29)$$

(太麻烦的计算了~~呜呜~~)

然后，我们的最终目的是求(4-21)式波函数一级修正，我们把(4-29)式代回(4-21)式得：

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k' \neq k} \frac{\langle \psi_{k'}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)} = \sum_{k' = \frac{2\pi n}{a} + k} \frac{V_n}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)} \quad (4-30)$$

根据(4-17)(4-18)式，上式可化为：

$$\begin{aligned} \psi_k^{(1)} &= \sum_{k' = \frac{2\pi n}{a} + k} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2)} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x} \\ \Rightarrow \psi_k^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} \left(k^2 - \left(\frac{2\pi n}{a} + k \right)^2 \right)} e^{i\left(\frac{2\pi n}{a} + k\right)x} \end{aligned} \quad (4-31)$$

(注意一下这一步的遍历 $k' = \frac{2\pi n}{a} + k$ 的 k' 所有，变为遍历 n 的所有)

上式就是波函数的一级修正！

②能级的修正与能隙的引入

能级的一级修正公式为：

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (4-32)$$

我们由(4-29)式的结果可知：

$$E_k^{(1)} = 0 \quad (4-33)$$

这说明能量的一级修正结果为零。这不难理解，因为我们在设置(4-20)式时，把微扰也就是势场的傅里叶展开的 $n=0$ 的这一项设置为零，这相当于把势场整体平移了一下。而能量一级修正正好是这一项，如果我们不这样设置(4-20)式，那么能量一级修正就可以不等于零了。

这说明能量的一级修正并不重要，它可以通过能量的整体平移消去。要看弱周期势对本征能量的影响，要计算到二级修正。能量二级修正公式为：

$$E_k^{(2)} = - \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle \psi_{k'}^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (4-34)$$

(4-29)式代入(4-34)式得：

$$\begin{aligned} E_k^{(2)} &= - \sum_{k' = \frac{2\pi n}{a} + k} \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\left(\frac{2\pi n}{a} + k \right)^2 - k^2 \right)} \\ \Rightarrow E_k^{(2)} &= \sum_n \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} \left(k^2 - \left(\frac{2\pi n}{a} + k \right)^2 \right)} \end{aligned} \quad (4-35)$$

上面就是能量的二级修正，准确来说应该是非简并能级的二级修正。应为非简并满足 $k^2 \neq \left(\frac{2\pi n}{a} + k \right)^2$ ，而且由于周期势场很弱， $|V_n|^2$ 很小，所以二级修正其实不大，可以忽略，此时 E_k 和 $E_k^{(0)}$ 相差不大。

但是若是简并条件下，即 $k^2 = \left(\frac{2\pi n}{a} + k \right)^2$ 时，或者 k^2 和 $\left(\frac{2\pi n}{a} + k \right)^2$ 十分接近时，(4-35)式就会出现发散问题，这是我们就要改用简并微扰方法。

下面讨论简并的情况，也就是有下面条件时：

$$k^2 = \left(\frac{2\pi n}{a} + k \right)^2 \quad (4-36)$$

即：

$$k = -\frac{\pi n}{a} ; \quad k' = -\frac{\pi n}{a} + \frac{2\pi n}{a} = \frac{\pi n}{a} \quad (4-37)$$

也就是说 k 和 k' 是两个简并态，回顾量子力学里面的简并微扰论，我们要在 ψ_k 和 $\psi_{k'}$ 的子空间中写成 H' 的矩阵表示：

$$H' = V(x) = \begin{pmatrix} \langle \psi_k | H' | \psi_k \rangle & \langle \psi_k | H' | \psi_{k'} \rangle \\ \langle \psi_{k'} | H' | \psi_k \rangle & \langle \psi_{k'} | H' | \psi_{k'} \rangle \end{pmatrix} \quad (4-38)$$

根据(4-29)式，可计算得：

$$H' = V(x) = \begin{pmatrix} 0 & V_n \\ V_n & 0 \end{pmatrix} \quad (4-39)$$

且在以为晶格中，我们认为弱周期势是对称的，所以：

$$V(-x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} V_n e^{i \frac{\pi n}{a/2}(-x)} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} V_{-n} e^{i \frac{2\pi n}{a}x} = V(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} V_n e^{i \frac{\pi n}{a/2}x} \\ \Rightarrow V_n = V_{-n} \quad (4-40)$$

因此(4-40)代入(4-39)得：

$$H' = V(x) = \begin{pmatrix} 0 & V_n \\ V_n & 0 \end{pmatrix} \quad (4-41)$$

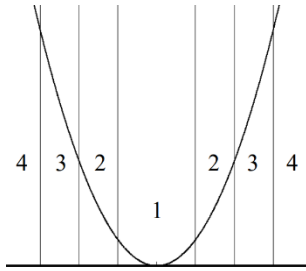
我们计算 H' 在其子空间表象的本征值，就是系统的能量一级修正：

$$\begin{vmatrix} -E^{(1)} & V_n \\ V_n & -E^{(1)} \end{vmatrix} = E^{(1)2} - V_n^2 = 0 \\ \Rightarrow E^{(1)} = \pm |V_n| \quad (4-42)$$

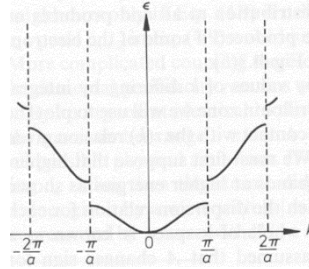
所以，原本是有同一能量本征值的 ψ_k 和 $\psi_{k'}$ 态就发生简并解除，这时能量劈裂为：

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V_n| \quad (4-43)$$

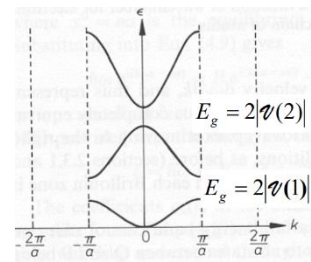
(4-33)(4-35)式计算非简并情况时，算到二级能量修正，发现其实变换与零级能量不大，基本没有变换。但当为简并情况时，换句话说当 $k = \frac{n\pi}{a}$ 时，也许微扰的影响就会体现出来，能级发生劈裂，这种劈开使得连续的电子能谱出现了能隙！而且我们能发现， $k = \frac{n\pi}{a}$ 的位置正是布里渊区的边界！



左图：空晶格模型。



中图：弱周期势，布里渊边界出现能隙。



右图：由于 k 与 $k + 2n\pi/a$ 描述的是同一个态，不妨将其平移进第一布里渊区。

上面都是讨论一维的情况。一维时，布里渊区边界简并打开的结论完全可以推广到二维、三维。但是，在高维的情况下，简并打开并不意味着一定形成禁带。因为禁带是指整个布里渊区的这个能量范围都不能存在电子。

五、能带结构解读

1. 能隙产生的物理原因

我们在上一章曾经说过，在布里渊边界，满足布拉格反射极大条件。就一维情况来说，入射波肯定是平行倒格矢，垂直晶面的，所以其产生的反射波沿相反方向传播，且无衰减。反射波与入射波干涉，形成驻波，这就是能隙产生的物理原因。

我们稍微计算看看。入射波和反射波的叠加方式有两种，对称组合和反对称组合：

$$\Psi(+) = e^{i\frac{\pi x}{a}} + e^{-i\frac{\pi x}{a}} = 2 \cos \frac{\pi x}{a} \quad (5-1)$$

$$\Psi(-) = e^{i\frac{\pi x}{a}} - e^{-i\frac{\pi x}{a}} = 2i \sin \frac{\pi x}{a} \quad (5-2)$$

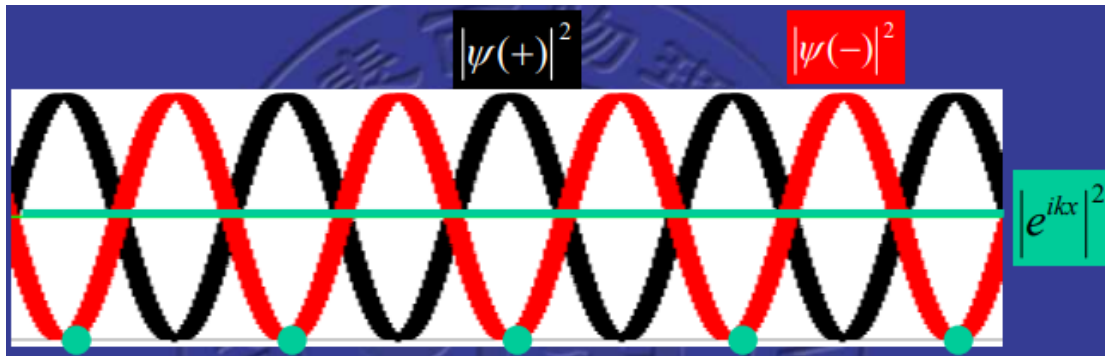
(呜呜~不明白，为什么会有两种组合。如果是电磁波或机器波的话，姑且还可以认为是有无半波损失导致的，但这是概率波啊！网上很简单地说：就是有两种组合，不是加就是减。但我不理解啊，想了好久也不理解。(；_；)~~呜呜)

计算它两的模平方，也就是电荷的分布概率：

$$|\Psi(+)|^2 \propto \cos^2 \frac{\pi x}{a} \quad (5-3)$$

$$|\Psi(-)|^2 \propto \sin^2 \frac{\pi x}{a} \quad (5-4)$$

发现： $|\Psi(+)|^2$ 极大值在 $0, \pm a, \pm 2a, \dots$ 上，也就是在正离子实上（准确来说一个是原胞上）； $|\Psi(-)|^2$ 极大值则在 $\pm 0.5a, \pm 1.5a, \dots$ 上，也就是位于正离子实（原胞）之间。



这样就明显了 $\Psi(+)$ 的电子更多得集中在正离子实上，其势能相应会比平面波低；而 $\Psi(-)$ 的电子更多得集中在正离子实之间，其势能相应会比平面波高。这就使得原来简并的能级发生分裂。

2. 布里渊边界能级简并打开条件

(4-23)式，我们推导出来一维情况下，布里渊边界会出现宽度为 $2|V_n|$ 的能隙，这是简并打开造成的。但在布里渊边界，简并一定打开吗？一定会形成能隙吗？先说答案：

①布里渊边界简并不一定打开，这取决于 $|V_n|$ 是否等于零。别忘了 V_n 是(4-19)式弱周期性势的傅里叶展开系数，它是否等于零与结构因子有关。

②在一维的情况下，简并打开一定会出现能隙，但在二维、三维情况下就不一定了。因为因为禁带是指整个布里渊区的这个能量范围都不能存在电子。

我们下面就来看看 V_n 如何与结构因子有关。

我们知道 $V(x)$ 的傅里叶展开是：

$$V(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} V_n e^{i \frac{\pi n}{a/2} x} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} V_n e^{i \frac{2\pi n}{a} x} \quad (5-5)$$

所以其傅里叶系数为：

$$V_n = \frac{1}{Na} \int_{-\infty}^{+\infty} V(x) e^{-i \frac{2\pi n}{a} x} dx \quad (5-6)$$

(注意，虽然积分是无穷区域，确实也就是原胞的体积 Na)

我们把晶体的弱周期势 $V(x)$ 写为 N 个原胞的势场叠加：

$$V(x) = \sum_l^N v(x - la) \quad (5-7)$$

将(5-7)代入(5-6)得：

$$\begin{aligned} V_n &= \frac{1}{Na} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_l^N v(x - la) e^{-i \frac{2\pi n}{a} x} dx \\ &= \frac{1}{Na} \sum_l^N \int_{-\infty}^{+\infty} v(x - la) e^{-i \frac{2\pi n}{a} (x - la)} e^{-i 2\pi n l} d(x - la) \\ &= \frac{1}{Na} \sum_l^N \int_{-\infty}^{+\infty} v(x) e^{-i \frac{2\pi n}{a} x} dx \\ &= \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} v(x) e^{-i \frac{2\pi n}{a} x} dx \end{aligned} \quad (5-8)$$

再把原胞的势场 $v(x)$ 看作原胞内 m 个原子势场的叠加：

$$v(x) = \sum_i^m v_i(x - \tau_i) \quad (5-9)$$

再把(5-9)代入(5-8)得：

$$\begin{aligned} V_n &= \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i^m v_i(x - \tau_i) e^{-i \frac{2\pi n}{a} x} dx \\ &= \sum_i^m \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} v_i(x - \tau_i) e^{-i \frac{2\pi n}{a} (x - \tau_i)} e^{-i \frac{2\pi n}{a} \tau_i} d(x - \tau_i) \end{aligned}$$

$$= \sum_i^m \left[\frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} v_i(x) e^{-i\frac{2\pi n}{a}x} dx \right] e^{-i\frac{2\pi n}{a}\tau_i} \quad (5-10)$$

记：

$$v_i = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} v_i(x) e^{-i\frac{2\pi n}{a}x} dx \quad (5-11)$$

因此：

$$V_n = \sum_i^m v_i e^{-i\frac{2\pi n}{a}\tau_i} \quad (5-12)$$

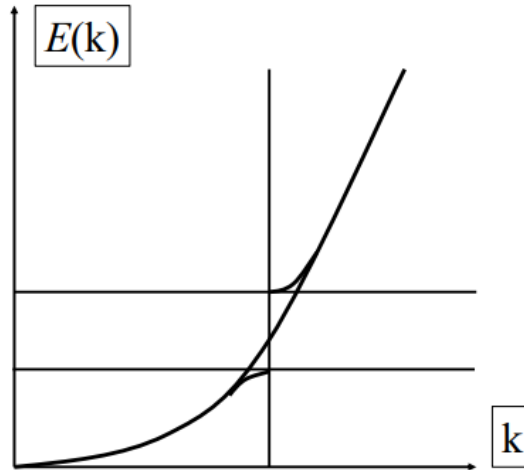
这与第二章的几何结构因子、原子形状因子完全类似。 v_i 体现了原胞内不同原子种类的贡献，是原子形状因子；而 $\sum_i^m v_i e^{-i\frac{2\pi n}{a}\tau_i}$ 是原胞内原子位置的几何结构的贡献，是几何结构因子。因此 V_n 与几何结构因子有关。

由(5-12)我们完全清楚了。在布里渊边界上，简并是否打开这要具体看 V_n 是否等于零。若(5-12)中 V_n 等于零了，简并就不打开。这个物理图像可以理解为：同一原胞中的原子引起的反射波正好相互干涉从而使得布拉格反射消失，简并不能消除。这与第二章中的消光原理差不多。

3.等能面的畸变

在越靠近布里渊区边界，布洛赫电子受到周期势场的微扰就越明显，其 $E \sim k$ 关系就会发生畸变，偏离 E 正比 k^2 的关系。

这种畸变具体表现为：**越靠近边界时，等能面向外凸；原理边界时，等能面向内缩。**因此，等能面在布里渊区边界是不连续的，不能连续穿越布里渊区边界，如下图：



那么，等能面如何与布里渊区边界相交呢？结论：**等能面与布里渊区边界垂直相交。**

证明： $E(\vec{k})$ 具有对称性：

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{K}_n) \quad (5-13)$$

$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k}) \quad (5-14)$$

所以有：

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right)_{\vec{k}'} = \left(\frac{\partial E}{\partial(\vec{k} + \vec{K}_n)}\right)_{\vec{k}'+\vec{K}_n} = \left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right)_{\vec{k}'+\vec{K}_n} \quad (5-15)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right)_{\vec{k}'} = \left(\frac{\partial E}{\partial(-\vec{k})}\right)_{-\vec{k}'} = -\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right)_{-\vec{k}'} \quad (5-16)$$

若取 \vec{k}' 为布里渊区一边界 $\vec{k}' = \pm\vec{K}_n/2$ ，得：

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right)_{-\frac{\vec{K}_n}{2}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right)_{\frac{\vec{K}_n}{2}} \quad (5-17)$$

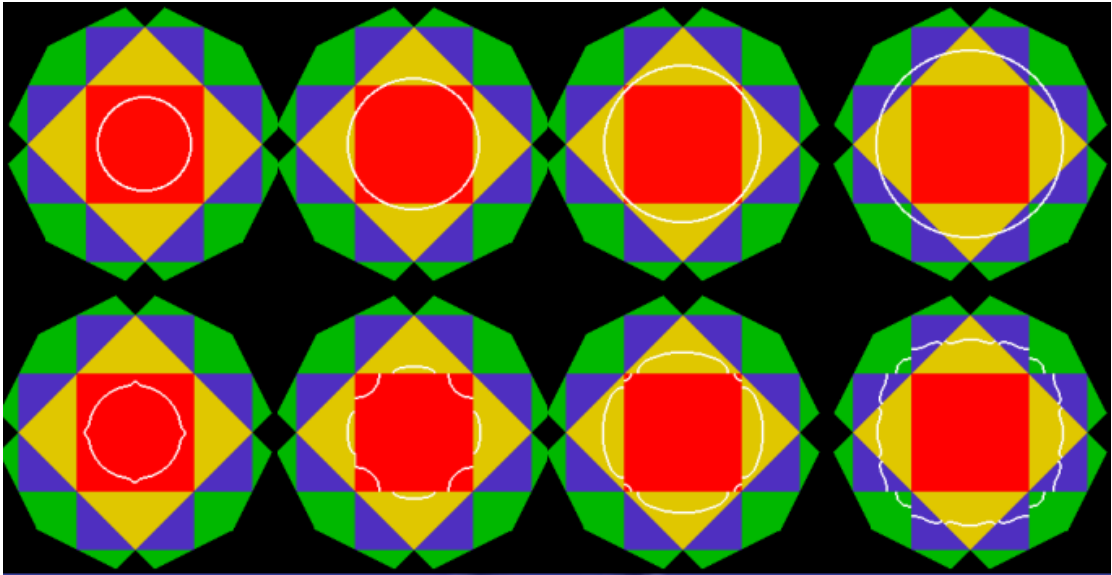
$$\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right)_{\frac{\vec{K}_n}{2}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right)_{-\frac{\vec{K}_n}{2}} \quad (5-18)$$

比较上两式，不难得：

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right)_{\frac{\vec{K}_n}{2}} = 0 \quad (5-19)$$

上式就表明在布里渊边界处，能量的 k 梯度等于零，所以等能面与布里渊区边界垂直正交。

下面是二维正方格子等能面畸变的示意图：



最后说一下，关于(5-13)(5-14)式： $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{K}_n)$ 我们在上面有讨论过，它是布洛赫定理的第二个推论，是由晶格的周期性引起的特性。但 $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$ 我们没讨论，这里简单说一下，它是晶格时间反演对称性的体现。

六、紧束缚近似

1. 紧束缚近似的思想

在上面的讨论中，我们其实都用到了一个观念——近自由电子近似。这个近似认为原子实对电子的作用很弱，因此电子的运动基本是自由的，所以我们把自由电子作为零级近似，而引入弱周期势作为微扰讨论。

从近自由电子近似的角度，我们解释了能隙的产生：连续的能带被布拉格反射打断，产生能隙，宽度为 $2|V_n|$ ，与反射强度有关。但我们没有解释为什么会有能带，或者说能带的宽度是怎么来的。这一点从紧束缚方法，换一个角度来看待能带，就可以解释通了。

近自由电子近似主要适用于金属的价电子，但对其他晶体中的电子，即使是金属的内层电子也并不适用。紧束缚近似与近自由电子近似可以说是两个完全不同的极端，紧束缚近似说的是：当晶体中原子间距较大，且认为原子实对电子的束缚力较强，所以认为电子的行为同孤立原子中的行为相似，因此它是把孤立原子中的电子看成零级近似，而把其它原子势场的影响视作微扰，然后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，从而得到 $E \sim k$ 关系。

因此紧束缚方法也称，原子轨道线性组合法(LCAO理论)。

(碎碎念：学的时候，各自资料都在叫什么“原子轨道波函数”，着实是没反应过来：我们讨论的不都是电子吗？但后来查查才明白，原来“原子轨道波函数”是指以“数学函数”描述原子中电子似波行为。说白了就是我理解的“电子波函数” $\psi(\vec{r})$ ，只能说原子物理没想好，那套说法都没能理解清楚)

现在来看看紧束缚方法的零级近似，孤立原子中电子满足的薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{atom}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (6-1)$$

对于位于任意 \vec{R}_l 位置原胞的孤立原子（下面都假设一个原胞内只有一个原子），都有：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{atom}(\vec{r} - \vec{R}_l) \right] \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_l) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad (6-2)$$

晶体有 N 个原子，有 N 个格点，环绕不同的格点，有 N 个类似的波函数，它们有相同的能量本征值 ε_i ，因此它应该是个 N 重简并的（就这个系统来说）。

按照紧束缚近似的出发点，晶体中的单电子波函数看成是 N 个简并的原子波函数的线性组合：

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{R_n} a_n \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (6-3)$$

注意了，晶体中单电子波函数应该要满足布洛赫定理的，但孤立原子中电子的解并不满足布洛赫定理，它的解是局部的。我们希望(6-3)式，即孤立原子中电子的解的线性组合满足布洛赫定理，我们可以验证，这样的要求使得系数 a_n 要写为以下形式：

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \quad (6-4)$$

这时， $\psi(\vec{r})$ 可用波矢 \vec{k} 来标记状态：

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (6-5)$$

验证:

① a_n 中的 $\frac{1}{\sqrt{N}}$ 是为了归一化:

首先有近似:

$$\langle \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) | \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \rangle = \delta_{nm} \quad (6-6)$$

这是因为同一格点上的 φ_i 归一, 不同格点上的 φ_i 因交叠太小而正交。

于是有:

$$\begin{aligned} \langle \psi_k(\vec{r}) | \psi_k(\vec{r}) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_n \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) | \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_n \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \delta_{nm} = 1 \end{aligned} \quad (6-7)$$

② a_n 中的 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ 是为了使 $\psi_k(\vec{r})$ 满足布洛赫定理:

$$\begin{aligned} \psi_k(\vec{r} + \vec{R}_m) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \varphi_i(\vec{r} - (\vec{R}_n - \vec{R}_m)) \\ &= \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \varphi_i(\vec{r} - (\vec{R}_n - \vec{R}_m)) \\ &= \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_l} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_l) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \psi_k(\vec{r}) \end{aligned} \quad (6-8)$$

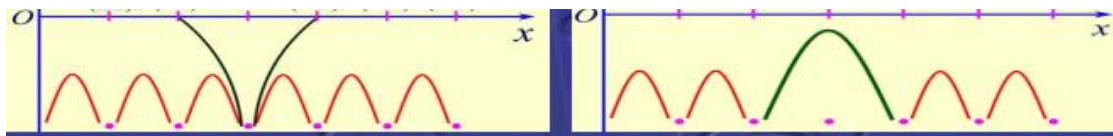
验证完毕。

现在我们来分析晶体中电子的薛定谔方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{crystal}(\vec{r}) \right] \psi_k(\vec{r}) = E_k \psi_k(\vec{r}) \quad (6-9)$$

理论上我们解上式方程, 得到的 E_k 就是 $E \sim k$ 关系。我们用紧束缚方法的思想, 最后会解释为什么形成能带。这里再重申一下紧束缚方法的思想: 晶体中电子的波函数解是每一个格点中孤立原子轨道波函数解的线性叠加; 孤立原子势作为零级近似, 而晶体势减某一孤立原子势作为微扰; 它的物理图像我个人理解为: 相当于把每一个原子的原子轨道进行线性叠加, 从而构成了在整个晶体运动的晶体电子波函数。

(讲的好绕口啊, $\equiv (\text{---}) \equiv$, 以后复习的时候真的看得懂我自己在写什么吗?)



(上图中, 红线为晶体周期势, 黑线为孤立原子势, 绿线为两者的差)

现在就按紧束缚方法的思想, 将(6-5)代入(6-9)并改写为:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{atom}(\vec{r} - \vec{R}_n) + V_{crystal}(\vec{r}) - V_{atom}(\vec{r} - \vec{R}_n) \right] \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) &= E_k \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \\ \Rightarrow \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{atom}(\vec{r} - \vec{R}_n) + V_{crystal}(\vec{r}) - V_{atom}(\vec{r} - \vec{R}_n) - E_k \right] \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) &= 0 \end{aligned} \quad (6-10)$$

记微扰项为：

$$\Delta V(\vec{r}, \vec{R}_n) = V_{crystal}(\vec{r}) - V_{atom}(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (6-11)$$

将(6-2)(6-11)代入(6-10)得：

$$\sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} [\varepsilon_i - E_k + \Delta V(\vec{r}, \vec{R}_n)] \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = 0 \quad (6-12)$$

对(6-12)左乘 $\varphi_i(\vec{r})$ 并积分，得：

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} (\varepsilon_i - E_k) \langle \varphi_i(\vec{r}) | \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \rangle + \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V(\vec{r}, \vec{R}_n) | \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \rangle &= 0 \\ \Rightarrow \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} (\varepsilon_i - E_k) \delta_{0, \vec{R}_n} + \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V(\vec{r}, \vec{R}_n) | \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \rangle &= 0 \\ \Rightarrow \varepsilon_i - E_k + \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V(\vec{r}, 0) | \varphi_i(\vec{r}) \rangle + \sum_{\vec{R}_n \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V(\vec{r}, \vec{R}_n) | \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \rangle &= 0 \\ \Rightarrow E_k = \varepsilon_i + \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V(\vec{r}, 0) | \varphi_i(\vec{r}) \rangle + \sum_{\vec{R}_n \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V(\vec{r}, \vec{R}_n) | \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \rangle \end{aligned} \quad (6-13)$$

记：

$$J(0) = \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V(\vec{r}, 0) | \varphi_i(\vec{r}) \rangle \quad (6-14)$$

$$J(\vec{R}_n) = \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V(\vec{r}, \vec{R}_n) | \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \rangle \quad (6-15)$$

将(6-14)(6-15)代入(6-13)得：

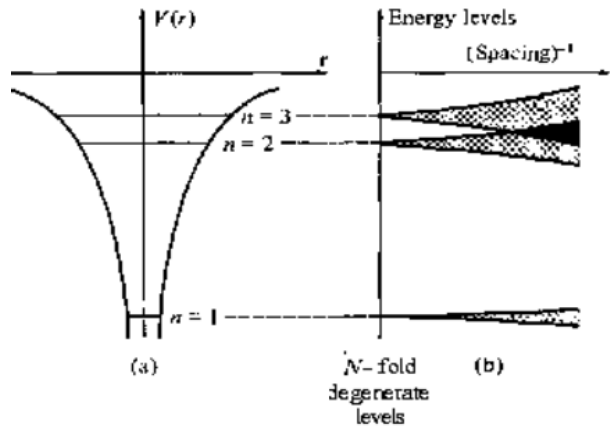
$$E_k = \varepsilon_i + J(0) + \sum_{\vec{R}_n \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} J(\vec{R}_n) \quad (6-16)$$

好了，有了上式，我们就可以解释能带出现的原因了。当晶格常数比较大时，也就是两个格点上的波函数没有交叠时，

$J(0), J(\vec{R}_n)$ 为零，所以能量 $E_k = \varepsilon_i$ ，是 N 重简并的。当波函数有交叠时（一般紧束缚近似下只考虑最近邻的交叠），

$\sum_{\vec{R}_n \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} J(\vec{R}_n)$ 中不同的 N 个 \vec{k} 使得 N 重简并的能级发生了分裂¹，从而形成了能带。并且我们不难想到，格点靠得越近，

交叠部分越大，理所应该 $J(\vec{R}_n)$ 的影响效果越显著，因此能带宽度越大；而 $J(0)$ 这一项相当于能带的中心相对于原子能级 ε_i 有一小端的平移。



交叠部分越大，理所应该 $J(\vec{R}_n)$ 的影响效果越显著，因此能带宽度越大；而 $J(0)$ 这一项相当于能带的中心相对于原子能级 ε_i 有一小端的平移。

¹ 为什么是 N 个 \vec{k} ？别忘记了，虽然我们探讨的晶体默认为无穷大， \vec{k} 是“伪连续的”。但终究是“伪的”，第一布里渊区包含了所有不等价的 \vec{k} ，而它的数量就是 N ，这一点我们看看(4-5)式就清楚了。

2. 简单立方s电子的紧束缚能带

对于简单立方原点的原子，有六个最近邻：

$$\vec{R}_n = a\{(1,0,0), (-1,0,0), (0,1,0), (0,-1,0), (0,0,1), (0,0,-1)\} \quad (6-17)$$

由于s态电子的原子波函数是球对称的，因此沿各个方向的重叠积分均相同，也就是说对上面六个 \vec{R}_n 的重叠积分 $J(\vec{R}_n)$ 都相等，记作：

$$J(\vec{R}_n) = J(1) \quad (6-18)$$

所以代入(6-16)式得：

$$\begin{aligned} E_k &= \varepsilon_i + J(0) + J(1) \sum_{\vec{R}_n}^{\text{最近邻}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \\ &= \varepsilon_i + J(0) + 2J(1)(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \end{aligned} \quad (6-19)$$

因为 $J(\vec{R}_n) = \langle \varphi_i(\vec{r}) | \Delta V(\vec{r}, \vec{R}_n) | \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) \rangle$ ，势能一般都认为是小于零，所以 $J(1) < 0$ 。因此

能带的最小值出现在 $\vec{k} = (0,0,0)$ ，能带的最大值出现在 $\vec{k} = \frac{\pi}{a}(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ ，其值为：

$$E_{min} = \varepsilon_i + J(0) + 6J(1) \quad (6-20)$$

$$E_{max} = \varepsilon_i + J(0) - 6J(1) \quad (6-21)$$

因此能带宽度为：

$$\Delta E = E_{max} - E_{min} = -12J(1) \quad (6-22)$$

可见能带的宽度取决于 $J(1)$ ，而 $J(1)$ 的值取决于最近邻原子波函数间的重叠，重叠越多，形成的能带越宽。