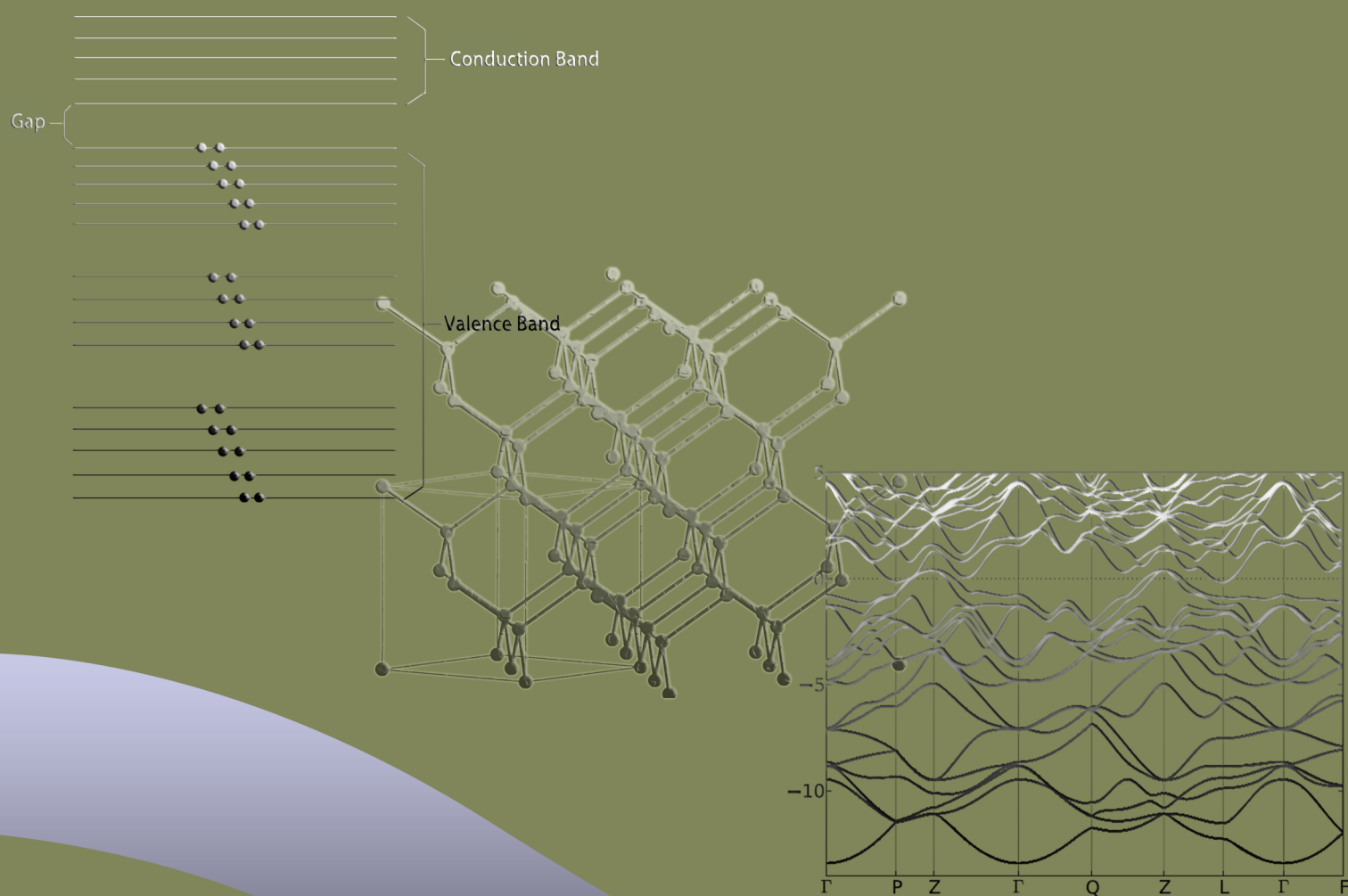


# Queen Mary, University of London

## School of Physics and Astronomy

### 微扰论与能带结构讨论



## 一、 束缚态微扰论

对于单原子波函数以及对应能量本征值的求解，除了氢原子以及少数类氢离子可精确求解之外，其他情况均无法精确求解薛定谔方程，比较广泛的近似求解方法是微扰论的方法，除此之外，在处理晶体结构的能带结构等问题时，同样可以借助微扰论的方法（将周期势场视为微扰）进行近似求解。首先给出薛定谔方程：

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.0.1)$$

引入体系的微扰，则哈密顿量可以写成：

$$H = H_0 + H' \quad (1.0.2)$$

其中关于 $H_0$ 的薛定谔方程是可以严格求解的，设 $H_0$ 对应的本征方程为：

$$H^0|\psi_{n\nu}^{(0)}\rangle = E^{(0)}|\psi_{n\nu}^{(0)}\rangle \quad (1.0.3)$$

式1.0.3中， $n$ 与 $\nu$ 为表征体系的两组独立的量子数，其中 $n$ 称为主量子数，而 $\nu$ 的取值决定了主能级的简并与否（ $\nu=1$ 简并， $\nu=1$ 非简并，所谓简并就是同一主能量值对应多个不同的波函数，这些波函数通过量子数 $\nu$ 来标定区别）。在近似求解之前，需要给出正交性关系，首先，根据量子力学的相应理论，对于方程1.0.3总可以找到这样一组解，使得任意不同量子数（主量子数或 $\nu$ ）对应的波函数之间正交，即满足：

$$\langle\psi_{n\nu}^{(0)}|\psi_{m\mu}^{(0)}\rangle = \delta_{mn}\delta_{\mu\nu} \quad (1.0.4)$$

这里需要指出的是，在下面的讨论过程中，在不引起混淆的前提下省略了两个量子数的角标，只有在讨论简并态微扰求解过程中才重新引入的角标。引入了体系的微扰之后，波函数与能量本征值都会引入各级修正，方程1.0.3给出的解称为零级近似（上标0表示零级近似），给出各级修正之后的波函数与能量本征值变为：

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + |\psi^{(2)}\rangle + \dots \quad (1.0.5)$$

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (1.0.6)$$

将式1.0.5与1.0.6带入引入微扰的薛定谔方程可以得到：

$$\begin{aligned} & (H_0 + H')(|\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + |\psi^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= (E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots)(|\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + |\psi^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (1.0.7)$$

将方程1.0.7重新按照以下方式整理：

$$H_0|\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle \quad (1.0.8)$$

$$(H_0 - E^{(0)})|\psi^{(1)}\rangle = (E^{(1)} - H')|\psi^{(0)}\rangle \quad (1.0.9)$$

$$(H_0 - E^{(0)})|\psi^{(2)}\rangle = (E^{(1)} - H')|\psi^{(1)}\rangle + E^{(2)}|\psi^{(0)}\rangle \quad (1.0.10)$$

$$(H_0 - E^{(0)})|\psi^{(3)}\rangle = (E^{(1)} - H')|\psi^{(2)}\rangle + E^{(2)}|\psi^{(1)}\rangle + E^{(3)}|\psi^{(0)}\rangle \quad (1.0.11)$$



将式1.0.7进行如式1.0.8至1.0.11分解的好处是，直接建立起第 $(j+1)$ 级波函数修正与前 $j$ 级波函数以及能量本征值修正之间的联系。将式1.0.8至1.0.11分别左乘 $|\psi^{(0)}\rangle$ ，并将1.0.9式左乘 $\psi^{(2)}$ ，1.0.10左乘 $\psi^{(1)}$ 结合能量算符 $H_0$ 的厄米性 $[(\phi, H_0\psi) = (H_0\phi, \psi)]$ 可以得到：

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | H' | \psi^{(0)} \rangle \quad (1.0.12)$$

$$E^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | H' | \psi^{(1)} \rangle \quad (1.0.13)$$

$$E^{(3)} = \langle \psi^{(0)} | H' | \psi^{(2)} \rangle \quad (1.0.14)$$

$$E^{(3)} = \langle \psi^{(1)} | H' - E^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \quad (1.0.15)$$

这时可以看出用式1.0.8至1.0.11分解方程1.0.7的好处，即可以利用类似递归的方法在求得第 $j$ 级波函数修正的情况下得到第 $(j+1)$ 级能量本征值修正。

下面给出非简并与简并的情况下，能量各级近似于波函数一级近似的求解方法。

## 1.1 非简并的情况

给出零级近似的能量本征值与相应的波函数：

$$E^{(0)} = E_k^{(0)} \quad (1.1.1)$$

$$|\psi^{(0)}\rangle = |\psi_k^{(0)}\rangle \quad (1.1.2)$$

基于零级近似下波函数的正交性，可以将一级波函数修正写为：

$$|\psi_k^{(1)}\rangle = \sum_i a_i^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (1.1.3)$$

将1.1.3代入1.0.9式可以得到：

$$(H_0 - E_k^{(0)}) \sum_n a_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle = (E^{(1)} - H') |\psi_k^{(0)}\rangle \quad (1.1.4)$$

对式1.1.4左乘 $|\psi_l^{(0)}\rangle$ 可得：

$$(E_l^{(0)} - E_k^{(0)}) a_l^{(1)} = E^{(1)} \delta_{mk} - H'_{lk} \quad (1.1.5)$$

其中：

$$E_l^{(0)} = \langle \psi_l^{(0)} | H_0 | \psi_l^{(0)} \rangle \quad (1.1.6)$$

$$H'_{lk} = \langle \psi_l^{(0)} | H' | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (1.1.7)$$

$$E_k^{(0)} a_l^{(1)} = E_k^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \sum_i a_i^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (1.1.8)$$

特殊的如果 $l = k$ ，则应有：

$$E^{(1)} = H'_{kk} = \langle \psi_k^{(0)} | H' | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (1.1.9)$$



$l \neq k$ 情况下, 则可以得到:

$$a_l^{(1)} = \frac{H'_{lk}}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}} \quad (1.1.10)$$

式1.1.9就是k能级能量本征值的一级修正, 与式1.0.12给出的结果一致。式1.1.10则给出了波函数一级修正表示成零级近似线性组合的系数, 因此考虑到一级修正的波函数可以写成:

$$|\psi_k\rangle = \psi_k^{(0)} + \sum_{i(i \neq k)} \frac{H'_{ik}}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (1.1.11)$$

这样就从式1.0.8-1.0.11出发得到了在微扰的作用下能量本征值以及波函数的一级修正, 分别由式1.1.9及1.1.11给出, 但是这里给出的波函数一级修正是建立在所有零级近似波函数都已经确定的基础上的, 当零级近似波函数不存在简并时这个基础是成立的, 但是当零级近似波函数存在简并时, 譬如能级i能量本征值零级近似 $E_i^{(0)}$ 对应的波函数为 $|\psi_{i\nu}^{(0)}\rangle$ , 其中 $\nu > 1$ , 这时波函数 $|\psi_i^{(0)}\rangle$ 是无法直接确定的, 那么就无法直接基于1.1.11式给出波函数的一级修正, 这时就要考虑如何处理简并的问题。

## 1.2 简并的情况

某一能级对应的零级近似存在简并时, 式1.1.3依然是成立的, 所以只要求得了简并能级的零级近似波函数, 就可以按照式1.1.3给出的修正并按照处理非简并情况时采用的方法求得波函数的一级近似。

假定能级k存在简并, 简并度为 $f_k$ , 则与k能级能量本征值的零级近似 $E_k^{(0)}$ 对应的波函数的零级近似应该有 $f_k$ 个, 表示为:

$$|\psi_{k1}^{(0)}\rangle, |\psi_{k2}^{(0)}\rangle, \dots, |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle, \dots, |\psi_{kf_k}^{(0)}\rangle \quad (1.2.1)$$

将未能确定的k能级零级近似波函数表示成简并波函数（可以由零级近似薛定谔方程直接确定）的线性组合:

$$|\psi_k^{(0)}\rangle = \sum_{\nu=1}^{f_k} a_\nu |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \quad (1.2.2)$$

将1.2.2代入1.0.9式中可以得到:

$$\begin{aligned} (H_0 - E_k^{(0)})|\psi_k^{(1)}\rangle &= (E^{(1)} - H')|\psi_k^{(0)}\rangle \\ &= (E^{(1)} - H') \sum_{\nu=1}^{f_k} a_\nu |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

将1.1.3式代入1.2.3式并进行整理可以得到:

$$H_0 \sum_i a_i^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle - E_k^{(0)} \sum_i a_i^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle = (E^{(1)} - H') \sum_{\nu=1}^{f_k} a_\nu |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \quad (1.2.4)$$



进一步有：

$$E_i \sum_i a_i^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle - E_k^{(0)} \sum_i a_i^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle = (E^{(1)} - H') \sum_{\nu=1}^{f_k} a_\nu |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \quad (1.2.5)$$

$$\sum_{i(i \neq k)} (E_i^{(0)} - E_k^{(0)}) a_i^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle = (E^{(1)} - H') \sum_{\nu=1}^{f_k} a_\nu |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \quad (1.2.6)$$

对1.2.6两端同时左乘 $|\psi_{k\nu'}\rangle$ ，考虑到简并态波函数之间的正交，以及不同能级零级近似波函数的正交：

$$\langle \psi_{k\nu'} | \psi_{i(i \neq k)}^{(0)} \rangle = 0 \quad (1.2.7)$$

$$\langle \psi_{k\nu'} | \psi_{k\nu} \rangle = \delta_{\nu\nu'} \quad (1.2.8)$$

可以得到：

$$a_\nu E^{(1)} - \sum_{\nu=1}^{f_k} a_\nu \langle \psi_{k\nu}^{(0)} | H' | \psi_{k\nu'}^{(0)} \rangle = 0 \quad (1.2.9)$$

考虑到 $\nu'$ 的任意性，即对每一个属于 $f_k$ 的量子数都存在1.2.9对应的一个方程组，于是可以得到：

$$\sum_{\nu'} (H_{\nu'\nu} - E^{(1)} \delta_{\nu'\nu}) a_\nu = 0 \quad (1.2.10)$$

其中有：

$$H_{\nu'\nu} = \langle \psi_{k\nu'}^{(0)} | H' | \psi_{k\nu}^{(0)} \rangle \quad (1.2.11)$$

式1.2.10是关于 $a_\nu$ 的齐次线性方程组，求解得到 $a_\nu$ 的一系列取值就可以得到简并能级 $k$ 的零级近似波函数，而此 $f_k$ 阶齐次方程存在非平凡解的前提是：

$$\det |H_{\nu'\nu} - E^{(1)} \delta_{\nu'\nu}| = 0 \quad (1.2.12)$$

方程1.2.12是关于 $E^{(1)}$ 的 $f_k$ 次方程，又称为久期方程（secular equation，天文学用词），根据算符 $H'$ 的厄米性， $E^{(1)}$ 必有 $f_k$ 个实根（具体原因参见曾谨言《量子力学》），将这 $f_k$ 个实根记为： $E_\alpha^{(1)}, \alpha = 1, 2, \dots, f_k$ ，将得到的每一个 $E_\alpha^{(1)}$ 代入齐次方程1.2.10都可以得到一组 $a_\nu$ 的解，将这一系列的解记为： $a_{\alpha\nu}, \alpha = 1, 2, \dots, f_k$ ，于是就可以得到 $k$ 能级零级近似的波函数：

$$|\psi_{k\alpha}^{(0)}\rangle = \sum_{\nu} a_{\alpha\nu} |\psi_{k\nu}^{(0)}\rangle \quad (1.2.13)$$

相应的 $k$ 能级能量本征值的一级修正为：

$$E_k^{(0)} + E_{k\alpha}^{(1)} \quad (1.2.14)$$

这里有两点需要指出，首先，如果求得的 $E^{(1)}$ 的 $f_k$ 个实根无重根，则 $k$ 能级的 $f_k$ 重简并全部解除，相应的零级近似波函数也就随之完全确定了（这相当于原来的一个 $k$ 能级变成了全新的 $f_k$ 个能级，每个能级有自己唯一确定的零级近似波函数），但是如果 $E^{(1)}$ 的 $f_k$ 个解有重根，那就意味着能级的 $f_k$ 重简并还没有完全解除，所以相应的 $k$ 能级零级近似波函数还不能完全确定；其次，在非简并能级的波函数一级近似的求解过程中，式1.1.11中的求和要对所有的能级进行，包括那些解除简并的“新”能级！



## 二、微扰论在弱周期势场近似模型中的应用

第一部分给出了束缚态下简并与非简并的情况微扰论的应用，给出的理论表达可以在讨论弱周期势场近似情况下晶体的能带结构问题时直接应用，所谓弱周期势场近似，指的是在孤立原子势场的基础上，加上一个幅度很小的周期势场（由晶体的周期结构决定），所以弱周期势场近似下可以将周期势场看成是微扰从而借助第一部分给出的相应结论进行讨论。

首先，在一维的情形下，给出弱周期势场的表达： $V(x)$ ，由于是周期势场，则可以给出分离的傅里叶展开形式：

$$V(x) = \sum_{n \neq 0} V_n e^{i2\pi \frac{n}{a}x} \quad (2.0.1)$$

这里的Fourier展开没有写出负频率，并不影响后面的讨论， $a$ 是一维晶体的晶胞常数。

根据式1.1.11给出的结论，可以直接写出弱周期势场近似下波函数的一级微扰修正：

$$\begin{aligned} \psi_k(x) &= \psi_k^{(0)}(x) + \psi_k^{(1)}(x) \\ &= \psi_k^{(0)} + \sum_{k' (k' \neq k)} \frac{H'_{kk'}}{\epsilon_k^{(0)} - \epsilon_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)}(x) \end{aligned} \quad (2.0.2)$$

其中，

$$\psi_k^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (2.0.3)$$

$$\epsilon_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.0.4)$$

而对于 $H'_{kk'}$ ，根据式1.1.7应该有：

$$\begin{aligned} H'_{kk'} &= \langle k' | H' | k \rangle \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L e^{-i(k'-k)x} V(x) dx \end{aligned} \quad (2.0.5)$$

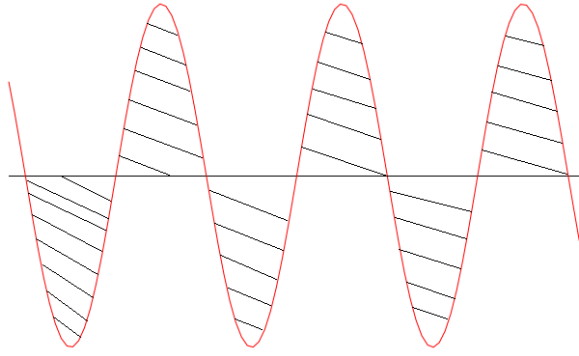
由于微扰 $V(x)$ 是周期性的，根据倒格矢的推导过程（详细推导过程参见阎守胜版《固体物理基础》倒格矢推导过程）可知， $(k' - k)$ 的取值只可能是倒格点 $G_h$ ，从另一个角度理解（实际上本质上与倒格矢的离散型含义相通），由于 $V(x)$ 的周期性，其Fourier变换必然是离散的，频率域的取值只能是基频（这里的基频就是倒空间的单位格矢）的整数倍，而 $H'_{kk'}$ 正是 $V(x)$ 的Fourier变换，因此 $(k' - k)$ 只能取 $2\pi \frac{n}{a}$ ，与式2.0.1相对应，有 $H'_{kk'} = V_n(k' - k = 2\pi \frac{n}{a})$ ，于是波函数以及能量本征值的一级微扰修正可以写成：

$$\psi_k(x) = \psi_k^{(0)} + \sum_{k' (k' \neq k)} \frac{V_n}{\epsilon_k^{(0)} - \epsilon_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)}(x) \quad (2.0.6)$$

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + H'_{kk} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{1}{L} \int_0^L V(x) dx \quad (2.0.7)$$

式2.0.7中 $H'_{kk}$ 是周期势场 $V(x)$ 的平均值，由下图可以明显看出，其平均值应该为零：





图一 周期函数平均值图示

因此能量本征值的计算就要考虑到二级修正才能看出微扰的作用，这里给出计算到二级微扰的能量本征值：

$$\begin{aligned}\epsilon_k &= \epsilon_k^{(0)} + \epsilon_k^{(2)} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_n \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + 2\pi \frac{n}{a})^2]}\end{aligned}\quad (2.0.8)$$

式2.0.8在 $k^2 \neq (k + 2\pi \frac{n}{a})^2$ 的情况下，给出了各能级能量本征值的修正，但是这里还看不出能级结构向能带转变的特征，但是当考虑到 $k^2 = (k + 2\pi \frac{n}{a})^2$ 的情况时，利用简并微扰的处理方式就可以看出能级结构向能带结构转变的特征，下面就给出简并微扰的方法介绍。

首先，给出简并能级的波函数的表示形式，与式1.2.2相对应，可以给出：

$$\psi_{k-new}(x) = a\psi_k^{(0)}(x) + b\psi_{k'}^{(0)}(x) \quad (2.0.9)$$

式2.0.9中， $k$ 与 $k'$ 满足：

$$k' = k + 2\pi \frac{n}{a} \quad (2.0.10)$$

$$k^2 = k'^2 \quad (2.0.11)$$

这意味着当 $k$ 取下列值的时候，总有另外一个简并能级（与量子数 $k'$ 对应）的存在：

$$k = -\frac{\pi}{a}n, \quad n \text{ 取整数} \quad (2.0.12)$$

根据式1.2.10，可以得到关于式2.0.9中系数 $a$ ， $b$ 的线性齐次方程：

$$\begin{bmatrix} H'_{kk} - E_k^{(2)} & H'_{kk'} \\ H'_{kk'} & H'_{k'k'} - E_k^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.0.13)$$

这里需要指出，式1.2.10中本征能量修正值写成 $E^{(1)}$ 是因为那里的讨论只考虑到能量本征值的一级修正，而由于对于弱周期势场这种特殊的微扰而言，式2.0.7给出一级微扰修正为零的结论，考



虑到了能量本征值的二级微扰（由式2.0.8给出），因此线性方程2.0.13中便有了 $E_k^{(2)}$ 项。考虑到式2.0.7以及 $\epsilon_k = \epsilon_k^{(0)} + \epsilon_k^{(2)}$ （这里的 $\epsilon_k^{(1)} = 0!!!$ ），可以将线性方程2.0.13写成：

$$\begin{bmatrix} \epsilon_k^{(0)} - \epsilon_k & V_n \\ V_n & \epsilon_k^{(0)} - \epsilon_k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.0.14)$$

对应的久期方程为：

$$\begin{vmatrix} \epsilon_k^{(0)} - \epsilon_k & V_n \\ V_n & \epsilon_k^{(0)} - \epsilon_k \end{vmatrix} = 0 \quad (2.0.15)$$

解方程2.0.15，并考虑到式2.0.12，可以得到当 $k = -\frac{\pi}{a}n$ （ $n$ 取整数）时，有：

$$\epsilon_{\pm} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V_n| \quad (2.0.16)$$

这说明当 $k$ 取 $-\frac{\pi}{a}n$ （ $n$ 取整数）时（此时 $k$ 的取值恰好在两个布里渊区的交界上），简并的能级劈裂成两个能级，在两个能级之间不存在能级取值，这意味着自由电子气模型下近连续的能带结构出现了带隙，出现带隙的区域在相邻两个布里渊区的交界处，带隙宽度为 $2|V_n|$ ，这就是弱周期势场近似下对自由电子气模型能带结构的进一步讨论，讨论中利用微扰处理方法对能量本征值进行修正从而产生了带有间隙的能带结构。再深入的想一想，这里的 $k$ 取值代表着什么？对，是波矢！什么是波矢？它的方向就是波的传播方向，大小是与行波的波长直接联系的（不要忘了最初的定义： $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ，当然，如果不清楚 $k$ 是怎么跑到波函数当中去的，这就要从基础说起，参见[量子力学札记](#)）。进一步，如果有两列行波（这里的行波就是电子波），他们的波矢大小相等，方向相反，会发生什么？对，是干涉！而且形成的是驻波，根据两列波交叠时相位的不同，可以产生两种不同模式的驻波——振幅相加或相减（取决于到达同一处时两列波的相位相同还是相反），于是就形成了能隙！为什么只有在布里渊区交界处才能产生能隙，根据上面的讨论，因为只有在布里渊区交界处，两个 $k$ 取值的差值才能够使周期微扰发挥作用（ $H'_{kk'} \neq 0$ ），再进一步理解，只有在布里渊区交界处的 $k$ 值对应的波函数才是满足布拉格反射的条件，也就是说，只有 $k$ 在布里渊区交界处取值才能够产生反射波进而与原来的波产生干涉形成驻波！

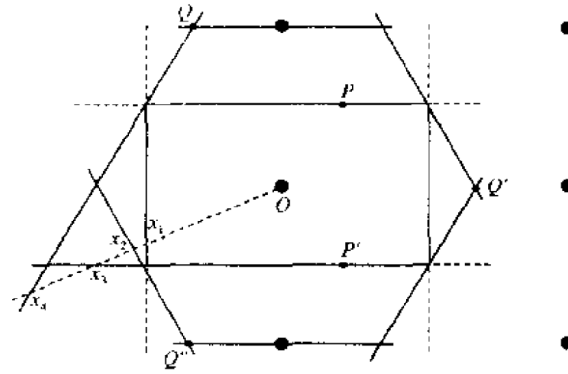
弱周期势场近似在一维情形下得到的主要结论就是，电子能级在两个相邻布里渊区交界处存在突变，根本原因是在布里渊区交界处，在对称的位置上总有一个简并能级的存在，利用简并微扰的处理方法必然会导致能级出现劈裂，将一维情形推广到二维、三维情形下依然是同样的道理，如下图所示，给出二维情形下布里渊区交界图示：

图中 $P$ 与 $P'$ 处于等价的布里渊区交界上，而 $Q$ 、 $Q'$ 、 $Q''$ 则分别两两处于等价的布里渊区交界上，于是在用简并微扰处理二维晶格问题时，对于 $P$ 点，应该考虑 $P$ 点与 $P'$ 点的简并，而对于 $Q$ 点则应该考虑 $Q$ 、 $Q'$ 与 $Q''$ 三点的简并，这里写出处理 $Q$ 点简并问题的久期方程：

$$\det \left[ \begin{bmatrix} H'_{QQ} & H'_{QQ'} & H'_{QQ''} \\ H'_{Q'Q} & H'_{Q'Q'} & H'_{Q'Q''} \\ H'_{Q''Q} & H'_{Q''Q'} & H'_{Q''Q''} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} E_Q^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & E_{Q'}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & E_{Q''}^{(2)} \end{bmatrix} \right] = 0 \quad (2.0.17)$$







图二 二维倒空间布里渊区图示

对于三维晶格，可以类似一维的情形进行周期势场的Fourier展开，将展开系数写成 $V(\mathbf{G}_h)$ ，对于复式晶格（晶胞中包含多个不等价原子）而言，每种等价原子对应的展开系数不同，这里给出晶胞中原子类型相同的情况，此时，不同位置的原子产生的周期势场是相同的，写成 $V_1(\mathbf{G}_h)$ ，这时总的展开系数就可以写成（具体推导过程参见阎守胜版《固体物理基础——第二版》P61——式-(3.2.3)）：

$$V(\mathbf{G}_h) = \sum_j e^{-i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{d}_j} \quad (2.0.18)$$

考虑到几何结构因子 $S_{\mathbf{G}_h}$ 的计算公式：

$$S_{\mathbf{G}_h} = f \sum_j e^{-i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{d}_j} \quad (2.0.19)$$

式2.0.18可以写成：

$$V(\mathbf{G}_h) = V_1 S_{\mathbf{G}_h} / f \quad (2.0.20)$$

式2.0.20的意义在于，将能带结构在布里渊区交界处的带隙与晶体结构的几何结构因子直接联系起来，因此也就与晶体结构的衍射直接联系起来，也就是说，如果计算晶体结构某个晶面的几何结构因子为零，相应的衍射峰消失，由式2.0.20可知此时周期势场对应的Fourier展开系数也为零，意味着在与该晶面对应的倒格点处，没有周期势场微扰产生的能隙。

**注：**根据一维情况下能级简并的条件——式-(2.0.10)，可以推广至三维情况下的一般表达式： $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} + \mathbf{G}_h|$ ，当然也可以等价的写成： $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}_h|$ ，这里需要注意的是虽然以上两式等价的说明三维空间里 $\mathbf{k}$ 取哪些值时会出现能级简并进而出现能隙，但是两式中的 $\mathbf{k}$ 却并不等价，联想到布拉格反射，以上两式中的 $\mathbf{k}$ 实际上就是把入射波矢与出射波矢调换位置分别得到的。将第二个表达式两边平方可以得到： $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{G}}_h = \frac{1}{2}G_h$ ，这实际上就是入射波矢 $\mathbf{k}$ 在晶体中产生布拉格反射的劳厄条件（参见阎守胜《固体物理基础——第二版》P45——式-(2.5.9)），也就是说，能级简并对应的波矢，正是能够产生布拉格反射的波矢，于是，反射回来的行波会与入射行波产生干涉（因为二

者波长相同), 干涉的结果是形成驻波, 根据阎守胜《固体物理基础——第二版》P61中给出的例子, 入射与反射行波之间的叠加有相加和相减两种情况, 对其中给出的两个波函数进行相加和相减操作就可以发现, 得到的结果分别是 $\cos$ 或者 $\sin$ 函数, 两者对应的相位不同, 对应的是电子电荷在晶体内的分布不同——分别位于带正电荷的离子实上或者离子实之间, 因而具有不同的势能! 当然这里还有一个疑问就是, 三维的情况下入射波矢与反射波矢已经不在同一方向上, 这是不满足产生稳定干涉的条件, 为什么还是会产生能隙呢? 按照个人的理解, 因为我们在讨论能带结构的时候, 是在晶体的层面上讨论问题的, 因此可以看成是定域问题, 也就是说, 在晶体存在的范围内, 可以认为入射行波与反射行波之间有交叠进而产生稳定的干涉, 同时, 我们在讨论问题的时候是要将能带结构具体到某一个 $\mathbf{k}$ 方向上的, 这样就可以将入射波矢与反射波矢投影到讨论的方向上从而问题又回到了一维的情况!

### 三、 紧束缚近似

紧束缚近似, 是指近似认为相邻原子波函数之间的交叠很小, 近似的认为电子被“紧”束缚于单原子处。一方面, 紧束缚近似模型给出了单原子能级展宽成能带的直观解释, 另一方面, 紧束缚近似是讨论3d能级展宽的一种很好的近似。首先给出N (格点数) 个原子总波函数的薛定谔方程以及布洛赫定理的主要结论:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (3.0.1)$$

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m}\psi(\mathbf{r}) \quad (3.0.2)$$

同时给出单原子波函数的定态薛定谔方程:

$$\hat{H}_{at}\psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} + V_{at}(\mathbf{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (3.0.3)$$

这里的 $\hat{H}_{at}$ 与 $V_{at}(\mathbf{r})$ 中的“at”是指单原子的哈密顿算符以及势函数, 同时需要指出的是, 在N原子体系中, 不考虑单原子波函数之间的交叠, 即不在单原子波函数基础上做任何修正, 体系的任何能级都是N重简并的, 这是容易理解的, 因为不考虑单原子波函数之间的相互影响, 每个单原子波函数应该是完全一样的, 也即, 同一个能级对应N个相同的波函数——N重简并。考虑紧束缚近似模型, 近似认为单原子波函数之间的交叠很小, 将体系的波函数写成N个单原子波函数的线性组合:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_m} a_m \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m); \mathbf{R}_m \rightarrow \text{格矢} \quad (3.0.4)$$

由于近似认为相邻单原子波函数之间相互交叠很小, 所以应该有正交关系:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} = \delta_{mn} \quad (3.0.5)$$



令式3.0.4中 $\mathbf{r} - \mathbf{R}_m = \mathbf{r}'$ ，则可以得到：

$$\psi(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_m) = \sum_{\mathbf{R}_m} a_m \psi_i(\mathbf{r}') \quad (3.0.6)$$

由于 $\psi(\mathbf{r}')$ 应该是布洛赫函数，因此与式3.0.2对应就可以得到：

$$a_m = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (3.0.7)$$

于是3.0.4就可以写成以 $\mathbf{k}$ 为标记的波函数形式：

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (3.0.8)$$

这里需要指出的是， $\psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 给出的是单原子某一个能级对应的波函数，与单原子的主量子数以及角量子数相对应，如上面提到的，这个波函数是 $N$ 重简并的，但是将总的波函数写成式3.0.8以 $\mathbf{k}$ 为标记的形式之后，对于同一个 $\psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ ，每给出一个新的 $\mathbf{k}$ 值，就会得到一个全新的体系波函数，因此原来的单原子波函数 $N$ 重简并解除了！

将式3.0.8代入式3.0.1可得：

$$\sum_{\mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \epsilon(\mathbf{k}) + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = 0 \quad (3.0.9)$$

对于单原子波函数应该有：

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right] \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \\ \Rightarrow & \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = [\epsilon_i - V_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \end{aligned} \quad (3.0.10)$$

结合式3.0.10与式3.0.9可以得到：

$$\sum_{\mathbf{R}_m} [\epsilon_i - \epsilon(\mathbf{k}) + V(\mathbf{r}) - V_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = 0 \quad (3.0.11)$$

对式3.0.11左乘 $\psi_i^*(\mathbf{r})$ 得到：

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}) = & \epsilon_i + \int \Delta V(\mathbf{r}, 0) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \\ & + \sum_{\mathbf{R}_m \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta V(\mathbf{r}, \mathbf{R}_m) \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.0.12)$$

其中，

$$\Delta V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = V(\mathbf{r}) - V_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (3.0.13)$$

进一步将式3.0.12写成：

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_i - J(0) - \sum_{n.n.} J(\mathbf{R}_m) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (3.0.14)$$

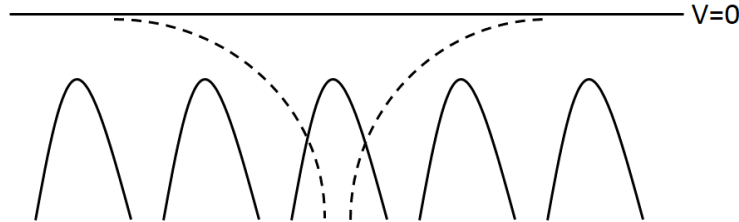


其中,  $\sum_{n.n.}$  表示求和只针对最近邻原子, 有:

$$-J(0) = \int \Delta V(\mathbf{r}, 0) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (3.0.15)$$

$$-J(\mathbf{R}_m) = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta V(\mathbf{r}, \mathbf{R}_m) \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} \quad (3.0.16)$$

式3.0.15一般大于零, 原因在于 $\Delta V(\mathbf{r}, 0)$ 项一般小于零, 下图给出了直观的解释: 由于式3.0.14中



图三  $\Delta V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = V(\mathbf{r}) - V_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$  图示, 其中水平线给出势能零点, 势能图线中实线为  $V(\mathbf{r})$ , 虚线为  $V_{at}(\mathbf{r})$

的求和只针对最近邻原子, 因此式3.0.16中的积分也只涉及最近邻的原子, 也正是由于这个原因, 式3.0.16的积分也称为交叠积分或重叠积分。这里重申, 式3.0.14的意义在于, 单原子能级 (用主量子数与角量子数标记) 的  $N$  重简并被解除, 出现了新的  $N$  个能级, 这些新的能级用  $N$  个不等价的量子数  $k$  标记。同时由于式3.0.14中包含复指数形式, 在实数域对应的就是余弦振荡, 意味着新产生的解除简并的能级是在某一值域内变化的, 这就是紧束缚近似模型下得到的由能级展宽成能带的过程。

#### 四、 万尼尔函数

对周期体系的布洛赫函数做Fourier展开, 可以得到:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_m} a_n(\mathbf{R}_m, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (4.0.1)$$

对式4.0.1做反Fourier变换可以得到系数  $a_n(\mathbf{R}_m, \mathbf{r})$  的表达式:

$$a_n(\mathbf{R}_m, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in BZ} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \psi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (4.0.2)$$

$a_n(\mathbf{R}_m, \mathbf{r})$  称为万尼尔函数, 式4.0.2中求和  $k \in BZ$  表示布里渊区内所有许可的  $k$  取值, 式4.0.1以及万尼尔函数的意义在于, 给出了周期体系波函数的另一个表象, 类比于实空间向频率空间的Fourier变换, Fourier变换的系数给出的相应频率的组分, 也即比重, 更重要的是可以根据式3.0.2将万尼尔函数做形式上的变换:

$$a_n(\mathbf{R}_m, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in BZ} \psi_{nk}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (4.0.3)$$



这说明万尼尔函数只依赖于 $\mathbf{r} - \mathbf{R}_m$ ，同时还可以证明（具体参见阎守胜版《固体物理基础》）万尼尔函数的正交性：

$$\int a_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) a_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) d\mathbf{r} = \delta_{nn'} \delta_{ml} \quad (4.0.4)$$

~~这说明万尼尔函数是以格点为中心，并只局限于格点附近（定域），同时需要指出的是，对比式3.0.4与式4.0.1可以看出，紧束缚近似下，近似认为相邻单原子波函数交叠很小，用单原子波函数近似替代了万尼尔函数以便与后续的体系定态薛定谔方程的求解。~~

写在最后

This is totally wrong statement as originally given here. For more information, refer to the following link:  
<https://physics.stackexchange.com/questions/52842/the-difference-between-the-wannier-function-and-atomic-orbit-in-a-tight-binding>

本文首先介绍了量子力学处理微扰问题的基本方法，在此基础上讨论了微扰方法在弱周期势场问题上的应用，给出了原子能级在布里渊区交界处出现跳变的能带结构基本属性，弱周期势场近似主要针对自由电子气模型，同时对于p电子也是非常好的近似，求解过程中可以看出处理简并微扰方法的重要性。进一步考虑紧束缚近似模型，使用的范围向深能级拓展，对于处理3d电子问题是很好的近似，直观的给出了N原子体系中，单原子波函数的N重简并的解除，每个单原子能级都展宽成一个近连续的能带，该近连续的能带中能级由量子数k标记（k的取值依然由周期边界条件确定）。最后，讨论了周期体系布洛赫函数的Fourier展开系数——万尼尔函数，实际上是“频率”域表象中不同“频率”所占比重的一种衡量，进一步根据布洛赫定理，可以得出万尼尔函数的定域性与正交性，同时可以看出，紧束缚近似实际上是在认为近邻原子波函数交叠很小的情况下，用单原子波函数取代万尼尔函数的一种近似处理。

