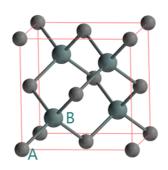
## 公式推导

如果不考虑原子之间的相互影响,在某格点 $R_m$ 附近的电子波函数 $\varphi_i$ 满足孤立原子波动方程

$$\nabla \left[ -rac{\hbar^2}{2m} 
abla^2 + V \left( ec{r} - ec{R}_m 
ight) 
ight] arphi_i \left( ec{r} - ec{R}_m 
ight) = arepsilon_i arphi_i \left( ec{r} - ec{R}_m 
ight)$$

Si 晶体原胞有1个A位和4个B位原子



A位原子格子与B位原子格子存在相对位移 $ec{ au}=rac{1}{4}(a,a,a)$ 

若把原点设在A位格子的格点上 $ec{r_A}=0,ec{r_B}=ec{ au}$ 

在晶体中,无论A位原子还是B位原子,每个硅原子的1个3s和3个3p轨道相互杂化形成  $4 r^3$ 杂化轨道。

这四个杂化轨道满足方程:

$$\begin{cases} \varphi_{h_1} = \frac{1}{2} \left( \varphi_s + \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z} \right) \\ \varphi_{h_2} = \frac{1}{2} \left( \varphi_s + \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z} \right) \\ \varphi_{h_3} = \frac{1}{2} \left( \varphi_s - \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z} \right) \\ \varphi_{h_4} = \frac{1}{2} \left( \varphi_s - \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z} \right) \end{cases}$$

近邻的A位原子和B位原子的杂化轨道会进一步形成成键态 $\varphi_B^i$ 和反键态 $\varphi_A^i$ 

$$egin{cases} egin{aligned} egin{aligned} egin{aligned} egin{aligned} egin{aligned} egin{aligned} egin{aligned} eta_A^i &= rac{1}{\sqrt{2(1-s)}} \Big[ arphi_{hi} \left( ec{r} - ec{R}_m 
ight) - arphi_{hi} \left( ec{r} - ec{R}_m - ec{ au} 
ight) \Big], & i = 1, 2, 3, 4 \end{aligned} \ egin{aligned} egin{aligned} eta_B^i &= rac{1}{\sqrt{2(1+s)}} \Big[ arphi_{hi} \left( ec{r} - ec{R}_m 
ight) + arphi_{hi} \left( ec{r} - ec{R}_m - ec{ au} 
ight) \Big], & i = 1, 2, 3, 4 \end{aligned}$$

以成键态和反键态的波函数为基础形成布洛赫和(共八个)

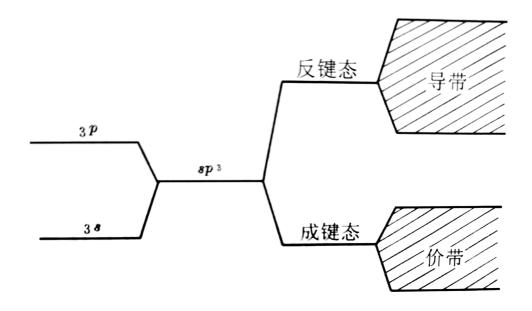
$$\psi_k^{lpha\cdot i} = rac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{iec{k}\cdotec{R}_m} arphi_i \left[ec{r} - \left(ec{R}_m + ec{r}_lpha
ight)
ight]$$

其中lpha代表A位、B位两种格子,i代表s、 $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$ 四种杂化轨道

成键态对应的四个能带交叠在一起形成Si的价带。

反键态对应的四个能带交叠在一起形成Si的导带。

## 概念阐述



独立硅原子的3s和3p能级收到周围硅原子的影响进行杂化形成 $sp^3$ 杂化轨道,其能量介于原来3s和3p轨道能量之间。

近邻的A位原子和B位原子的杂化轨道形成成键态与反键态。成键态的能量较低而反键态的能量较高。

成键态与反键态收到周围硅原子的微扰分裂出能带。成键态分裂成价带,反键态分裂成导带,二者之间的区域是禁带。