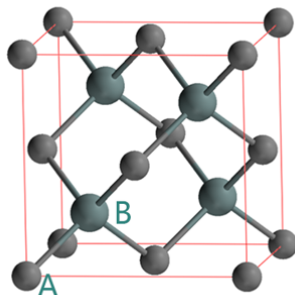


## 公式推导

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

$$\nabla \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m) \right] \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

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 $\vec{\tau} = \frac{1}{4}(a, a, a)$

若把原点设在A位格子的格点上 $\vec{r}_A = 0, \vec{r}_B = \vec{\tau}$

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个 $sp^3$ 杂化轨道。

这四个杂化轨道满足方程：

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

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 $\varphi_A^i$

$$\begin{cases} \varphi_A^i = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}} [\varphi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) - \varphi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], & i = 1, 2, 3, 4 \\ \varphi_B^i = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} [\varphi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) + \varphi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], & i = 1, 2, 3, 4 \end{cases}$$

以成键态和反键态的波函数为基础形成布洛赫和(共八个)

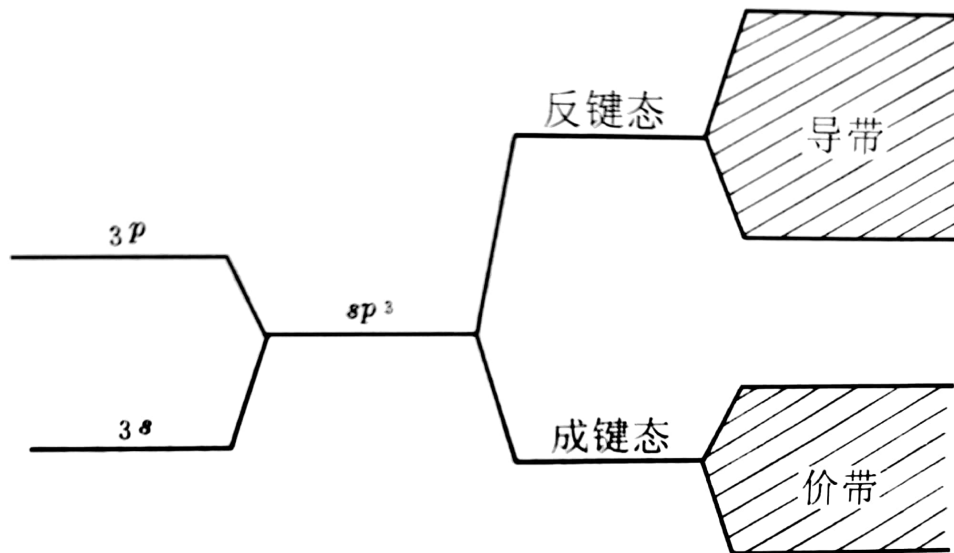
$$\psi_k^{\alpha \cdot i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \varphi_i[\vec{r} - (\vec{R}_m + \vec{r}_\alpha)]$$

其中 $\alpha$ 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。