固体能带理论1
布洛赫电子

冯 雪

x-feng@tsinghua.edu.cn

罗姆楼2-101B

固体电子论的内容和演化

单个经典电子的运动

大量电子服从
经典热力学统计分布

德鲁德 经典电子理论

经典电子被处理成
服从量子统计的费米子

索末菲自由电子模型

周期性势场

布洛赫固体电子能带理论

固体能带理论要解决的问题

- 1. 能带是如何形成的？
  - 周期性势场下电子可能的状态
- 2. 能带中电子在外场作用下的运动规律
  - 主要考虑静电场作用——导电性

- 德鲁德模型给出连接微观粒子运动与物质宏观特性的方法
  1. 单个电子的运动
  2. 大量电子组成的系综
  3. 电子系综在外场作用下的运动

固体能带理论

- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
  - 一维近自由电子近似

黄昆书P143
(§4.1～§4.2)

- 外场中晶体电子运动状态的变化
  - 布洛赫电子的准经典运动
  - 导体、绝缘体和半导体的能带解释

黄昆书P236
(§5.1～§5.3)

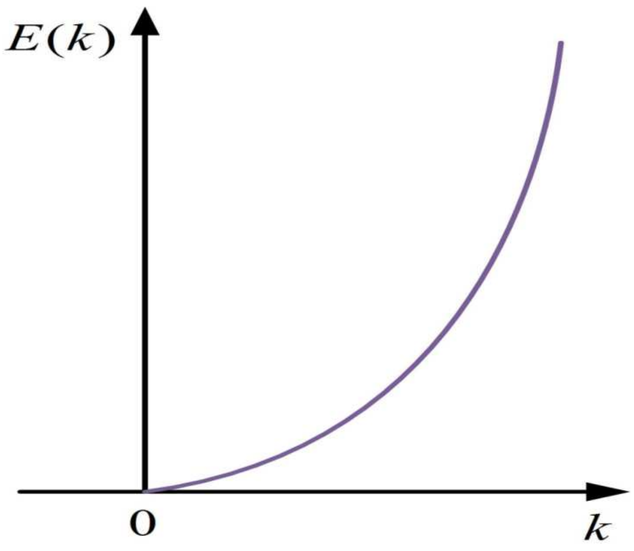
自由电子模型——量子vs.经典

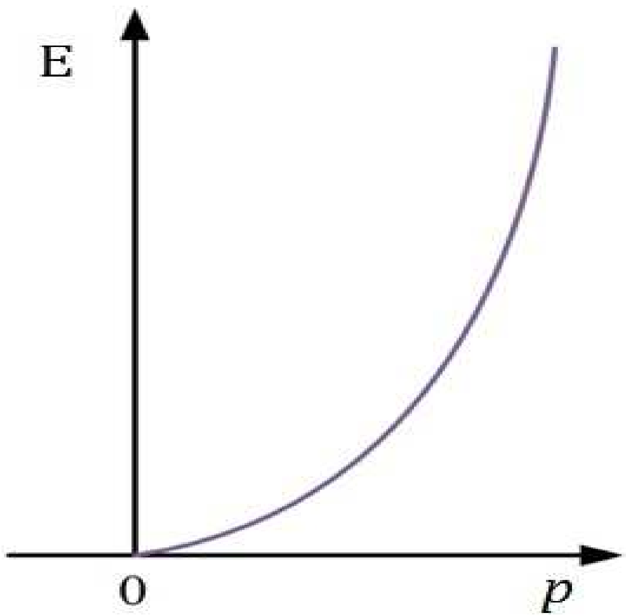
量子力学： $E(k)=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m_0}$

电子质量： $\dfrac{1}{m_0}=\dfrac{1}{\hbar^2}\dfrac{d^2E}{dk^2}$

经典力学： $E(p)=\dfrac{p^2}{2m_0}$

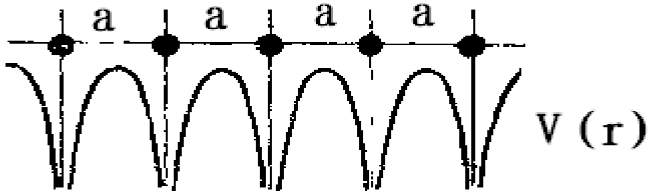
电子质量： $\dfrac{1}{m_0}=\dfrac{d^2E}{dp^2}$

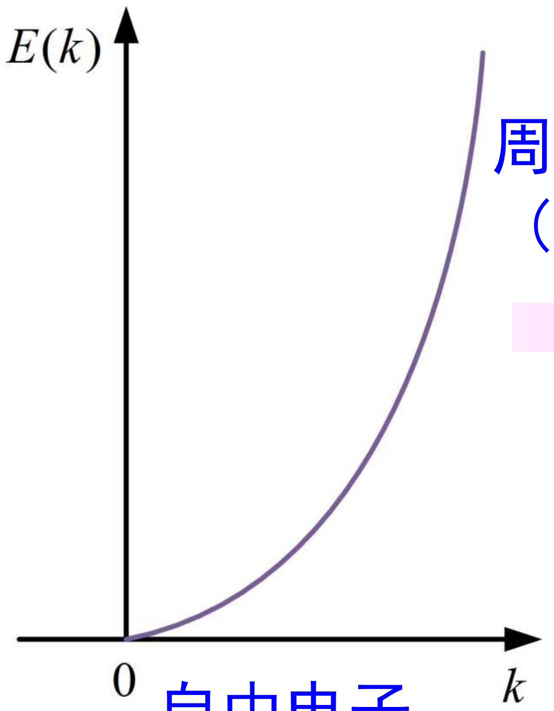




k 的取值不连续（分立化）

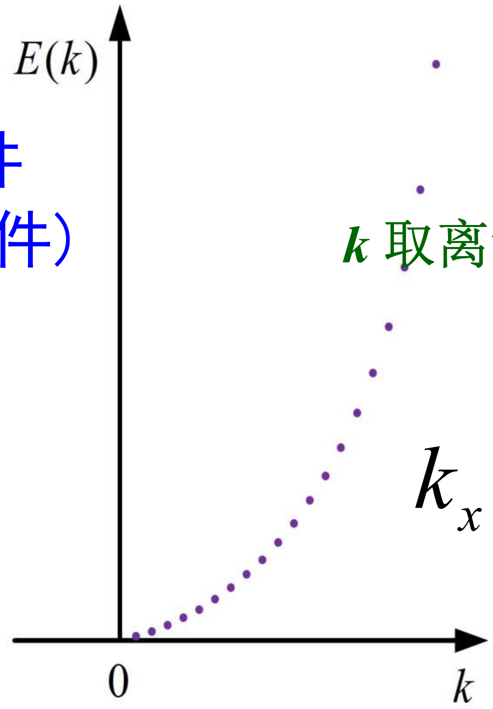
$$L_x = Na$$





自由电子

周期性边界条件
（波恩-卡门条件）



k 取离散值:

$$k_x = \frac{2\pi n}{L_x}$$

n是整数

对波矢***k***的限制来源于在有限空间内考虑电子的运动

对于宏观物体的***L*** ＝***Na*** 由于***N*** 很大，可以认为是准连续的

周期性势场下电子的波动方程

薛定谔方程 (**Schrödinger Equation**)：

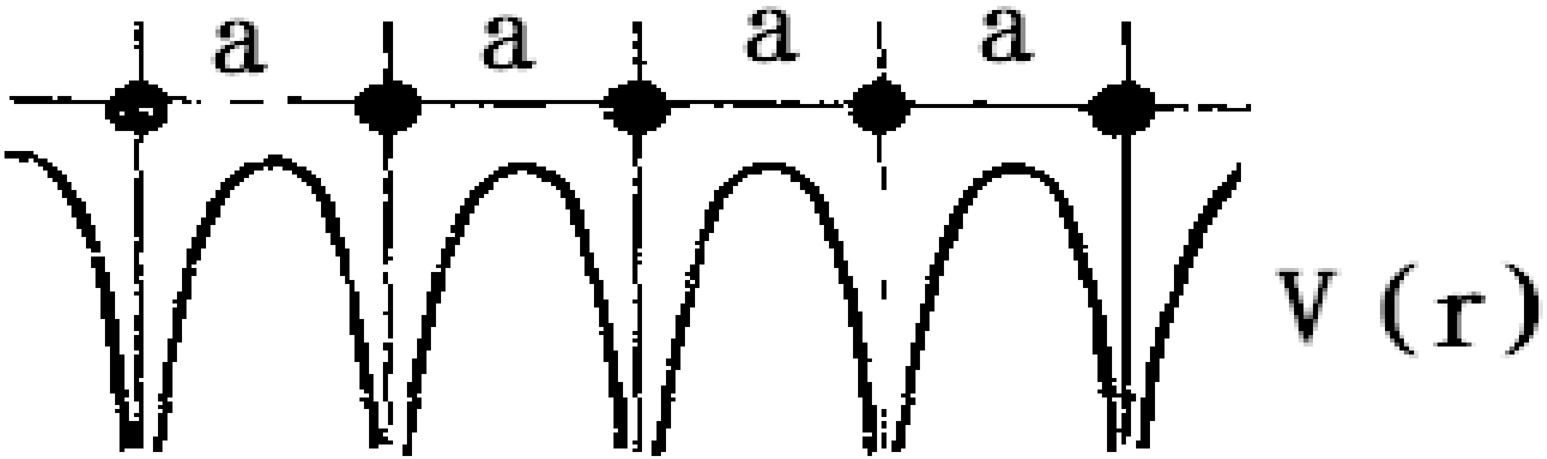
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2+V(\mathrm{r})\right]\psi(\mathrm{r})=E\psi(\mathrm{r})$$

周期性势场 $V(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)$

当$V=0$，即为自由电子的波动方程

一维周期性势场模型

- 设一维“晶体”中包含N个周期（原胞）



$$\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\left[E-V(x)\right]\psi=0$$

$$V(x)=V(x+\mathrm{R}_n),R_n=na,n=1,\ldots,N$$

一维周期性势场中的电子波函数

布洛赫定理

- 当势场具有晶格周期性

$$V(x)=V(x+R_n),R_n=na$$

- 波动方程的解ψ具有这样的性质

$$\psi(x+R_n)=e^{ik\cdot R_n}\psi(x)$$

当平移晶格矢量R_n时，波函数只增加了位相因子$e^{ik\cdot R_n}$

布洛赫定理

证明：电子的概率密度 $P(x)=|\psi(x)|^2$

在平移操作T_R下是不变的：

$$T_R P(x)=P(x+R_n)=P(x) \quad (R_n=na)$$

因此，在相邻原胞中相应位置的波函数应该就差一个相位系数：

$$\psi(x+a)=e^{i\theta}\cdot\psi(x)$$

θ 可由具有N原胞的晶体中的周期性边界条件确定

$$\psi(x+Na)=\psi(x) \longrightarrow e^{iN\theta}=1 \longrightarrow \theta=\frac{2\pi}{N}l_x$$

（l_x：整数）

布洛赫定理：

$$\psi(x+R_n)=\psi(x+na)=e^{in\theta}\psi(x)=e^{ik\cdot R_n}\psi(x)$$

布洛赫定理

周期性边界条件得到 $\theta=\dfrac{2\pi}{N}l_x$ $\quad\psi(x+a)=e^{i\theta}\cdot\psi(x)$

$$\psi(x+R_n)=\psi(x+na)=e^{i\cdot n\theta}\psi(x)$$

$$n\theta=n\frac{2\pi}{N}l_x=(\frac{2\pi}{Na}l_x)\cdot(na)\qquad l_x\in Z$$

周期性边界条件决定的波矢 k $\qquad$ R_n 平移矢量

$$\psi(x+R_n)=e^{ik\cdot R_n}\psi(x)$$

波矢的物理意义：
ka (θ)代表了相邻原胞间的波函数的位相差

布洛赫定理

根据布洛赫定理可以把波函数写成：$\boxed{\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r})}$

其中$u(r)$具有与晶格同样周期性，即：

$$u(\vec{r}+\vec{R}_n) = u(\vec{r})$$

薛定谔方程在周期势场$V(r)$中的本征解：

称为布洛赫函数（Bloch wavefunction）

布洛赫函数的模与$V(r)$有着同样的周期(晶格周期)

用布洛赫波函数描述的电子称为布洛赫电子

固体能带理论

- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
    - 基于布洛赫定理直接求解薛定谔方程——了解
  - 一维近自由电子近似

特征根方法求周期性势场的解-了解

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)\right]\psi(x)=E\psi(x)$$

$$V(x)=\sum_{-\infty}^{\infty}V_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$$

$$\left.\begin{aligned}\psi(x)&=e^{ikx}u(x)\\ u(x)&=\sum_{-\infty}^{\infty}u_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx}\end{aligned}\right\}\text{布洛赫定理}$$

$$[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)]\psi(x)=E\psi(x)$$

$$V(x)=\sum_{-\infty}^{\infty}V_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx} \qquad \psi(x)=e^{ikx}u(x)$$

$$u(x)=\sum_{-\infty}^{\infty}u_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x)=\frac{\hbar^2}{2m_0}\sum_n u_n(k+\frac{2\pi}{a}n)^2 e^{i(k+\frac{2\pi}{a}n)x}$$

$$V(x)\psi(x)=e^{ikx}\sum_n\sum_m V_n u_m e^{i\frac{2\pi}{a}nx}e^{i\frac{2\pi}{a}mx}$$

$$E\psi(x)=Ee^{ikx}\sum_q u_q e^{i\frac{2\pi}{a}qx}$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}\sum_n u_n(k+\frac{2\pi}{a}n)^2 e^{i(k+\frac{2\pi}{a}n)x}+e^{ikx}\sum_p\sum_m V_p u_m e^{i\frac{2\pi}{a}px}e^{i\frac{2\pi}{a}mx}=Ee^{ikx}\sum_q u_q e^{i\frac{2\pi}{a}qx}$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}\sum_n u_n (k+\frac{2\pi}{a}n)^2 e^{i(k+\frac{2\pi}{a}n)x} + e^{ikx}\sum_p\sum_m V_p u_m e^{i\frac{2\pi}{a}px} e^{i\frac{2\pi}{a}mx} = E e^{ikx}\sum_q u_q e^{i\frac{2\pi}{a}qx}$$

- 两边乘以$e^{-i(k+\frac{2\pi}{a}n)x}$并积分，

注释：波函数的归一化和正交性

归一化波函数： $\psi_k = \dfrac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$， $L = Na$

$$k = \frac{2\pi l_x}{Na}$$

波恩卡曼条件

正交归一性： $\int_0^L \psi_{k'}\psi_k dx = \langle k' | k \rangle = \delta_{k'k}$

$$\int_0^{Na} \psi_{k'}\psi_k dx = \frac{1}{L}\int_0^{Na} e^{i(k-k')x} dx$$

$$= \begin{cases} 1 & k = k' \\ \dfrac{1}{iL(k-k')} e^{i(k-k')x} \Big|_0^{Na} = 0 & k \neq k' \end{cases}$$

L=Na

$$k - k' = \frac{2\pi}{Na} \cdot \Delta l_x$$

Δl_x 是整数

$$k' - k = \frac{2\pi}{Na}(l_x' - l_x) = \frac{2\pi}{Na}\Delta l_x, \Delta l_x \neq 0 \ \text{and} \in Z$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}\sum_n u_n(k+\frac{2\pi}{a}n)^2 e^{i(k+\frac{2\pi}{a}n)x} + e^{ikx}\sum_p\sum_m V_p u_m e^{i\frac{2\pi}{a}px} e^{i\frac{2\pi}{a}mx} = Ee^{ikx}\sum_q u_q e^{i\frac{2\pi}{a}qx}$$

- 两边乘以 $e^{-i(k+\frac{2\pi}{a}n)x}$ 并积分，利用：

$$\int_0^{Na} e^{i(k-k')x}dx = \begin{cases} Na & k=k' \\ \frac{1}{i(k-k')}e^{i(k-k')x}\Big|_0^{Na} = 0 & k'=k+\frac{2\pi}{a}l, l\neq 0 \text{ and } l\in Z \end{cases}$$

得到如下一系列线性方程：

$$[\frac{\hbar^2}{2m_0}(k+\frac{2\pi}{a}n)^2 - E]u_n + \sum_p\sum_m V_p u_m = 0,\quad p+m=n$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}\sum_n u_n(k+\frac{2\pi}{a}n)^2 e^{i(k+\frac{2\pi}{a}n)x} + e^{ikx}\sum_p\sum_m V_p u_m e^{i\frac{2\pi}{a}px} e^{i\frac{2\pi}{a}mx} = Ee^{ikx}\sum_q u_q e^{i\frac{2\pi}{a}qx}$$

- 两边乘以 $e^{-i(k+\frac{2\pi}{a}n)x}$ 并积分，可得：

$$[\frac{\hbar^2}{2m_0}(k+\frac{2\pi}{a}n)^2 - E]u_n + \sum_p\sum_m V_p u_m = 0,\quad p+m=n \triangleleft$$

$$\begin{bmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \frac{\hbar^2}{2m_0}(k-\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & V_{-1} & V_{-2} & \cdots \\ \cdots\cdot & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}k^2+V_0-E & V_{-1} & \cdots \\ \cdots & V_2 & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}(k+\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cdots \\ u_{-1} \\ u_0 \\ u_1 \\ \cdots \end{bmatrix} = 0$$

有解的条件

$$\det\begin{bmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \frac{\hbar^2}{2m_0}(k-\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & V_{-1} & V_{-2} & \cdots \\ \cdots\cdot & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}k^2+V_0-E & V_{-1} & \cdots \\ \cdots & V_2 & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}(k+\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}=0$$

给定k，可以得到N个E的解，

N的数目由周期性势场的傅立叶展开决定

关于波矢*k*取值的讨论

布洛赫定理要求电子波函数如下性质：

$$\psi(x+R_n)=e^{ik\cdot R_n}\psi(x)$$

波矢的物理意义：
$ka\ (\theta)$代表了相邻原胞间的波函数的位相差

k 与 $k^{'}=k+G_h$，$G_h=\dfrac{2\pi}{a}h$ 对应的波函数

移动整数个原胞后会具有相同的位相差

因此，一个通常的约定就是把k的取值限制为：

$$-\frac{\pi}{a}\le k\le\frac{\pi}{a}$$

关于波矢k取值的讨论

$$\psi_k(x+R_n)=e^{ikR_n}e^{ikx}u_k(x),\quad R_n=na$$

$$k'=k+G_h,\quad G_h=\frac{2\pi}{a}h$$

$$\psi_{k'}(x+R_n)=e^{im2\pi}e^{ikR_n}e^{ik'x}u_{k'}(x)=e^{ikR_n}e^{ik'x}u_{k'}(x)$$

$k'=k+G_h$ *and* k 在平移操作下的相移是相同的 $e^{ik\cdot R_n}$

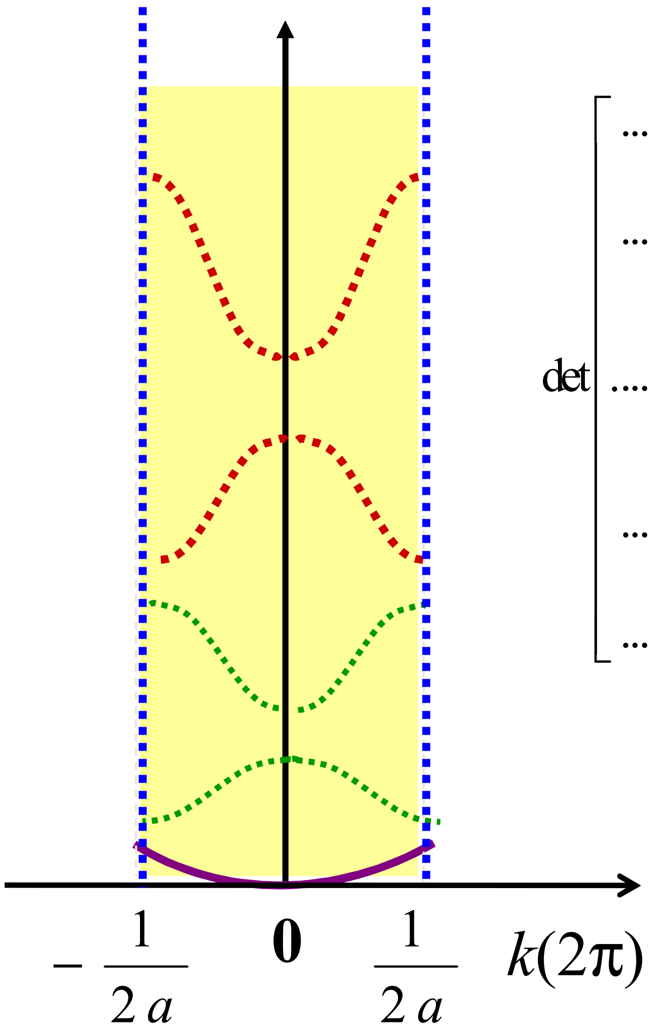
因此，一个通常的约定就是把k的取值限制为： $-\frac{\pi}{a}\le k\le\frac{\pi}{a}$ 简约波矢

周期性势场平移对称性的表现

利用特征根的方法数值求解E-k

简约波矢 $-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}$

第一布里渊区或简约布里渊区



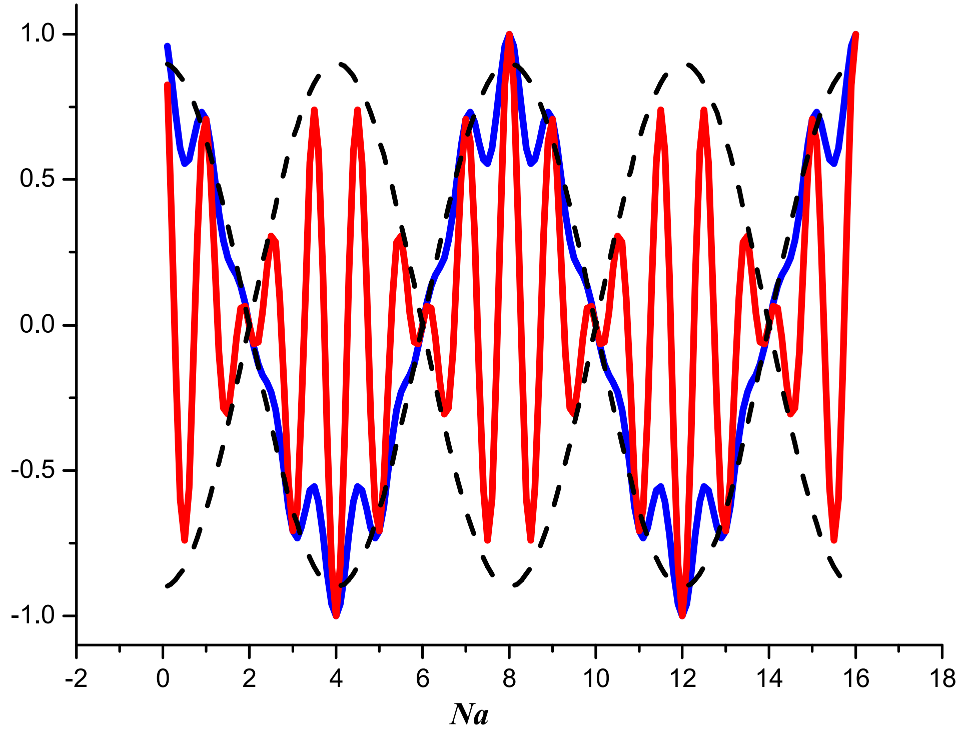
$$\det\begin{bmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \frac{\hbar^2}{2m_0}(k-\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & V_{-1} & V_{-2} & \cdots \\ \cdots & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}k^2+V_0-E & V_{-1} & \cdots \\ \cdots & V_2 & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}(k+\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}=0$$

一个波函数的例子

给定k，不同的能量本征值E
对应不同的波函数
——傅立叶展开系数不同

$$[\ldots\ u_{-1}\ u_0\ u_1\ \ldots]$$

$$k=\frac{\pi}{4a}$$



蓝线： $\mathrm{Rel}(\psi(x))=0.8\cos(\frac{\pi}{4a}x)+0.1\cos(\frac{9\pi}{4a}x)+0.1\cos(\frac{-7\pi}{4a}x)$

红线： $\mathrm{Rel}(\psi(x))=0.1\cos(\frac{\pi}{4a}x)+0.45\cos(\frac{9\pi}{4a}x)+0.45\cos(\frac{-7\pi}{4a}x)$

将简约波矢移动一个布里渊区

简约波矢：$-\dfrac{\pi}{a} \le k \le \dfrac{\pi}{a}$

$$k = \frac{\pi}{4a}$$

$$k' = \frac{\pi}{4a} + \frac{2\pi}{a} = \frac{9\pi}{4a}$$

$$\begin{bmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \frac{\hbar^2}{2m_0}(\frac{\pi}{4a}-\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & V_{-1} & V_{-2} & \cdots \\ \cdots & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}(\frac{\pi}{4a})^2+V_0-E & V_{-1} & \cdots \\ \cdots & V_2 & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}(\frac{\pi}{4a}+\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\hbar^2}{2m_0}(\frac{\pi}{4a}-\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & V_{-1} & V_{-2} & V_{-3} & \cdots \\ V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}(\frac{\pi}{4a})^2+V_0-E & V_{-1} & V_{-2} & \cdots \\ V_2 & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}(\frac{\pi}{4a}+\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & V_{-1} & \cdots \\ \cdots & V_2 & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}(\frac{\pi}{4a}+\frac{4\pi}{a})^2+V_0-E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}$$

蓝色虚线框内的特征方程是一样的

——可以在任意布里渊区内求解能量本征值E

将简约波矢移动一个布里渊区

简约波矢 $-\dfrac{\pi}{a} \le k \le \dfrac{\pi}{a}$ $\qquad k' = k + \dfrac{2\pi}{a} \qquad k = k' - \dfrac{2\pi}{a}$

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}\sum_n u_n \left(k + \frac{2\pi}{a} n\right)^2 e^{i(k+\frac{2\pi}{a}n)x} + e^{ikx}\sum_p\sum_m V_p u_m e^{i\frac{2\pi}{a}px} e^{i\frac{2\pi}{a}mx} = Ee^{ikx}\sum_q u_q e^{i\frac{2\pi}{a}qx}$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}\sum_n u_n \left(k' - \frac{2\pi}{a} + \frac{2\pi}{a} n\right)^2 e^{i(k'-\frac{2\pi}{a}+\frac{2\pi}{a}n)x} + e^{i(k'-\frac{2\pi}{a})x}\sum_p\sum_m V_p u_m e^{i\frac{2\pi}{a}px} e^{i\frac{2\pi}{a}mx} = Ee^{i(k'-\frac{2\pi}{a})x}\sum_q u_q e^{i\frac{2\pi}{a}qx}$$

- 两边乘以 $e^{-i(k'-\frac{2\pi}{a}+\frac{2\pi}{a}nx)}$并积分，可得特征方程：

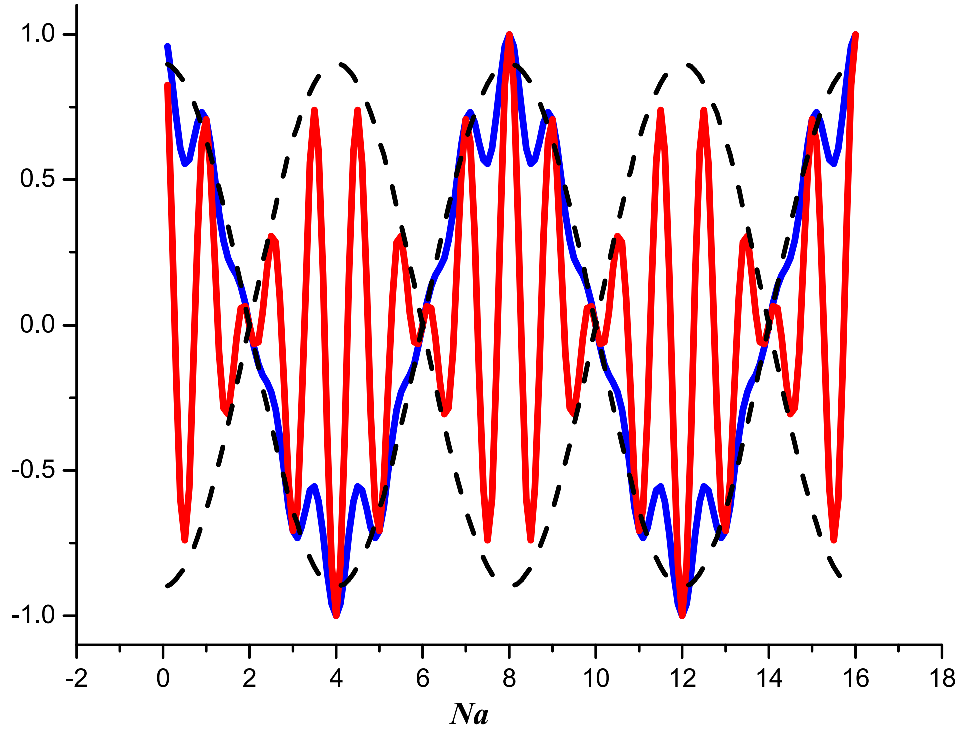
$$\begin{bmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(k' - \frac{4\pi}{a}\right)^2 + V_0 - E & V_{-1} & V_{-2} & \cdots \\ \cdots & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(k' - \frac{2\pi}{a}\right)^2 + V_0 - E & V_{-1} & \cdots \\ \cdots & V_2 & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}(k')^2 + V_0 - E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cdots \\ u_{-1} \\ u_0 \\ u_1 \\ \cdots \end{bmatrix} = 0$$

一个波函数的例子

给定k，不同的能量本征值E
对应不同的波函数
——傅立叶展开系数不同

$$[\ldots\ u_{-1}\ u_0\ u_1\ \ldots]$$

$$k=\frac{\pi}{4a}\ or\ \frac{9\pi}{4a}\ or\ \frac{-7\pi}{4a}$$



蓝线： $\mathrm{Rel}(\psi(x))=0.8\cos(\frac{\pi}{4a}x)+0.1\cos(\frac{9\pi}{4a}x)+0.1\cos(\frac{-7\pi}{4a}x)$

红线： $\mathrm{Rel}(\psi(x))=0.1\cos(\frac{\pi}{4a}x)+0.45\cos(\frac{9\pi}{4a}x)+0.45\cos(\frac{-7\pi}{4a}x)$

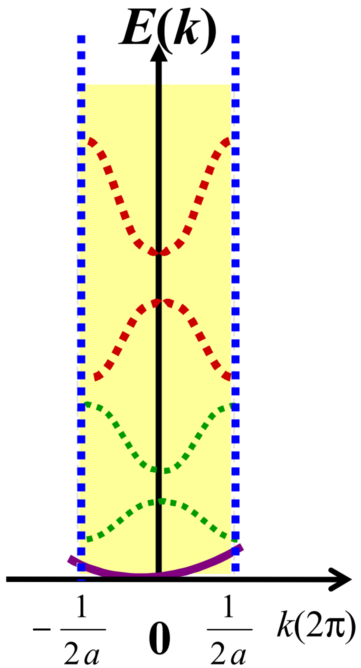
将简约波矢移动一个布里渊区

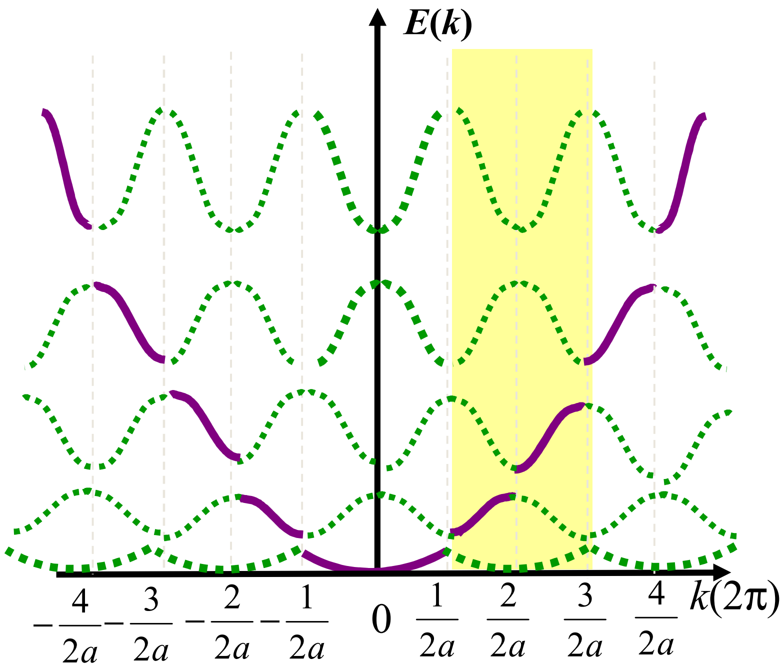
$$-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}$$

$$k' = k + \frac{2\pi}{a}$$

$$\begin{bmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \frac{\hbar^2}{2m_0}(k-\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & V_{-1} & V_{-2} & \cdots \\ \cdots & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}k^2+V_0-E & V_{-1} & \cdots \\ \cdots & V_2 & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}(k+\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \frac{\hbar^2}{2m_0}(k'-\frac{4\pi}{a})^2+V_0-E & V_{-1} & V_{-2} & \cdots \\ \cdots & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}(k'-\frac{2\pi}{a})^2+V_0-E & V_{-1} & \cdots \\ \cdots & V_2 & V_1 & \frac{\hbar^2}{2m_0}(k')^2+V_0-E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}$$

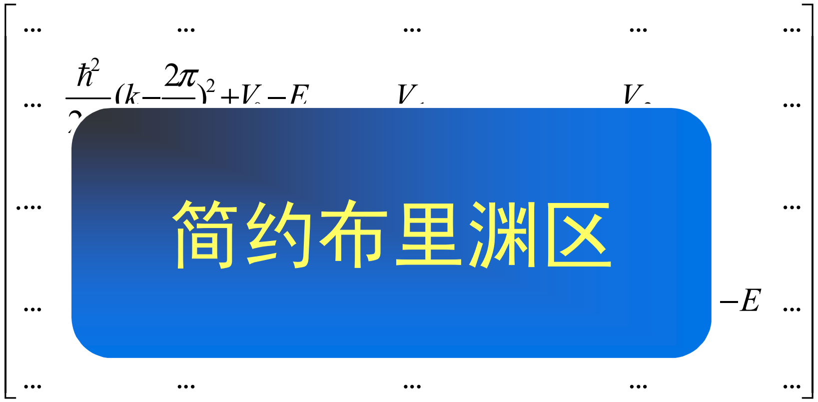


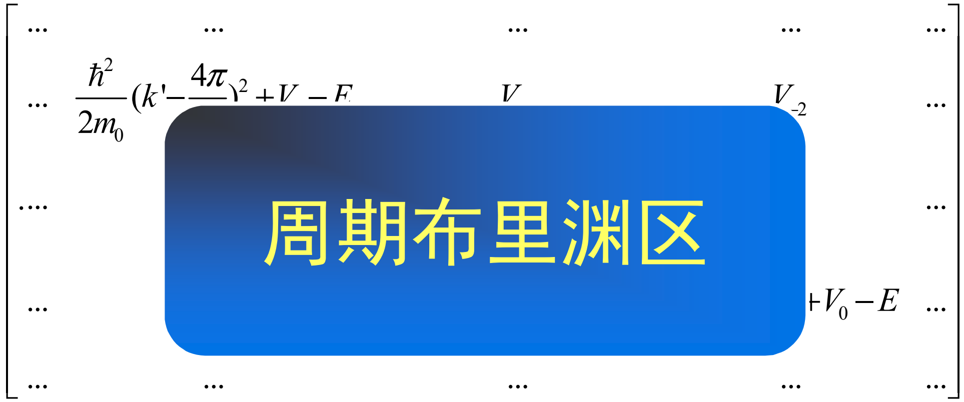


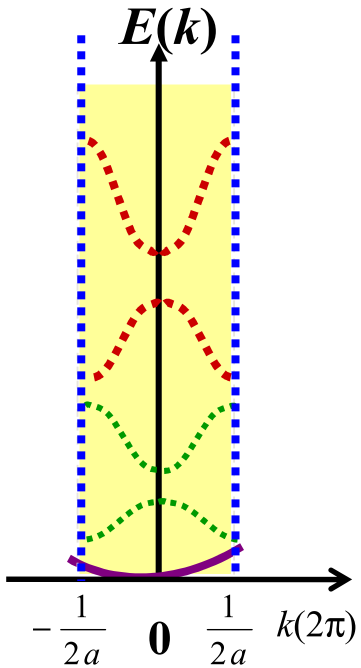
简约布里渊区和周期布里渊区图景

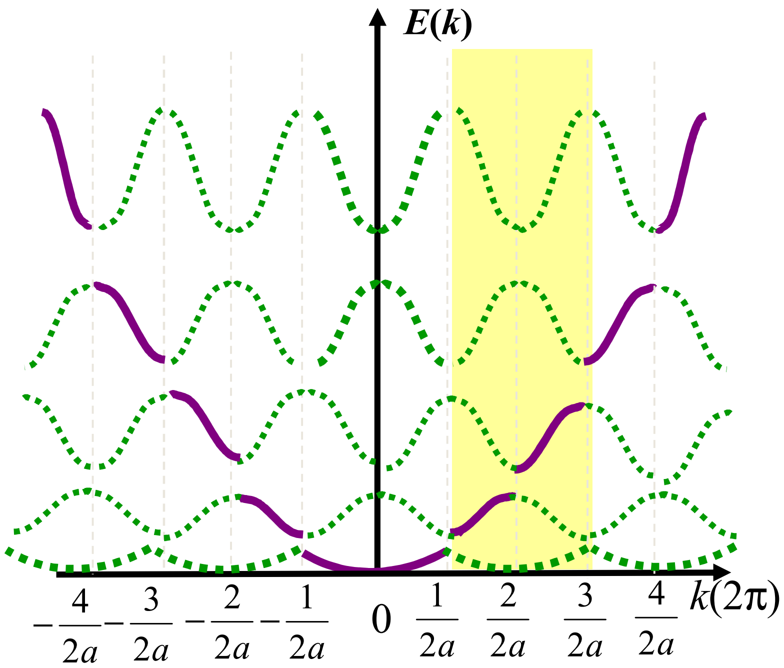
$$-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}$$

$$k' = k + \frac{2\pi}{a}$$









固体能带理论

- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
    - 基于布洛赫定理直接求解薛定谔方程——了解
    - 简约布里渊区和周期布里渊区
  - 一维近自由电子近似

布洛赫固体电子能带理论

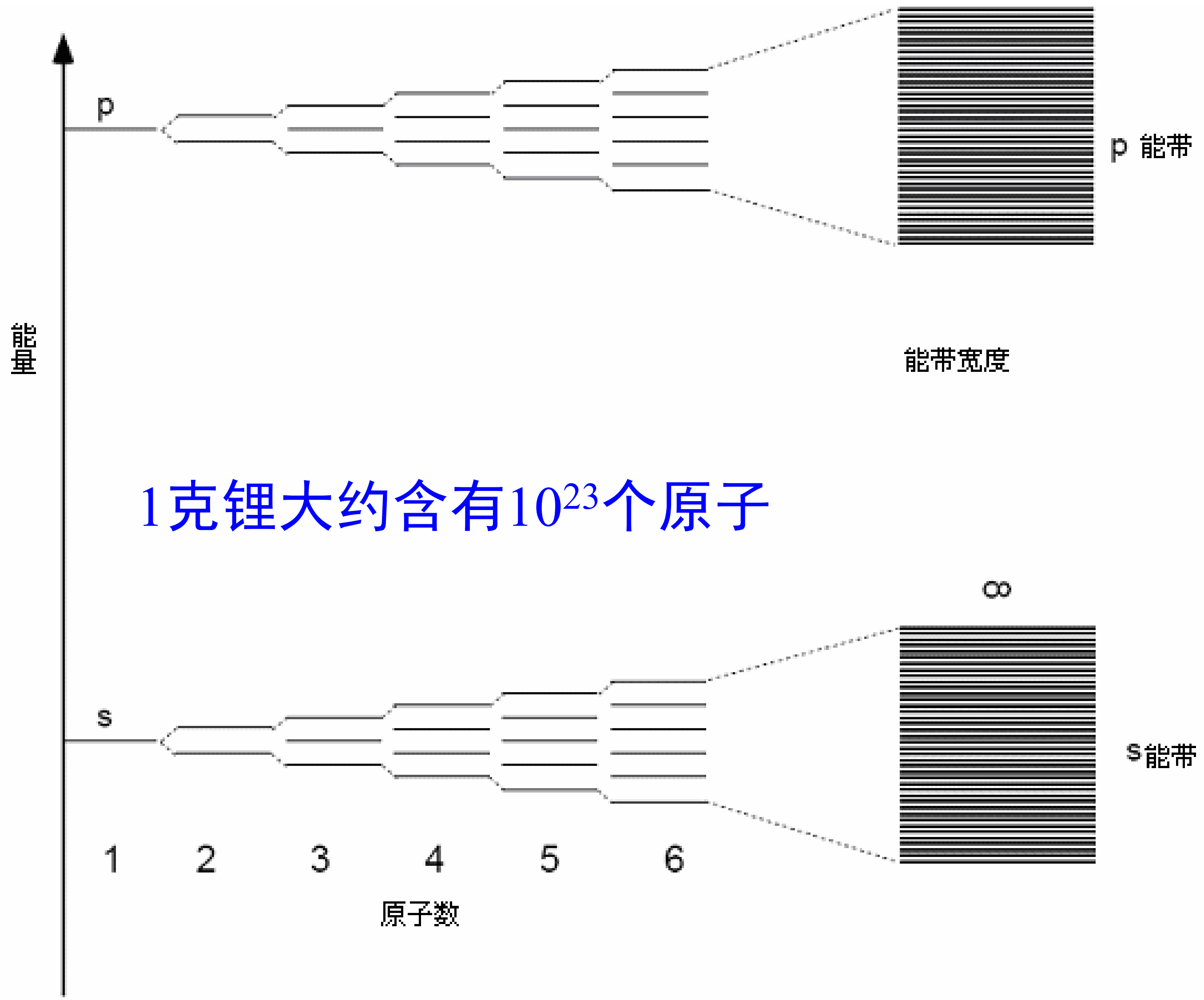
要解析地解出包含周期势的薛定谔方程是很难的，因此必须使用各种微扰论来简化问题

1. 紧束缚模型——原子轨道线性组合法

1928年布洛赫提出的第一个能带计算方法。电子在一个原子附近时，将主要受到该原子场的作用，把其它原子场的作用看成是微扰——零级哈密顿量是孤立原子的哈密顿量

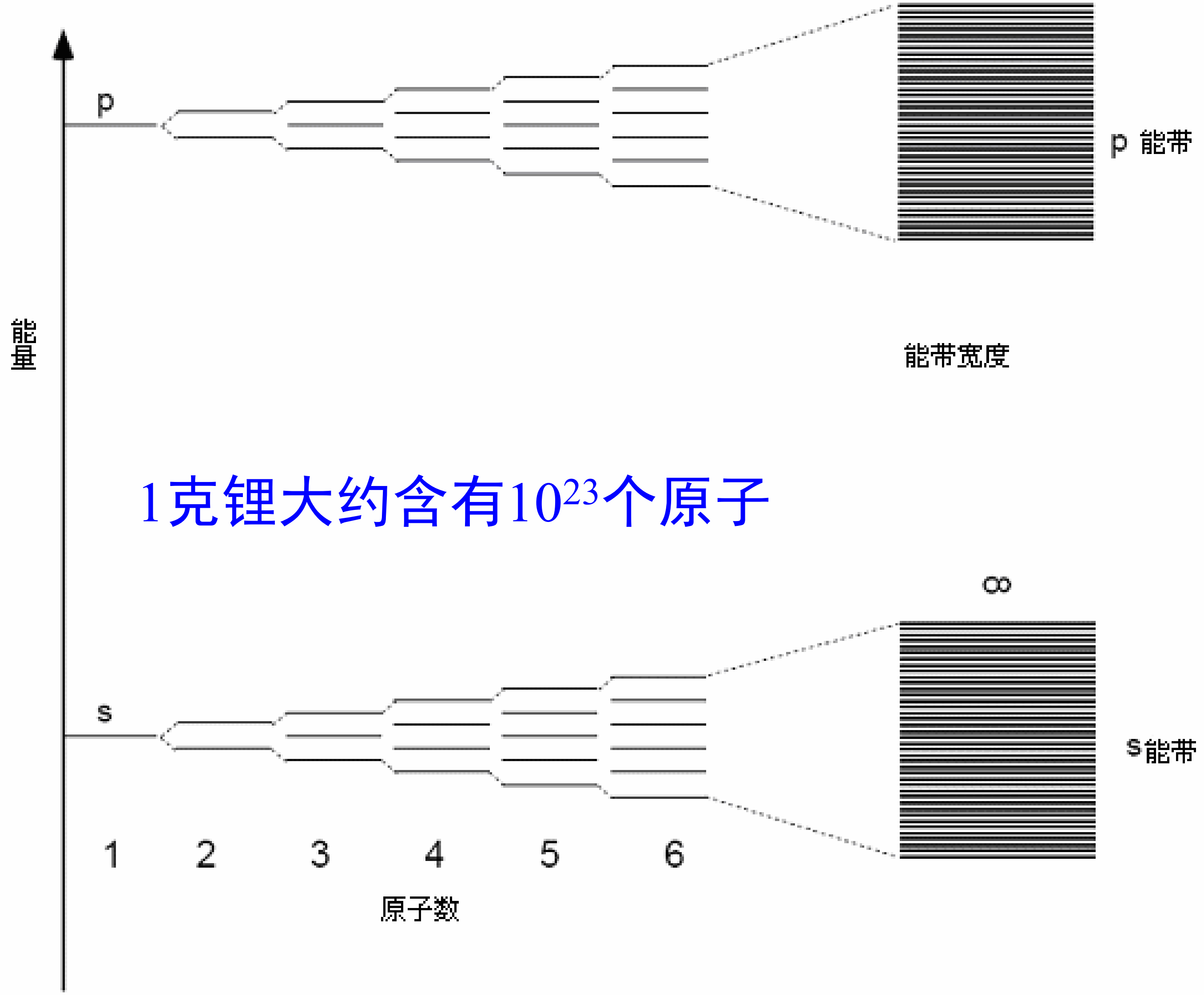
用原子轨道的线性组合来构成晶体中电子共有化运动的轨道：

$$\psi(r)=\sum_m a_m \varphi_i(r-R_m)$$



1克锂大约含有10^{23}个原子

N个锂原子结合时，2s能级分裂为N个能级，能级间距很近如同带状，形象的被称为2s能带



能带的特征——能级成带状分布

带内能级间距很近，能带间的间距较大

布洛赫固体电子能带理论

要解析地解出包含周期势的薛定谔方程是很难的，因此必须使用各种微扰论来简化问题

1. 紧束缚模型——原子轨道线性组合法

1928年布洛赫提出的第一个能带计算方法。电子在一个原子附近时，将主要受到该原子场的作用，把其它原子场的作用看成是微扰——零级哈密顿量是孤立原子的哈密顿量

用原子轨道的线性组合来构成晶体中电子共有化运动的轨道：

$$\psi(r) = \sum_m a_m \varphi_i(r - R_m)$$

适用于解释被原子所束缚的内层电子的运动状态

难以用于解释参与共有化运动的价电子的运动状态

布洛赫固体电子能带理论

要解析地解出包含周期势的薛定谔方程是很难的，因此必须使用各种微扰论来简化问题

1. 紧束缚模型

零级哈密顿量是孤立原子的哈密顿量，把其它原子场的作用看成是微扰

适用于解释被原子所束缚的内层电子的运动状态

2. 近自由电子近似（弱晶格近似）

零级哈密顿量是自由电子的哈密顿量(索末菲模型)，周期性势场的作用看成是微扰

适用于解释参与共有化运动的外层价电子的运动状态

近自由电子近似的基本思想

- 问题：如何定量求解周期性势场中的薛定谔方程？
- 思路：
  - 假定晶体中电子是在很弱的周期场中运动
  - 电子的运动情况很像自由电子，但受到势场的影响
  - 势场很弱，周期势场对电子状态影响可以用微扰论处理

一维晶格势场：$V(x)=\overline{V}+\Delta V(x)$

$$\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\left[E-V(x)\right]\psi=0$$

量子力学——微扰理论

体系的能量本征值问题除了少数体系，往往不能严格求解，因此，在处理各种实际问题时，除了采用适当的模型以简化问题外，往往还需要采合适的近似解法。微扰理论是应用最广泛的近似方法

薛定谔波动方程 $H\psi_k = E(k)\psi_k$

Hamilton量分为两部分：

$$H = H_0 + H'$$

设H_0的本征值和本征函数比较容易解出，或已有现成的解。从经典物理来理解，与H_0相比，H'是个很小的量，称为微扰

因此，可以在H_0的基础上，把H'的影响逐级考虑进去，以求出薛定谔方程尽可能精确的近似解

微扰求解薛定谔方程

- 根据微扰理论，分别对电子能量$E(k)$和波函数$\psi(k)$展开

$$E(k) = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \cdots$$

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} + \psi_k^{(2)} + \cdots$$

将以上各展开式代入Schrödinger方程中，得到各个阶次的微扰方程：

$$H_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$$ ——零阶微扰方程

$$H_0\psi_k^{(1)} + H'\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(1)} + E_k^{(1)}\psi_k^{(0)}$$ ——一阶微扰方程

$$H_0\psi_k^{(2)} + H'\psi_k^{(1)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(2)} + E_k^{(1)}\psi_k^{(1)} + E_k^{(2)}\psi_k^{(0)}$$

——二阶微扰方程

周期性势场下电子的波动方程

- 一维周期势场中的薛定谔波动方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi_k^0(x)=E\psi_k^0(x)$$

一维晶格势场： $V(x)=\overline{V}+\Delta V$

对平均场的偏离量

周期势场的平均值

将$V(x)$展成付里叶级数：

$$V(x)=\sum_n V_n exp\left[i\frac{2\pi}{a}nx\right]=\overline{V}+\underbrace{\boxed{\sum_{n\neq 0} V_n exp\left[i\frac{2\pi}{a}nx\right]}}_{\Delta V}$$

周期性势场的微扰

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)=H_0+H' \qquad V(x)=\overline{V}+\sum_{n\neq 0}V_n exp\left[i\frac{2\pi}{a}nx\right]$$

零级哈密顿量：
$$H_0=-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2}{dx^2}+\overline{V}$$

微扰哈密顿量：
$$H'=\sum_{n\neq 0}\underline{V_n}\exp\left(i\frac{2\pi nx}{a}\right)$$

特别注意此处傅立叶级数V_n的定义

微扰求解薛定谔方程

- 根据微扰理论，分别对电子能量$E(k)$和波函数$\psi(k)$展开

$$E(k)=E_k^{(0)}+E_k^{(1)}+E_k^{(2)}+\cdots$$

$$\psi_k=\psi_k^{(0)}+\psi_k^{(1)}+\psi_k^{(2)}+\cdots$$

将以上各展开式代入Schrödinger方程中，得到各个阶次的微扰方程：

$$\boxed{H_0\psi_k^{(0)}=E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}}$$ ——零阶微扰方程

$$H_0\psi_k^{(1)}+H'\psi_k^{(0)}=E_k^{(0)}\psi_k^{(1)}+E_k^{(1)}\psi_k^{(0)}$$ ——一阶微扰方程

$$H_0\psi_k^{(2)}+H'\psi_k^{(1)}=E_k^{(0)}\psi_k^{(2)}+E_k^{(1)}\psi_k^{(1)}+E_k^{(2)}\psi_k^{(0)}$$

——二阶微扰方程

基态（零级解）

零级解：$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \overline{V}$$

E 为 k 的函数，
具有抛物线的形式

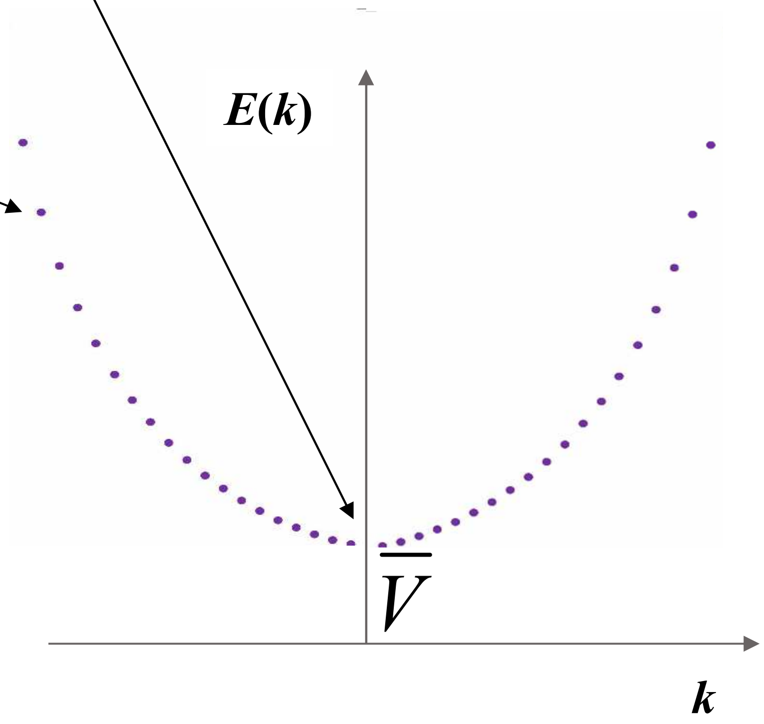
零级解是自由电子波函数

k 取离散值：**E 的本征值**

$$k = \frac{2\pi l_x}{Na}$$

波恩卡曼条件

l_x 是整数



问题：$\overline{V}$ 的物理意义是什么？

基态（零级解）

令 $\overline{V}=0$

零级方程： $H_0\psi_k^{(0)}=E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$ 能量本征值： $E_k^{(0)}=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m_0}$

相应归一化波函数： $\psi_k^{(0)}=\dfrac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$

正交归一性： $\int_0^L \psi_{k'}^{(0)*}\psi_k^{(0)}dx=\langle k'|k\rangle=\delta_{k'k}$

$$\int_0^{Na}\psi_{k'}^{(0)*}\psi_k^{(0)}dx=\frac{1}{L}\int_0^{Na}e^{i(k-k')x}dx$$

$$=\begin{cases}1 & k=k'\\ \dfrac{1}{iL(k-k')}e^{i(k-k')x}\Big|_0^{Na}=0 & k\neq k'\end{cases}$$

L=Na

$$k-k'=\frac{2\pi}{Na}\cdot\Delta l_x$$

Δl_x 是整数

$$k'-k=\frac{2\pi}{Na}(l_x'-l_x)=\frac{2\pi}{Na}\Delta l_x,\Delta l_x\neq 0\ \text{and}\in Z$$

周期性势场微扰

- 根据微扰理论，分别对电子能量$E(k)$和波函数$\psi(k)$展开

$$E(k)=E_k^{(0)}+E_k^{(1)}+E_k^{(2)}+\cdots$$

$$\psi_k=\psi_k^{(0)}+\psi_k^{(1)}+\psi_k^{(2)}+\cdots$$

将以上各展开式代入Schrödinger方程中，得到各个阶次的微扰方程：

$$H_0\psi_k^{(0)}=E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$$ ——零阶微扰方程

$$\boxed{H_0\psi_k^{(1)}+H'\psi_k^{(0)}=E_k^{(0)}\psi_k^{(1)}+E_k^{(1)}\psi_k^{(0)}}$$ ——一阶微扰方程

$$H_0\psi_k^{(2)}+H'\psi_k^{(1)}=E_k^{(0)}\psi_k^{(2)}+E_k^{(1)}\psi_k^{(1)}+E_k^{(2)}\psi_k^{(0)}$$

——二阶微扰方程

周期性势场一级微扰

能量本征值的一级修正为：

$$E_k^{(1)} = \int \left(\psi_k^0\right)^* [\Delta V] \psi_k^0 dx = \langle k | \Delta V | k \rangle \mathbf{=0}$$

$$\boxed{V(x) = \overline{V} + \Delta V}$$

$$\int \left(\psi_k^0\right)^* \left[V(x) \text{-} \overline{V} \right] \psi_k^0 dx$$

$$= \int \left(\psi_k^0\right)^* V(x) \ \psi_k^0 dx \text{-} \overline{V} \int \left(\psi_k^0\right)^* \psi_k^0 dx$$

$$= \overline{V} \text{-} \overline{V} = 0$$

周期性势场一级微扰

能量本征值的一级修正为：

$$E_k^{(1)} = \int \left(\psi_k^0\right)^* [\Delta V] \psi_k^0 dx = \langle k|\Delta V|k\rangle \;\mathbf{=0}$$

$$\boxed{\Delta V = \sum_{n\neq 0} V_n exp\left[i\frac{2\pi}{a}nx \right]}$$

$$\langle k|\Delta V|k\rangle = \frac{1}{Na}\int_0^{Na} exp(-ikx)\Delta V exp(ikx)dx$$

$$= \sum_{n\neq 0} \frac{1}{Na}\int_0^{Na} V_n exp\left[i(\frac{2\pi}{a}n)x \right]dx$$

周期性势场微扰

- 根据微扰理论，分别对电子能量$E(k)$和波函数$\psi(k)$展开

$$E(k) = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \cdots$$

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} + \psi_k^{(2)} + \cdots$$

将以上各展开式代入Schrödinger方程中，得到各个阶次的微扰方程：

$$H_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$$ ——零阶微扰方程

$$H_0\psi_k^{(1)} + H'\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(1)} + E_k^{(1)}\psi_k^{(0)}$$ ——一阶微扰方程

$$\boxed{H_0\psi_k^{(2)} + H'\psi_k^{(1)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(2)} + E_k^{(1)}\psi_k^{(1)} + E_k^{(2)}\psi_k^{(0)}}$$

——二阶微扰方程

周期性势场微扰

能量本征值的一级修正为：

$$E_k^{(1)} = \int \left(\psi_k^0\right)^* [\Delta V] \psi_k^0 dx = \langle k | \Delta V | k \rangle = 0$$

能量本征值的二级修正为：

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'}{}' \frac{\left| \langle k' | \Delta V | k \rangle \right|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}$$

非简并： $\left| E_k^0 - E_{k'}^0 \right| \neq 0$

$\sum_{k'}{}'$ 代表积分中不包括 $k'=k$ 这一项

固体能带理论

- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
    - 基于布洛赫定理直接求解薛定谔方程——了解
    - 简约布里渊区和周期布里渊区
  - 一维近自由电子近似
    - 非简并微扰

周期性势场的二级微扰

本征值的二级修正为：

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'}{}' \frac{\left|\langle k'|\Delta V|k\rangle\right|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}$$

$$\boxed{\Delta V = \sum_{n\neq 0} V_n exp\left[i\frac{2\pi}{a}nx\right]}$$

$$\langle k'|\Delta V|k\rangle = \frac{1}{Na}\int_0^{Na} exp(-ik'x)\Delta V exp(ikx)dx$$

$$= \sum_{n\neq 0} \frac{1}{Na}\int_0^{Na} V_n exp\left[i(-k'+\frac{2\pi}{a}n+k)x\right]dx$$

微扰的物理分析：

考虑了所有其它 k' 状态对于 k 状态的影响，

这些影响的强弱则与势场起伏有关

能量本征值的二级微扰

$$\langle k'|\Delta V|k\rangle = \sum_{n\neq 0} \frac{1}{Na}\int_0^{Na} V_n exp\left[i(-k'+\frac{2\pi}{a}n+k)x\right]dx$$

$$k = \frac{2\pi l_x}{Na} \longrightarrow k'-k = \frac{2\pi}{Na}(l_x' - l_x) = \frac{2\pi}{Na}m, m \neq 0$$

$$-k'+\frac{2\pi}{a}n+k = \frac{2\pi}{a}(n-\frac{m}{N})$$

$$\langle k'|\Delta V|k\rangle = \sum_{n\neq 0} \frac{1}{Na}\int_0^{Na} V_n exp\left[i\frac{2\pi}{a}x(n-\frac{m}{N})\right]dx$$

能量本征值的二级微扰

$$\langle k'|\Delta V|k\rangle = \sum_{n\neq 0} \frac{1}{Na}\int_0^{Na} V_n exp\left[i(-k'+\frac{2\pi}{a}n+k)x\right]dx$$

情况1： $n-\frac{m}{N}=0$ $\qquad k'-k=\frac{2\pi}{a}n$

$$\int_0^{Na} exp\left[i\frac{2\pi}{a}x(n-\frac{m}{N})\right]dx = Na \Rightarrow \langle k'|\Delta V|k\rangle = V_n, n\neq 0$$

情况2： $n-\frac{m}{N}\neq 0$ $\qquad k'-k\neq\frac{2\pi}{a}n$

$$\int_0^{Na} exp\left[i\frac{2\pi}{a}x(n-\frac{m}{N})\right]dx = \int_0^{Na} exp\left[i\frac{2\pi}{Na}x(Nn-m)\right]dx$$

$$\Rightarrow \langle k'|\Delta V|k\rangle = 0$$

能量本征值的二级微扰

能量本征值的二级修正为：

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'} \frac{\left|\left\langle k'\middle|\Delta V\middle|k\right\rangle\right|^2}{\boxed{E_k^0 - E_{k'}^0}}$$

$$\left\langle k'\middle|\Delta V\middle|k\right\rangle = \frac{1}{Na}\int_0^{N_a} exp(-ik'x)\Delta V exp(ikx)dx$$

$$= \begin{cases} V_n & , \quad -k'+\dfrac{2\pi}{a}n+k=0 \\ 0 & , \quad \text{other } k' \end{cases}$$

$$\boxed{k' = \frac{2\pi}{a}n + k, n \neq 0}$$

k'对应的波可以看作 k状态波的散射波

能量本征值的二级微扰

能量本征值的二级修正为：

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'\neq k} \frac{\left|\langle k'|\Delta V|k\rangle\right|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}$$

$$\boxed{\begin{aligned} E_k^{(0)} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \\ \Delta V &= \sum_{n\neq 0} V_n exp\left[i\frac{2\pi}{a}nx\right] \end{aligned}}$$

$$= \sum_{n\neq 0} \frac{\left|V_n\right|^2}{\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[k^2 - \left(k + \frac{2\pi}{a}n\right)^2\right]}$$

k'对应的波可以看作 k状态波在周期性势场各频率分量对应的散射波→自由电子波函数经过周期势场的散射后改变了原有的能量

周期性势场微扰

能量本征值的一级修正为：

$$E_k^{(1)}=\int\left(\psi_k^0\right)^*[\Delta V]\psi_k^0dx=\langle k|\Delta V|k\rangle=0$$

能量本征值的二级修正为：

$$E_k^{(2)}=\sum_{k'}{}'\frac{\left|\langle k'|\Delta V|k\rangle\right|^2}{E_k^0-E_{k'}^0}=\sum_{n\neq0}\frac{\left|V_n\right|^2}{\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[k^2-\left(k+\frac{2\pi}{a}n\right)^2\right]}$$

非简并：$\left|E_k^0-E_{k'}^0\right|\neq0$

波函数的一级修正：

$$\psi_k^{(1)}=\sum_{k'}{}'\frac{\langle k'|\Delta V|k\rangle}{E_k^0-E_{k'}^0}\psi_{k'}^0$$

周期势场下对电子波函数的修正

波函数的一级修正：

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k'}{}' \frac{\langle k'|\Delta V|k\rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0}\psi_{k'}^0$$

$$\langle k'|\Delta V|k\rangle = \frac{1}{Na}\int_0^{Na} exp(-ik'x)\Delta V exp(ikx)dx$$

$$= \begin{cases} V_n & , \quad k' = \dfrac{2\pi}{a}n + k, n \neq 0 \\ 0 & , \quad \text{other } k' \end{cases}$$

波函数的一级修正

$$\psi_k = \psi_k^0 + \psi_k^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \sum_{n\neq 0} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[k^2 - \left(k + \frac{n}{a}2\pi\right)^2\right]} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k+2\pi\frac{n}{a})x}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left\{ 1 + \sum_{n\neq 0} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[k^2 - \left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)^2\right]} \cdot exp\left[i\frac{2\pi}{a}nx\right] \right\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} u_k(x)$$

波函数的一级修正

倒格矢

散射波的振幅

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left\{ 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[k^2 - \left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)^2\right]} \cdot exp\left[i \frac{2\pi}{a} nx \right] \right\}$$

前进平面波

求和号表示了散射波的叠加

周期场中的电子波函数是由波矢为k的前进平面波与被周期势场散射的各散射波叠加而成

波函数的一级修正

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left\{ 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[k^2 - \left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)^2\right]} \cdot exp\left[i \frac{2\pi}{a} nx\right] \right\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} u_k(x)$$ 布洛赫波函数

由于大括号内的指数函数当 x 改变 a 的整数倍时不变，是晶格的周期函数。

周期场中的电子波函数等于自由电子波函数乘上晶格周期函数——调幅平面波

布洛赫函数

被周期函数所调制幅的平面波形式

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u(\vec{r})$$

平面波：

自由粒子在晶体中传播的行波，平面波因子反映了电子在整个晶体（所有原胞）的共有化运动

周期函数：

使得其振幅由一个原胞到另外一个原胞周期性地振荡反映了单个原胞中电子的运动

波函数的一级修正

倒格矢

散射波的振幅

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left\{ 1 + \sum_{n \neq 0} \boxed{\frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[k^2 - \left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)^2\right]}} \cdot \exp\left[i \frac{2\pi}{a} nx \right] \right\}$$

前进平面波

求和号表示了散射波的叠加

一般情况下，各原子所产生的散射波的位相之间没有什么关系，彼此抵消，周期场对前进平面波影响不大，如果忽略这个影响，则是一个自由电子波函数。这正是零次近似的情形。——近自由电子近似

波函数的一级修正

散射波的振幅　　倒格矢

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\left\{1+\sum_{n\neq 0}\boxed{\frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[k^2-\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)^2\right]}}\cdot exp\left[i\frac{2\pi}{a}nx\right]\right\}$$

前进平面波

求和号表示了散射波的叠加

k 取值在布里渊区边界 $k=-\dfrac{n\pi}{a}$ 时，$\left[k^2-\left(k+\dfrac{2\pi n}{a}\right)^2\right]=0$

能量简并状态，$\left|E_k^0-E_{k'}^0\right|\neq 0$ 不再成立

k 取值在布里渊区的情况

k 取值在布里渊区边界 $k=-\dfrac{n\pi}{a}$ 时，$\left[k^2-\left(k+\dfrac{2\pi n}{a}\right)^2\right]=0$

散射波矢：$k'=k+\dfrac{2\pi n}{a}=\dfrac{\pi n}{a}$

作为电子的波函数：$k'=\dfrac{2\pi}{\lambda}$

$\Rightarrow$ $2a=n\lambda$

布拉格定律

$2d\sin\theta=n\lambda$

此时: $k'=\pi n/a$对前进波的影响最大，可忽略其它散射波的影响，电子波函数就是波矢为 k 和k'的两个平面波叠加形成的驻波

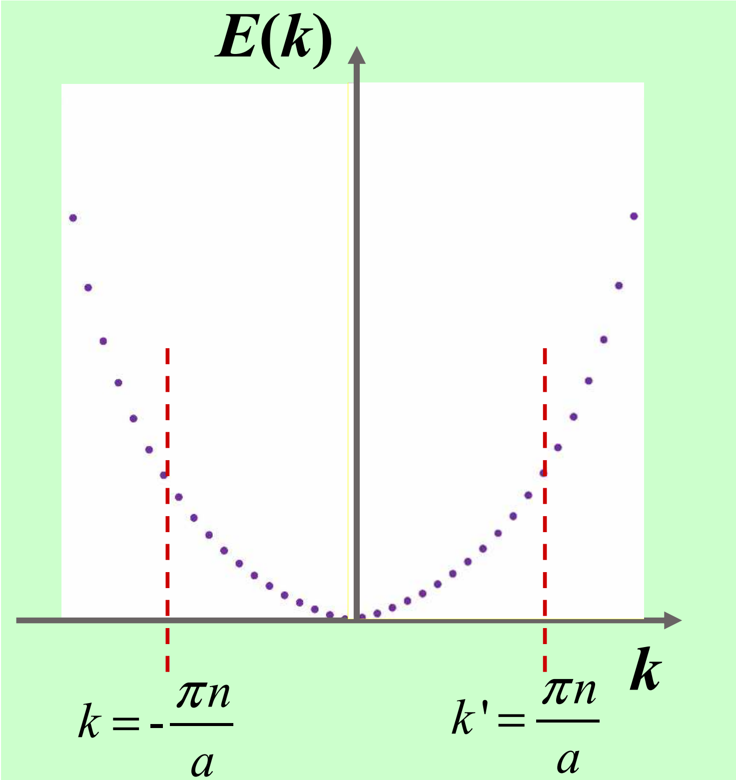
简并状态对应的处理方法

k 取值在布里渊区边界时:

$$k=-\frac{n\pi}{a} \qquad k'=k+\frac{2\pi n}{a}=\frac{\pi n}{a}$$

$$\left[k^2-\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)^2\right]=0$$

$$E^0(k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m_0}=\frac{\hbar^2(k')^2}{2m_0}=E^0(k')$$



存在简并状态，能量相等，即不同的本征态：

$$\psi^0(k)=\frac{1}{\sqrt{L}}\exp(ikx)$$

$$\psi^0(k')=\frac{1}{\sqrt{L}}\exp(ik'x)$$

具有相同的能量值！

简并微扰法

固体能带理论

- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
    - 基于布洛赫定理直接求解薛定谔方程——了解
    - 简约布里渊区和周期布里渊区
  - 一维近自由电子近似
    - 非简并微扰
    - 简并微扰

简并微扰计算

在简并微扰的计算中，零级近似波函数选择为简并态的线性组合：

$$\psi = a\psi_k^0 + b\psi_{k'}^0 \qquad (k = -\frac{n\pi}{a}, k' = \frac{n\pi}{a})$$

把波函数带回薛定谔波动方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2}{dx^2} + \overline{V}\right]\psi_k^0(x) = E_k^0\psi_k^0(x)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2}{dx^2} + \overline{V}\right]\psi_{k'}^0(x) = E_{k'}^0\psi_{k'}^0(x)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2}{dx^2} + \overline{V} + \Delta V\right](a\psi_k^0 + b\psi_{k'}^0) = E(a\psi_k^0 + b\psi_{k'}^0)$$

$$\left(E_k^0 + \Delta V\right)a\psi_k^0 + \left(E_{k'}^0 + \Delta V\right)b\psi_{k'}^0 = E(a\psi_k^0 + b\psi_{k'}^0)$$

简并微扰计算

量子力学复习：　对于 $H\psi = E\psi$

如果ψ是本征态，$\int \psi^* H\psi d\tau = \int \psi^* E\psi d\tau$

可求出在ψ下的能量本征值

如果ψ是叠加态，$\psi = \sum_n a_n \psi_n$

用每一个本征态共轭左乘后积分：

$$\int \psi_n^* H\psi_n d\tau = \int \psi_n^* E\psi_n d\tau$$ 本征态ψ_n的能量本征值

$$\int \psi_{n'}^* H\psi_n d\tau = \int \psi_{n'}^* E\psi_n d\tau$$ 本征态$\psi_{n'}$与ψ_n的相互作用能

简并微扰计算

$$\left(E_k^0+\Delta V\right)a\psi_k^0+\left(E_{k'}^0+\Delta V\right)b\psi_{k'}^0=E(a\psi_k^0+b\psi_{k'}^0)$$

两边左乘基态波函数 ψ_k 和 $\psi_{k'}$ 的共轭并积分，可得:

$$\begin{cases}(E_k^0-E)a+V_n^*b=0\\ V_n a+(E_{k'}^0-E)b=0\end{cases}$$

$$\psi_k^{(0)}=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\quad(k=-\frac{n\pi}{a},\ k'=\frac{n\pi}{a})\quad \int\psi_k^{0^*}\Delta V\psi_k^0dx=\int\psi_{k'}^{0^*}\Delta V\psi_{k'}^0dx=0$$

$$\int\psi_k^{0^*}\psi_k^0dx=\int\psi_{k'}^{0^*}\psi_{k'}^0dx=1\qquad \int\psi_{k'}^{0^*}\Delta V\psi_k^0dx=V_n$$

$$\int\psi_k^{0^*}\psi_{k'}^0dx=\int\psi_{k'}^{0^*}\psi_k^0dx=0\qquad \int\psi_k^{0^*}\Delta V\psi_{k'}^0dx=V_n^*$$

简并微扰计算

- a，b有解条件：$\begin{vmatrix} E_k^0 - E & V_n^* \\ V_n & E_{k'}^0 - E \end{vmatrix} = 0$

$$\left(E_k^0 - E\right)\left(E_{k'}^0 - E\right) - \left|V_n\right|^2 = 0$$

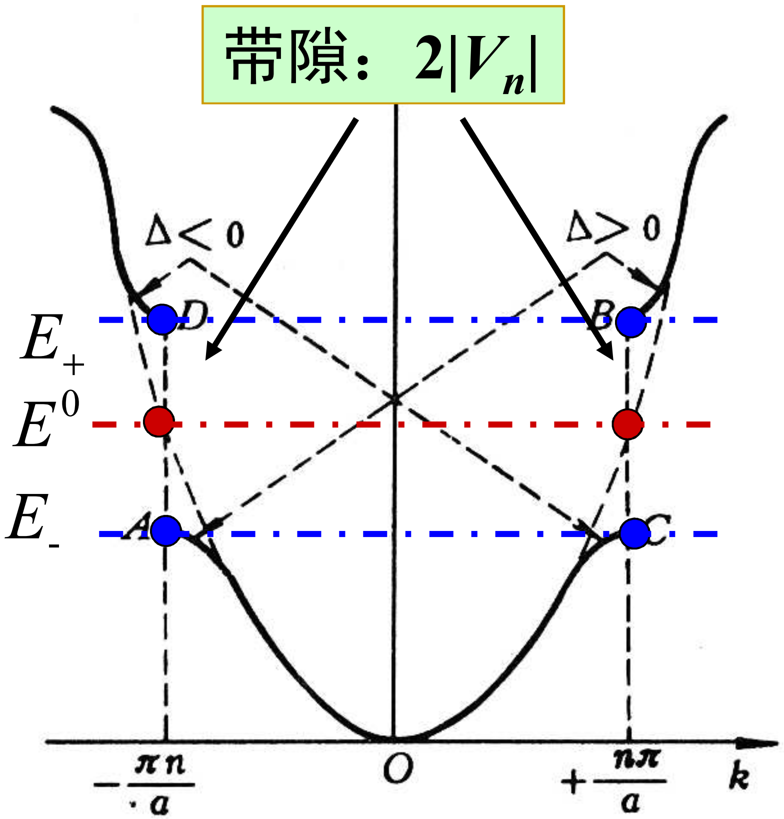
$$E_{\pm} = \frac{1}{2}\left\{\left(E_k^0 + E_{k'}^0\right) \pm \left[\left(E_k^0 - E_{k'}^0\right)^2 + 4\left|V_n\right|^2\right]^{1/2}\right\}$$

简并微扰计算——布里渊区边界

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\left\{\left(E_k^0+E_{k'}^0\right)\pm\left[\left(E_k^0-E_{k'}^0\right)^2+4\left|V_n\right|^2\right]^{1/2}\right\}$$

$$E_k^0=E_{k'}^0=E^0$$

$$E_{\pm}=\left\langle\begin{matrix}E^0+\left|V_n\right|\\E^0-\left|V_n\right|\end{matrix}\right.$$



$$V(x)=\sum_n V_n exp\left[i\frac{2\pi}{a}nx\right]$$

$$=V_0+\sum_n V_n exp\left[i\frac{2\pi}{a}nx\right]$$

布里渊区边界附近的情况

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\left\{\left(E_k^0+E_{k'}^0\right)\pm\left[\left(E_k^0-E_{k'}^0\right)^2+4\left|V_n\right|^2\right]^{1/2}\right\}$$

布里渊区边界附近 $k'=\frac{\pi n}{a}(1+\Delta),k=-\frac{\pi n}{a}(1-\Delta)$

$$E_k^0\approx E_{k'}^0\quad，\quad\left|E_k^0-E_{k'}^0\right|<<\left|V_n\right|$$

布里渊区边界附近的情况

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\left\{\left(E_{k}^{0}+E_{k'}^{0}\right)\pm\left[\left(E_{k}^{0}-E_{k'}^{0}\right)^{2}+4\left|V_{n}\right|^{2}\right]^{1/2}\right\}$$

布里渊区边界附近 $k'=\frac{\pi n}{a}(1+\Delta), k=-\frac{\pi n}{a}(1-\Delta)$

$$\frac{1}{2}\left(E_{k}^{0}+E_{k'}^{0}\right)=\frac{\hbar^{2}}{2m_{0}}\left(\frac{\pi n}{a}\right)^{2}(1+\Delta^{2})=T_{n}(1+\Delta^{2})$$

$$T_{n}=\frac{\hbar^{2}}{2m_{0}}\left(\frac{\pi n}{a}\right)^{2}$$

布里渊区边界附近的情况

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\left\{\left(E_k^0+E_{k'}^0\right)\pm\left[\left(E_k^0-E_{k'}^0\right)^2+4\left|V_n\right|^2\right]^{1/2}\right\}$$

布里渊区边界附近 $k'=\frac{\pi n}{a}(1+\Delta), k=-\frac{\pi n}{a}(1-\Delta)$ $T_n=\frac{\hbar^2}{2m_0}(\frac{\pi n}{a})^2$

$$\frac{1}{2}\left[\left(E_k^0-E_{k'}^0\right)^2+4\left|V_n\right|^2\right]^{1/2}\approx\left|V_n\right|\left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{E_k^0-E_{k'}^0}{2\left|V_n\right|}\right)^2\right]$$

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

$$\boxed{\left|E_k^0-E_{k'}^0\right|<<\left|V_n\right|}$$

布里渊区边界附近的情况

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\left\{\left(E_k^0+E_{k'}^0\right)\pm\left[\left(E_k^0-E_{k'}^0\right)^2+4\left|V_n\right|^2\right]^{1/2}\right\}$$

布里渊区边界附近 $k'=\frac{\pi n}{a}(1+\Delta), k=-\frac{\pi n}{a}(1-\Delta)$ $T_n=\frac{\hbar^2}{2m_0}(\frac{\pi n}{a})^2$

$$\frac{1}{2}\left(E_k^0+E_{k'}^0\right)=T_n(1+\Delta^2)$$

$$\frac{1}{2}\left[\left(E_k^0-E_{k'}^0\right)^2+4\left|V_n\right|^2\right]^{1/2}\approx\left|V_n\right|+\frac{2T_n^2\Delta^2}{\left|V_n\right|}$$

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

布里渊区边界附近的情况

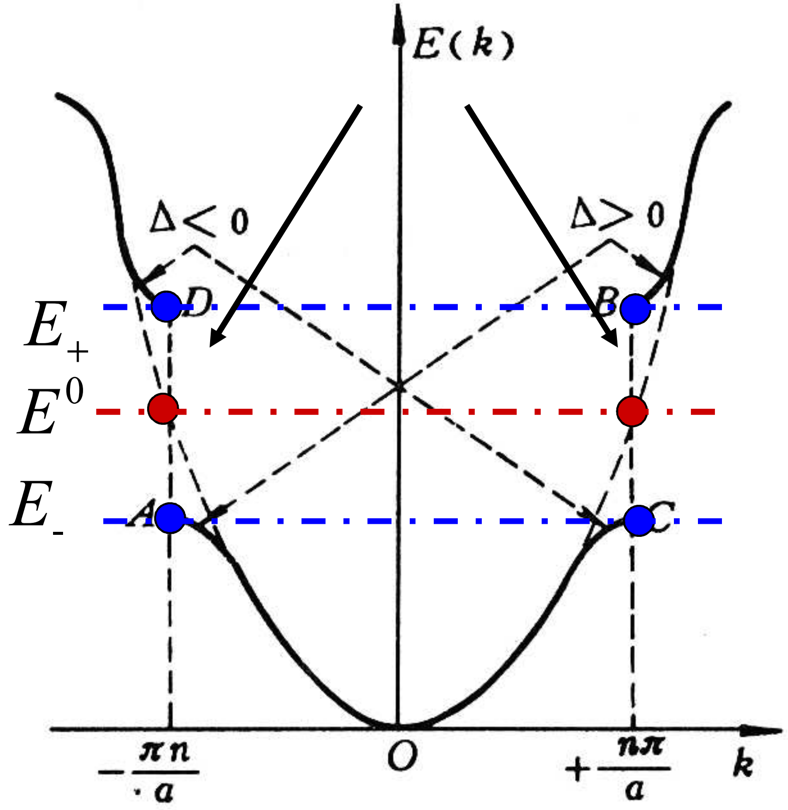
$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\left\{\left(E_k^0+E_{k'}^0\right)\pm\left[\left(E_k^0-E_{k'}^0\right)^2+4\left|V_n\right|^2\right]^{1/2}\right\}$$

$$E_k^0\approx E_{k'}^0\quad,\quad\left|E_k^0-E_{k'}^0\right|<<\left|V_n\right|$$

$$k'=\frac{\pi n}{a}(1+\Delta),k=-\frac{\pi n}{a}(1-\Delta)$$

$$T_n=\frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{\pi n}{a}\right)^2$$

$$E_{\pm}=\begin{cases}\bar{V}+T_n+\left|V_n\right|+\Delta^2T_n\left(\dfrac{2T_n}{\left|V_n\right|}+1\right)\\[2ex]\bar{V}+T_n-\left|V_n\right|-\Delta^2T_n\left(\dfrac{2T_n}{\left|V_n\right|}-1\right)\end{cases}$$



布里渊区边界附近的情况

$$E_k^0 \approx E_{k'}^0 \quad , \quad \left|E_k^0 - E_{k'}^0\right| << \left|V_n\right| \quad k' = \frac{\pi n}{a}(1+\Delta), k = -\frac{\pi n}{a}(1-\Delta)$$

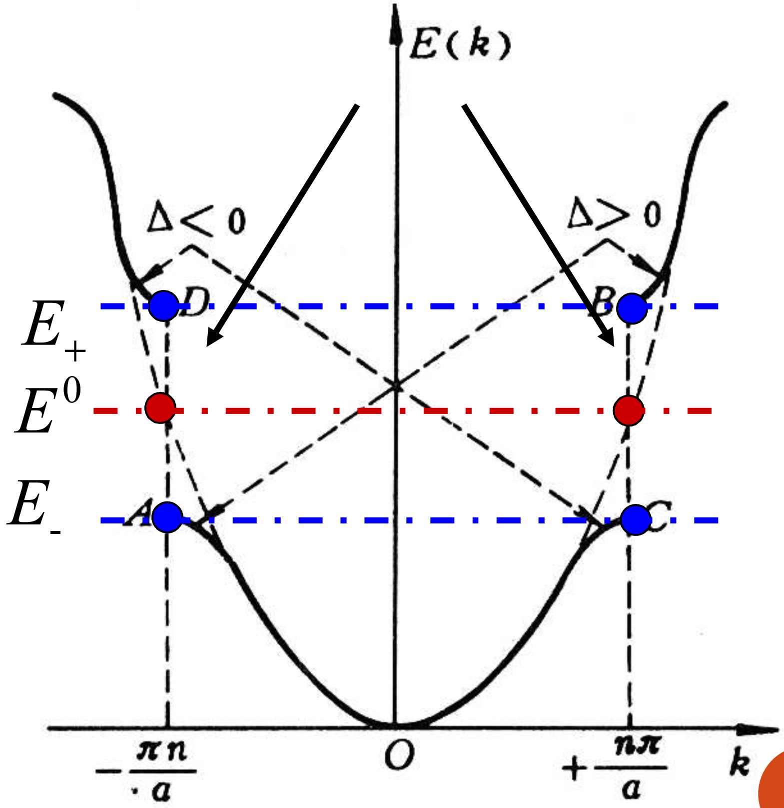
在布里渊区附近
***E-k*仍然抛物线关系**

$$T_n = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{\pi n}{a}\right)^2$$

$$E\left(\frac{\pi n}{a} + \Delta k\right) = E\left(\frac{\pi n}{a}\right) + A \cdot \Delta k^2$$

$$E\left(-\frac{\pi n}{a} + \Delta k\right) = E\left(-\frac{\pi n}{a}\right) - B \cdot \Delta k^2$$

$$E_{\pm} = \left\langle \begin{array}{l} \overline{V} + T_n + \left|V_n\right| + \Delta^2 T_n\left(\dfrac{2T_n}{\left|V_n\right|} + 1\right) \\ \overline{V} + T_n - \left|V_n\right| - \Delta^2 T_n\left(\dfrac{2T_n}{\left|V_n\right|} - 1\right) \end{array} \right.$$



简并微扰计算

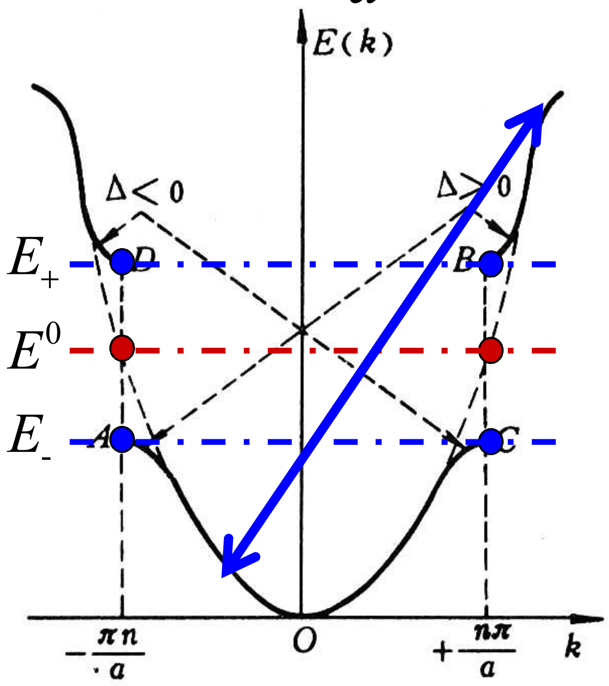
$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\left\{\left(E_k^0+E_{k'}^0\right)\pm\left[\left(E_k^0-E_{k'}^0\right)^2+4\left|V_n\right|^2\right]^{1/2}\right\}$$

k和k'能量差别比较大 $k'=\frac{\pi n}{a}(1+\Delta),k=-\frac{\pi n}{a}(1-\Delta)$

$\left|E_k^0-E_{k'}^0\right|>>\left|V_n\right|$ Δ很大

$$E_{\pm}=\left\langle\begin{array}{l} E_{k'}^0+\dfrac{\left|V_n\right|^2}{E_{k'}^0-E_k^0} \\ E_k^0-\dfrac{\left|V_n\right|^2}{E_{k'}^0-E_k^0}\end{array}\right.$$

$$E_k^{(2)}=\sum_{k'}{}'\frac{\left|\left\langle k'\right|\Delta V\left|k\right\rangle\right|^2}{E_k^0-E_{k'}^0}$$



简并微扰计算

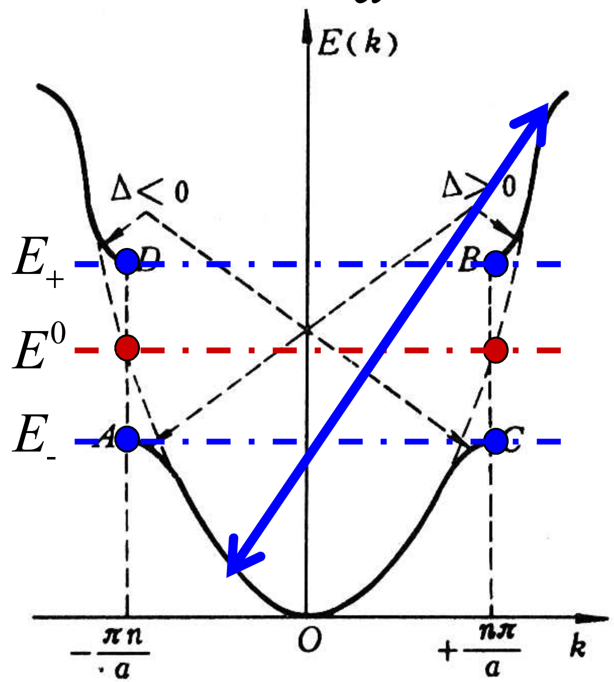
$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\left\{\left(E_k^0+E_{k'}^0\right)\pm\left[\left(E_k^0-E_{k'}^0\right)^2+4\left|V_n\right|^2\right]^{1/2}\right\}$$

k和k'能量差别比较大 $k'=\frac{\pi n}{a}(1+\Delta), k=-\frac{\pi n}{a}(1-\Delta)$

$\left|E_k^0-E_{k'}^0\right|>>\left|V_n\right|$ Δ很大

$$E_{\pm}=\begin{cases}E_{k'}^0+\dfrac{\left|V_n\right|^2}{E_{k'}^0-E_k^0}\\[2ex] E_k^0-\dfrac{\left|V_n\right|^2}{E_{k'}^0-E_k^0}\end{cases}$$

$$E_k^{(2)}=\sum_{k'}{}'\frac{\left|\left\langle k'\middle|\Delta V\middle|k\right\rangle\right|^2}{E_k^0-E_{k'}^0}$$



跟前面的一般微扰结果相近，仅保留了一项修正

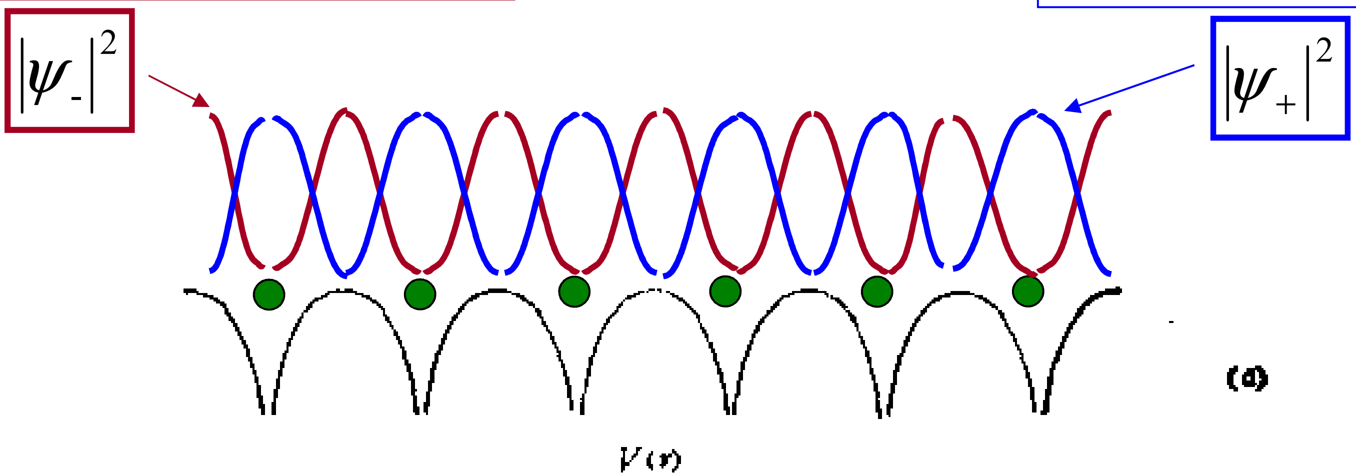
带隙产生的物理解释

在 $k=\pm\dfrac{n\pi}{a}$ 时，满足布拉格反射条件，前进波和反射波发生干涉形成驻波。驻波速度为零，即动能为零，总能量等于势能。而离子实附近和离子实之间势能不同，因此两个驻波的能量不同。

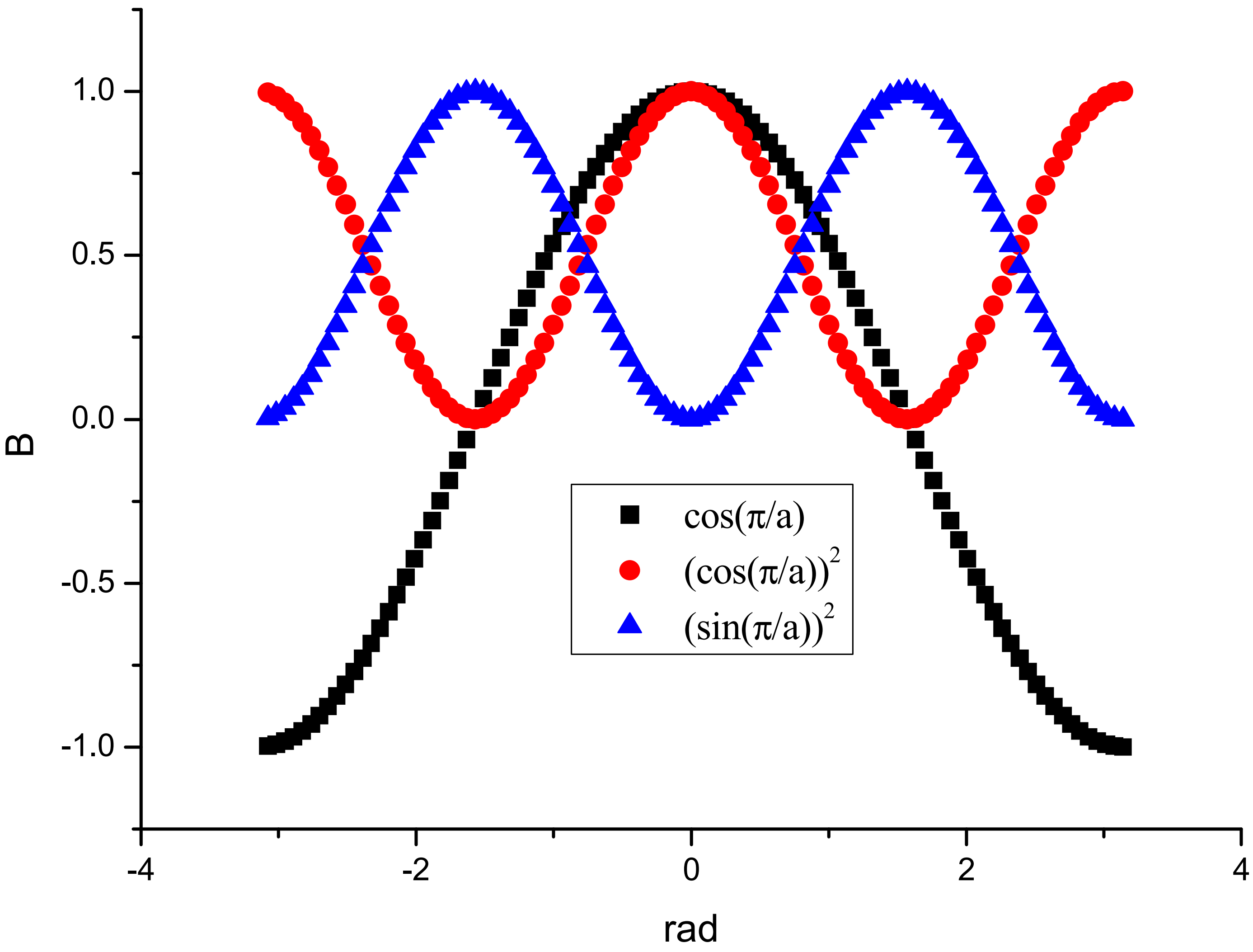
同一个k值存在两种能量，从而产生了能隙

波函数ψ₋使电子聚集在正离子实之间的区域内

波函数ψ₊使电子聚集在正离子实附近



驻波解



固体能带理论

- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
    - 基于布洛赫定理直接求解薛定谔方程——了解
    - 简约布里渊区和周期布里渊区
  - 一维近自由电子近似
    - 非简并微扰
    - 简并微扰
    - 能带与带隙，扩展布里渊区图景

能带与带隙的概念

周期势场的微扰:

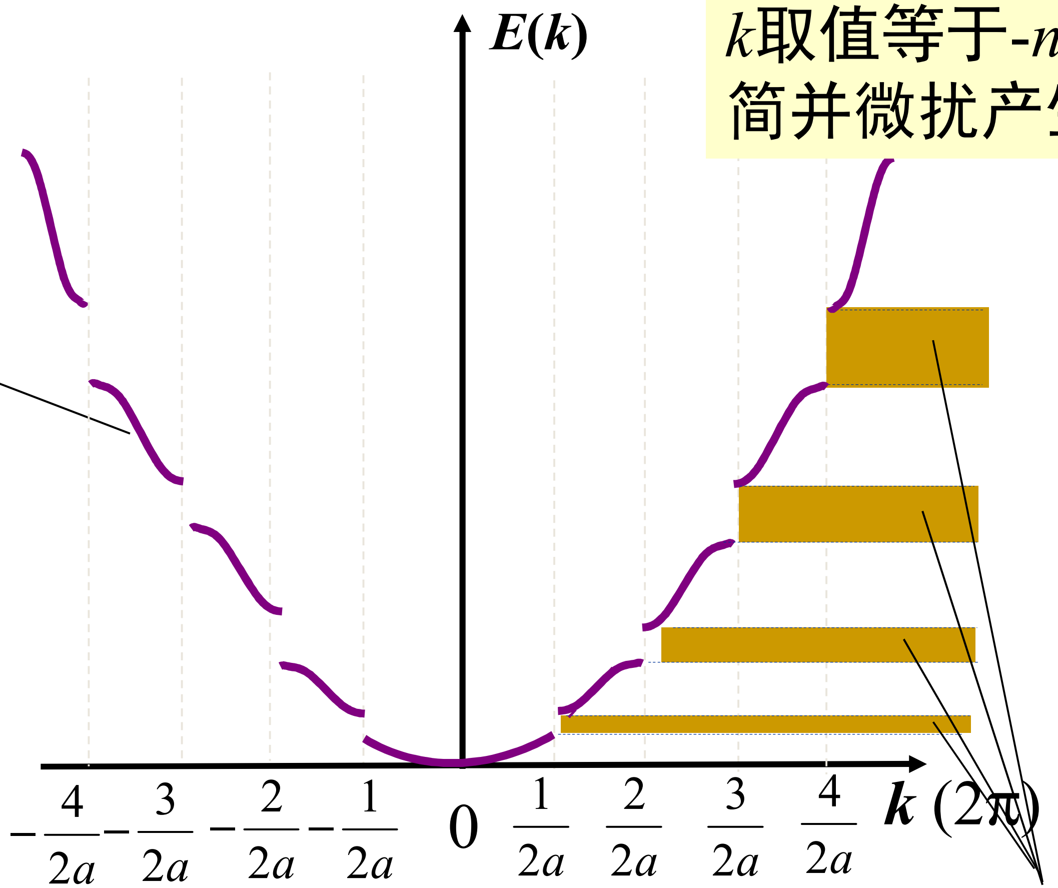
k状态只与$k+2n\pi/a$的状态相互作用能量的修正很小

零次近似解

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \overline{V}$$

$$k = \frac{2\pi n}{L} = \frac{2\pi n}{Na}$$

k取值等于$-n\pi/a$时简并微扰产生禁带



能隙（禁带）

能带与带隙的概念

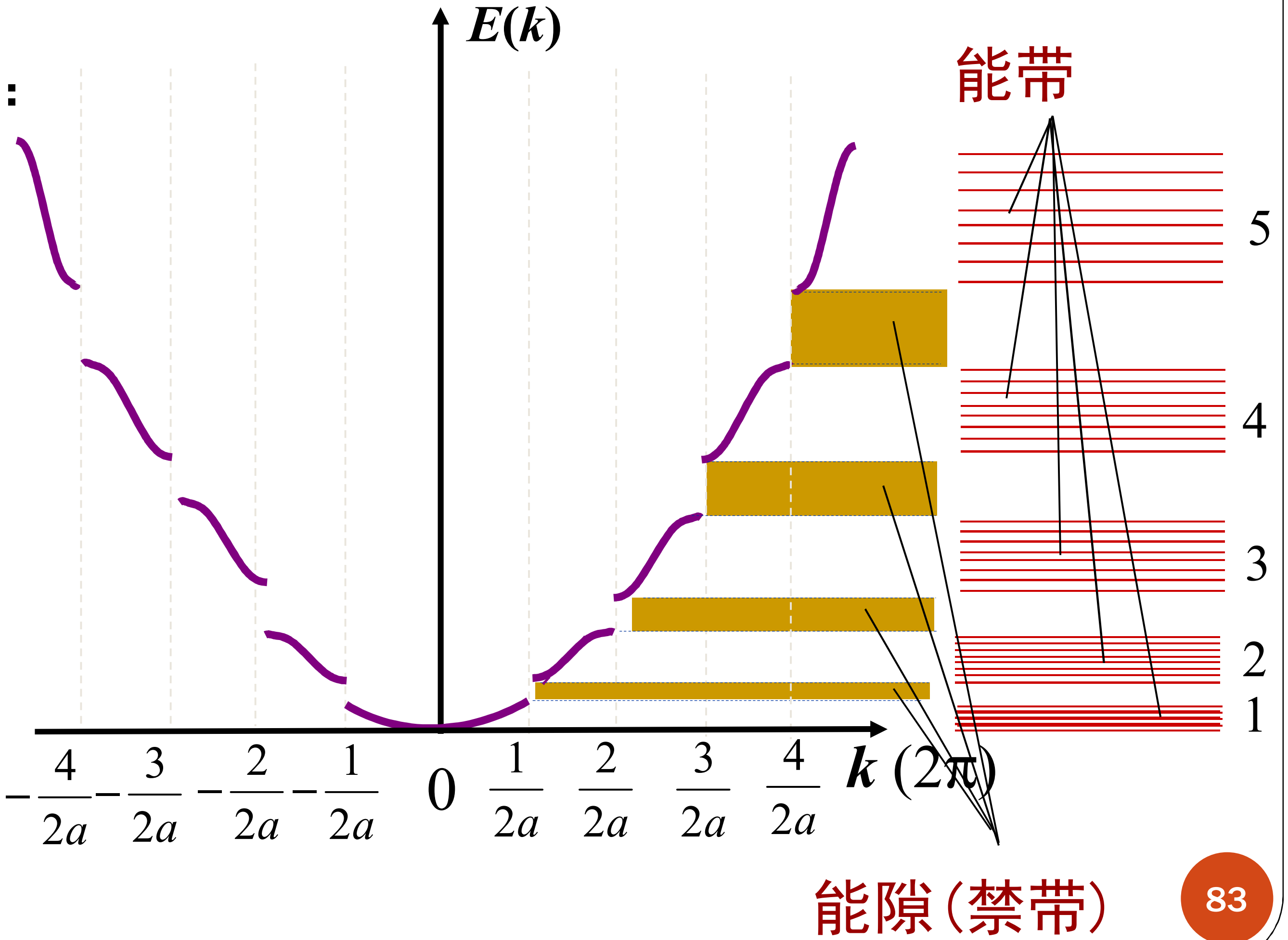
各能带内(一个布里渊区)包含的能级数正好等于晶格原胞数 N,当N很大时,相应的能级很密集并成为准连续状态,称作**能带**

每个能带的k值范围:

$$\frac{2\pi}{a}$$

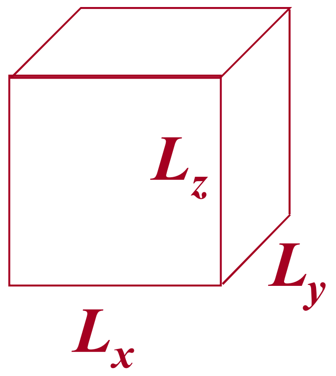
包含的能级数:

$$\left(\frac{2\pi}{a}\right) \bigg/ \left(\frac{2\pi}{Na}\right) = N$$



倒格子包含的量子态

最简单情况：立方晶格



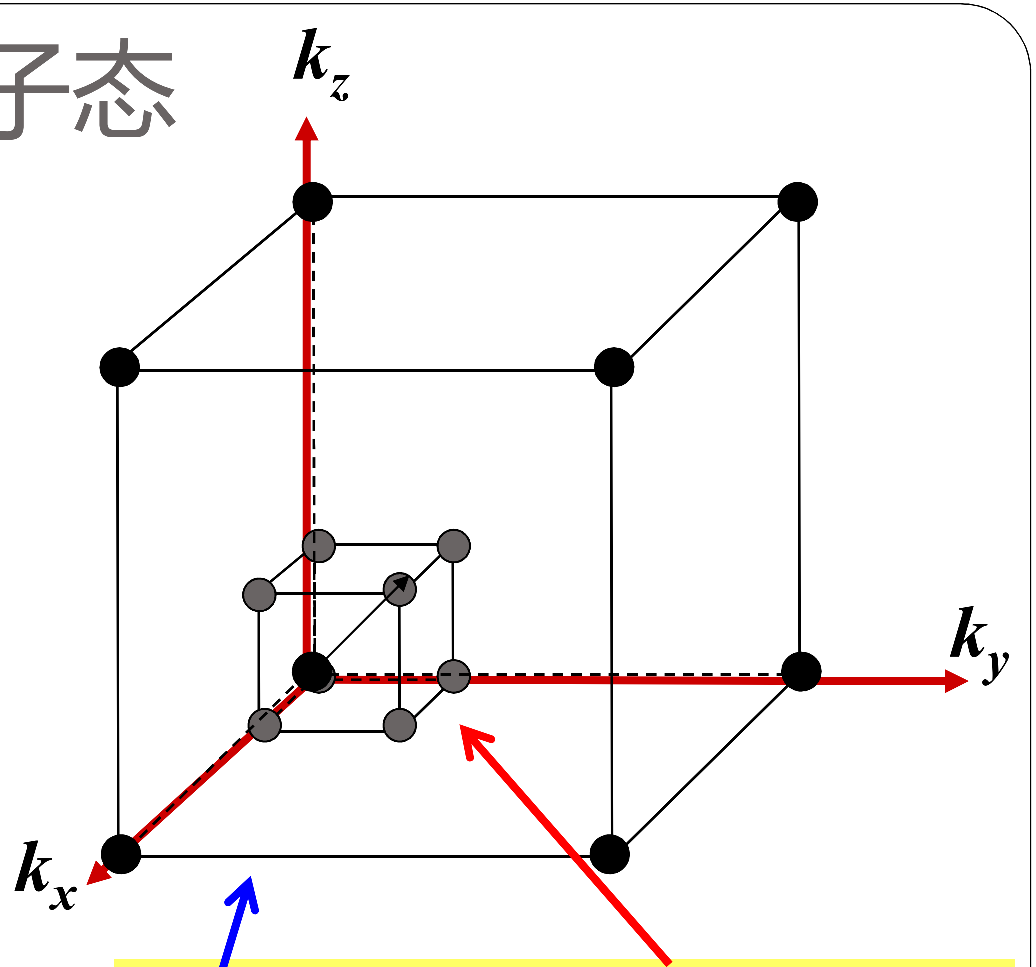
$$L_x = N_x a_x$$

$$L_y = N_y a_y$$

$$L_z = N_z a_z$$

由周期性边界条件
得到量子态体积：

$$\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z}$$

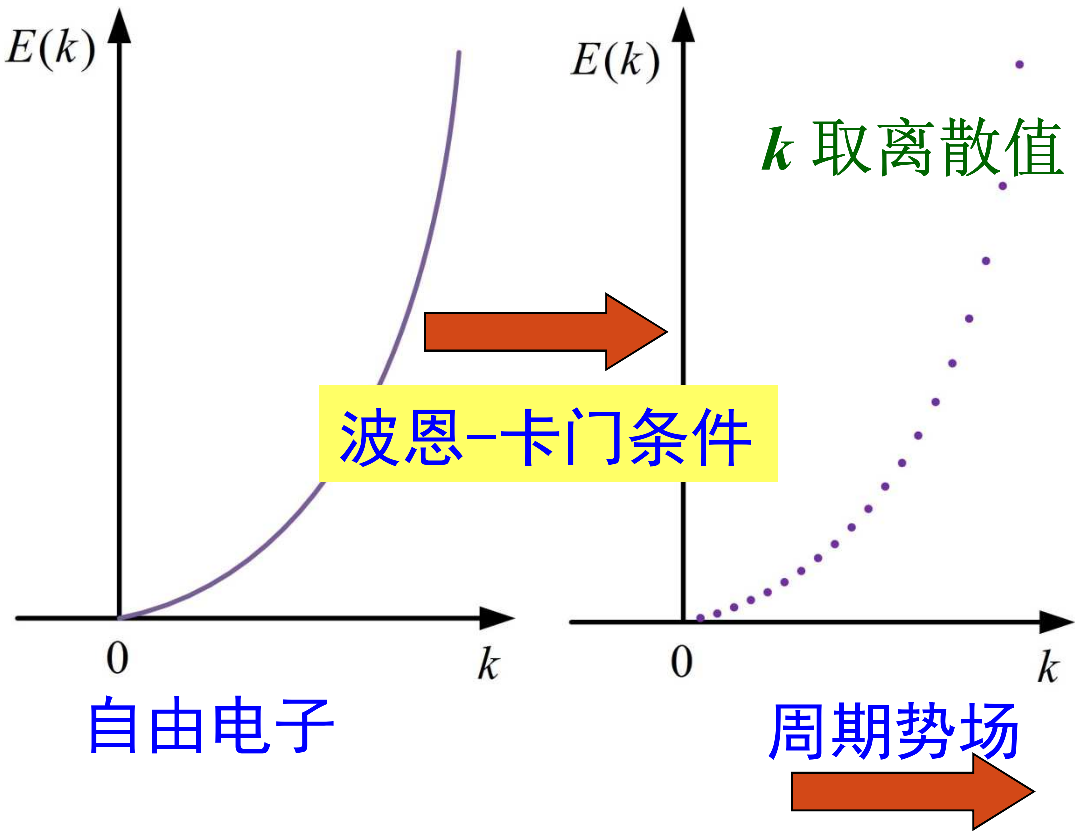


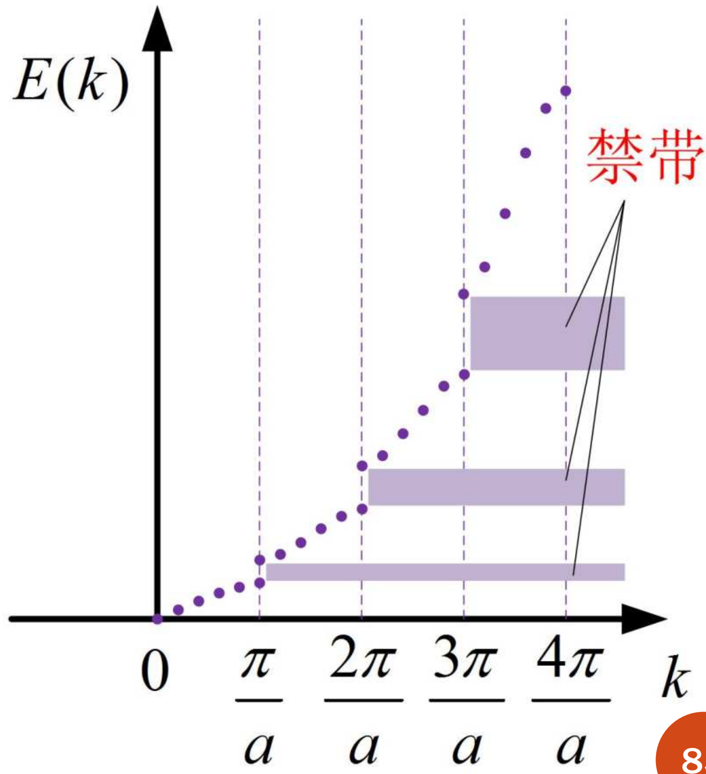
倒格子的体积是单量子态的$N_x N_y N_z$倍

由倒格矢的定义：$\overrightarrow{G_h} \cdot \overrightarrow{R_n} = 2\pi m$

取m=1得到倒格子的原胞体积：$\Delta G_x \Delta G_y \Delta G_z = \dfrac{(2\pi)^3}{a_x a_y a_z}$

近自由电子近似中能带与带隙产生的原因





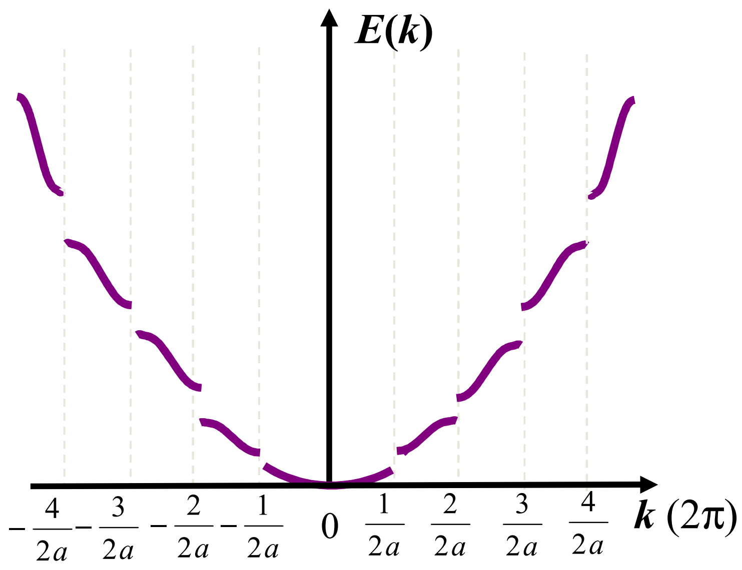
1.有限大空间导致能级分立

2.周期势场导致带隙的出现

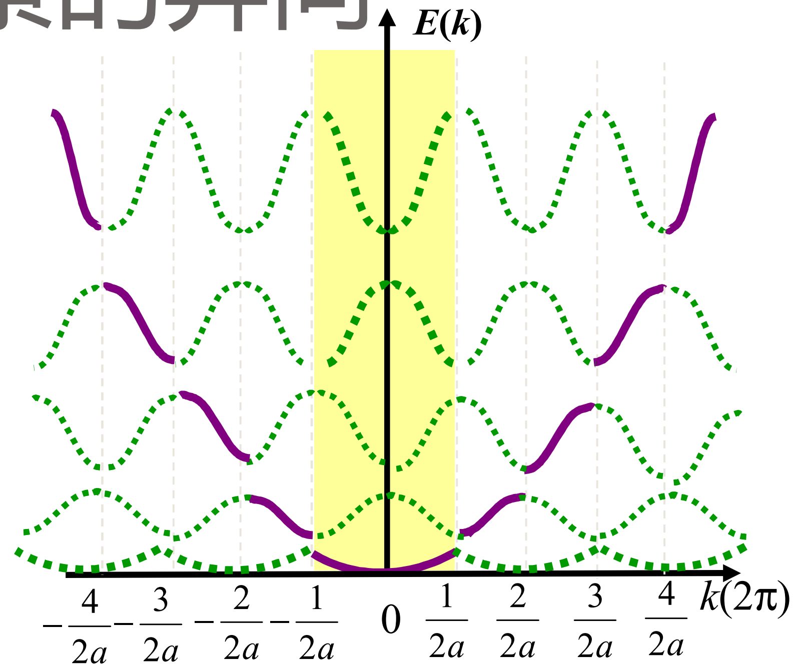
固体能带理论

- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
    - 特征根求解薛定谔方程——简约和周期布里渊区图景
  - 一维近自由电子近似
    - 非简并微扰，简并微扰——扩展布里渊区图景
  - 三种布里渊区图景的异同

三种布里渊区图景的异同



扩展布里渊区图景



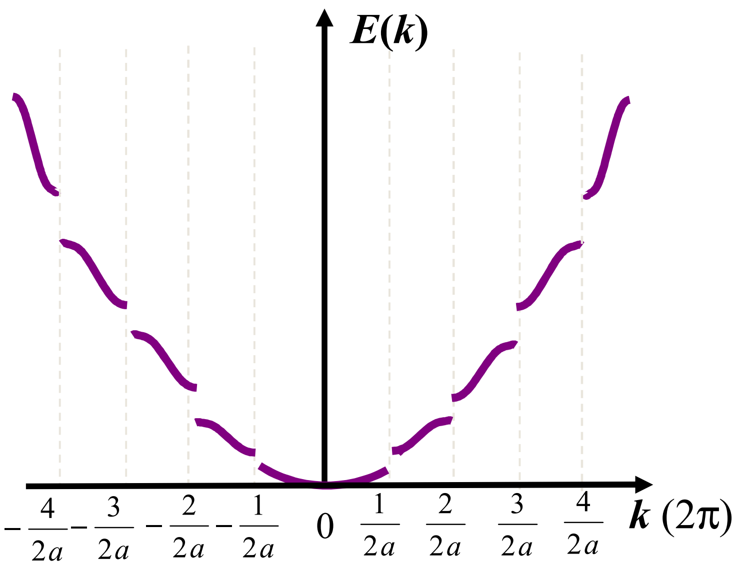
周期布里渊区和简约布里渊区图景

可以在任意布里渊区内求出满足布洛赫定理的电子波函数

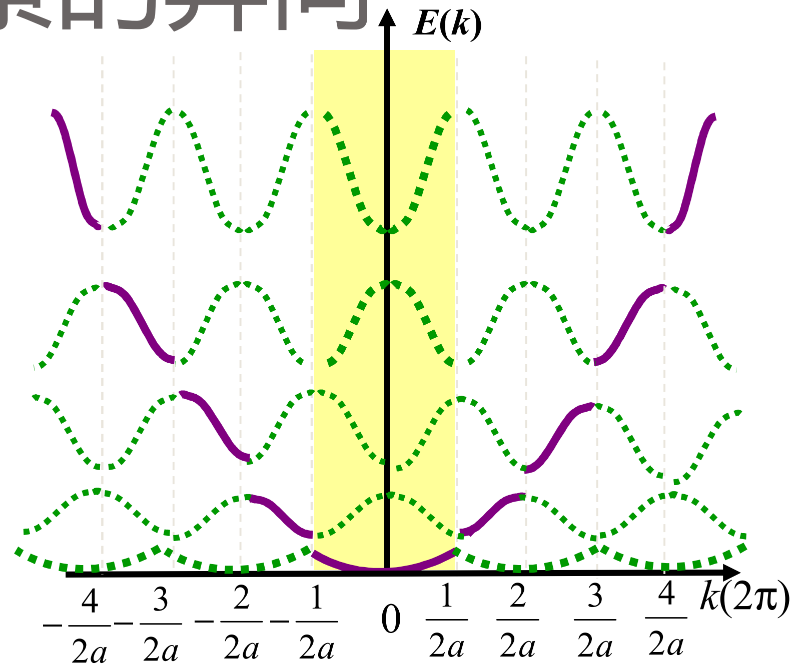
$$\psi(x) = e^{ikx}u_k(x) = e^{ik'x}u_{k'}(x), k' = k + G_h$$

不同的布里渊区图景的差别在于k的物理意义不同

三种布里渊区图景的异同



扩展布里渊区图景



周期布里渊区和简约布里渊区图景

k代表前进平面波的动量，因此k的取值直接对应能带

k只代表了相邻原胞间的波函数的位相关系：

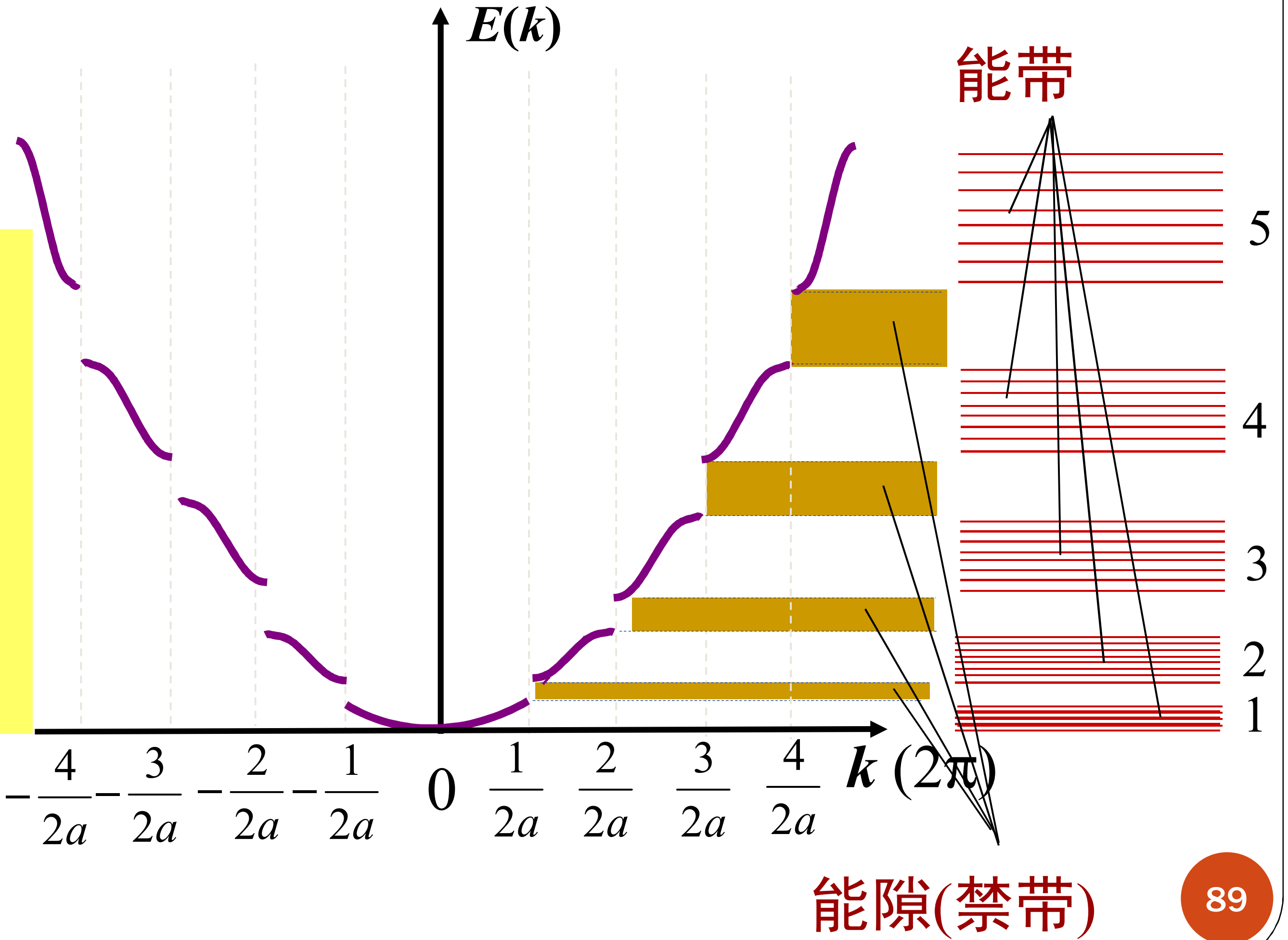
- k 可以任意取值——周期布里渊区图景
- k 取值$(-\pi/a,\pi/a)$ ——简约布里渊区图景
- k 的取值不直接对应所属的能带

不同的布里渊区图景的差别在于k的物理意义不同

扩展布里渊区图景下的能带

每个布里渊区内部的能级是准连续的
布里渊区边界能级发生突变

1. 属于一个布里渊区的能级构成一个能带
2. 不同的布里渊区的能级对应不同的能带

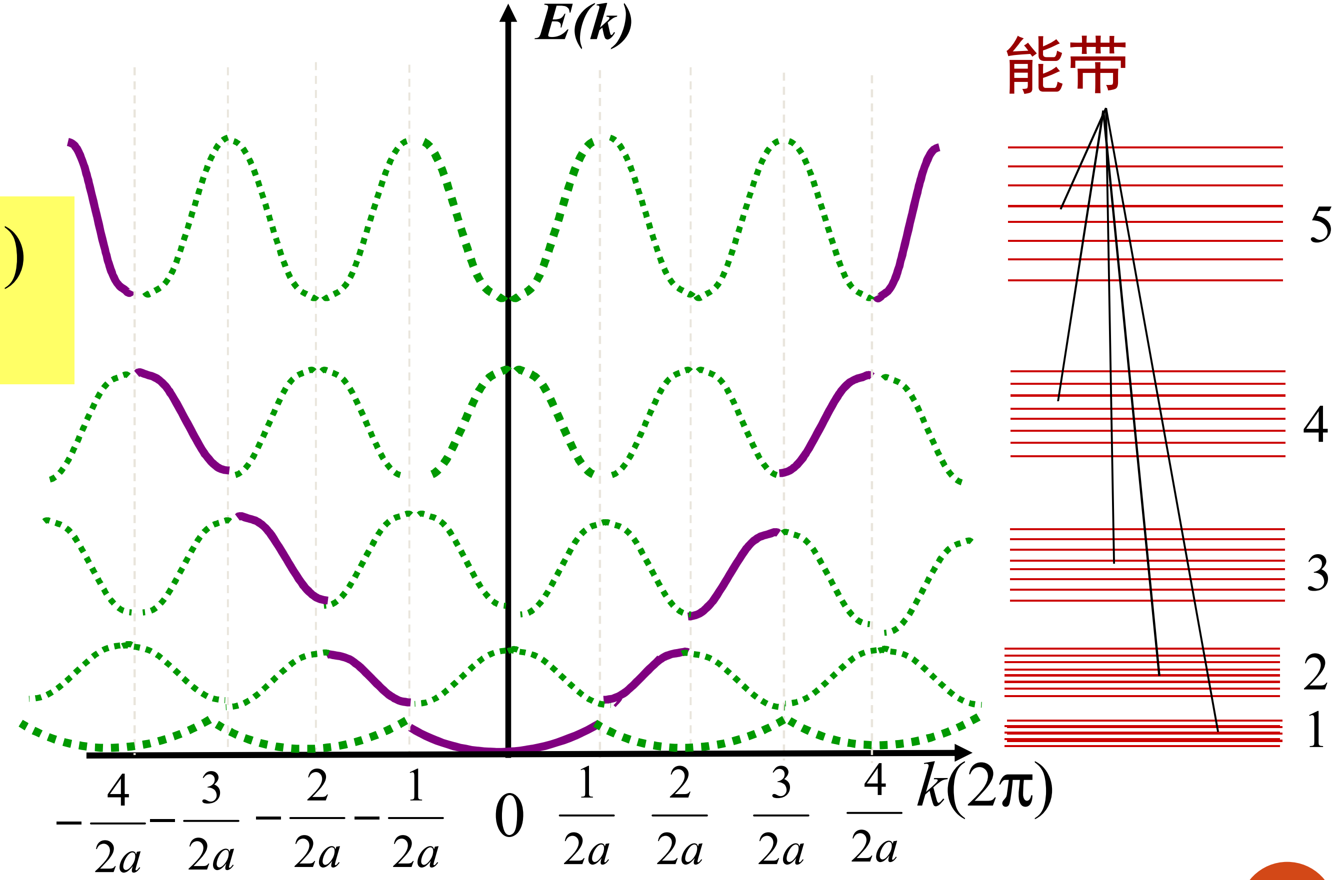


扩展布里渊区和周期布里渊区图景

对于同一个能带： $E(k)=E(k+G_h)$

对于不同的能带： $E(k)\neq E(k+G_h)$

认为$E(k)$是k(波矢)空间的周期函数



第一布里渊区——简约波矢

倒格矢：

$$G_h = \frac{2\pi}{a} h$$

简约波矢：

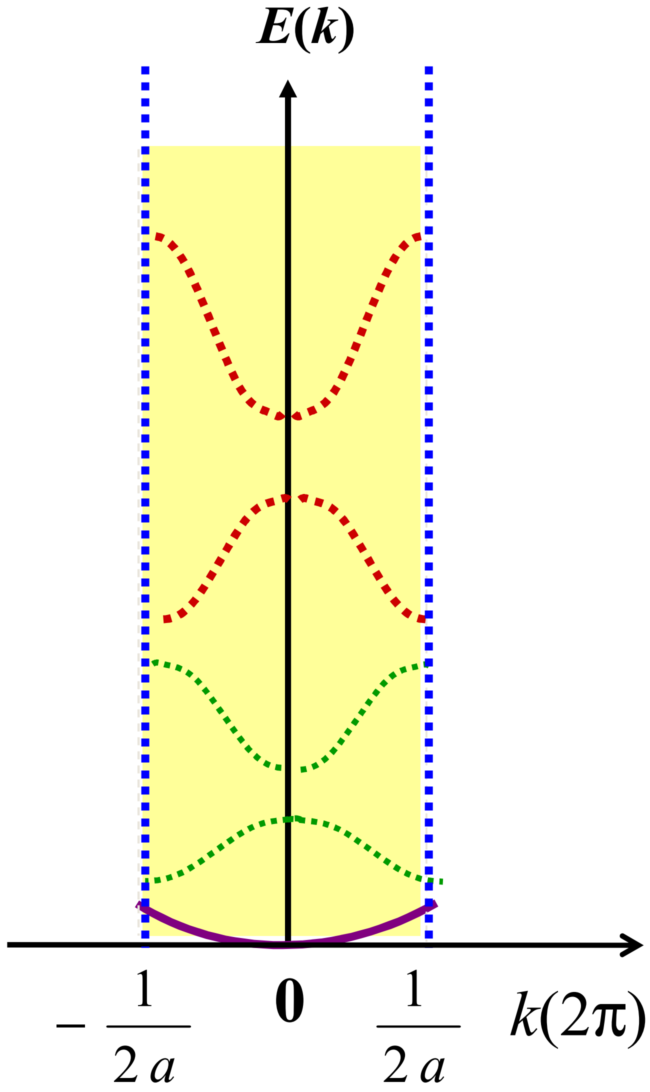
$$-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}$$

利用简约波矢与倒格矢的组合

表征不同的能带：$k + G_h$

k 空间状态密度仍为$V/(2\pi)^3$，

第一布里渊区k取值总数为N



第一布里渊区

第一布里渊区——简约波矢

倒格矢：

$$G_h = \frac{2\pi}{a} h$$

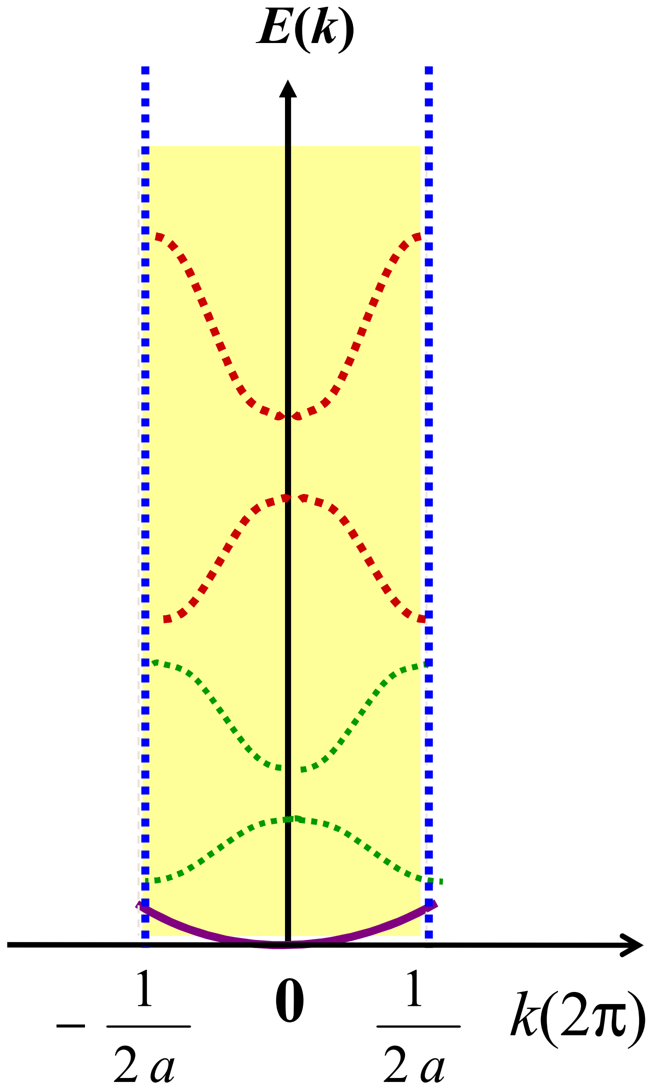
简约波矢：

$$-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}$$

利用简约波矢与倒格矢的组合

表征不同的能带：$k + G_h$

每一个能带的单个状态都对应一个独立的简约波矢 $\boldsymbol{k}$
对一个简约波矢则有一系列能量不同的状态 $\boldsymbol{G_h}$
指明一个状态：
（1）属于哪个能带
（2）简约波矢



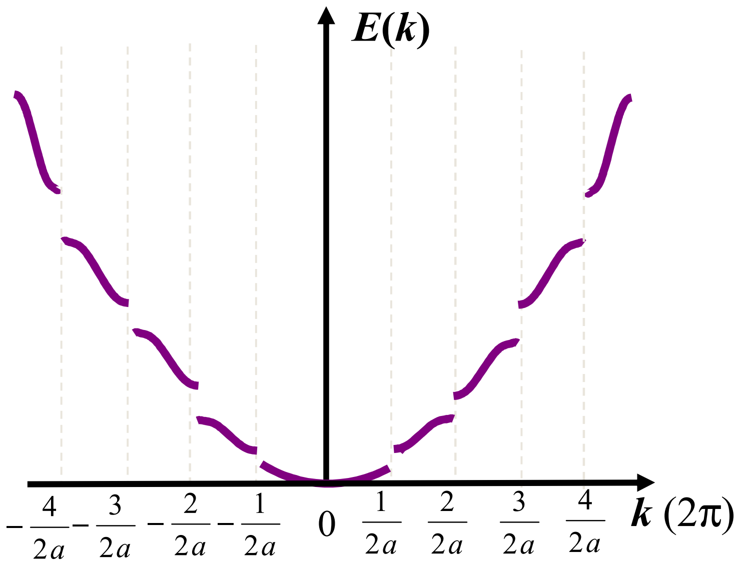
第一布里渊区

固体能带理论

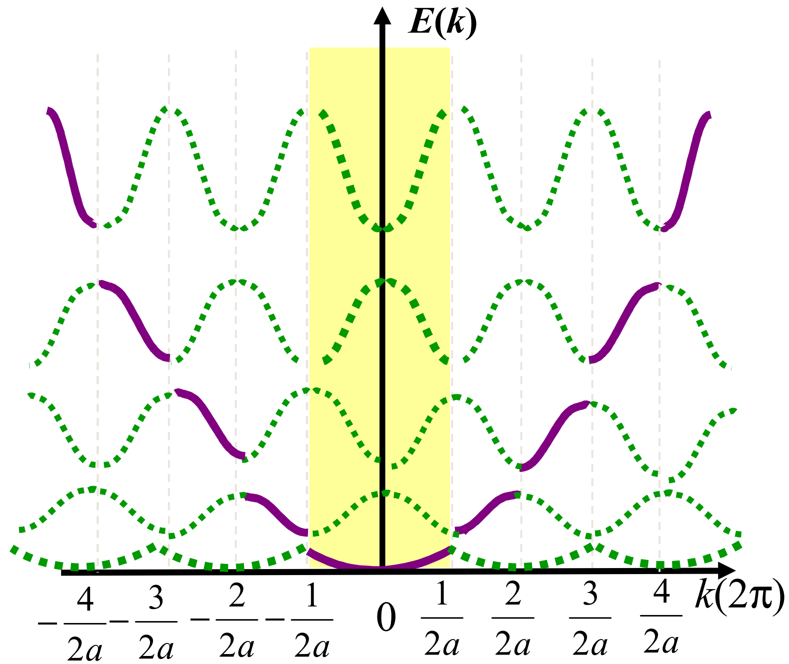
- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
    - 特征根求解薛定谔方程——简约和周期布里渊区图景
  - 一维近自由电子近似
    - 非简并微扰，简并微扰——扩展布里渊区图景
  - 三种布里渊区图景的异同
    - 补充讨论1：如何从扩展布里渊区得到简约和周期布里渊区？

补充讨论 1:

如何由扩展布里渊区图景得到周期或者简约布里渊区图景？



扩展布里渊区图景



周期布里渊区和简约布里渊区图景

近自由电子近似讨论周期性势场平移的对称性

$$\psi_k(x+R_n)=e^{ikR_n}e^{ikx}u_k(x),\quad R_n=na$$

$$\psi_{k'}(x+R_n)=e^{im2\pi}e^{ikR_n}e^{ik'x}u_{k'}(x)=e^{ikR_n}e^{ik'x}u_{k'}(x)$$

$k'=k+G_h$ and k 在平移操作下的相移是相同的 $e^{ik\cdot R_n}$

可以在任意布里渊区内求出满足布洛赫定理的电子波函数

$$\psi_k=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\left\{1+\sum_{n\neq 0}\frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[k^2-\left(k+\frac{2\pi n}{a}\right)^2\right]}\cdot exp\left[i\frac{2\pi}{a}nx\right]\right\}=e^{ikx}\cdot u_k(x)$$

一个例子：将k移动一个布里渊区

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left\{ 1 + \sum_{n\neq 0} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_0}} \left[k^2 - \left(k + \frac{2\pi n}{a} \right)^2 \right]^{-1} \cdot exp\left[i\frac{2\pi}{a} nx \right] \right\}$$

$$\psi_{k'} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x} \times$$

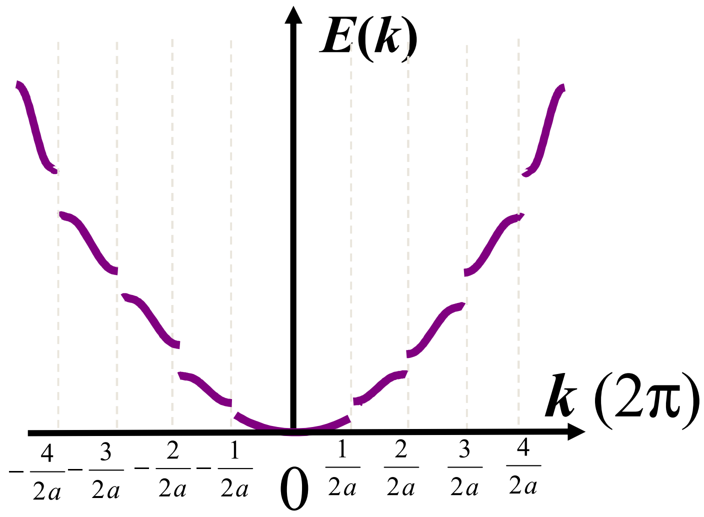
$$\boxed{k' = k + \frac{2\pi}{a} \qquad k = k' - \frac{2\pi}{a}}$$

$$\left\{ \exp(-i\frac{2\pi}{a}x) + \sum_{n\neq 0} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_0}} \left[\left(k' - \frac{2\pi}{a} \right)^2 - \left(k' + \frac{2\pi(n-1)}{a} \right)^2 \right]^{-1} \cdot exp\left[i\frac{2\pi}{a}(n-1)x \right] \right\}$$

一个例子：将k移动一个布里渊区

$$\psi_k \approx \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$$

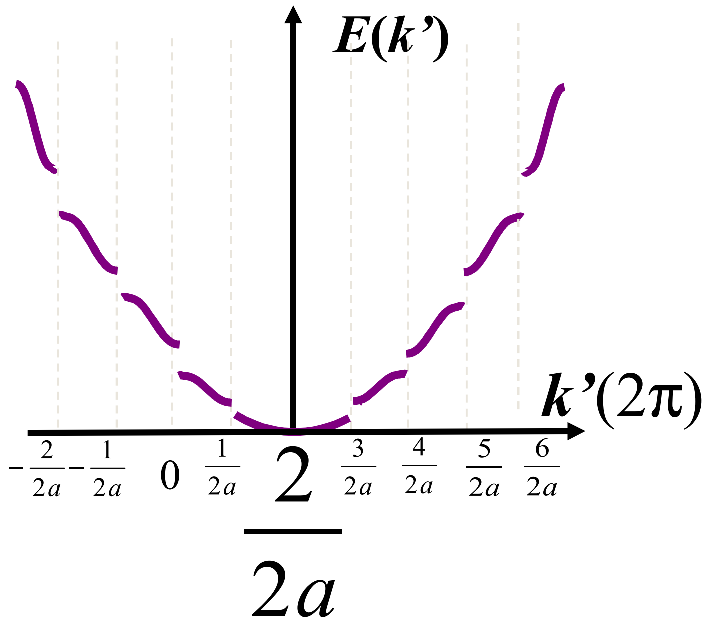
$$E \approx E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$



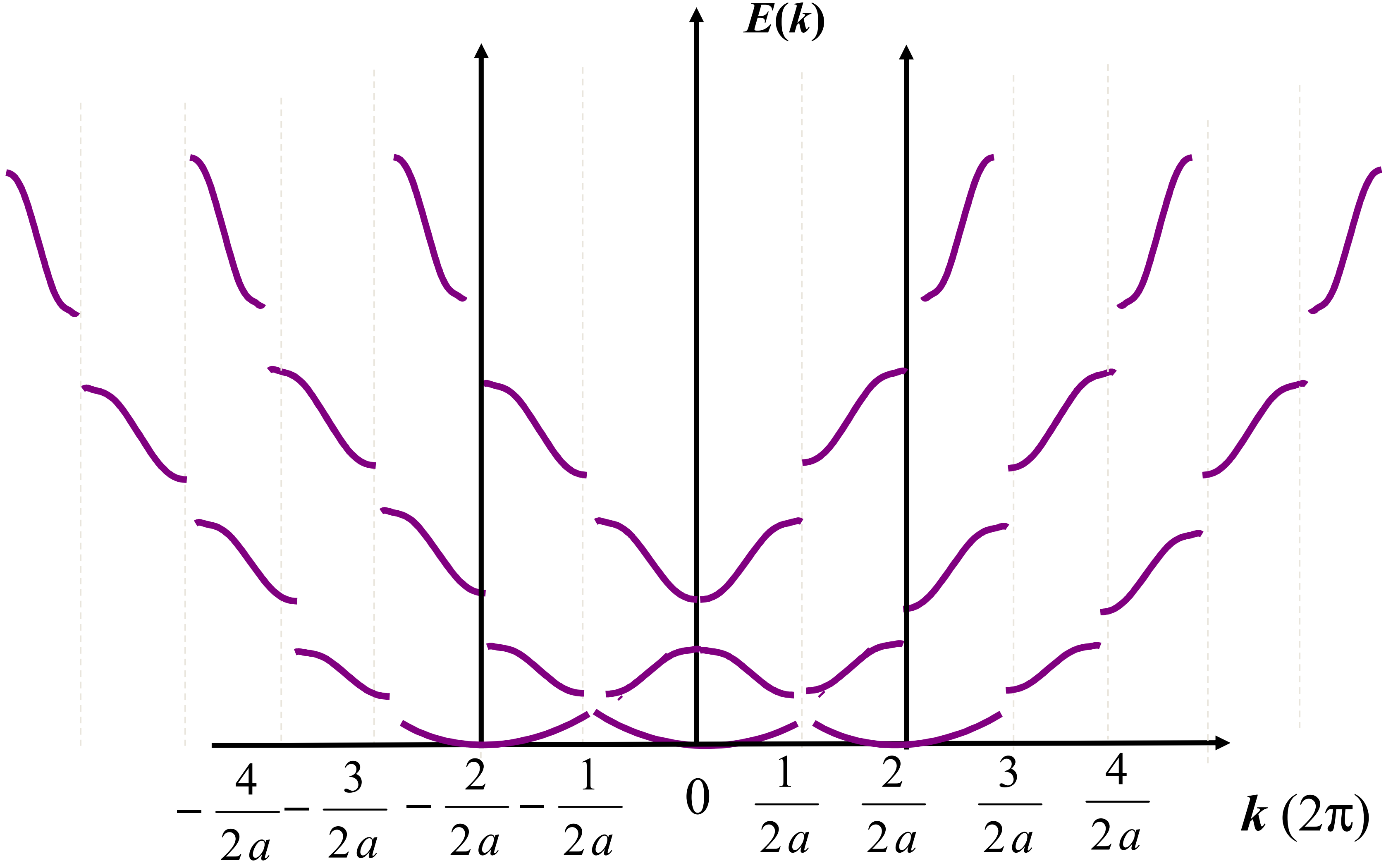
$$k' = k + \frac{2\pi}{a}$$

$$\psi_{k'} \approx \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x} \exp(-i\frac{2\pi}{a}x)$$

$$E \approx E_{k'}^{(0)} = \frac{\hbar^2 \left(k' - \frac{2\pi}{a}\right)^2}{2m_0}$$



一个例子：将k移动一个布里渊区



关于周期性势场平移对称性的讨论

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left\{ 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[k^2 - \left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)^2\right]} \cdot exp\left[i\frac{2\pi}{a}nx\right] \right\} = e^{ikx} \cdot u_k(x)$$

$k \quad and \quad k + \frac{2\pi}{a}h, h \in Z$ 对应的是同一组波矢

可以在任意布里渊区内求出满足布洛赫定理的电子波函数

$$\psi(x) = e^{ikx}u_k(x) = e^{ik'x}u_{k'}(x), k' = k + G_h$$

固体能带理论

- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
    - 特征根求解薛定谔方程——简约和周期布里渊区图景
  - 一维近自由电子近似
    - 非简并微扰，简并微扰——扩展布里渊区图景
  - 三种布里渊区图景的异同
    - 补充讨论1：如何从扩展布里渊区得到简约和周期布里渊区？
    - 补充讨论2：波恩-卡曼条件的取值限制

补充讨论2:波恩-卡曼条件的取值

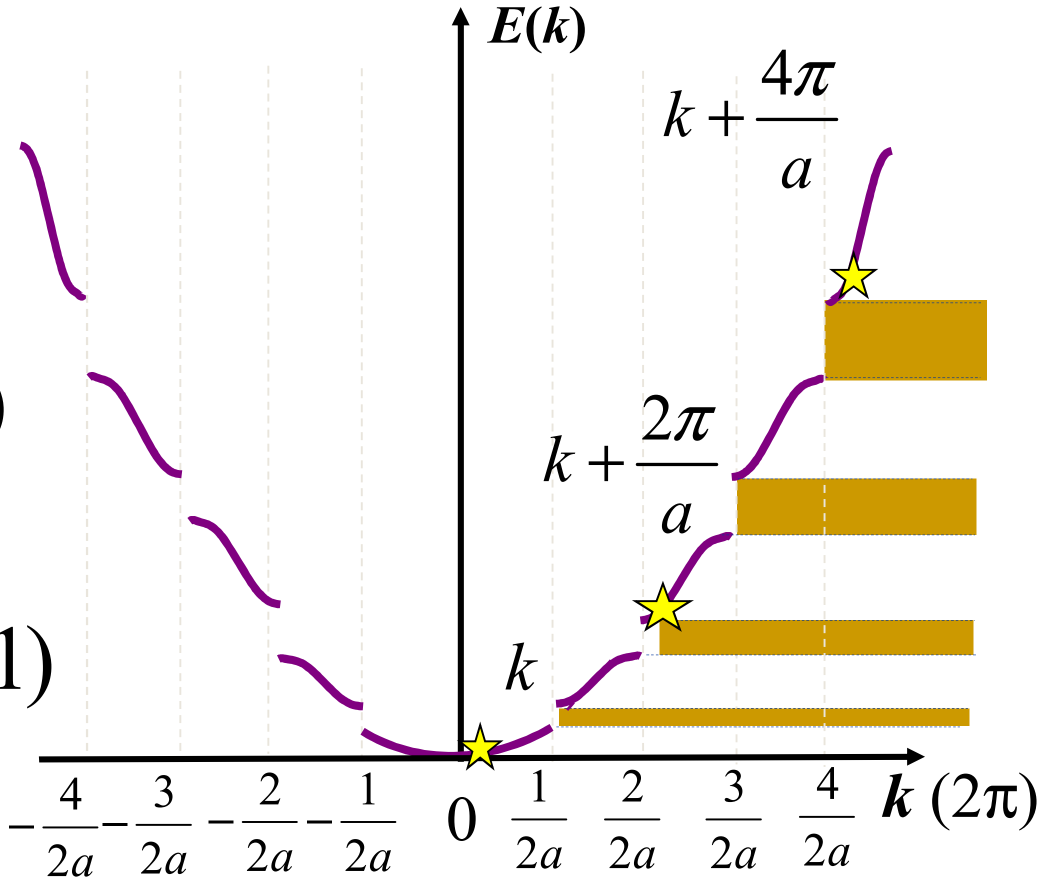
同学的提问：为什么n的取值是1，…,N (N为原胞数)

一个例子：

$$k=\frac{2\pi}{Na}$$

$$k+\frac{2\pi}{a}=\frac{2\pi}{Na}(N+1)$$

$$k+\frac{4\pi}{a}=\frac{2\pi}{Na}(2N+1)$$

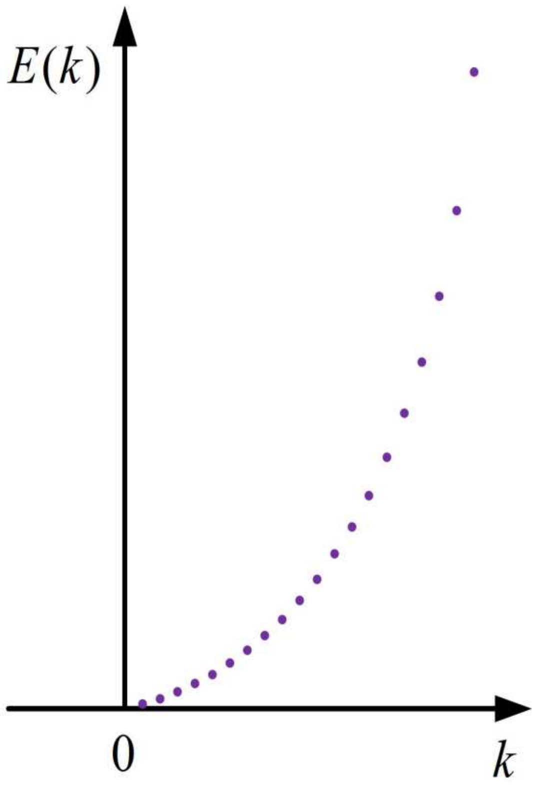


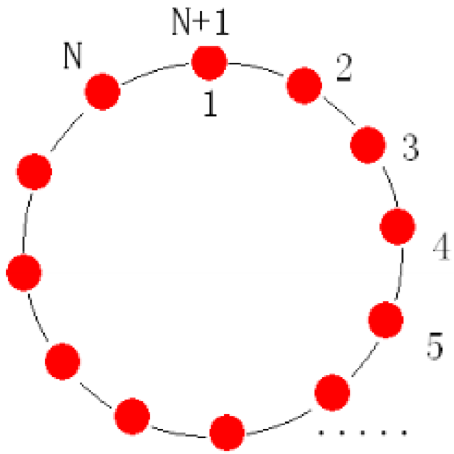
扩展布里渊区图景

n的取值似乎是可以大于N的！？！

补充讨论2:波恩-卡曼条件的取值

同学的提问：为什么n的取值是1，…,N (N为原胞数)





$$k_x = \frac{2\pi n}{Na}, n = 1, 2, \ldots, N$$

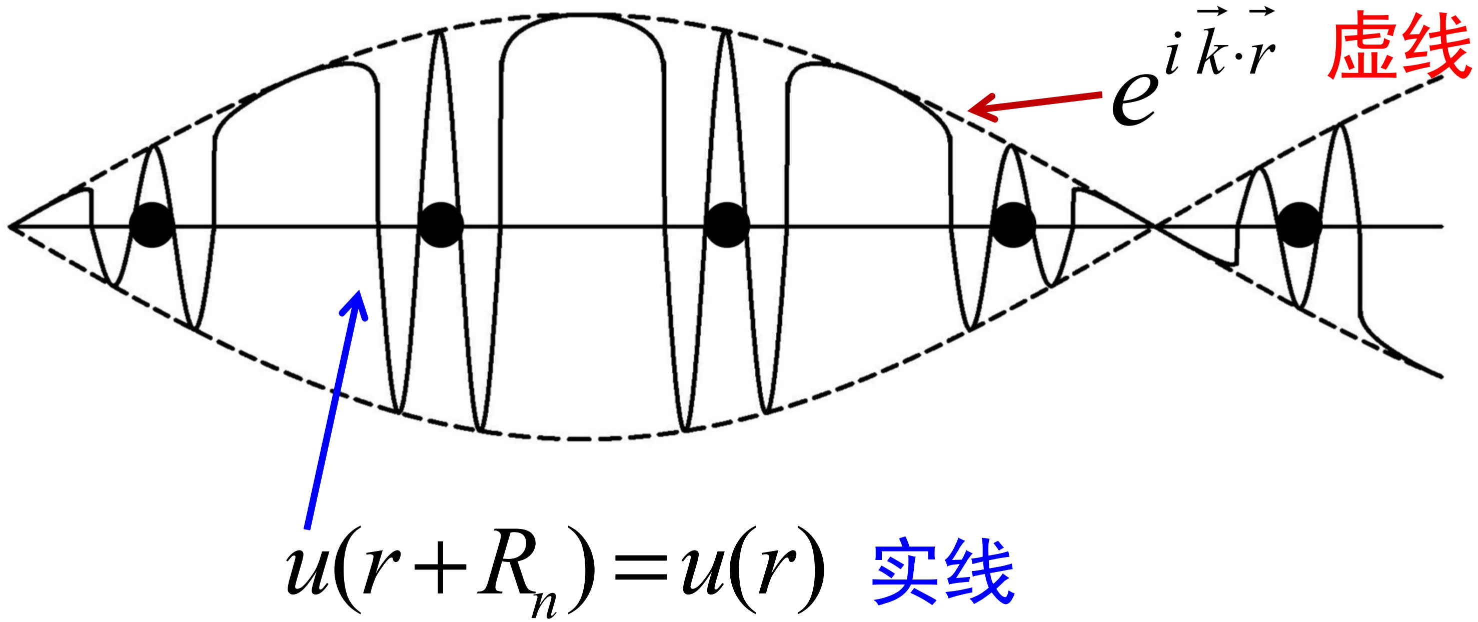
这实际上是针对简约布里渊区图景而言的

布洛赫函数

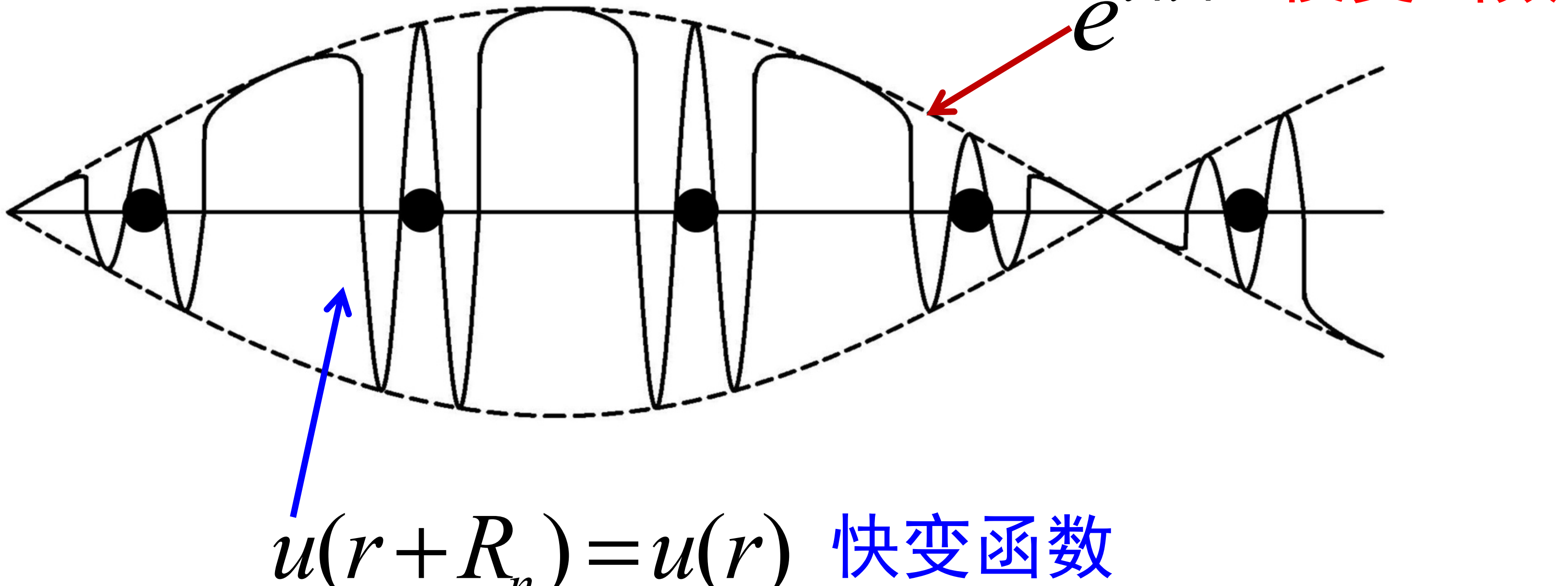
布洛赫函数 $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u(\vec{r})$

可以看作自由电子的平面波解 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

乘上周期性的调幅因子 $u(r+R_n) = u(r)$



布洛赫函数



空间周期 $\quad u(x) \longrightarrow \dfrac{a}{m}, m=1,2,\ldots$

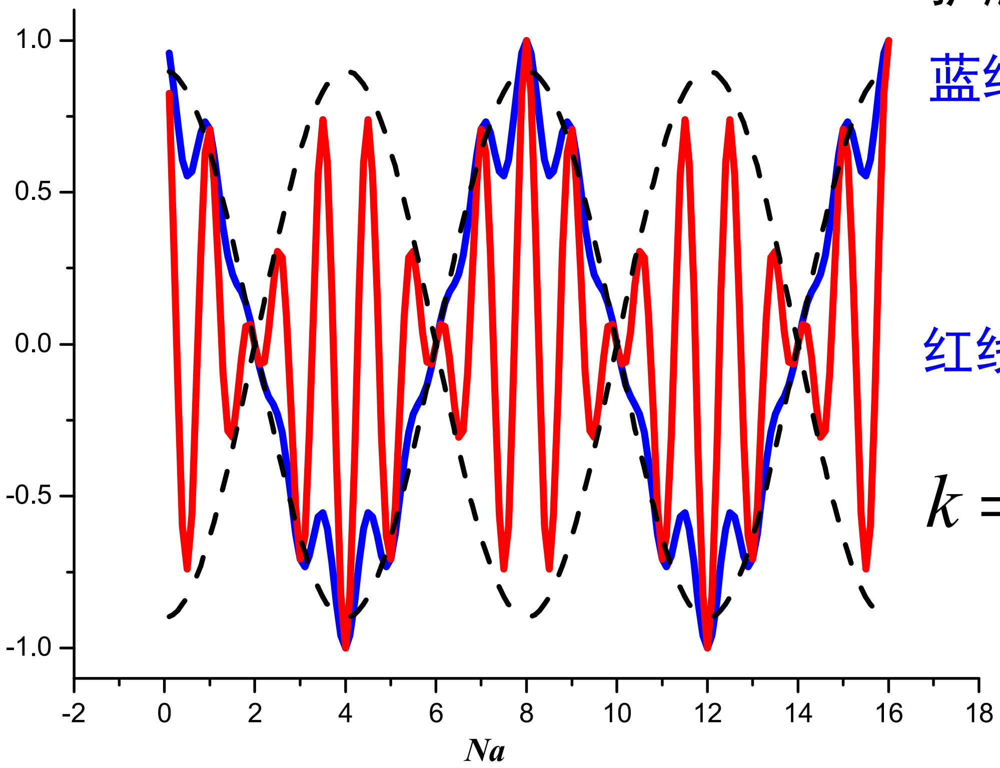
$$e^{i\cdot kx} \quad k=\frac{2\pi}{Na}l_x \longrightarrow \frac{Na}{l_x}, l_x=1,2,\ldots$$

一个波函数的例子

简约布里渊区图景

波矢均为：

$$k=\frac{\pi}{4a}$$



扩展布里渊区图景

蓝线波矢为：

$$k=\frac{\pi}{4a}$$

红线波矢为：

$$k=\frac{9\pi}{4a} or \frac{-7\pi}{4a}$$

蓝线： $\mathrm{Rel}(\psi(x))=0.8\cos(\frac{\pi}{4a}x)+0.1\cos(\frac{9\pi}{4a}x)+0.1\cos(\frac{-7\pi}{4a}x)$

红线： $\mathrm{Rel}(\psi(x))=0.1\cos(\frac{\pi}{4a}x)+0.45\cos(\frac{9\pi}{4a}x)+0.45\cos(\frac{-7\pi}{4a}x)$

固体能带理论

- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
    - 特征根求解薛定谔方程——简约和周期布里渊区图景
  - 一维近自由电子近似
    - 非简并微扰，简并微扰——扩展布里渊区图景
  - 三种布里渊区图景的异同
    - 补充讨论1：如何从扩展布里渊区得到简约和周期布里渊区？
    - 补充讨论2：卡曼条件的取值限制
    - 补充讨论3：简约波矢是好量子数

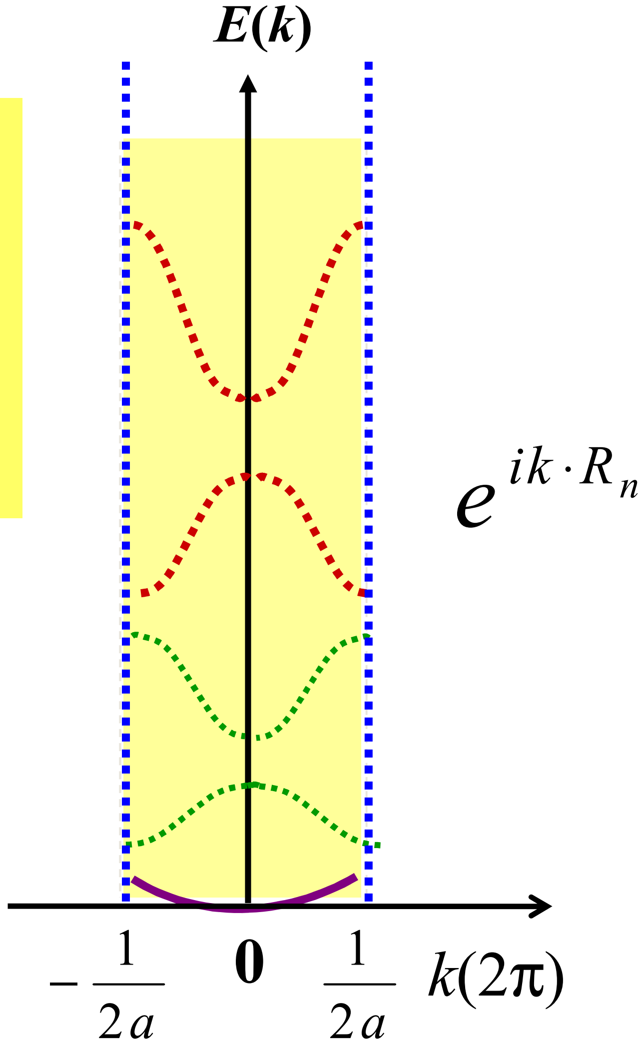
补充讨论3：简约波矢是好量子数

根据布洛赫定理：

k只代表了相邻原胞间的波函数的位相差，所以将k的取值限制在$(-\pi/a,\pi/a)$是非常自然和简洁的规定

——简约布里渊区图景

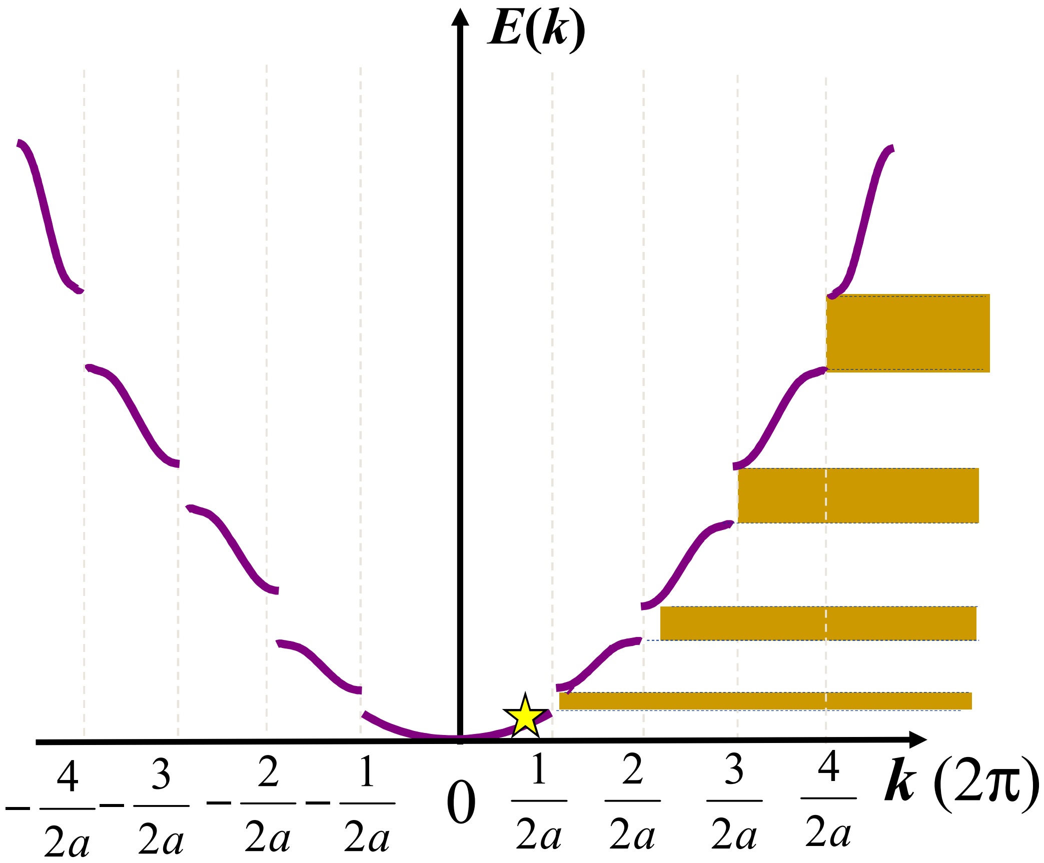
简约波矢是好的量子数？



例子：考虑布洛赫电子在不同能带间的跃迁——了解

问题：

标星号的电子状态在光子的作用下会跃迁到什么状态？



电子的初始状态：

$$\omega_k, k$$

电子跃迁后的状态：

$$\omega_{k'}, k'$$

入射的光子状态：

$$\omega_{op}, k_{op}$$

例子：考虑布洛赫电子在不同能带间的跃迁——了解

问题：

标星号的电子状态在光子的作用下会跃迁到什么状态？

费米黄金定则：跃迁几率为 $\gamma \propto \left|\left\langle k' \middle| \vec{E}\cdot\vec{d} \middle| k \right\rangle\right|^2$

费米黄金定则给出的结论

1.能量守恒

$$\omega_{k'} = \omega_k + \omega_{op}$$

2.（准）动量守恒

$$k' = k + k_{op} \approx k$$

电子的初始状态：　ω_k, k

电子跃迁后的状态：$\omega_{k'}, k'$

入射的光子状态：　ω_{op}, k_{op}

假定：

入射光波波长为1微米（10^{-6}m），晶格常数为埃量级（10^{-10}m）

布里渊区边界附近的波矢比光波波矢约大3~4个数量级

费米黄金定则中动量守恒的简单解释

（准）动量守恒

$$k' = k + k_{op} \approx k$$

考虑最简单的平面波情况

电子的初始状态： ω_k, k

电子跃迁后的状态： $\omega_{k'}, k'$

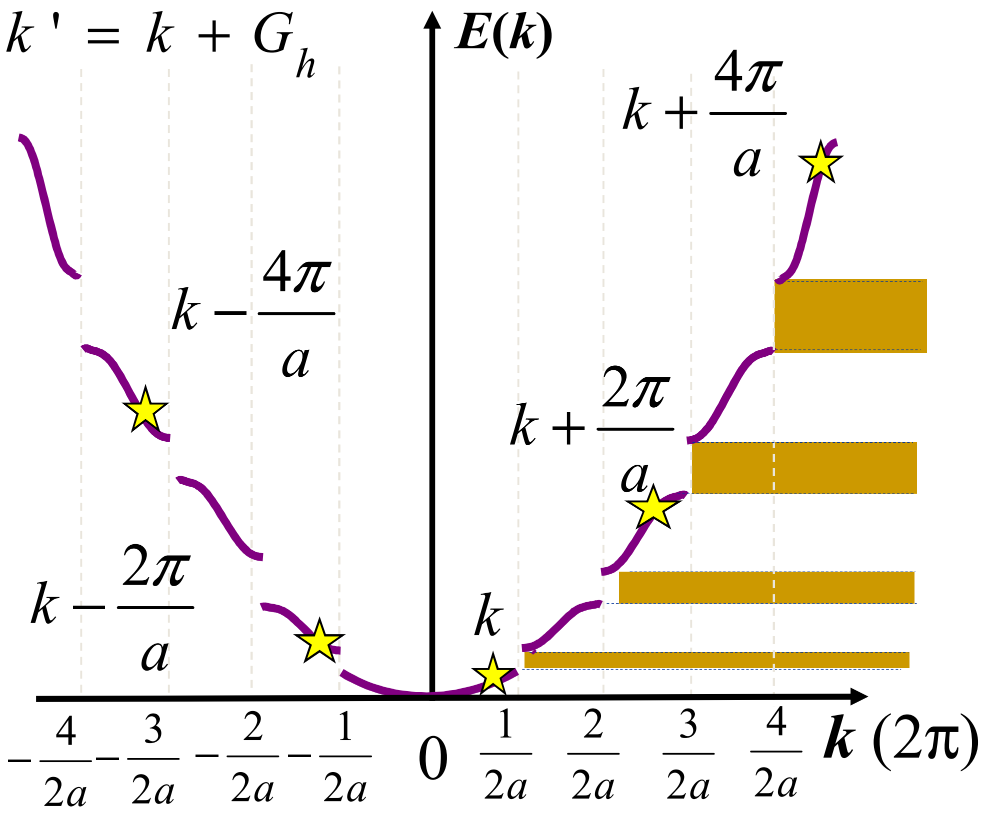
入射的光子状态： ω_{op}, k_{op}

跃迁矩阵元 $\langle k' | \vec{E} \cdot \vec{d} | k \rangle$

$$\propto \int_V e^{-ik'x} \cdot e^{ik_{op}x} \cdot e^{ikx} dV$$

不为零的条件是波矢匹配（动量守恒）

例子：考虑布洛赫电子在不同能带间的跃迁——了解

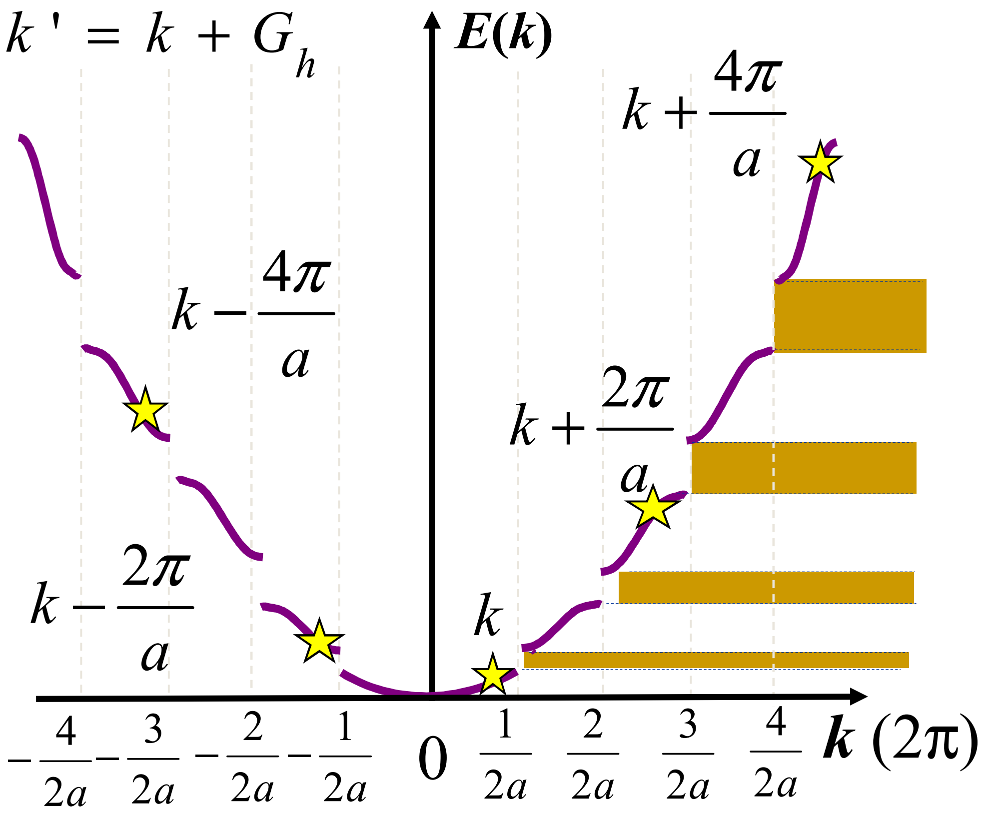


$$k \quad and \quad k + G_h, h \in Z$$

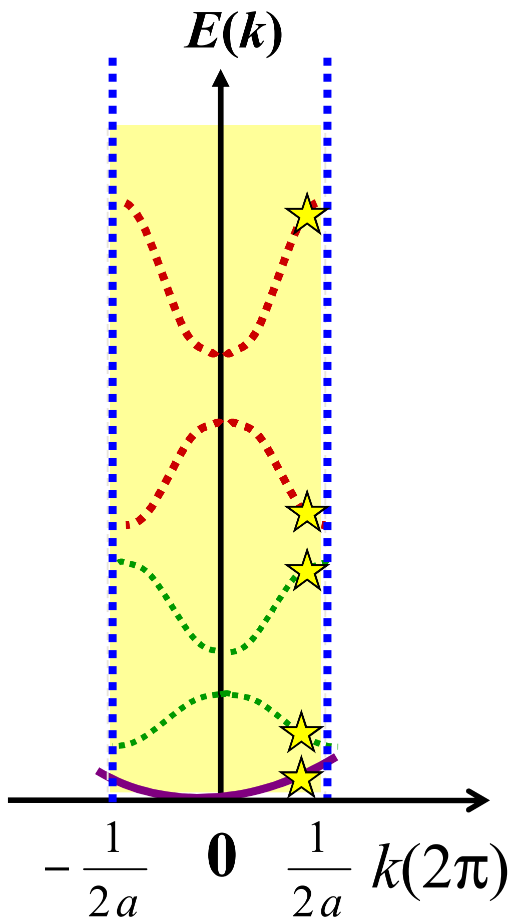
对应的是同一组波矢

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left\{ 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[k^2 - \left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)^2\right]} \cdot exp\left[i \frac{2\pi}{a} nx\right] \right\}$$

例子：考虑布洛赫电子在不同能带间的跃迁——了解

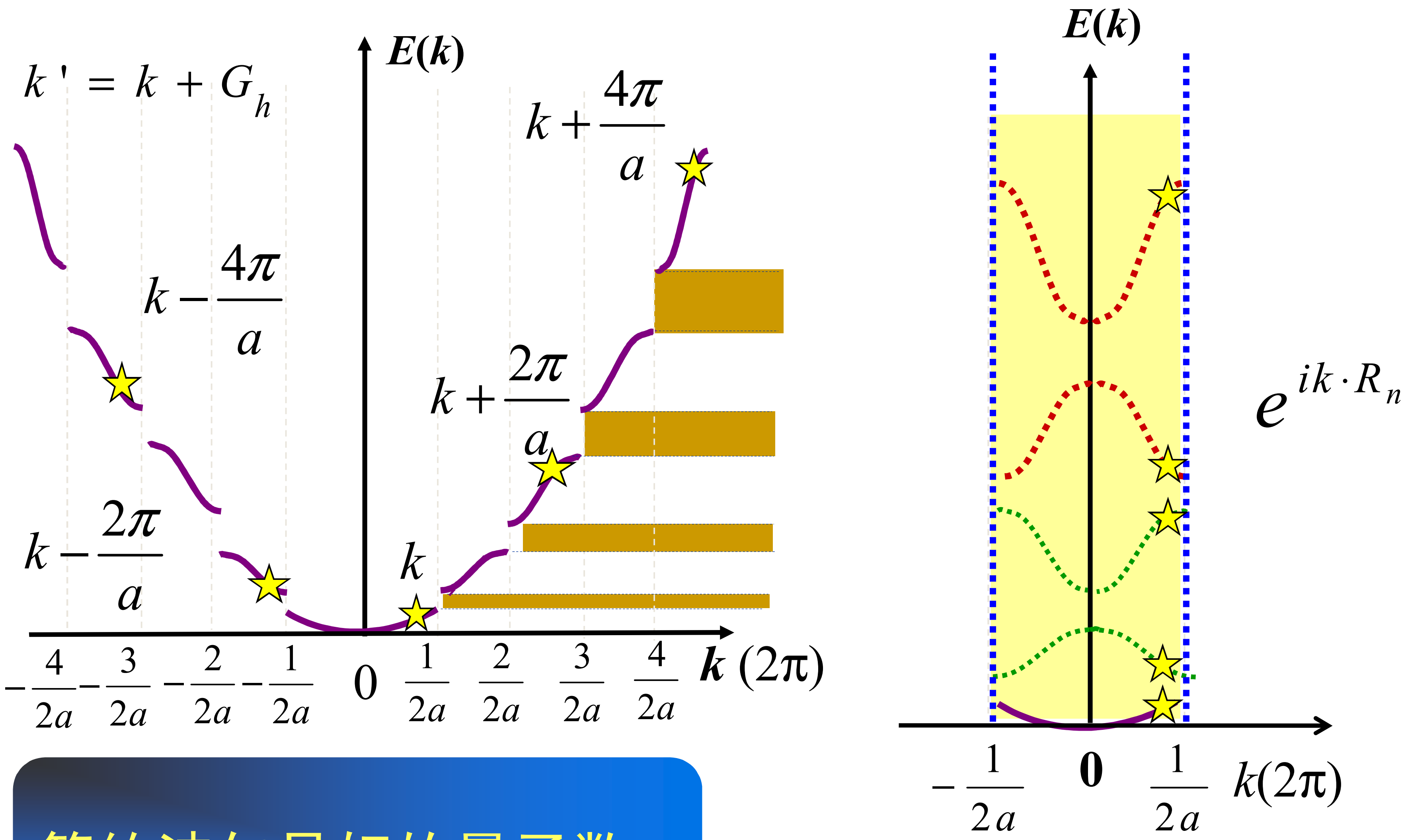


扩展布里渊区的跃迁图景



简约布里渊区的跃迁图景

扩展布里渊区与简约布里渊区



简约波矢是好的量子数

固体能带理论

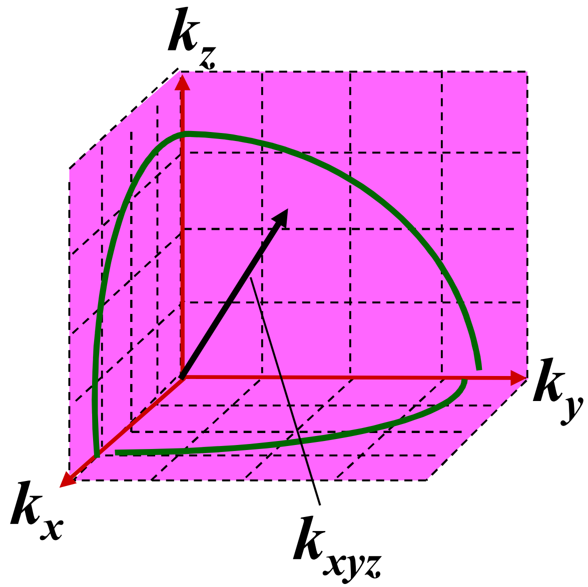
- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
    - 特征根求解薛定谔方程——简约和周期布里渊区图景
  - 一维近自由电子近似
    - 非简并微扰，简并微扰——扩展布里渊区图景
  - 三种布里渊区图景的异同
  - 真实的能带

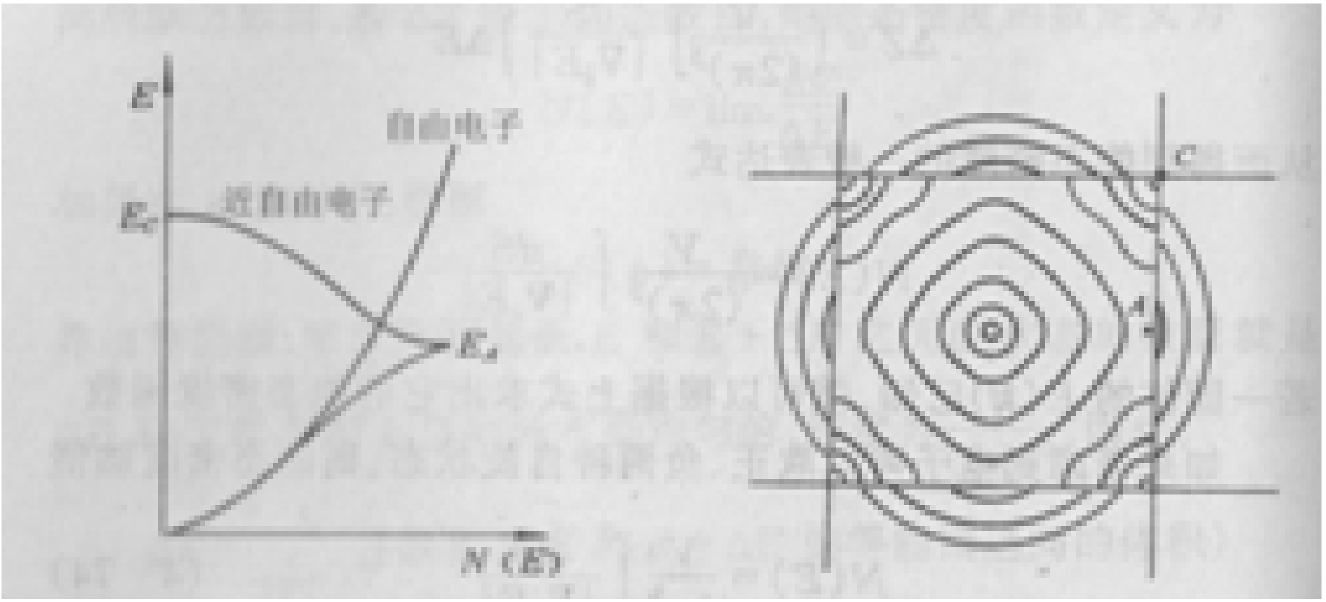
等能面

自由电子 $k^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2}$

等能面在三维k空间为球面

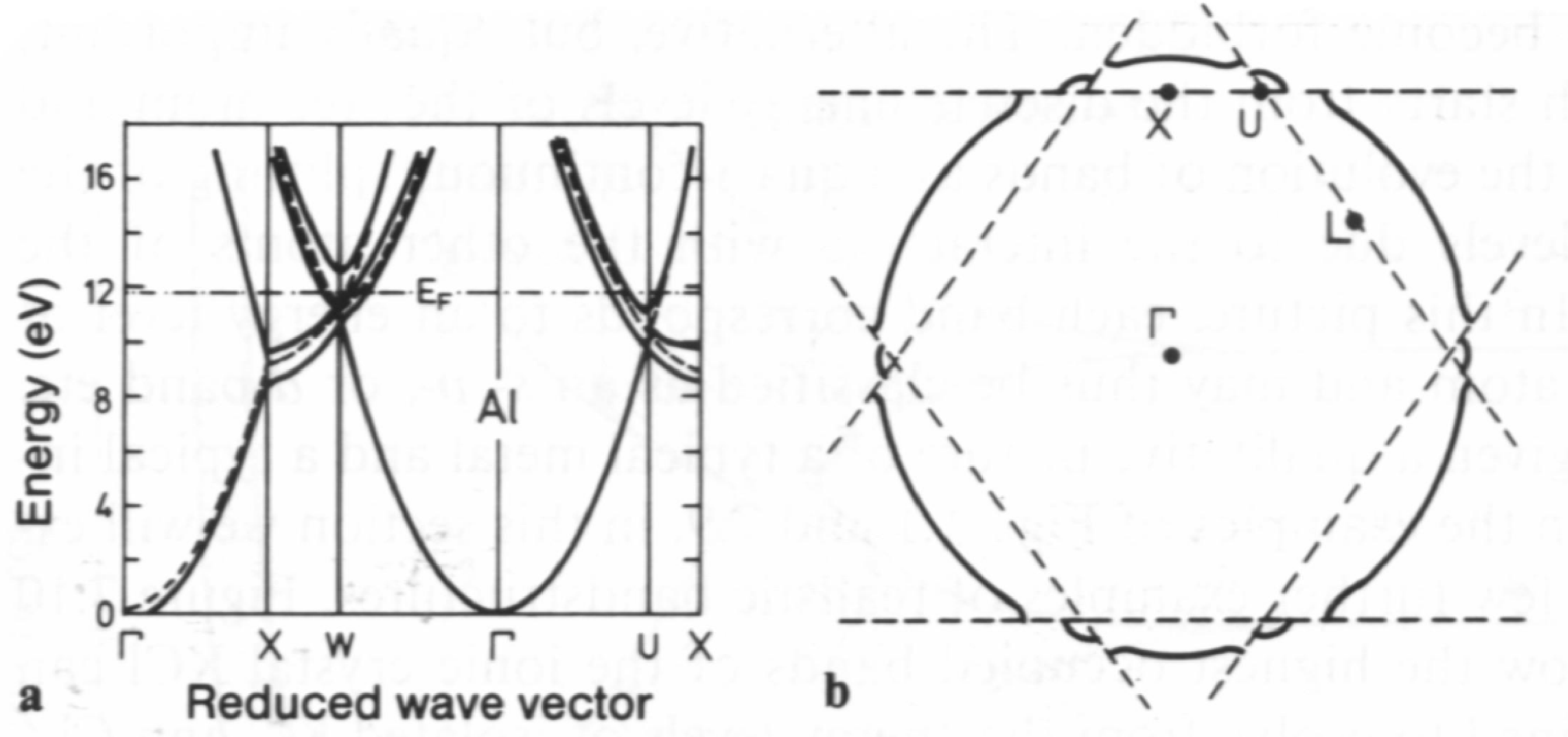
$$N(E) = g(E) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$$





自由电子和近自由电子的态密度 以及近自由电子的等能面

真实能带和费米面

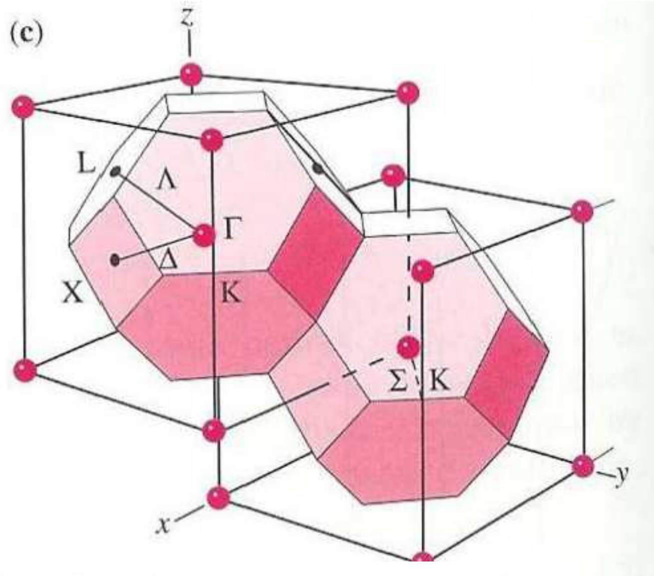


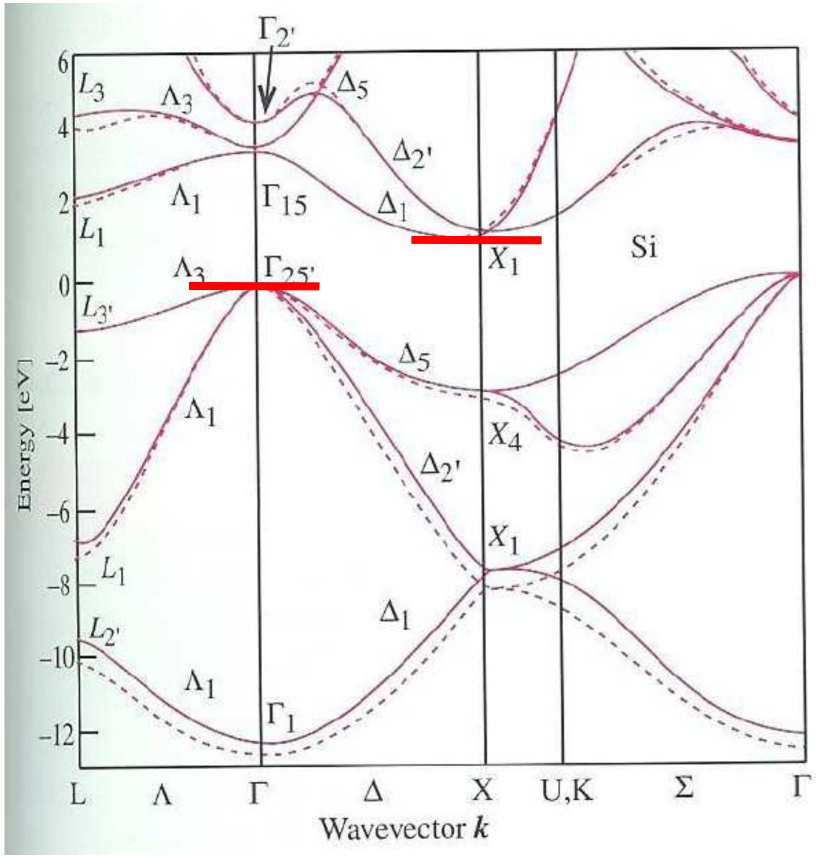
Al的能带
（虚线是自由电子结果）

Al（fcc)的Brillouin区的截面
虚线：第一Brillouin区边界
实线：费米面

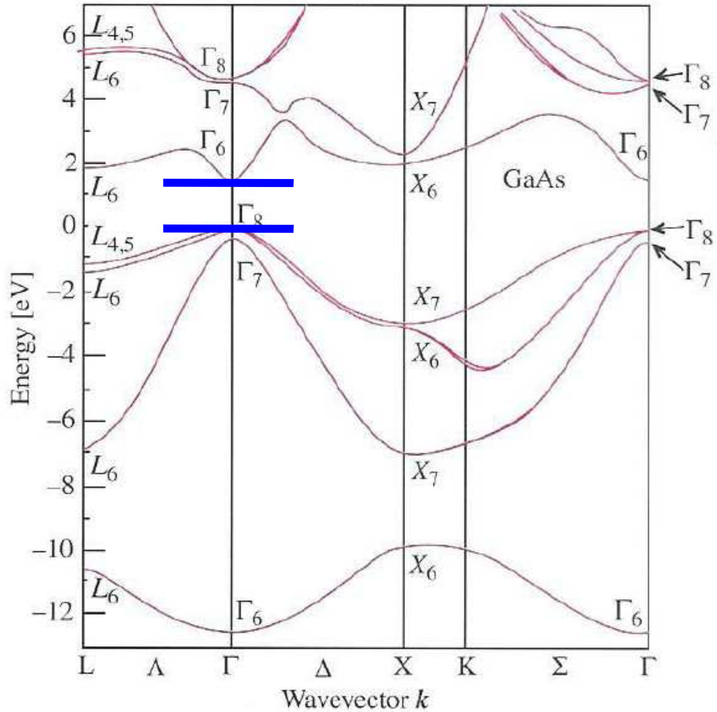
三维空间中，能带可能交叠

Si和GaAs的真实能带





Si的能带——间接带隙



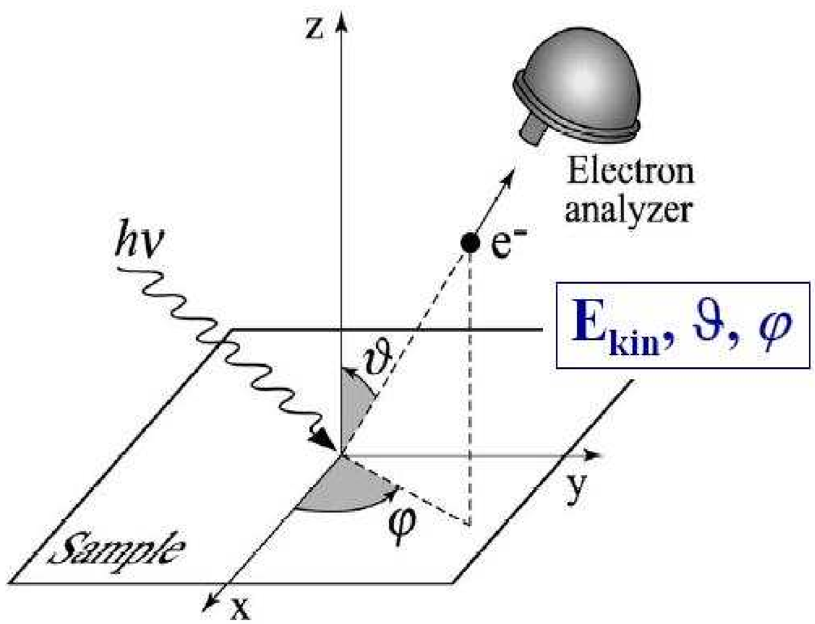
GaAs的能带——直接带隙

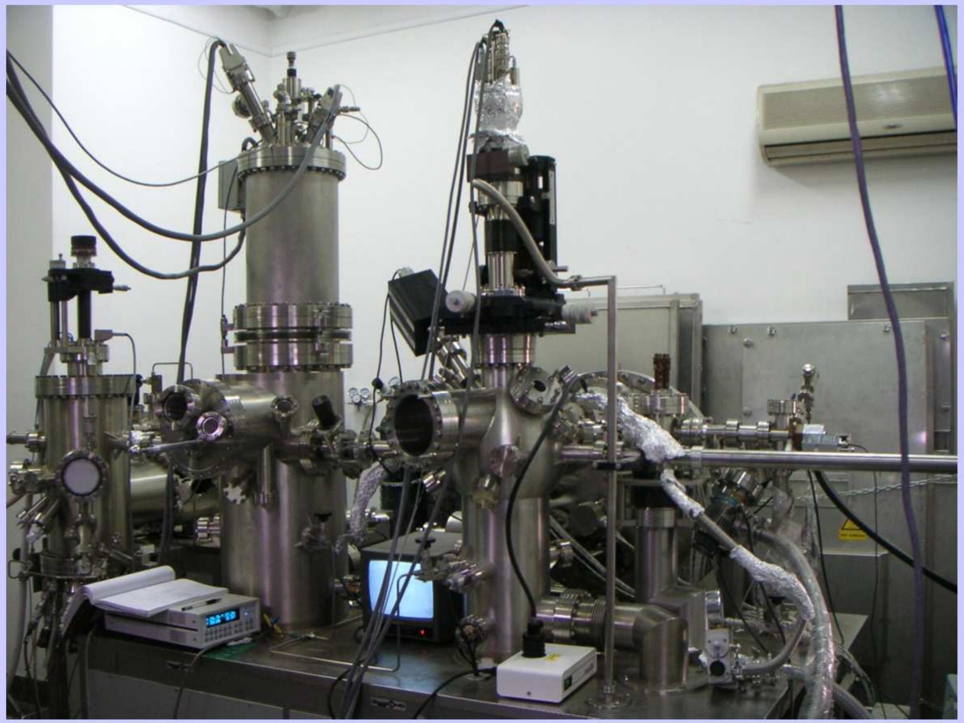
角分辨光电子能谱——测量能带结构

角分辨光电子能谱（ARPES）

——Angle resolved photoemission spectroscopy

利用极高的能量的光子，照射固体，由于爱因斯坦光电效应，激发出电子，观察电子的散射，确定固体里的电子能级结构





清华薛其坤组 低温STM-角分辨光电子能谱-MBE系统

固体能带理论

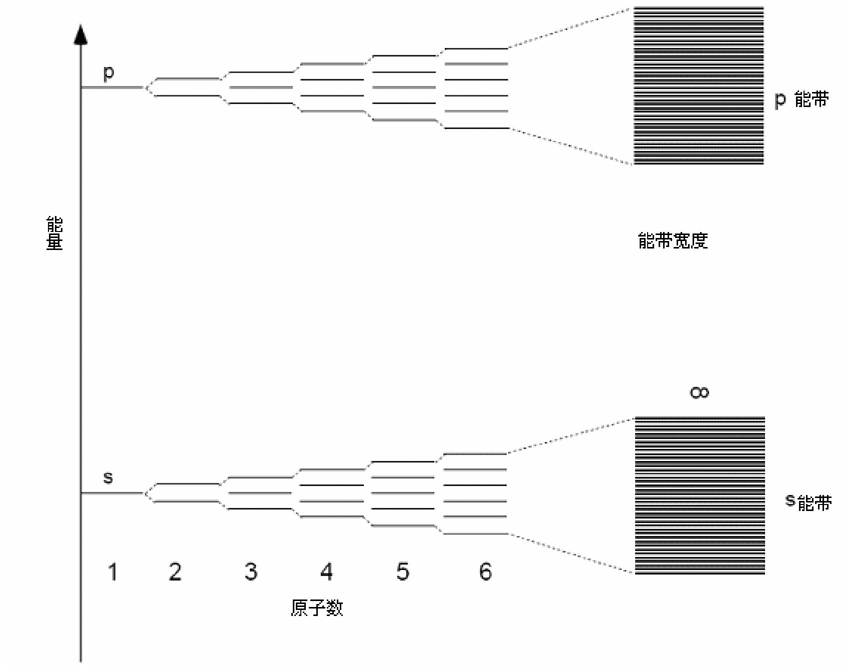
- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
    - 特征根求解薛定谔方程——简约和周期布里渊区图景
  - 一维近自由电子近似
    - 非简并微扰，简并微扰——扩展布里渊区图景
  - 三种布里渊区图景的异同
  - 真实的能带
  - 固体能带形成的物理解释

固体能带形成的物理解释

能带的特征：带内准连续分布+能带间隙（禁带）

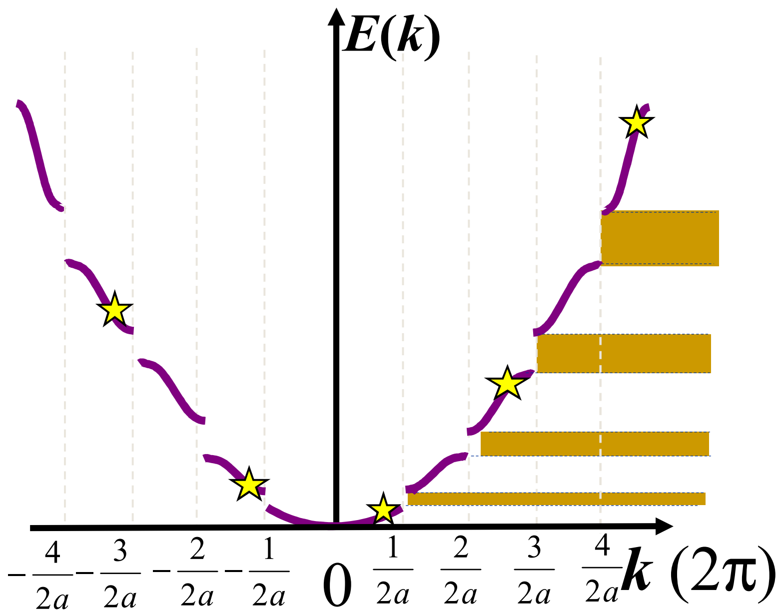
紧束缚模型

——分子轨道线性组合



近自由电子模型

——弱晶格近似



单原子分立能级+其它原子势场

→内层电子占据的能带

波恩-卡曼条件+周期性势场

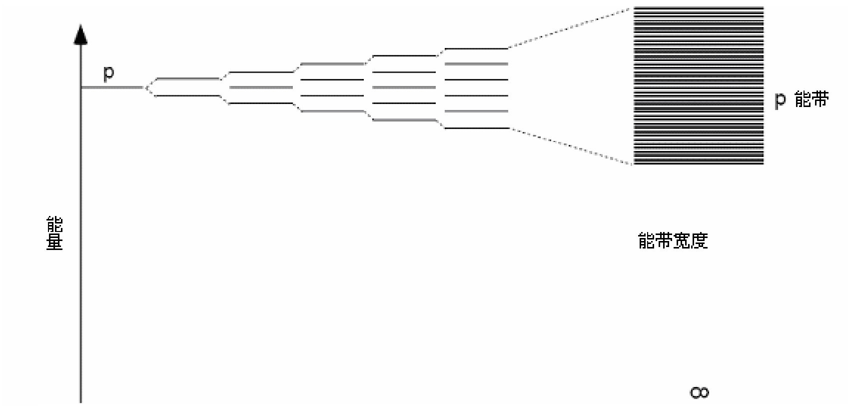
→外层电子占据能带

固体能带形成的物理解释

能带的特征：带内准连续分布+能带间隙（禁带）

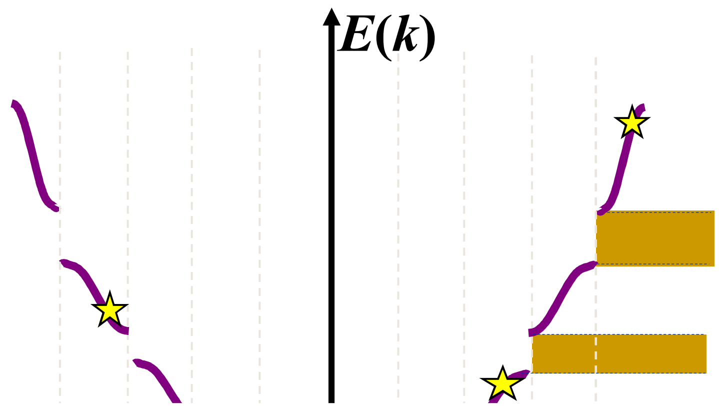
紧束缚模型

——分子轨道线性组合



近自由电子模型

——弱晶格近似



晶体中电子共有化运动是形成能带的根本原因

单原子分立能级+其它原子势场

→内层电子占据的能带

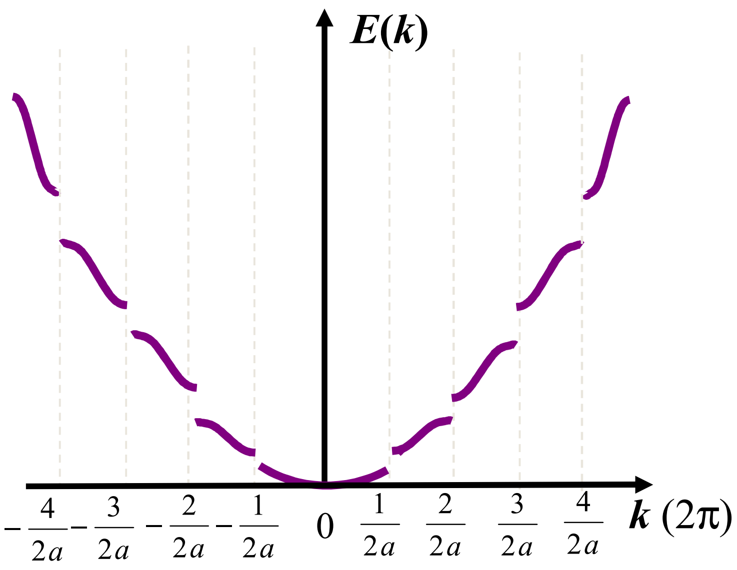
波恩-卡曼条件+周期性势场

→外层电子占据能带

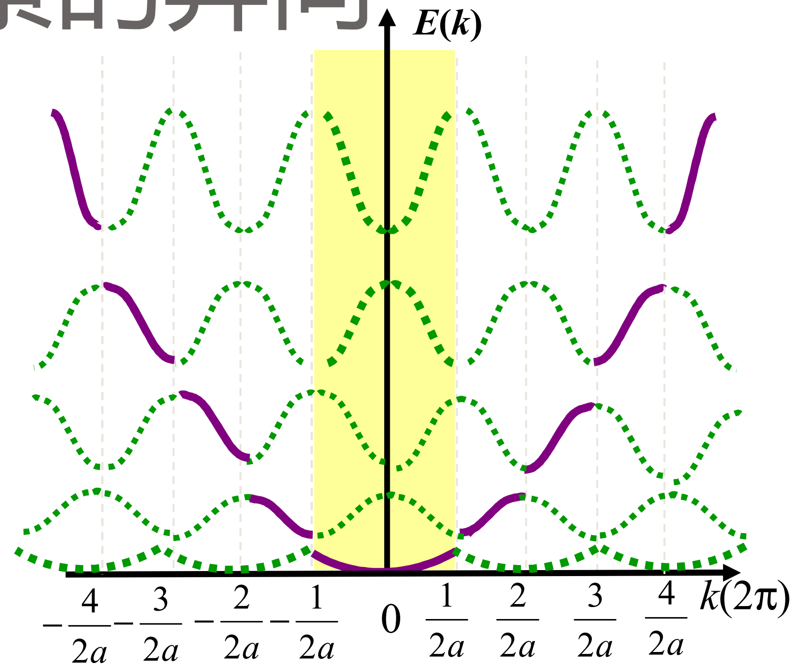
固体能带理论

- 布洛赫电子
  - 布洛赫定理
    - 特征根求解薛定谔方程——简约和周期布里渊区图景
  - 一维近自由电子近似
    - 非简并微扰，简并微扰——扩展布里渊区图景
  - 三种布里渊区图景的异同——本部分的核心概念
  - 真实的能带
  - 固体能带形成的物理解释

三种布里渊区图景的异同



扩展布里渊区图景



周期布里渊区和简约布里渊区图景

问题：如何在各布里渊区图景中表征各能带和波函数？？

$$\psi_{m,k}(x) = e^{i\left(k+\frac{2\pi}{a}h\right)x}\left[u_{m,k}(x)e^{i\left(-\frac{2\pi}{a}h\right)x}\right]$$

$$E_{m,k} = E\left(k+\frac{2\pi}{a}m\right)$$

特别注意m与能带数的对应关系！