

之前讨论了 ① 原子的集体格波行为；② 热容，热导（虽然我们省略了这部分）。实际上电子也会有热容、动能，还能导电，还可响应电磁场，但我们应一步步来，先看其行为、存在状态。

预先简单讨论

晶体中电子肯定是需要采用量子的波函数了，若把晶体的晶胞排列为一系列周期晶胞，相当于把原本 N 个能量简并的波函数彼此挨个排列，由此各个波函数肯定会互相影响，因此这应有简并微扰，使波函数线性组合。

无论从书本的布洛赫，还是从晶体离散平移算符出发，结果都肯定是 N 个波函数组合为 N 个新的有周期性的波函数，这跟原子 $3N$ 个位移组成 $3N$ 个振动类似。

结果是 $\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \varphi_L(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ，其中 k 是新的 N 个波函数编号， m 是旧的 N 个原胞里波函数 φ_L 的标记；其中 L 标记是，一般只有同类的原胞波函数才会进行线性组合成一类，比如 $\varphi_{1s} \rightarrow \psi_{1s,k}$ ， $\varphi_p \rightarrow \psi_{p,k}$ 。对于多个原子组成晶胞，里面动辄五六十个原子，其原本的晶胞内部电子波函数就已经有三十多个了，这不同的波函数能量不一样。排列成周期时，做简并微扰当然指的是同样类型的波函数进行组合，而不是不同的。如果不加说明，我们默认是不讨论这里的 L 的，可以忽略掉这个标记。

从量子力学出发，上述不难理解，可以参看附录，但我们太快了，先回到更简单的书本内容。

自由电子近似微扰

所有 N 个晶胞共同构成了势场 $V(\vec{r})$ ，周期性体现为矢量的平移 \vec{R}_n 满足 $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n)$ 。

在这样的场中，电子波函数满足 $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi = E\psi$ 。无论解有多复杂，由于 $V(\vec{r})$ 有周期，故 ψ 必须有对称类似性质，可证明 $\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ ，即波函数的平移至多差一个相位因子。

其中 \vec{k} 的具体含义后面再说，暂时可认为其操控相位因子。

先说解这个方程，由于 $V(\vec{r})$ 的形式一般很大很复杂，因此直接求解太难了，借助微扰论，先解 \bar{V} 平均势场下零级波，再用 $V(\vec{r}) - \bar{V}$ 作为微扰得一级波。

零级的解，无需多言，自由粒子 $\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$ ， $E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V}$ 。

解是量子化的，用 k 标记，但注意周期性条件要有平移后 $x \rightarrow x + na$ 回到原处，相位应该复原，则 $e^{ikna} = e^{i2\pi n}$ ，则有 $k = \frac{n2\pi}{Na}$ ， $n \in Z$ 。

于是现在 k 不仅量子化，还有取值限制，同时发现，波每走一个原胞长度 a ，也就是 $x \rightarrow x + a$ 时候，对应的波函数相当于相位多出 e^{ika} ，因此 k 实际控制相邻原胞相位差。也就是，波矢的作用。

当 $k = 0$ 时，意味着波函数无论如何平移，相位因子都是全同相，自然体系最稳定， $E_k^0 = 0 + \bar{V} = \bar{V}$ ； k 越大，这会导致相邻的晶胞相位差的越远，自然波动越剧烈，于是 E_k^0 越高。

然后进行微扰（不会的自行看书）：

$$E_k^{(1)} = \langle k | \Delta V | k \rangle = \langle k | V(\vec{r}) - \bar{V} | k \rangle$$

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

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

这意味着N个旧的波函数 $|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$ 受微扰，要以权重 $E_k^0 - E_{k'}^0$ 和 $\langle k' | \Delta V | k \rangle$ 组合为新的 $\psi_k^{(1)}$ 和能量。组合后的波函数也是N个。

由于 \bar{V} 的定义就是均值 $\int_{-\infty}^{\infty} V(\vec{r}) d\vec{r} = \bar{V}$ ，因此 $\langle k | V(\vec{r}) | k \rangle = \bar{V}$ ，一级修正为零；但二级则

$$\langle k | V(\vec{r}) | k \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-i(k'-k)x} V(x) dx$$

必须详细计算了，其中从0积分到L中，L是总长Na，总可以借 $V(\vec{r})$ 关于a的周期性划分积分区域为积分求和的形式。

$$\begin{aligned} \langle k' | V(\vec{r}) | k \rangle &= \frac{1}{Na} \sum_{n=0}^{N-1} \int_{na}^{(n+1)a} e^{-i(k'-k)x} V(x) dx \\ &= \left[\frac{1}{a} \int_0^a e^{-i(k'-k)x} V(x) dx \right] \cdot \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} [e^{-i(k'-k)a}]^n \end{aligned}$$

其中利用了每块a区域的势能函数 $V(x)$ 是不变的性质，提取出相位因子。具体过程看书。

接着按上述步骤走，后面这个幂的求和可以进一步化简分析，结果是 $k' - k \neq n \frac{2\pi}{a}$ 时，该求和为0导致整个矩阵元全为0；当且仅当 $k' - k = n \frac{2\pi}{a}$ 时求和为1，故

$$\langle k' = k + n \frac{2\pi}{a} | V | k \rangle = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-i2\pi \frac{n}{a} x} V(x) dx = V_n$$

发现此矩阵元表达式正是 $V(x)$ 的第n个傅里叶系数。

若 $V(x) = \sin x$ 则 $V_1 = \frac{i}{2}$ ，若 $V(x) = \sin x + \cos^2 x$ 则 $V_0 = \frac{1}{2}$ ， $V_1 = \frac{i}{2}$ ， $V_2 = \frac{1}{4}$ 其余更具体的势能函数也是类似地提取傅里叶系数。则最终波函数的结果

$$\begin{aligned}\psi_k &= \psi_k^0 + \psi_k^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + n \frac{2\pi}{a})^2]} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k + n \frac{2\pi}{a})x} \\ &= \frac{e^{ikx}}{\sqrt{L}} \left\{ 1 + \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + n \frac{2\pi}{a})^2]} e^{i2\pi \frac{n}{a} x} \right\}\end{aligned}$$

大括号内在 $x \rightarrow x + a$ 下不变，指数外 e^{ikx} 此时带来 e^{ika} ，这又一次验证之前的周期性平移顶多对波函数带来相位的调制的说法。

但现在问题出现在分母上，若 $k = \frac{n2\pi}{Na}$ 中，等等，如果 $n = 0, k = 0$ ，这一切正常；上述分母的 n 取啥使 $k' = \frac{3.6\pi}{Na}, \frac{4.777\pi}{Na}, \frac{125.8\pi}{Na}$ 时候，分母无事故，但若取 $n = \frac{N}{2}, k = \frac{\pi}{a}$ ，则当 $k' = -\frac{\pi}{a}$ 时，这二者能量简并，故分母无穷大。

简并微扰

类似问题出现在：只要 $k = \frac{2n\pi}{Na}$ 中，只要 $n = \frac{N}{2} n'$ ，即 n' 是 $\frac{N}{2}$ 的整数倍时，就会发生简并。

令 $n' = \pm 1$ ，则可知， k 在 $-\frac{\pi}{a} \rightarrow \frac{\pi}{a}$ 区间，有 N 个取值。这个区域我们认为是安全区。

能量范围则是 $0 \rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (\frac{\pi}{a})^2$ 之间，一旦走到边界，就会出现简并。

但对于 N 个晶胞若每个都是含有一个 Li 原子，则每个晶胞 3 个电子，一共 $3N$ 个电子，其中至多 $2N$ 个电子填满 N 个上述 k 的取值对应的波中，因此必定有电子越界，出了安全区了。

故，要解决这种简并能情况，微扰论失效，用非简并微扰。

$$\text{令 } \psi = a\psi_{k'}^0 + b\psi_k^0$$

一个很经典的这种微扰的结论是像 H_2 的轨道一样。 $\psi_+ = a\psi_{k'}^0 - b\psi_k^0$ ， E_+ 能量高； $\psi_- = a\psi_{k'}^0 + b\psi_k^0$ ， E_- 能量低，即微扰出来新的轨道是一个比原本高一个比原本低。

但是我们正常做一做，基本的假设就看书了，我们这里直接跳步，令 $V_n^* = \langle k | \Delta V | k' \rangle = \langle k' | \Delta V | k \rangle^*$ ，得要使 a, b 不为零，要有行列式：

$$\begin{vmatrix} E_k^0 - E & V_n^* \\ V_n & E_{k'}^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

解得特征根

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

回代可求出 a, b 。

当 k 与 k' 是一般情况，即非简并微扰的情形，如 $k = 0, k' = -\frac{2\pi}{a}$ ，则上述 $V_n^* \rightarrow 0$ 因为不同波之间的重叠确实不算大。

则此时 $E_{\pm} \approx \frac{1}{2} \{E_k^0 + E_{k'}^0 \pm |E_k^0 - E_{k'}^0|\}$ ，即 ψ 对应的能量和波函数都近似无改变，波函数各自互不掺杂；

但当简并的时候这个时候能量差值 $|E_k^0 - E_{k'}^0|$ 趋近于零，且 V_n^* 很大，故此时 E_{\pm} 的式子可以看出来，正负号的能量显著是一上升一下降的。

如果认为 $k = -\frac{\pi}{a}$ ， $k' = \frac{\pi}{a}$ 掺杂于其中，谁上升谁下降？

一般是取 k 从布里渊区逼近 $-\frac{\pi}{a}$ ， k' 从布里渊区外逼近 $\frac{\pi}{a}$

即逼近的方向是 $k = -\frac{\pi}{a}(1 - \Delta)$ ， $k' = \frac{\pi}{a}(1 + \Delta)$ ， $\Delta \rightarrow 0$

可以显然看到，此时围绕前的 k 比 k' 有 $E_k^0 < E_{k'}^0$ ，线性组合总是会使小的更小，大的更大，故 E_k 下降， $E_{k'}$ 上升。

而当考虑 $k'' = \frac{\pi}{a}(1 - \Delta)$ 时，被 $k''' = -\frac{\pi}{a}(1 + \Delta)$ 掺杂，一样使布里渊区内的这块能量下降。

由此，在 $\frac{\pi}{a}$ 与 $-\frac{\pi}{a}$ 处 E 断开，这部分区域就是第一布里渊区；其它阶的不涉及简并的外面的安全区，依次为二、三、四布里渊区。

简约波矢

下面开始讨论简约波矢

由于对于 $k' > \frac{\pi}{a}$ ，比如 $k' = \frac{99\pi}{a}$ ， $k' = \frac{146\pi}{a}$ ，其对应的态都可以平移回 $-\frac{\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}$ 范围内，无所谓，因为相位因子都差 $\frac{2\pi m}{a}$ （ m 为整数）的相位因子，而 $V(\vec{r})$ 影响的波函数此时不受影响除了相位其余部分不受影响，因此这是很方便的标势，但注意能量 $E(k')$ 还是保留的。

即对 k' ，我们总可以找到一个 m 使得 $k' = \frac{2\pi}{a}m + k$ 中，将 k' 移到 k ，限制 k 落在 $-\frac{\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}$

则此时波函数变为 $e^{ik'x} \cdot u_{k'}(x) \rightarrow e^{ikx} \cdot e^{i\frac{2\pi}{a}mx} \cdot u_k(x)$

其中 $u_k(x)$ 是周期函数，平移 a 无影响。

对于 $m = 0$ ，不平移，认为这个波矢对应的地方是第一布里渊区；对 $m = \pm 1$ ，第二布里渊； $m = \pm 3$ ，第三

三维能带

上述例子完全可推广至三维，但此时 k 变为 \vec{k} ，有了方向，类似第三章，此时周期性边界条件使 $k = \frac{n2\pi}{Na}$ 会升级为倒格矢

$$\vec{k} = \frac{L_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{L_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{L_3}{N_3} \vec{b}_3$$

而电子波函数也会变为 $\psi_{\vec{k}}^0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ ，里面一维的取值 x 升级为三维的矢量 \vec{r}

能量 $E_{\vec{k}}^0 = \bar{V} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ， k 显然还是 $k^2 = \vec{k} \cdot \vec{k}$ ，但其简并情况变多了

则类似的进行一阶微扰，得到：

$$\psi_{\vec{k}}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left(\sum_n \frac{V_n}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k} + \vec{G}_n}^0} e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}} \right)$$

其中 $V(\vec{r}) = \sum_n V_n \cdot e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}}$ 还是傅里叶系数，而里面 \vec{G}_n 是倒格矢量，这呼应之前的 $k' = k + \frac{2\pi}{a} n$ 的矩阵元限制，此时三维的情况不能再说相差 $\frac{2\pi}{a} n$ 了，要说相差一个矢量，并且最好保证不同的方向上的矢量不要彼此混杂影响点积，因此倒格矢自然是很满足我们需要的

$$\vec{G}_n = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$$

总之， \vec{G}_n 替代原来的 $k' = k + \frac{2\pi n}{a}$ 的差值部分

类似三维的情况也会有简并，即 $|\vec{k}|^2 = |\vec{k}'|^2 = |\vec{k} + \vec{G}_n|^2$

化简一下，这对应 $\vec{G}_n \cdot (\vec{k} + \frac{1}{2} \vec{G}_n) = 0$

这实际上是在 \vec{k} 空间作倒格矢 $-\vec{G}_n$ 的垂直平分面。

当 \vec{k} 落在面上，就会简并，类似地也要进行简并微扰

比如简立方，基矢 \vec{a} 和倒格矢 \vec{b} 都是在 x, y, z 轴上的，上述垂直平分面事实上是正八面体，对其它类型地垂直平分面，可以看书

然后书上下面就要讨论简约波矢下 $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{G}_n$ 的能量图了。

注意，因为 Γ, X, L 等点实际上是超会出第一布里渊区的。

因为三维下， X 点 $(\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ ，从原点往这里走，其实在半路就会有 $(\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ 与 $(-\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ 简并，因此书上讨论时是忽视了能带断开的，把重点放在 \vec{G}_n 的取值引起的不同简约带的能量。

膺势跳了无聊

紧束缚近似

下面我们把零级近似从 \bar{V} 换为孤立晶胞波函数和其内部的势场。考虑形式上被放在一块的一堆晶胞，其求解的波函数都是局限于其内部状态的。其内部的势场标记为 $V(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ，其中 m 标记这个晶胞被摆

放的位置，这只是一个位置标记，无所谓，由这个势场解出来的波函数是 $\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ，一样的也是用m标记。我们可以这么看待这个式子，假设晶胞里面是四个二氧化碳分子，那么这里的解波函数就是以晶胞中心 \vec{R}_m 的位置作为参考原点，而进行延展的波函数。只是在周期性体系，无数相同的晶胞被摆在一起，各自的位置标记不同。此外这里的i标记是晶胞内部求解波函数的轨道标记。比如上面四个二氧化碳的晶胞，显然里面有56个电子，至少要排到28套波函数里面，这些波函数的长得或许像s非键轨道或许是pp头碰头形成的 π 键轨道，无所谓，总之可能是有很多套的。但是下面我们要讨论的组合，一般是同一个性质的轨道才会组合。因为把这么多晶胞堆在一块，本质上是原本的28套波函数，现在是28N个波函数，其中各自N重能量简并， π 跟 π 简并N套， p_x 跟 p_x 形成的 σ 键简并N套，一般不会发生不同的轨道之间简并。要发生，也是先分子内部进行杂化比如一个s和三个p形成 sp^3 四个杂化轨道，这四个是简并的，随后这四个再在周期原胞里形成4N和简并的，我们再做微扰。总之不同性质的轨道，我们下面都是不考虑微扰的。

好吧总之现在我们上面零级近似拿到了很多的简并波函数，问题出在各个原子的势场现在叠加到一块了，也就是说真实的势场是 $\sum_m V(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ，那么显然与上面零级近似的差值，就是我们的微扰算符

$$\Delta V = V(\vec{r} - \vec{R}_m) - U(\vec{r})$$

直接说结果，微扰反正都是 $N \rightarrow N$ 的

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

其中 φ_i 是旧波函数，i是之前说的轨道性质，比如s或 $2p_x$ 或 $3d_{z^2}$ 等；m是N个原胞格点标记，位置是 \vec{R}_m ；而 ψ 作为微扰的结果，自然也有N种选择，用k来标记

当然，一样的我们要考虑周期性边界条件

$$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3$$

波矢一样是取值受限制的

继续讨论，从之前自由电子近似中，能量修正的这一部分，无论是非简并还是简并的情况，都要做积分 $V_n^* = \langle k | \Delta V | k' \rangle = \langle k' | \Delta V | k \rangle^*$ 计算重叠程度，现在这一项也是类似的，只不过以前重叠积分是对于不同的自由波矢平面波的标记 k', k 进行微扰算符的积分，而现在紧束缚下，中间的算符确实还是围绕算符，只是两边变为了不同格点的晶胞波函数。在简并微扰下：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

其中

$$J(\vec{R}_s) = \int \varphi_i^* [\varepsilon - (\vec{R}_s)] [U(\vec{\varepsilon}) - V(\vec{\varepsilon})] \varphi_i(\vec{\varepsilon}) d\vec{\varepsilon}$$

就是上面讨论的微扰下的重叠积分，表示相距为 \vec{R}_s 两点上的原始晶胞波函数在微扰下的重叠。这里的结果会修正出一条由 \vec{k} 标记的带。

可以作近似，因为显然 \vec{R}_s 作为相对距离，两个相距非常远的晶胞的重叠当然可以忽略，故对 \vec{R}_s 的遍历一切晶胞格点的求和可截断为 $\vec{R}_s = 0$ 自我求和以及近邻邻居。

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{\vec{R}_s \text{ 近邻}} J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

对于 k 标记的 N 个波函数，上述能量自然地发生了分裂，简并微扰成功了。又因 k 虽然受限为离散，但仍连续，故把 $E(\vec{k})$ 分离的各能级统称为一条能带。

如简立方，6个近邻为 $(a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$ 等等，考虑 i 是 s 形态的波函数(这样做微扰重叠积分跟xyz方向取的邻居无关，值相同很方便)，则

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= \varepsilon_i - J_0 - [J(a)e^{-ik_x a} + J(a)e^{-ik_x(-a)} + J(a)e^{-ik_y a} \\ &\quad + J(a)e^{-ik_y(-a)} + J(a)e^{-ik_z a} + J(a)e^{-ik_z(-a)}] \\ &= \varepsilon_i - J_0 - 2J(a) (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \end{aligned}$$

即波矢 $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ 以余弦函数的形式对 $E(\vec{k})$ 进行 $\varepsilon_i - J_0$ 为基准的调制。

其极端情况为 $\vec{k} = (0, 0, 0)$ 和 $\vec{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ ，对应导致能量相差 $\Delta E = 12J(a)$ 。

总结一下就是，原本各个 N 个简并的 ε_i ，现在变为以 $\varepsilon_i - J_0$ 为基准，上下差 $12J(a)$ 的一系列带，故实际上变稳定了。

对于 p, d 态，上述类似，但注意不同 x, y, z 方向 $J(R_x)$ 要分开讨论。

显然对于 s 态， $\vec{k} = 0$ 意味着格点相邻的波函数是全同相，故叠起来求和得到的态能量最低；而 $\vec{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ 意味着邻居彼此都是反相，能量高。

对于 p_x 型的态，注意正常其头尾接的时候，是正负交替的形式，因此 $\vec{k} = 0$ 意味着最不稳定的重叠，能量最高，随着波矢从零矢量走到 $X = (\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ 的这个过程，反而会越来越稳定；

当然，晶胞内如果有多个原子轨道电子态，也可杂化，如 Si 原子、 C 原子、 CO 等的 sp^3 、 sp 杂化，原子轨道先杂化为简并的杂化轨道，再展为能带。

并且杂化与杂化轨道间也可成键，出一个成键态、一个反键态，再展为能带。

总之，能带总是取出原晶胞中最为简并的同一态性质的波函数进行展开。

下面回到布里渊区，简约约化、周期、扩散三种图象，读者应自行看书，归纳观察找出图像的平移对称性。

紧束缚近似（TBF）的对称性，值得注意的是平移倒格矢时，有

$$\begin{aligned}E_n(\vec{k}') &= E_n(\alpha\vec{k}) \\E_n(\vec{k}) &= E_n(-\vec{k}) \\E_n(\vec{k}) &= E_n(\vec{k} + \vec{G}_n)\end{aligned}$$

能量是不变的，故简约波矢是比较好用的，顶多波函数要调制相位。但注意之前在自由电子近似下讨论平移的时候，简约波矢和原始波矢的能量是不同的，这是差异。

能态密度

由于 \vec{k} 作为波矢，其是准连续的离散取值， E 又是 \vec{k} 的函数，这让人想起第三章求 w 的态密度 $g(w)$ 进而求热容 C_v 。

我们后面也要有类似行为，因此考虑 \vec{k} 空间的密度导致的 E 的密度，即在 $E \rightarrow E + dE$ 范围内，有多少个 \vec{k} 的可能性。

由于 \vec{k} 是均匀的，只需利用跟之前第三章一样的密度 $\frac{V}{(2\pi)^3}$ ，故 $\frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \int dk_x dk_y dk_z$ 这里积分范围限制在 $E \rightarrow E + dE$ 的取值范围，那么这个式子现在我们考察体积分一样换成对等能面和等能面间距的积分，这里直接跳步，一样的，给出等能面间距的表达式

$$d|\vec{k}| = \frac{dE}{|\nabla_{\vec{k}} E|}$$

于是也跟之前一样

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int ds d|\vec{k}| = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E|} dE$$

这是 $E \rightarrow E + dE$ 间的个数，除以 dE ，即得态密度

$$N(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E|}$$

可举几个具体例子自行演算，如自由电子 $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}$ ，结果是

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

利用 $\int ds = 4\pi k^2$ ，以及正负自旋要乘以系数2就能得到这个结果，该结果的物理图象如书本。

而自由电子会偏离该曲线，也见书本。

若是紧束缚近似（TBF），比如 $E(\vec{k}) = E_0 - 2J(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$ ，那么能量求梯度是

$$\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = 2aJ(\sin k_x a, \sin k_y a, \sin k_z a)$$

这是矢量，取模代入能态函数有

$$N(E) = \frac{V}{8\pi^3 a J} \cdot \int_{\text{等能面}} \frac{ds}{\sqrt{\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a}}$$

这里 ds 不能直接取 $4\pi k^2$ ，因为这个能量处在 $E \rightarrow E + dE$ 范围的面积元，并不再是完美的球面，实际上这可能是正八面体，也可能是截圆柱八面体，因此这个面积元会受到能量取值 E 的影响，书上给出了作图结果，进一步计算可能比较复杂，首先要定出不同的能量取值时的等能面的形状积出来是多少，然后还需要把这里的分母换成 E 的表达，因为这是一个关于 E 的函数，最终结果书上确实给了，但是具体过程，不好说。

费米面

在自由电子近似中，电子能量与波矢关系为：

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

也就是说 $|\vec{k}|$ 这个矢量离原点越远，能量 E 越大。

对于自旋电子，当然会优先填充能量低（ $|\vec{k}|$ 小）的态，即填充“内部小半径的球”。假设内部填充到半径为 k_F 的球，上下自旋密度乘以体积可得总电子数 N ：

$$2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4}{3}\pi k_F^3 = N$$

（注：2是自旋简并， $\frac{V}{(2\pi)^3}$ 是 \vec{k} 空间态密度， $\frac{4}{3}\pi k_F^3$ 是 k 空间填充球体积）

解上述方程，可得费米半径：

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

在 $k = k_F$ 的球面上，电子能量为：

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

此能量称为费米能，球面上的态是系统中波矢最大、能量最高的电子态。

对应可以定义费米动量：

$$\vec{p}_F = \hbar \vec{k}_F$$

以及费米速度：

$$\vec{v}_F = \frac{\vec{p}_F}{m} = \frac{\hbar \vec{k}_F}{m}$$

后面的几节内容无聊，不复习了，第四章结束