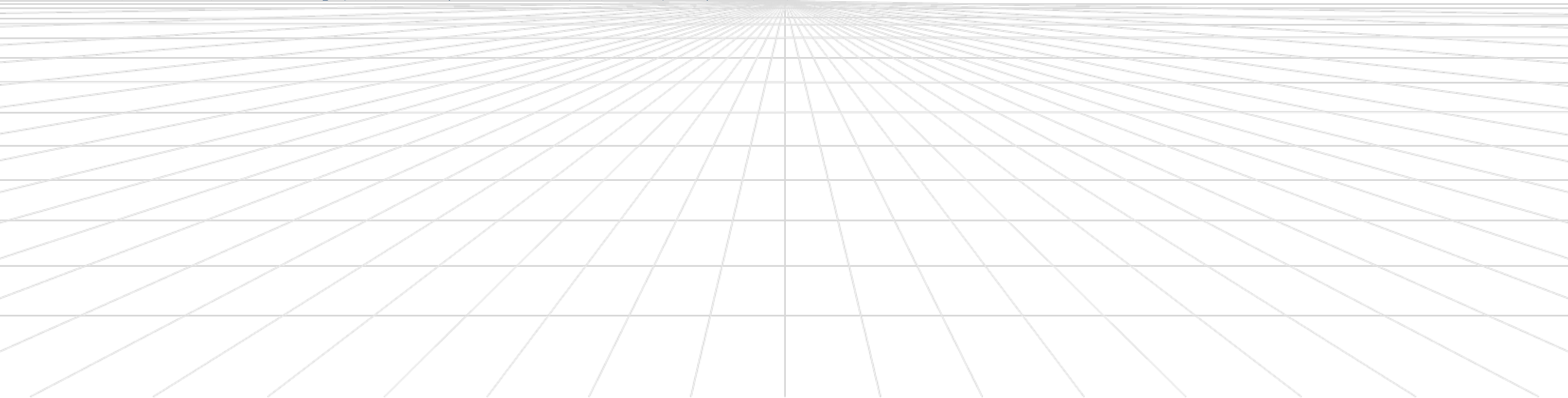


第4章 能带理论

本章动机：探究固体中的电子状态

- 一、掌握能带理论的基本假设及布洛赫定理.
 - 二、掌握近自由电子近似及禁带宽度的计算方法.
 - 三、掌握紧束缚近似模型及其求解电子能带的方法.
 - 四、掌握能态密度的概念及其计算方法.
- 

引言：能带理论的基本假设

研究对象：假定在体积 V 中有 N 个带正电荷 Ze 的离子实, 相应地有 NZ 个价电子,
系统总的哈密顿量为:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^{NZ} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{n=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2}{|\vec{R}_m - \vec{R}_n|} - \sum_{i=1}^{NZ} \sum_n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \\ &= \hat{T}_e + U_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \hat{T}_n + U_{nn}(\vec{R}_m, \vec{R}_n) + U_{en}(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \end{aligned}$$

体系的薛定谔方程:

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon\psi(\vec{r}, \vec{R})$$

多电子关联系统的严格解是不可能的！ 必须进行近似！

引言：能带理论的基本假设

■ 玻恩 - 奥本海默绝热近似：考虑到电子质量远小于离子质量, 电子运动速度远高于离子运动速度, 故考察电子运动时, 可以不考虑离子运动的影响, 取系统中的离子实部分的哈密顿量为零：

$$H = \hat{T}_e + U_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + U_{en}(\vec{r}_i, \vec{R}_n)$$

由于存在电子间的关联，问题还是相当复杂！

引言：能带理论的基本假设

■ 哈特里—福克平均场近似：每个电子在固定的离子势场和其它电子的平均势场中运动。

$$U_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NZ} \sum_j^{NZ} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^{NZ} u_e(\vec{r}_i)$$

系统的哈密顿量可以简化为：

$$H = \sum_{i=1}^{NZ} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_e(\vec{r}_i) - \sum_n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \right]$$

简化的意义：可进行分离变量化为单电子问题。

引言：能带理论的基本假设

- 周期场近似：假定电子所感受到的势场具有平移对称性。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}), \quad U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}_l)$$

求解这个单电子运动方程，讨论其解的物理意义，确定晶体中电子的运动规律是本章的主题。

§ 4.1 布洛赫定理

一、布洛赫定理

晶体中描述电子运动的薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r})$$

其中 $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}_l)$ ，则方程的解应具有下列形式：

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r})$$

其中 $u_k(\vec{r})$ 为以格矢 \vec{R}_l 为周期的周期函数，即 $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}_l)$ 。

布洛赫定理的另一表示：

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}_l) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi_k(\vec{r})$$

二、布洛赫定理的证明

定义平移算符 T_α , 它对波函数 $f(\vec{r})$ 的作用满足

$$T_\alpha f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{a}_\alpha)$$

平移算符的性质1: 平移算符之间相互对易

$$\begin{aligned} T_\alpha T_\beta f(\vec{r}) &= T_\alpha f(\vec{r} + \vec{a}_\beta) = f(\vec{r} + \vec{a}_\beta + \vec{a}_\alpha) \\ &= f(\vec{r} + \vec{a}_\beta + \vec{a}_\alpha) = T_\beta T_\alpha f(\vec{r}) \end{aligned}$$

消去 $f(\vec{r})$ 可得

$$T_\alpha T_\beta = T_\beta T_\alpha \quad \text{或} \quad [T_\alpha, T_\beta] = 0$$

二、布洛赫定理的证明

平移算符的性质2：平移算符与哈密顿量对易

$$\begin{aligned} T_{\alpha} H f(\vec{r}) &= T_{\alpha} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + U(\vec{r}) \right] f(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r} + \vec{a}_{\alpha}}^2 + U(\vec{r} + \vec{a}_{\alpha}) \right] f(\vec{r} + \vec{a}_{\alpha}) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + U(\vec{r}) \right] T_{\alpha} f(\vec{r}) = H T_{\alpha} f(\vec{r}) \end{aligned}$$

即 $[T_{\alpha}, H] = 0$, T_{α} 与 H 具有相同本征态.

二、布洛赫定理的证明

设 $\psi(\vec{r})$ 为 T_α 与 H 的共同本征态

$$\begin{cases} H\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}) \\ T_\alpha\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{a}_\alpha) = \lambda_\alpha\psi(\vec{r}), \alpha = 1, 2, 3 \end{cases}$$

引入周期性边界条件:

$$\psi(\vec{r} + N_\alpha \vec{a}_\alpha) = T_\alpha^{N_\alpha} \psi(\vec{r}) = \lambda_\alpha^{N_\alpha} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r})$$

可得平移算符的本征值:

$$\lambda_\alpha^{N_\alpha} = 1 = e^{i2\pi h_\alpha \frac{\vec{k} = \frac{h_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3}\vec{b}_3}{N_\alpha}} \rightarrow \lambda_\alpha = \exp\left(i \frac{2\pi h_\alpha}{N_\alpha}\right) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_\alpha}$$

二、布洛赫定理的证明

若波函数平移晶格矢量 \vec{R}_l ,

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r} + \vec{R}_l) &= \psi(\vec{r} + l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3) = T_1^{l_1} T_2^{l_2} T_3^{l_3} \psi(\vec{r}) \\ &= \lambda_1^{l_1} \lambda_2^{l_2} \lambda_3^{l_3} \psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot l_1 \vec{a}_1} e^{i\vec{k} \cdot l_2 \vec{a}_2} e^{i\vec{k} \cdot l_3 \vec{a}_3} \psi(\vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi(\vec{r})\end{aligned}$$

定义函数 $u_k(\vec{r}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi(\vec{r})$, 可以证明

$$u_k(\vec{r} + \vec{R}_l) = e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_l)} \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_l) = e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_l)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r})$$

即 $u_k(\vec{r})$ 是以格矢 \vec{R}_l 为周期的周期函数, $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r})$.

三、关于布洛赫定理的几点讨论

■ 有效波矢 k 的取值范围

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_\alpha) = \lambda_\alpha \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_\alpha} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

波矢 k 是对应于平移算符本征值的量子数，其物理意义表示不同原胞间电子波函数的位相变化。

如果两个波矢量 \vec{k} 和 \vec{k}' 相差一个倒格矢 $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_n$ ，这两个波矢所对应的平移算符本征值相同：

$$\lambda'_\alpha = e^{i(\vec{k} + \vec{G}_n) \cdot \vec{a}_\alpha} = e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{a}_\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_\alpha} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_\alpha} = \lambda_\alpha$$

波矢量 \vec{k} 和 $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_n$ 所描述的电子在晶体中的运动状态相同。

三、关于布洛赫定理的几点讨论

与讨论晶格振动的情况相似，通常将 \vec{k} 取在由各个倒格矢的垂直平分面所围成的包含原点在内的最小封闭体积，即简约区或第一布里渊区中。

■ 波矢的取值表达式

$$\vec{k} = \frac{h_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \vec{b}_3$$

波矢分布密度：
$$\rho(k) = \frac{N}{\Omega_b} = N \left(\frac{v_a}{8\pi^3} \right) = \frac{V}{8\pi^3}$$

在简约区中，波矢取值总数：
$$\rho(k) \cdot \Omega_b = N = \text{晶体的原胞数目}$$

三、关于布洛赫定理的几点讨论

■ 布洛赫函数的性质

自由电子: $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

孤立原子: $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = Cu(\vec{r})$

晶体中电子: $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r})$

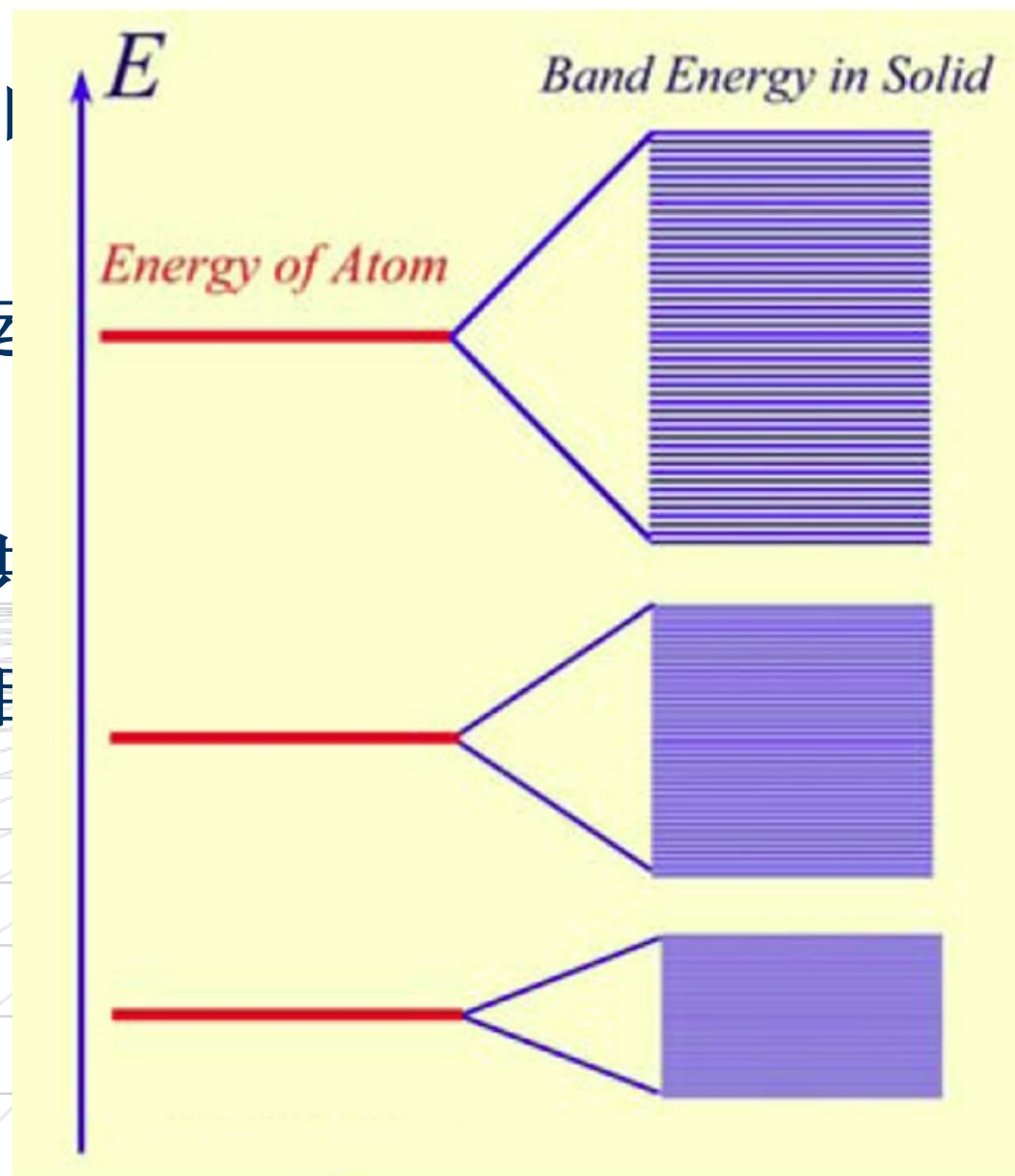
在晶体中运动电子的波函数介于自由电子与孤立原子之间。行进波因子 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ 描述晶体中电子的共有化运动,即电子可以在整个晶体中运动;而周期函数因子 $u_k(\vec{r})$ 反映了电子与晶格相互作用的强弱.

三、关于布洛赫定理的几点讨论

✘ 如果电子只有原子|

✘ 若电子只有共有化运

✘ 晶体中的电子既有共
由能量的允带和禁带相



能量取分立的能级.

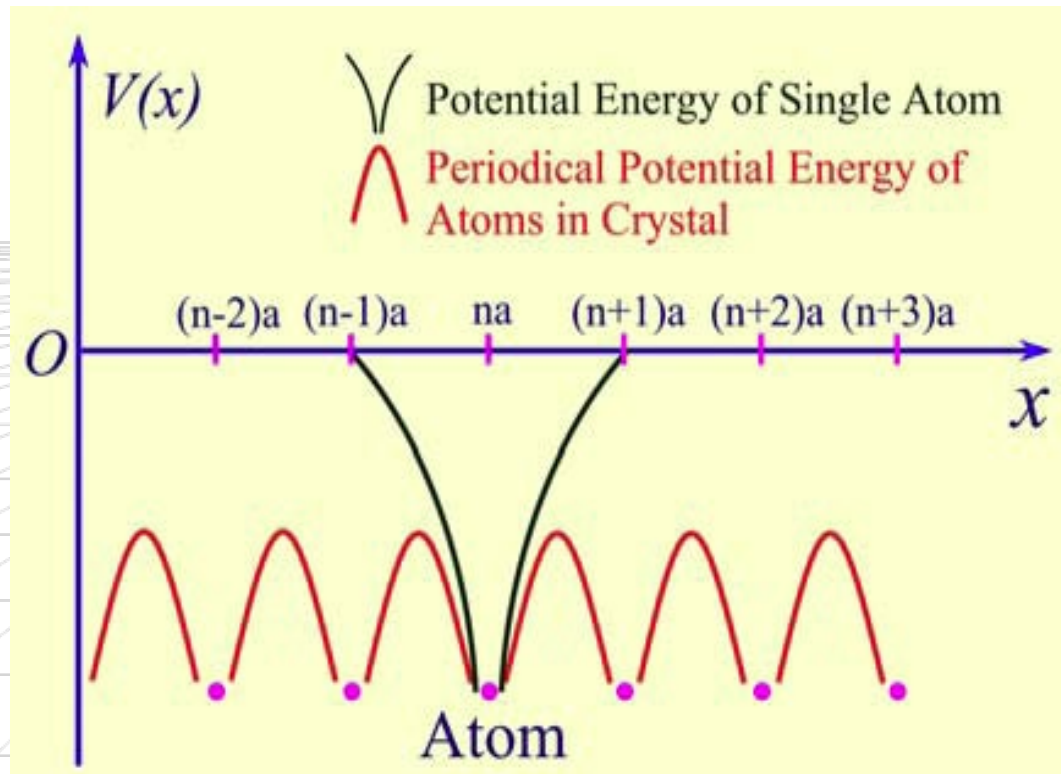
连续取值.

子的能量取值就表现为

§ 4.2 近自由电子近似

一、近自由电子模型

在周期场中，若电子的势能随位置的变化比较小，而电子的平均动能比其势能的绝对值大得多，电子的运动几乎是自由的。因此，我们可以把自由电子看成是它的零级近似，而将周期场的影响看成小的微扰。



二、运动方程与微扰计算

薛定谔方程：

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

将势能作傅里叶展开：

$$U(x) = U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right)$$

其中：

$$U_n = \frac{1}{L} \int_0^L U(x) \exp\left(-i \frac{2\pi n x}{a}\right) dx$$

电子势能为实数, $U(x) = U^*(x) \rightarrow U_n^* = U_{-n}$

二、运动方程与微扰计算

根据近自由电子模型， U_n 为微小量.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right) = H_0 + H'$$

其中： $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0$ —— 零级近似

$$H' = \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right) \quad \text{—— 微扰项}$$

运动方程：

$$(H_0 + H') \psi(x) = E(k) \psi_k(x)$$

二、运动方程与微扰计算

分别对电子能量 $E(k)$ 和波函数 ψ_k 展开：

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

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

将以上各展开式代入薛定谔方程：

$$H_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}$$

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

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

\vdots

二、运动方程与微扰计算

零级近似方程：

$$H_0 \psi_k^{(0)} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0 \right) \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}$$

能量本征值：

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

相应归一化波函数：

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

正交归一性：

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

二、运动方程与微扰计算

一级微扰能量：

$$\begin{aligned} E_k^{(1)} &= H'_{kk} = \int_0^L \psi_k^{(0)*} H' \psi_k^{(0)} dx = \langle k | H' | k \rangle \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L \left[\sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right) \right] dx = 0 \end{aligned}$$

一级微扰波函数：

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k' \neq k} \frac{H'_{k'k}}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left[1 + \sum_{n \neq 0} \frac{2mU_n \exp(i2\pi n x/a)}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (k + 2\pi n/a)^2} \right]$$

二、运动方程与微扰计算

二级微扰能量：

$$E_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|H'_{k'k}|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}}$$

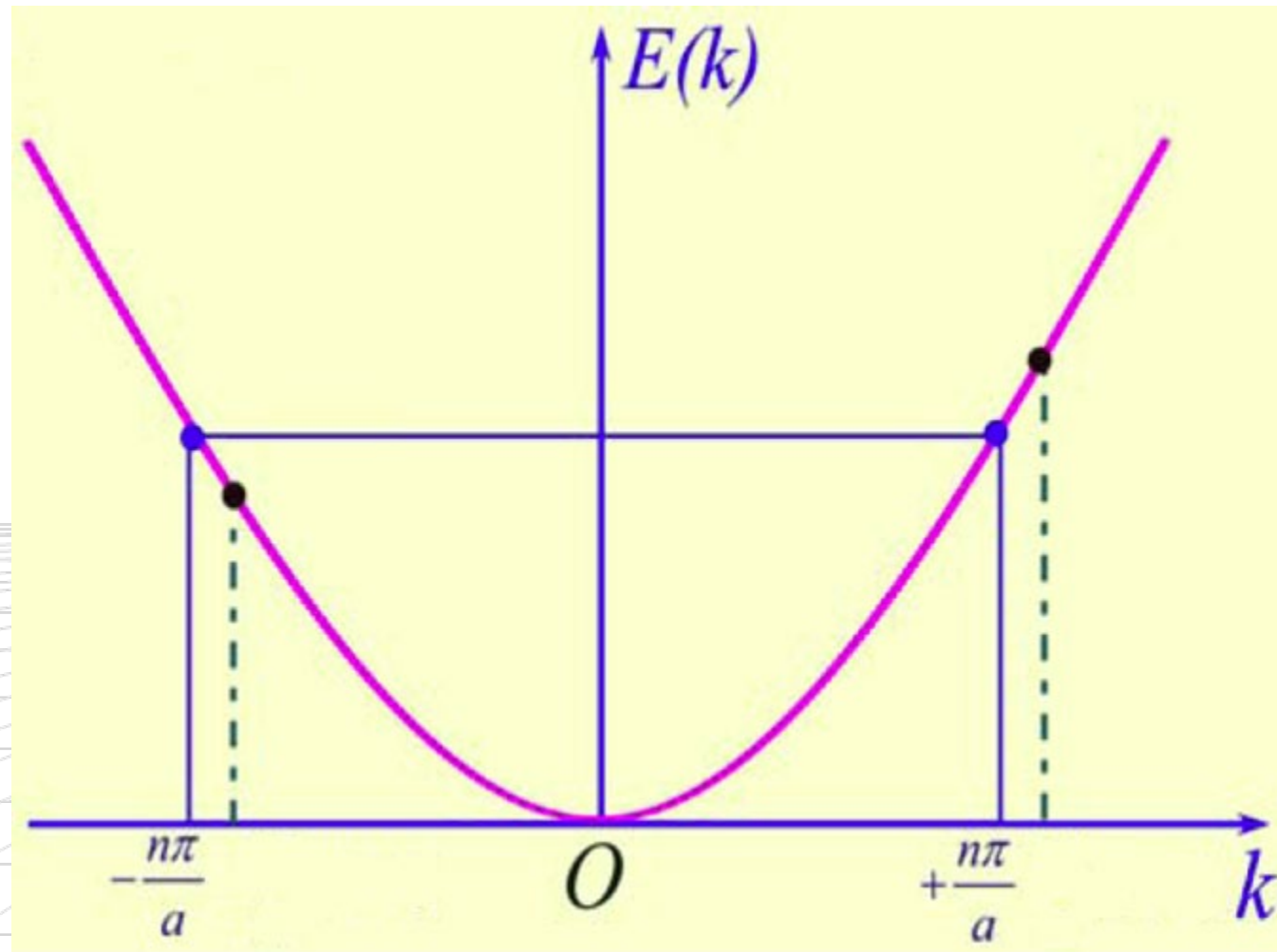
其中：

$$H'_{k'k} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-ik'x} \left[\sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right) \right] e^{ikx} dx$$
$$= \begin{cases} U_n & k' = k + 2\pi n/a \\ 0 & k' \neq k + 2\pi n/a \end{cases}$$

所以

$$E_k^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{2m|U_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)^2}$$

二、运动方程与微扰计算



二、运动方程与微扰计算

修正后电子的能量：

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(2)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{n \neq 0} \frac{2m|U_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)^2}$$

电子的修正波函数：

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left[1 + \sum_{n \neq 0} \frac{2mU_n \exp(i2\pi nx/a)}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (k + 2\pi n/a)^2} \right]$$

波数为 k 的
行进平面波

受周期场的影响
而产生的散射波

——满足布洛赫定理！

二、运动方程与微扰计算

在一般情况下，由各原子产生的散射波的位相各不相同，因而彼此相互抵消，散射波中各成分的振幅均较小，可以用微扰法处理. 若行进平面波的波矢满足条件 $k = \pm n\pi/a$ 时，相邻两原子所产生的反射波就会有相同的位相，它们将相互加强，从而使行进的平面波受到很大干涉

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + \frac{2\pi n}{a} \right)^2 = E_{k'}^{(0)}$$

散射波的振幅变得无限大，非简并微扰不再适用，必须用简并微扰来处理。

二、运动方程与微扰计算

简并微扰处理：在 k 和 k' 接近布里渊区边界时

$$\begin{cases} k = -\frac{n\pi}{a}(1 - \Delta) \\ k' = \frac{n\pi}{a}(1 + \Delta) \end{cases} \quad |\Delta| \ll 1$$

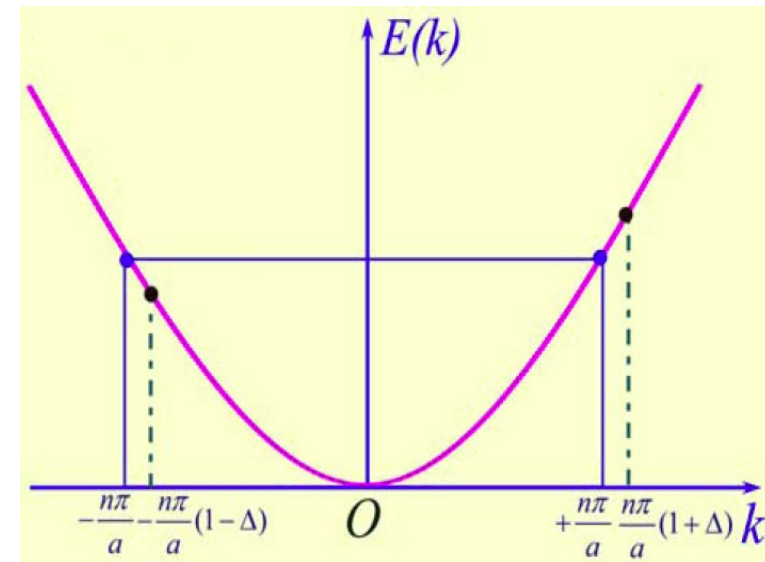
零级近似的波函数：

$$\psi^{(0)} = A\psi_k^{(0)} + B\psi_{k'}^{(0)} = A \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + B \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x}$$

代入薛定谔方程

$$(H_0 + H') [A\psi_k^{(0)} + B\psi_{k'}^{(0)}] = E [A\psi_k^{(0)} + B\psi_{k'}^{(0)}]$$

$$\rightarrow A [E - E_k^{(0)} - H'] \psi_k^{(0)} + B [E - E_{k'}^{(0)} - H'] \psi_{k'}^{(0)} = 0$$



二、运动方程与微扰计算

分别左乘 $\psi_k^{(0)*}$ 或 $\psi_{k'}^{(0)*}$ ，并积分

$$\begin{cases} [E - E_k^{(0)}] A - H'_{kk'} B = 0 \\ -H'_{k'k} A + [E - E_{k'}^{(0)}] B = 0 \end{cases}$$

其中 $H'_{k'k} = \langle k' | H' | k \rangle = U_n$, $H'_{kk'} = \langle k' | H' | k \rangle^* = U_n^*$

久期方程:

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

解得

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

三、结果讨论

■ 讨论：

- k 和 k' 距离布里渊区边界较远的情况： $|E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}| \gg |U_n|$

$$E_+ \approx E_{k'}^{(0)} + \frac{|U_n|^2}{E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$E_- \approx E_k^{(0)} - \frac{|U_n|^2}{E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

结果与非简并微扰结果相似，上式中只考虑相互作用强的 k 态和 k' 在微扰中的相互影响，而将其他影响小的散射波忽略不计。

三、结果讨论

- k 和 k' 很接近布里渊区边界的情况: $|E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}| \ll |U_n|$

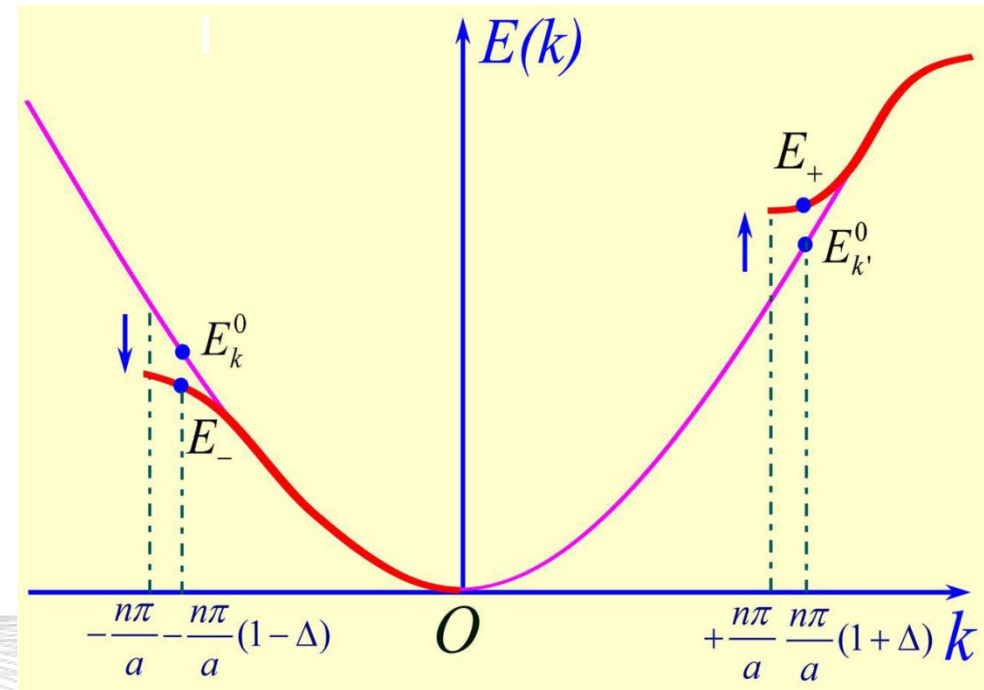
$$E_{\pm} \approx \frac{1}{2} \left\{ E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)} \pm \left[2|U_n| + \frac{(E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)})^2}{4|U_n|} \right] \right\}$$

由 $E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 (1 - \Delta)^2 = T_n (1 - \Delta)^2$

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

三、结果讨论

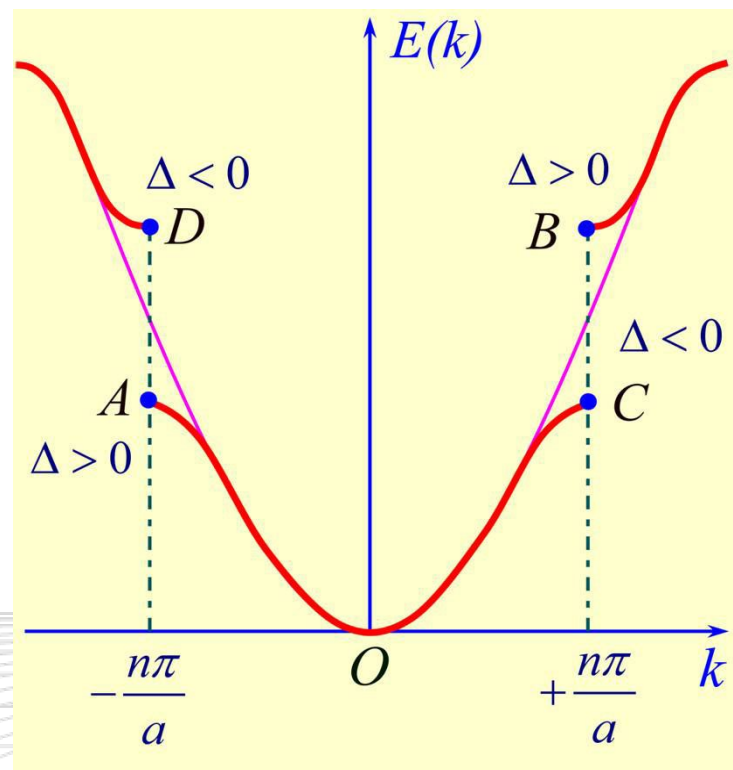
$$\begin{cases} E_+ = T_n + |U_n| + \Delta^2 T_n \left(\frac{2T_n}{|U_n|} + 1 \right) \\ E_- = T_n - |U_n| - \Delta^2 T_n \left(\frac{2T_n}{|U_n|} - 1 \right) \end{cases}$$



当 $\Delta > 0$ 时， k' 态的能量比 k 态高，微扰后使 k' 态的能量升高，而 k 态的能量降低。当 $\Delta \rightarrow 0$ 时， E_{\pm} 分别以抛物线的方式趋于 $T_n \pm |U_n|$ 。

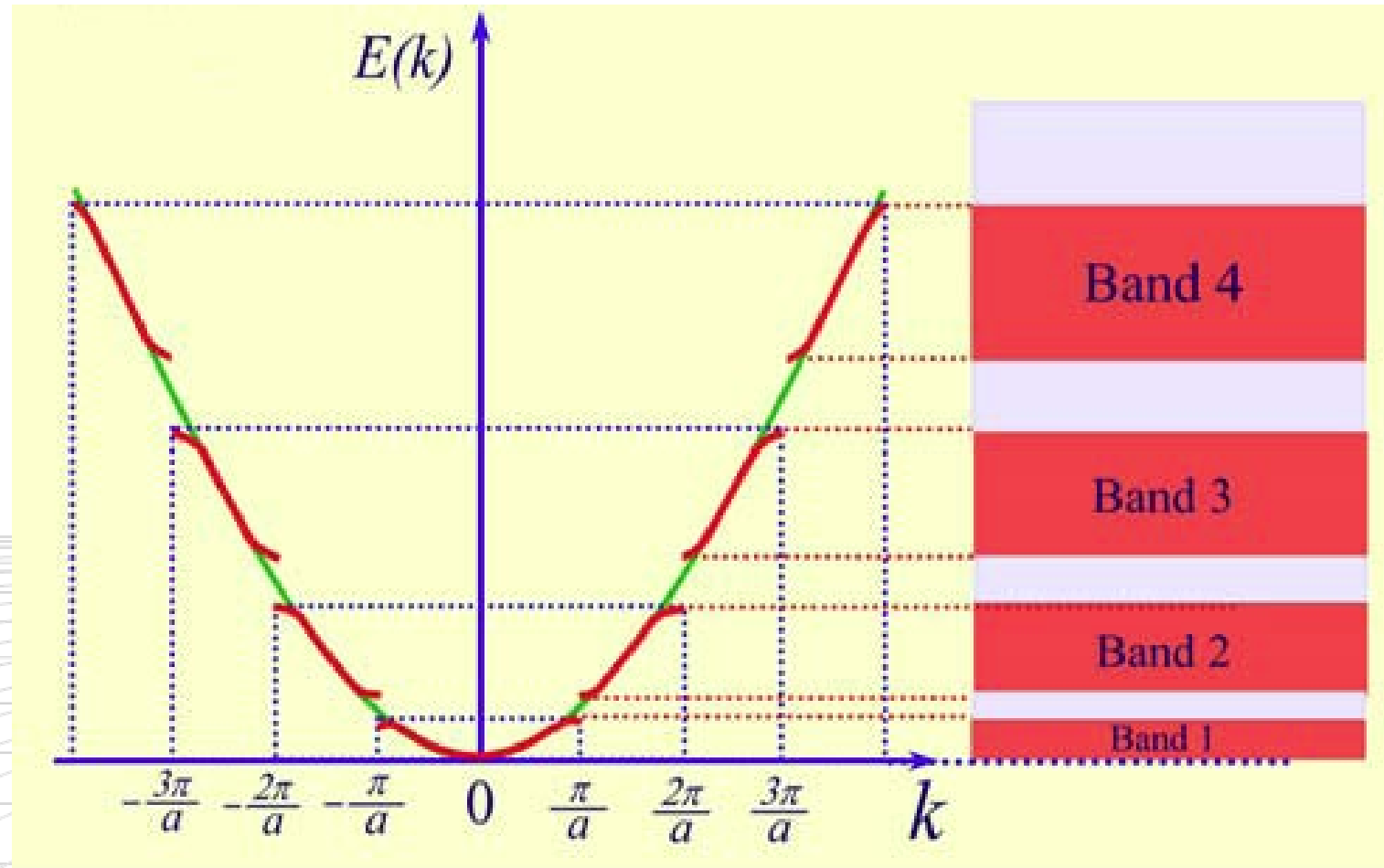
对于 $\Delta < 0$ ， k 态的能量比 k' 态高，微扰的结果使 k 态的能量升高，而 k' 态的能量降低。

三、结果讨论



由于周期场的微扰, $E(k)$ 函数在布里渊区边界 $k = \pm n\pi/a$ 处出现不连续, 能量的突变为: $E_g = E_+ - E_- = 2|U_n|$, 称为能隙, 或禁带宽度. 禁带之上的一个能量底部, 能量随相对波矢 Δ 的变化是向上弯曲的抛物线; 禁带之下的一个能量的顶部, 能量随相对波矢 Δ 的变化是向下弯曲的抛物线.

三、结果讨论



禁带的宽度: $E_g = 2|U_1|, 2|U_2|, \dots, 2|U_n|$

§ 4.3 平面波方法

一、运动方程与微扰计算

运动方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

周期场: $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}_l)$

傅里叶展开:

$$U(\vec{r}) = U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}}$$

哈密顿量:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}} = H_0 + H'$$

一、运动方程与微扰计算

零级近似:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

由零级近似求出自由电子的能量本征值和归一化波函数

$$E^{(0)}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

一级微扰能量:

$$E^{(1)}(\vec{k}) = \langle \vec{k} | H' | \vec{k} \rangle = \frac{1}{V} \int_{(V)} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left(\sum_{n \neq 0} U_n e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\tau = 0$$

一、运动方程与微扰计算

一级修正的波函数和二级微扰能量分别为

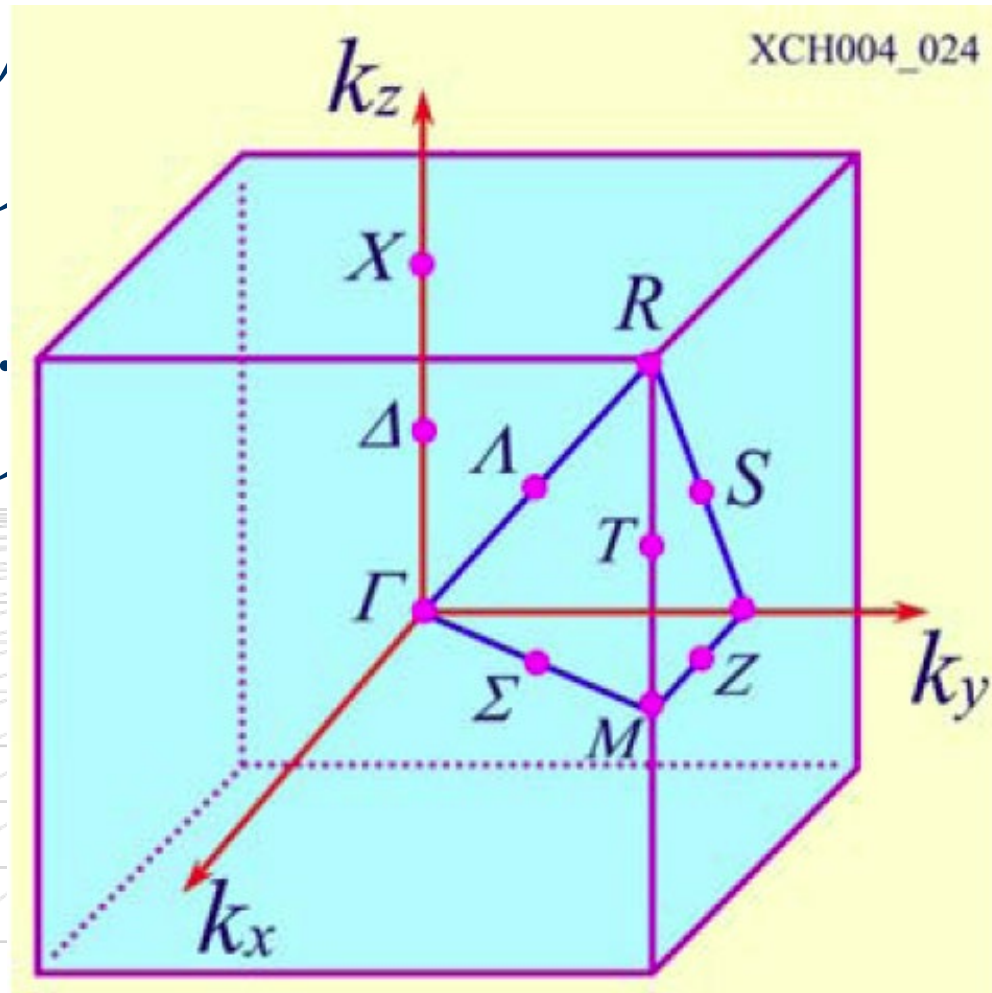
$$\psi_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{\langle \vec{k}' | H' | \vec{k} \rangle}{E^{(0)}(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k}')} \psi_{\vec{k}'}^{(0)}(\vec{r})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{n \neq 0} \frac{2mU_n}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (\vec{k} + \vec{G}_n)^2} e^{i(\vec{k} + \vec{G}_n) \cdot \vec{r}}$$

$$E^{(2)}(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{|\langle \vec{k}' | H' | \vec{k} \rangle|^2}{E^{(0)}(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k}')} = \sum_{n \neq 0} \frac{2m|U_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (\vec{k} + \vec{G}_n)^2}$$

一、运动方程与微扰计算

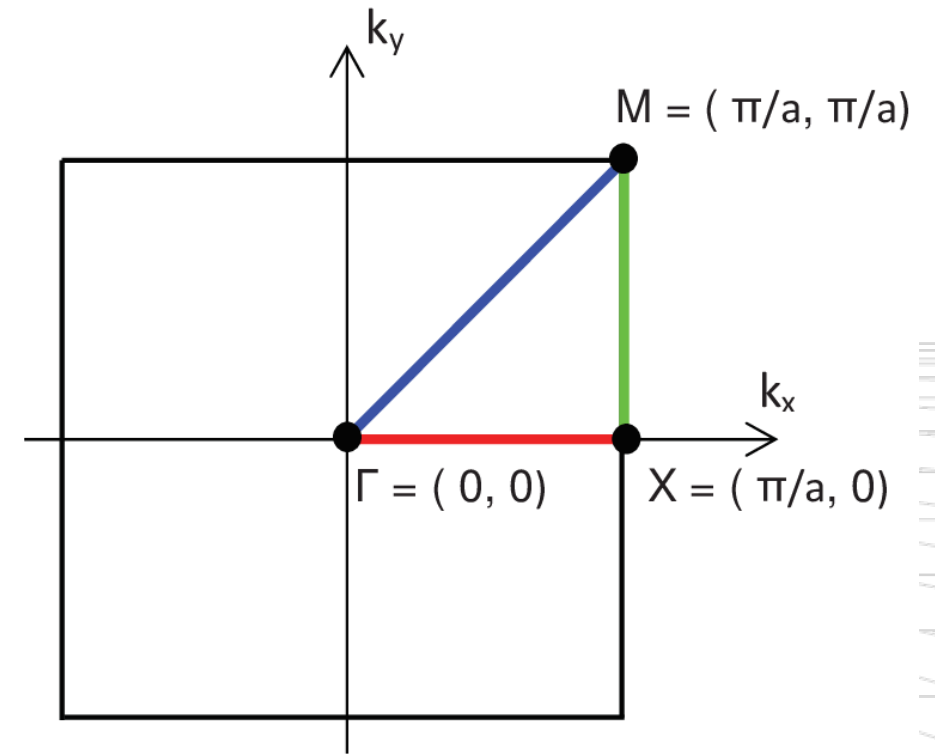
在布里渊区边界面上或其附近，需要用简并微扰来处理。在三维情况下，在布里渊区边界面上的一般，其零级近似的波函数就由这两个态的线性组合。在面上或顶点上，则可能出现能量多重简并的情况。波函数就需由这 g 个相互



二、举例

例：在简单立方晶格的简约区中的M点 $\vec{k} = \frac{\pi}{a}(1,1,0)$ ，电子能量为四重简并，即可以找到四个倒格矢 \vec{G}_n ，使得 $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}_n$ 态与 \vec{k} 态的能量相等：

$$\begin{aligned}\vec{G}_0 &= (0,0,0) \rightarrow \vec{k} = \frac{\pi}{a}(1,1,0) \\ \vec{G}_1 &= \frac{2\pi}{a}(1,0,0) \rightarrow \vec{k} = \frac{\pi}{a}(-1,1,0) \\ \vec{G}_2 &= \frac{2\pi}{a}(0,1,0) \rightarrow \vec{k} = \frac{\pi}{a}(1,-1,0) \\ \vec{G}_3 &= \frac{2\pi}{a}(1,1,0) \rightarrow \vec{k} = \frac{\pi}{a}(-1,-1,0)\end{aligned}$$



二、举例

零级近似波函数：

$$\psi^{(0)} = \sum_{j=0}^3 A_j \psi_{\vec{k} + \vec{G}_j}^{(0)}$$

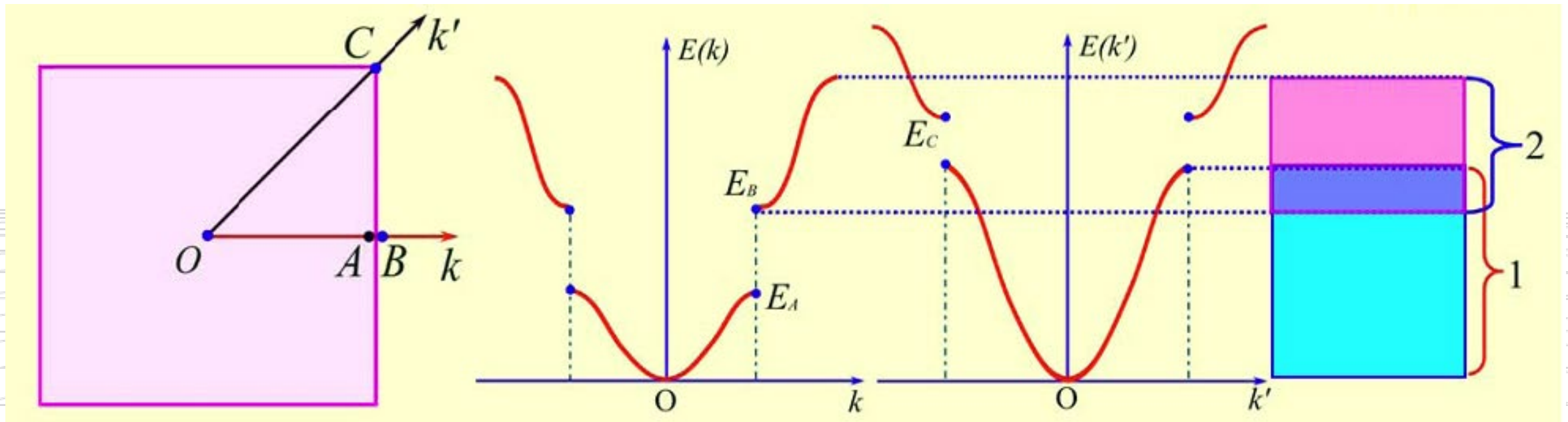
代入薛定谔方程中，可得久期方程：

$$\begin{vmatrix} E - E_0^{(0)} & -U(G_0 - G_1) & -U(G_0 - G_2) & -U(G_0 - G_3) \\ -U(G_1 - G_0) & E - E_1^{(0)} & -U(G_1 - G_2) & -U(G_1 - G_3) \\ -U(G_2 - G_0) & -U(G_2 - G_1) & E - E_2^{(0)} & -U(G_2 - G_3) \\ -U(G_3 - G_0) & -U(G_3 - G_1) & -U(G_3 - G_2) & E - E_3^{(0)} \end{vmatrix} = 0$$

给出 $U(r)$ 的具体形式，即可求出其相应的各傅里叶展开系数，再由久期方程求出简并分裂后的各能量值。

二、举例

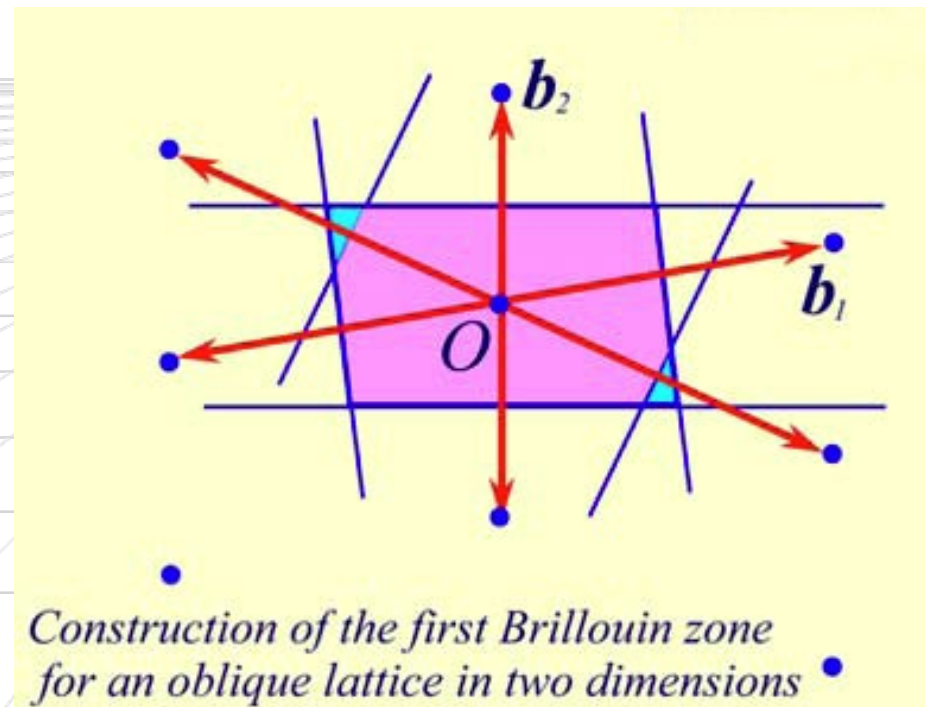
能带重叠：在三维情况下，布里渊区边界上沿不同的 \vec{k} 方向，电子能量的不连续可能出现在不同的能量范围



§ 4.5 布里渊区

一、布里渊区

倒格空间，以某一格点为原点，作所有倒格矢 G 的垂直平分面，这些平面将倒易空间分割为许多包围原点的多面体，其中离原点最近的多面体称为第一布里渊区，离原点次近的多面体与第一布里渊区的表面所围成的区域称为第二布里渊区，同理类推，可得第三、第四布里渊区等。



二、二维正方格子的布里渊区

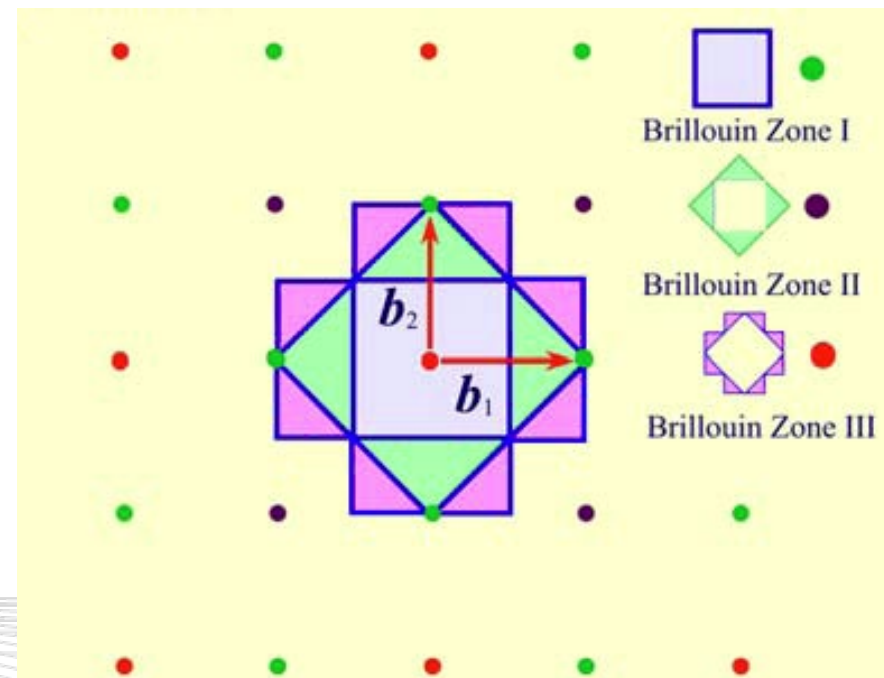
正方格子的基矢: $\vec{a}_1 = a\vec{i}$, $\vec{a}_2 = a\vec{j}$

倒格子原胞的基矢: $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\vec{i}$, $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\vec{j}$

倒格空间离原点最近的格点:

$$\vec{b}_1, -\vec{b}_1, \vec{b}_2, -\vec{b}_2$$

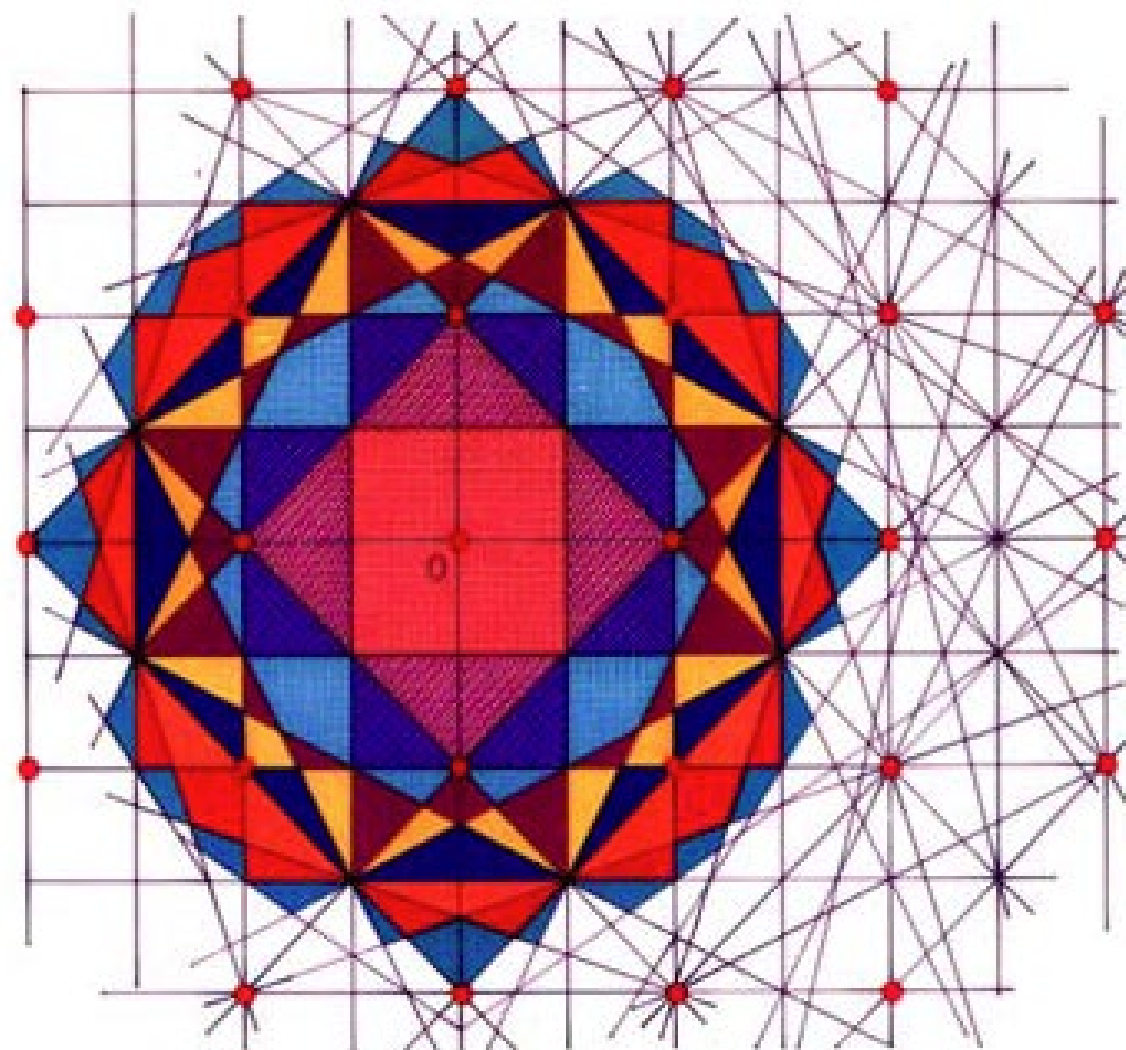
垂直平分线方程: $k_x = \pm \frac{\pi}{a}$, $k_y = \pm \frac{\pi}{a}$



布里渊区的面积: $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$

由此围成的区域为第一布里渊区，倒格空间离原点次近的格点它们的垂直平分线与第一布里渊区的边界围成的区域为第二布里渊区，依次类推。

二、二维正方格子的布里渊区



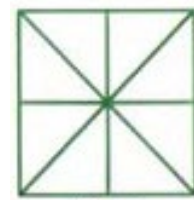
-  第一区
-  第二区
-  第三区
-  第四区
-  第五区
-  第六区
-  第七区
-  第八区
-  第九区
-  第十区



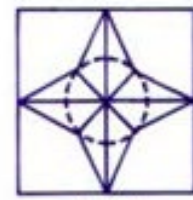
第一区



第二区



第三区



第四区



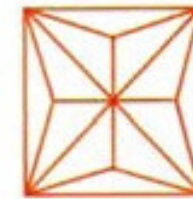
第五区



第六区



第七区



第八区



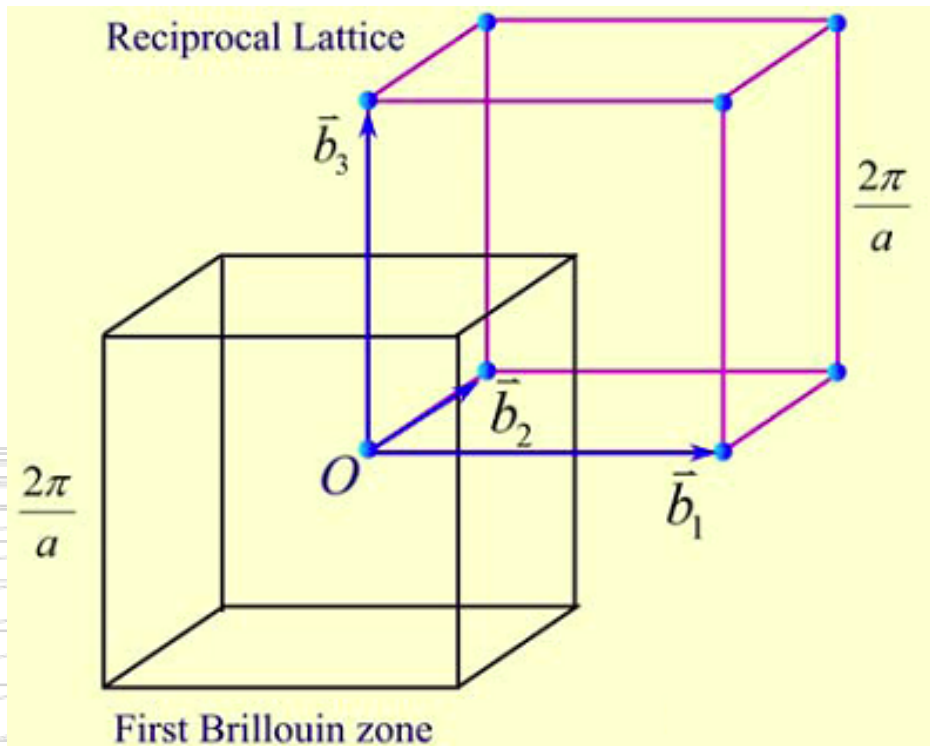
第九区



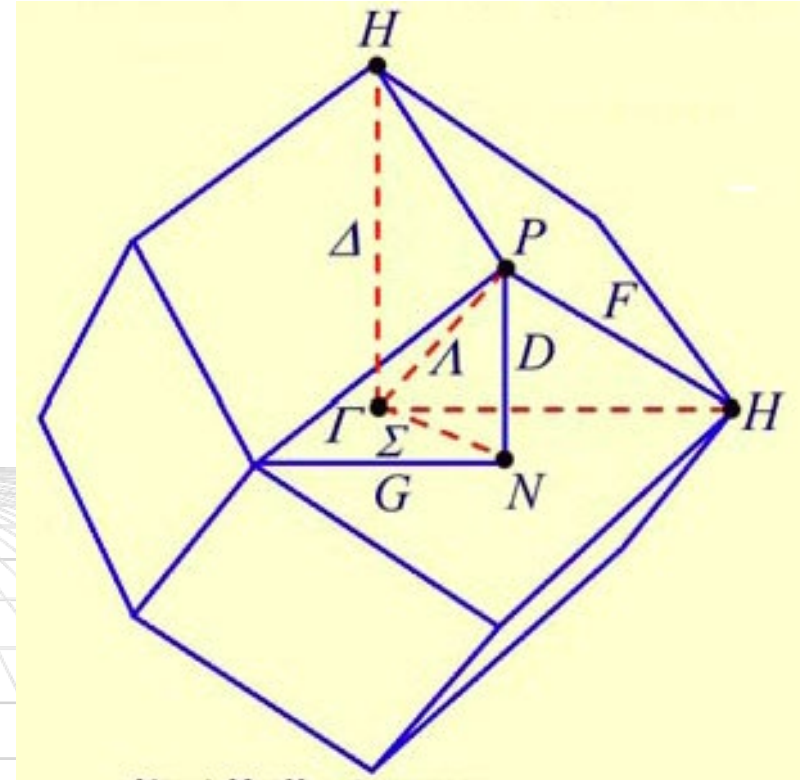
第十区

三、三维晶格的布里渊区

■ 简单立方



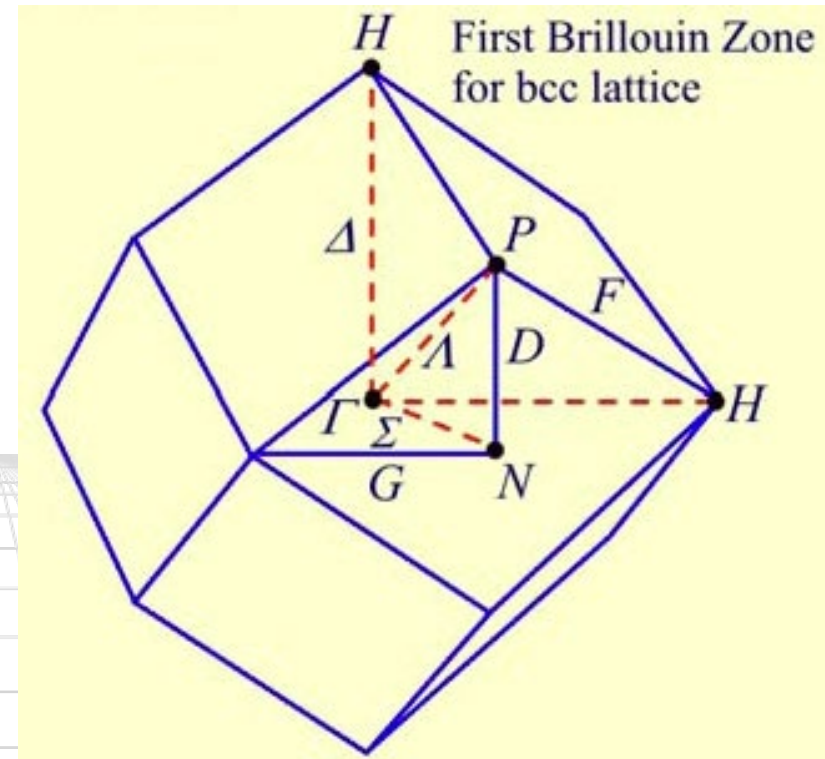
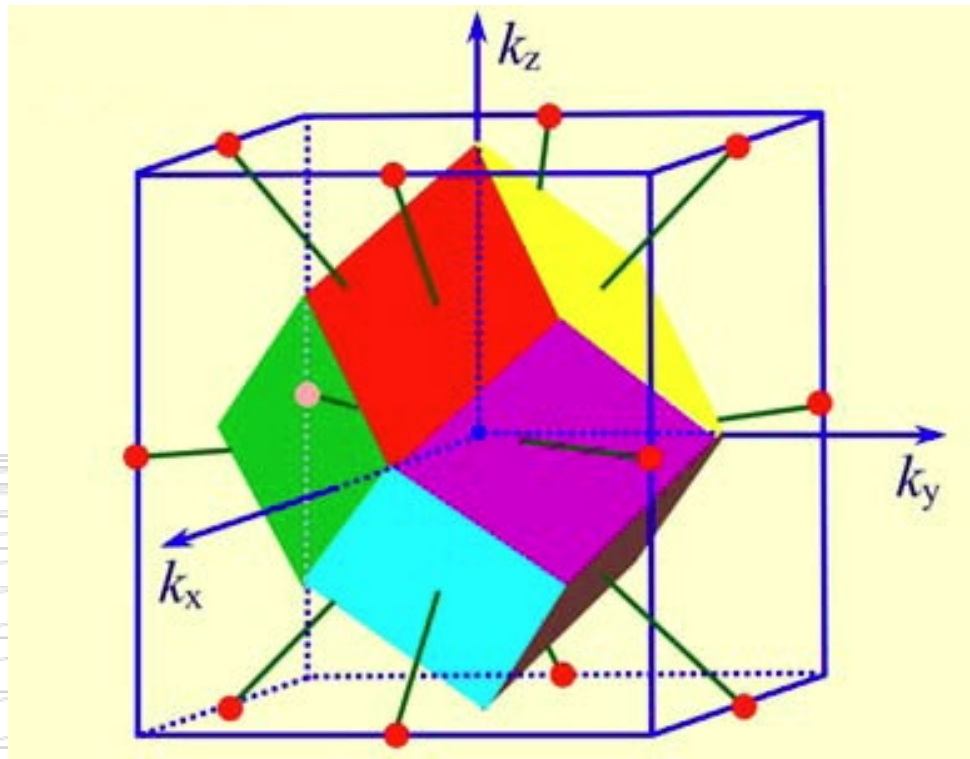
简单立方第一布里渊区



简单立方第二布里渊区

三、三维晶格的布里渊区

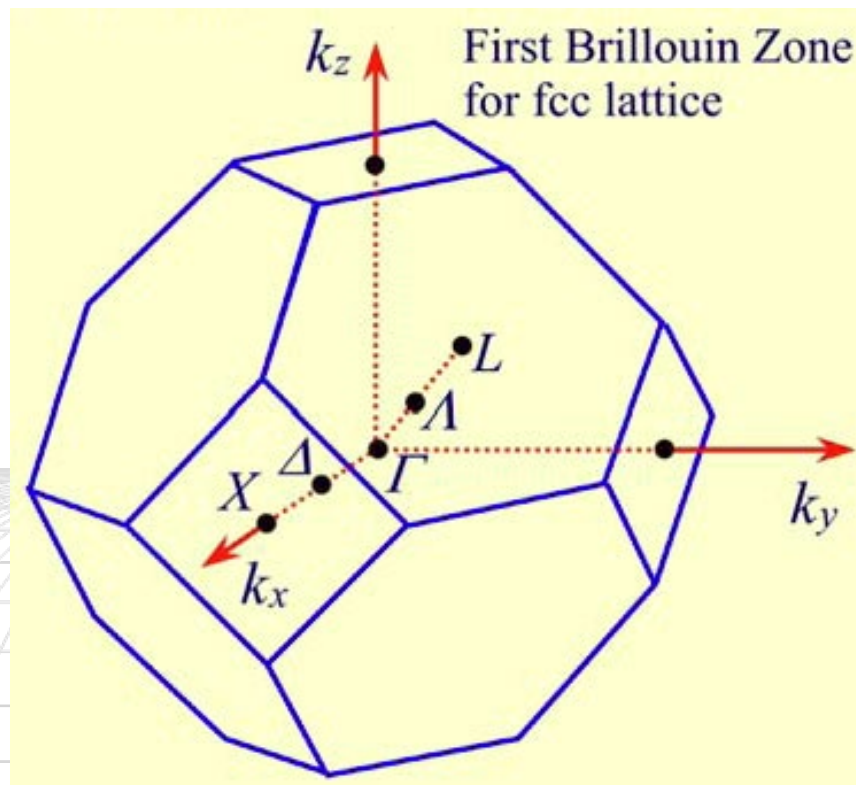
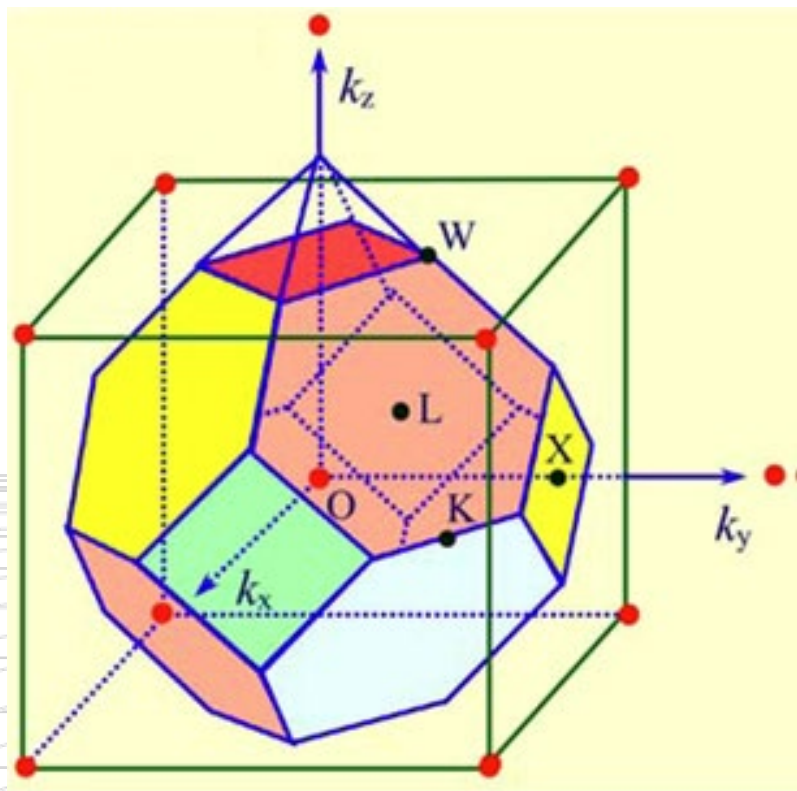
■ 体心立方



体心立方的第一布里渊区

三、三维晶格的布里渊区

■ 面心立方



面心立方的第一布里渊区

四、布里渊区与能带

由周期性边界条件： $\rho(k) = \frac{V}{8\pi^3}$

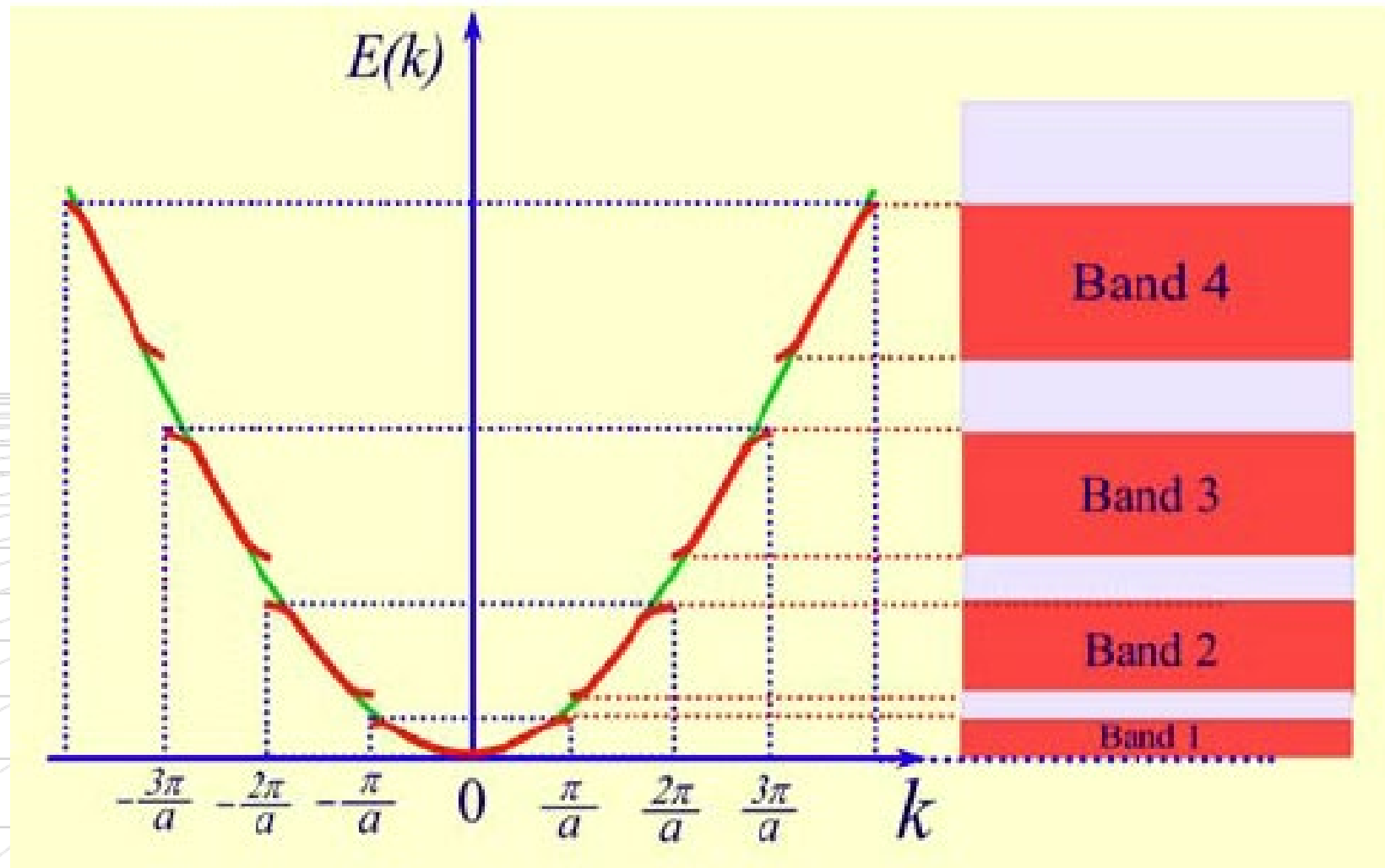
每一布里渊区 k 的取值总数：

$$\rho(k)\Omega_b^* = \frac{V}{8\pi^3} = N = \text{晶体原胞数}$$

考虑电子自旋，简约区中共可填充 $2N$ 个电子。

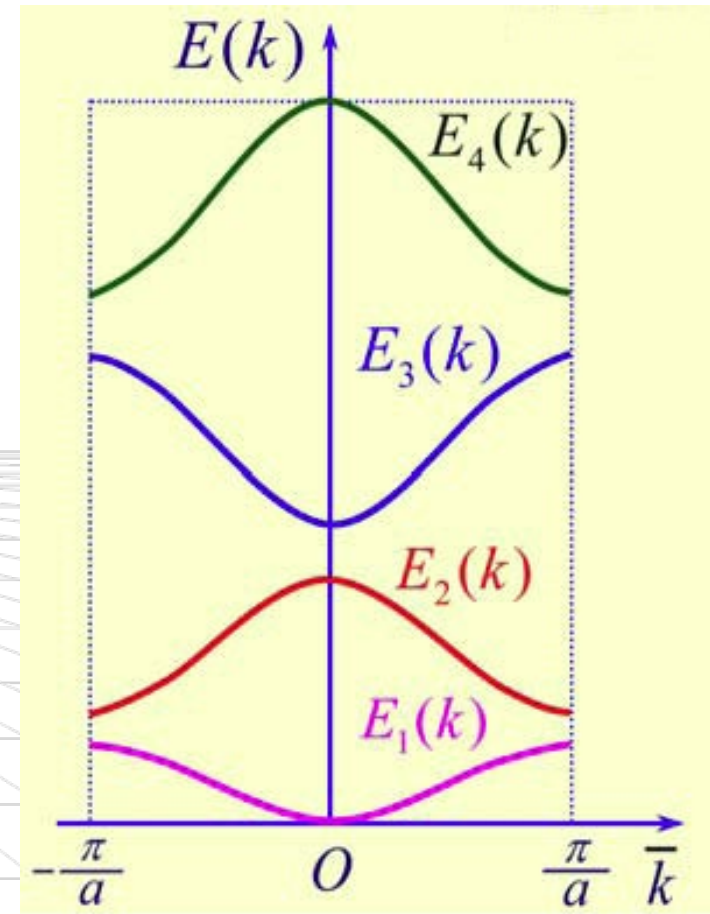
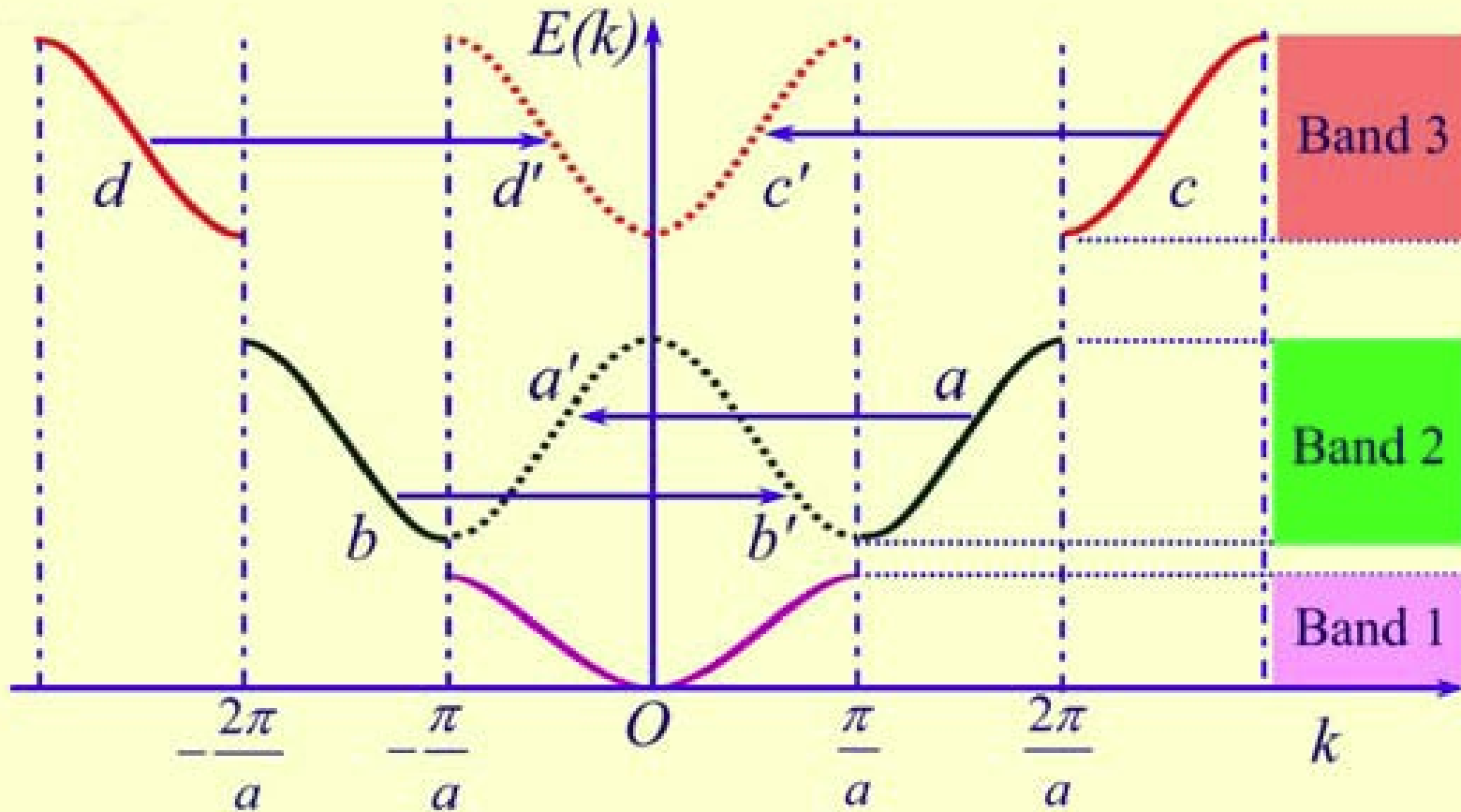
五、能带的三种表示图示

- 扩展能区图式：不同的能带在 k 空间中不同的布里渊区中给出。



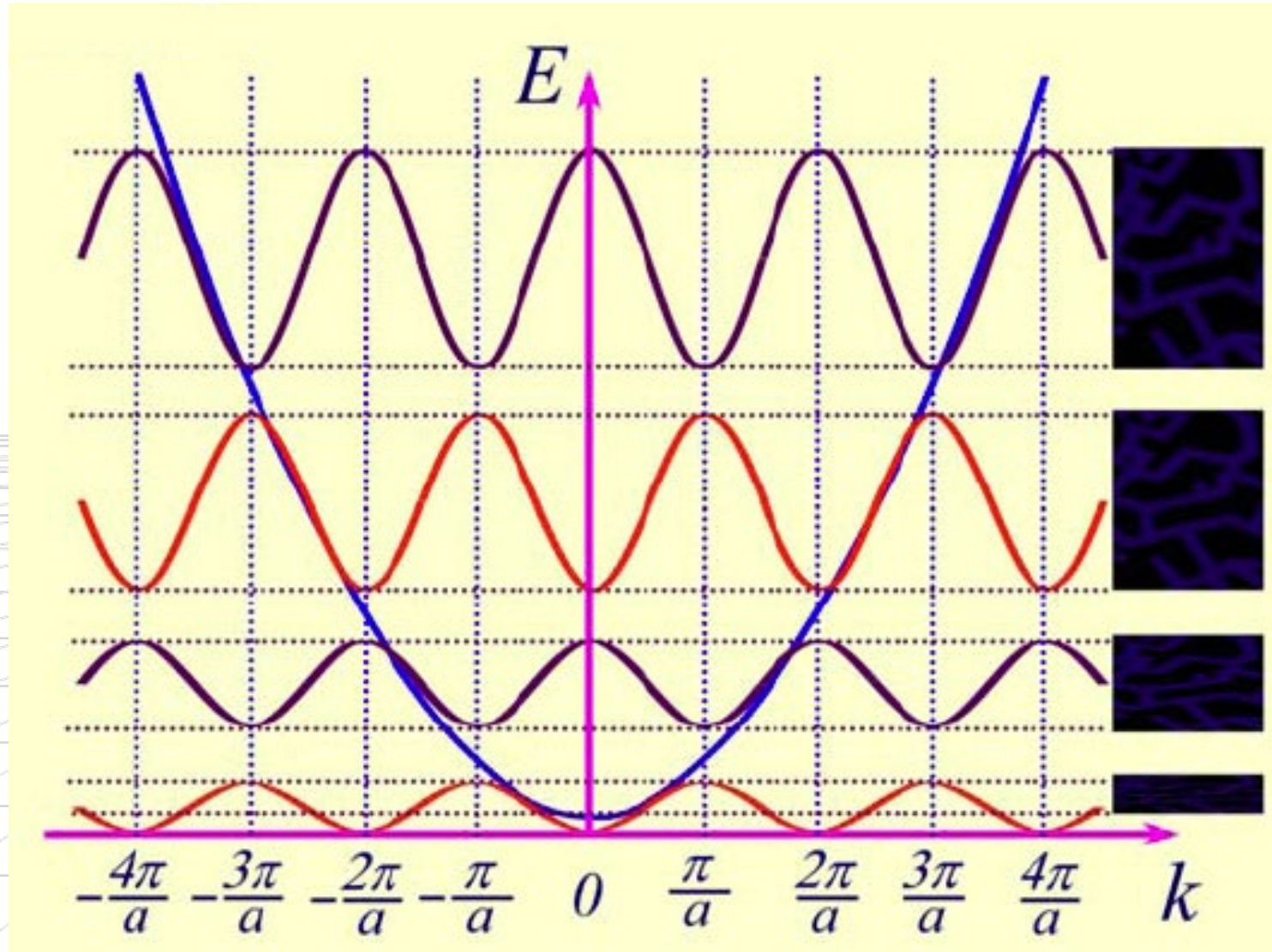
五、能带的三种表示图示

- 简约布里渊区图景：所有能带都在简约区中给出



五、能带的三种表示图示

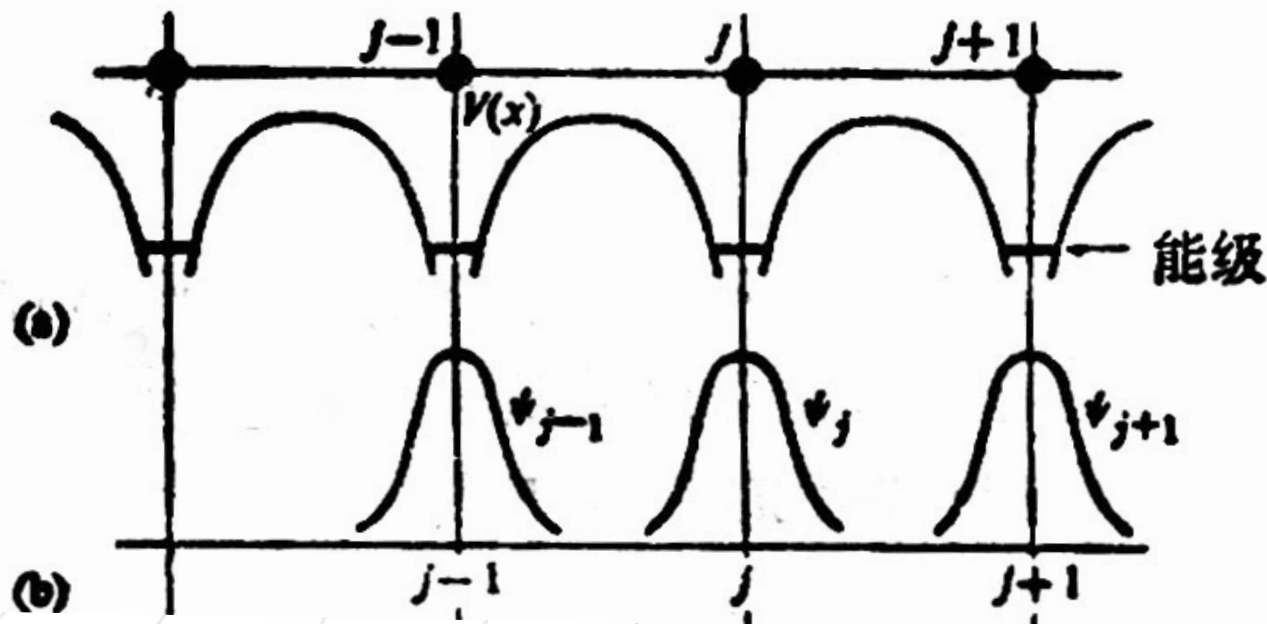
- 周期布里渊区图：在每一个布里渊区中给出所有能带



§ 4.6 紧束缚近似

引言

假定原子势很强，因此，当一个电子在晶体中运动并被一个离子束缚住的时候，在它被释放或隧穿到另一个离子之前，将会停留相当长的时间，在受束缚期间，电子的运动主要受该原子势场的影响，这时电子的行为与孤立原子中电子的行为相似，因此可将孤立原子看成零级近似，将其他原子势场的影响看成小的微扰，此方法称为紧束缚近似。

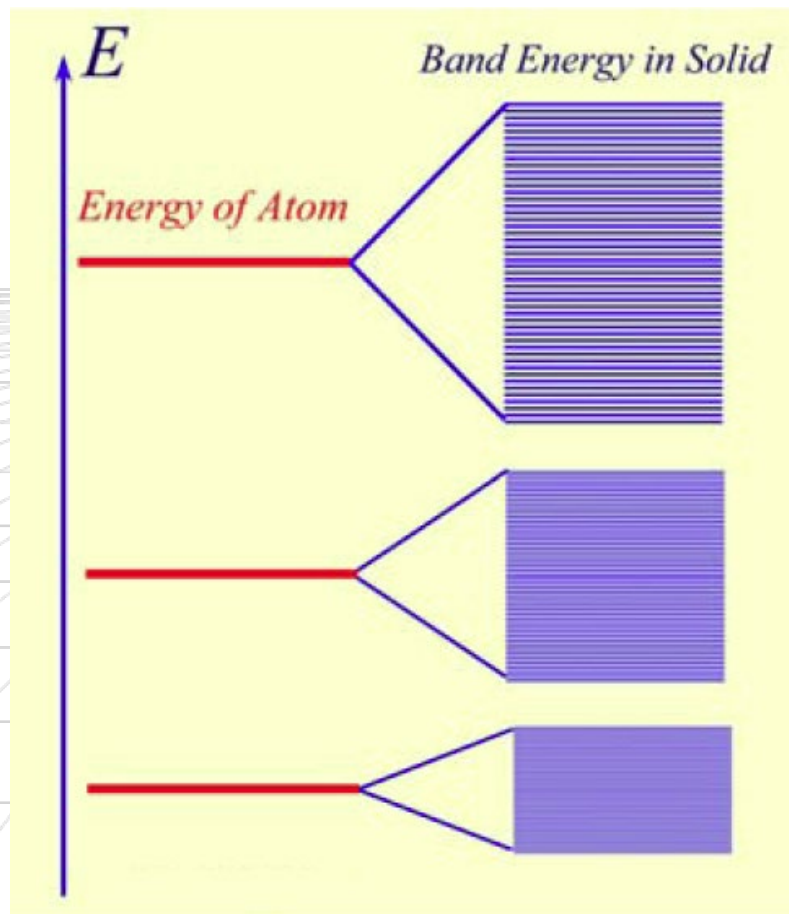


一维晶体势

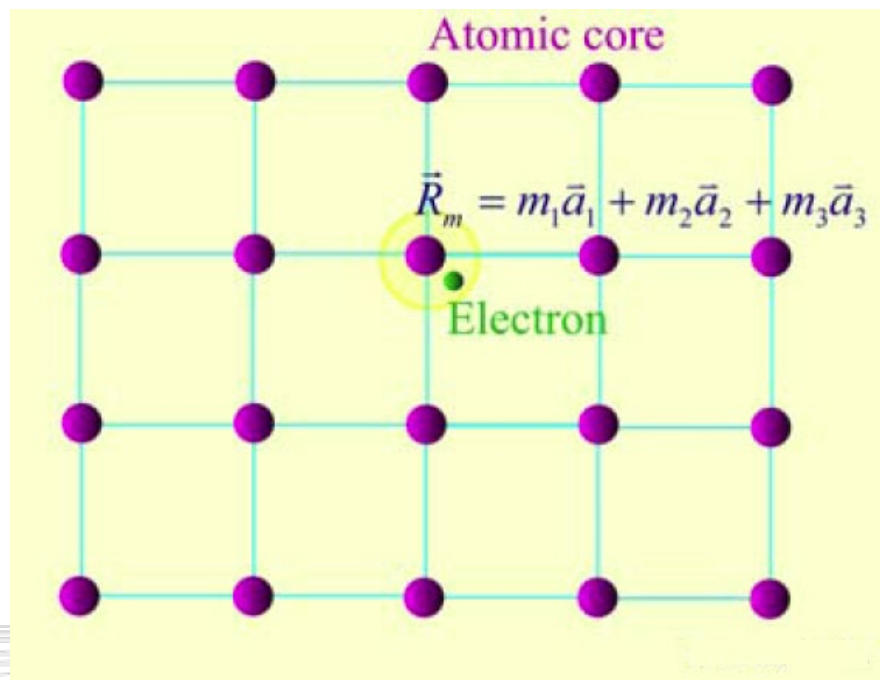
原子波函数

引言

在 N 个原子相距较远时，每个原子有不同的原子能级，整个体系的单电子态是 N 重简并，当把它们放在一起形成晶体后，由于最紧邻原子波函数的交叠， N 重简并解除，展宽成能带，每个能带都包含 N 个 k 值。



一、模型与微扰计算



电子在格矢为 $\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$ 处原子附近运动，设电子的束缚态波函数为 $\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ，且满足：

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

一、模型与微扰计算

晶体中，电子运动的波动方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

周期场：

$$U(\vec{r}) = \underbrace{V(\vec{r} - \vec{R}_m)}_{\text{原子势场}} + \underbrace{[U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)]}_{\text{其他原子影响}}$$

原子势场

其他原子影响

紧束缚近似：把原子间的相互影响当作微扰，微扰后的状态是 N 个简并态的线性组合组，即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。

$$\psi(\vec{r}) = \sum_m a_m \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

零级近似波函数！

一、模型与微扰计算

零级近似波函数代入电子的波动方程

$$\sum_m a_m [\varepsilon_j + U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_m) = E \sum_m a_m \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

在紧束缚近似中，原子间距较大，因此可以认为不同格点的原子波函数 φ_j 重叠很少，可以近似看成正交

$$\int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_n) \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_m) d\tau \approx \delta_{nm}$$

以 $\varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_n)$ 同时左乘方程两边并积分

$$\sum_m a_m \left\{ \varepsilon_j \delta_{nm} + \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_m) d\tau \right\} = E a_n$$

一、模型与微扰计算

考察积分：
$$\int \phi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_j(\vec{r} - \vec{R}_m) d\tau$$

令 $\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{R}_n$ ，并根据势场周期性

$$\int \phi_j^* [\vec{\xi} - (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_j(\vec{\xi}) d\tau' = -J(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$$

积分值仅与两格点的相对位置 $(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$ 有关。



$$-\sum_m a_m J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) = (E - \varepsilon_j) a_n$$

这是关于未知数 a_n 的线性齐次方程组

方程组的解： $a_n = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$

一、模型与微扰计算

紧束缚近似下的能量本征值：

$$E(k) - \varepsilon_j = - \sum_m J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} = - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

对于一个确定的 k ，电子运动的波函数：

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

如何验证满足布洛赫定理？

一、模型与微扰计算

能量本征值 $E(k)$ 的表达式可进一步简化:

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

$\varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}_s)$ 和 $\varphi_j(\vec{r})$ 表示相距为 \vec{R}_s 的格点上的原子波函数, 只有当它们有一定相互重叠时积分才不为零. 当 $\vec{R}_s = 0$ 时, 两波函数完全重叠

$$J_0 = - \int |\varphi_j(\vec{r})|^2 [U(\vec{r}) - V(\vec{r})] d\tau$$

只保留到近邻项, 略去其他影响小的项,

$$E(k) = \varepsilon_j - J_0 - \sum_{\vec{R}_s=\text{nearest}} J(\vec{R}_s) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s)$$

一、模型与微扰计算

考虑周期性边界条件 \vec{k} 的取值为

$$\vec{k} = \frac{h_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \vec{b}_3$$

在简约区中, 波矢 \vec{k} 共有 N 个准连续的取值, 即可得 N 个电子的本征态 $\psi_k(\vec{r})$ 对应于 N 个准连续的 \vec{k} 值, $E(k)$ 将形成一个准连续的能带, 其波函数是各格点上原子波函数的线性组合。

二、应用举例

例题1: 求简单立方晶体由原子的s态所形成的能带。

由于s态的原子波函数是球对称的,有

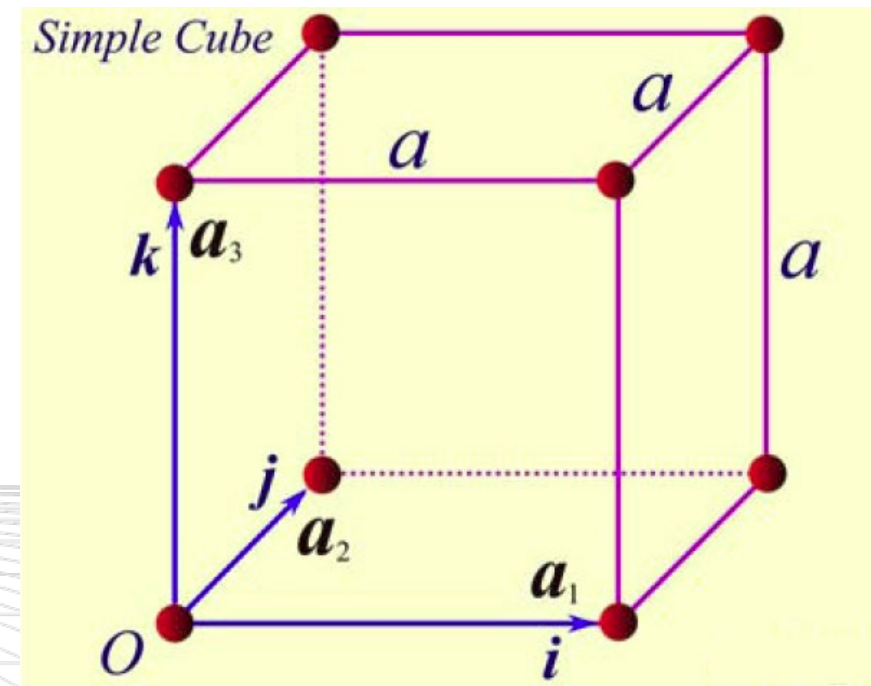
$$J(\vec{R}_s) = J_1$$

对于简单立方最近邻六个原子的坐标为:

$$\vec{R}_s = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$$

代入紧束缚近似能带表达式可得

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$



二、应用举例

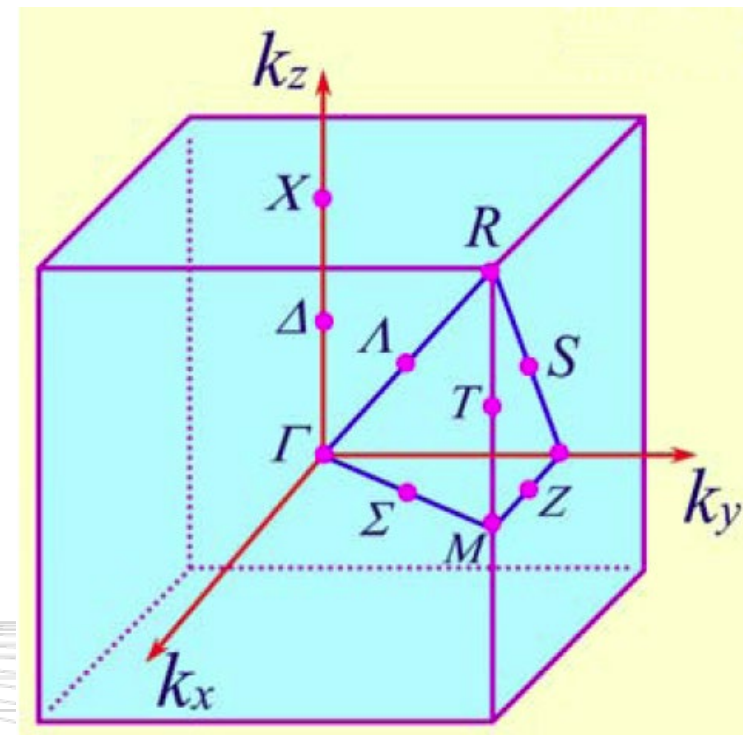
简单立方布里渊区特殊点的能量取值

Γ 点: $E(\Gamma) = \varepsilon_s - J_0 - 6J_1$

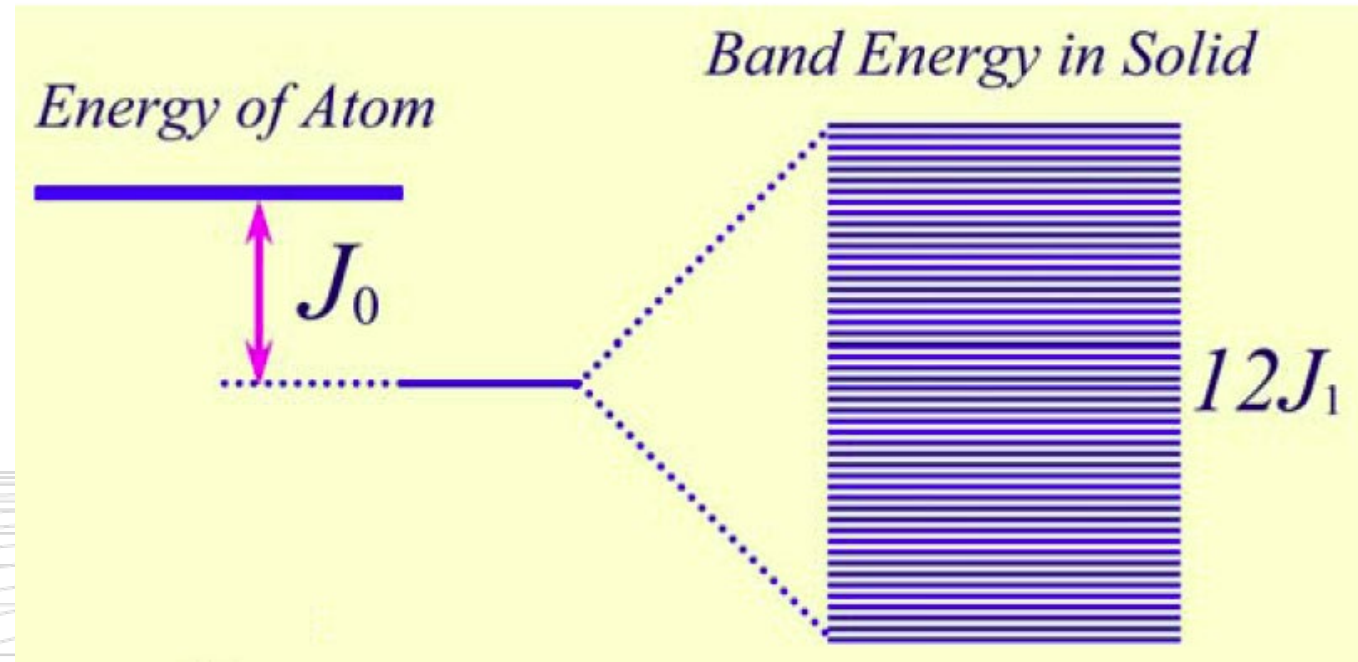
X 点: $E(X) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1$

R 点: $E(R) = \varepsilon_s - J_0 + 6J_1$

能带宽度: $\Delta E = E(R) - E(\Gamma) = 12J_1$

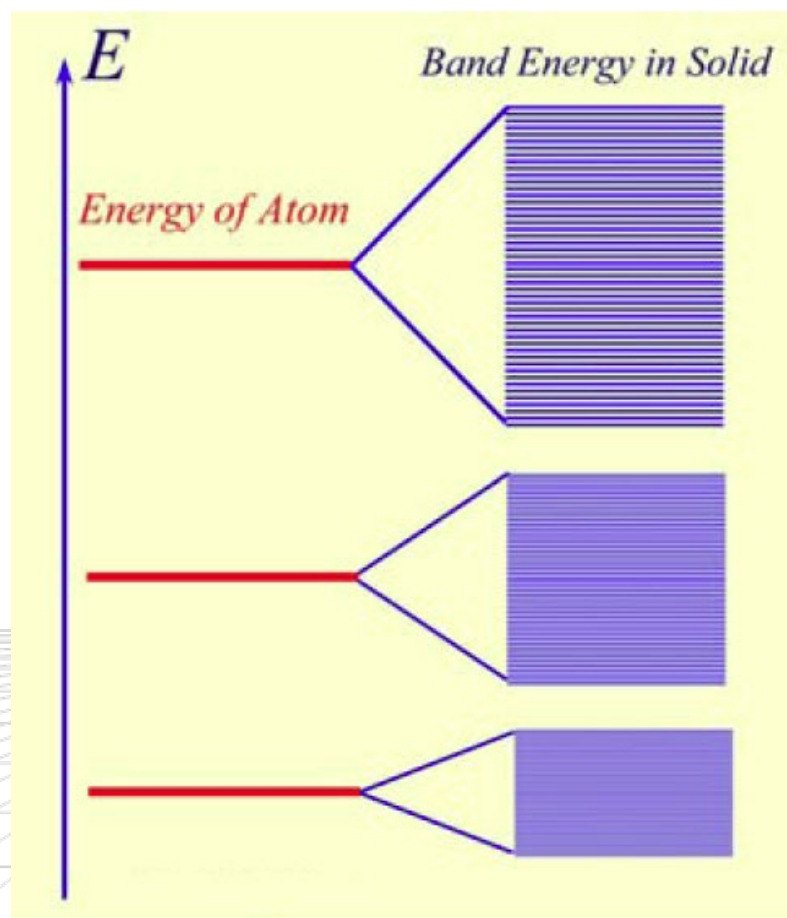


二、应用举例



原子的一个s能级在晶体中展宽为一个相应的能带，能带宽度取决于 J_1 ，即近邻原子波函数的重叠积分。

三、原子能级与能带的对应



对于原子的内层电子, 其电子轨道很小, 因而形成的能带较窄, 原子能级与能带之间有简单的一一对应关系。对于外层电子, 由于其电子轨道较大, 形成的能带就较宽, 可能会出现能带的重叠。

§ 4.7 能态密度

一、能态密度

定义：单位能量间距内的所包含的能态数目。

$$N(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta Z}{\Delta E} = \frac{dZ}{dE}$$

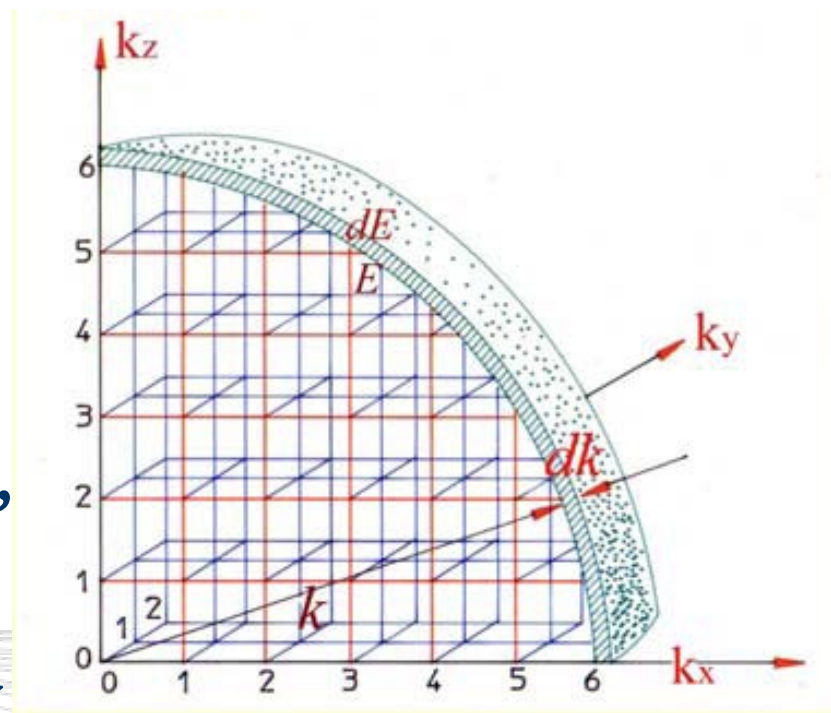
等能面 E 与等能面 $E + dE$ 之间的所围成的体积为 dV ,

$$dZ = 2 \times \rho(\vec{k}) \times dV = 2 \times \frac{V_c}{(2\pi)^3} \times \iint_{E=\text{const.}} dS dk_{\perp}$$

$$= \frac{V_c}{4\pi^3} \iint_{E=\text{const.}} \frac{dS}{|\nabla_k E|} dE$$

能态密度的一般表达式为

$$N(E) = \frac{V_c}{4\pi^3} \iint_{E=\text{const.}} \frac{dS}{|\nabla_k E|}$$



二、自由电子能态密度

自由电子: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

在 k 空间等能面是球形, 能量梯度的模为: $|\nabla_k E| = \frac{\hbar^2 k}{m}$

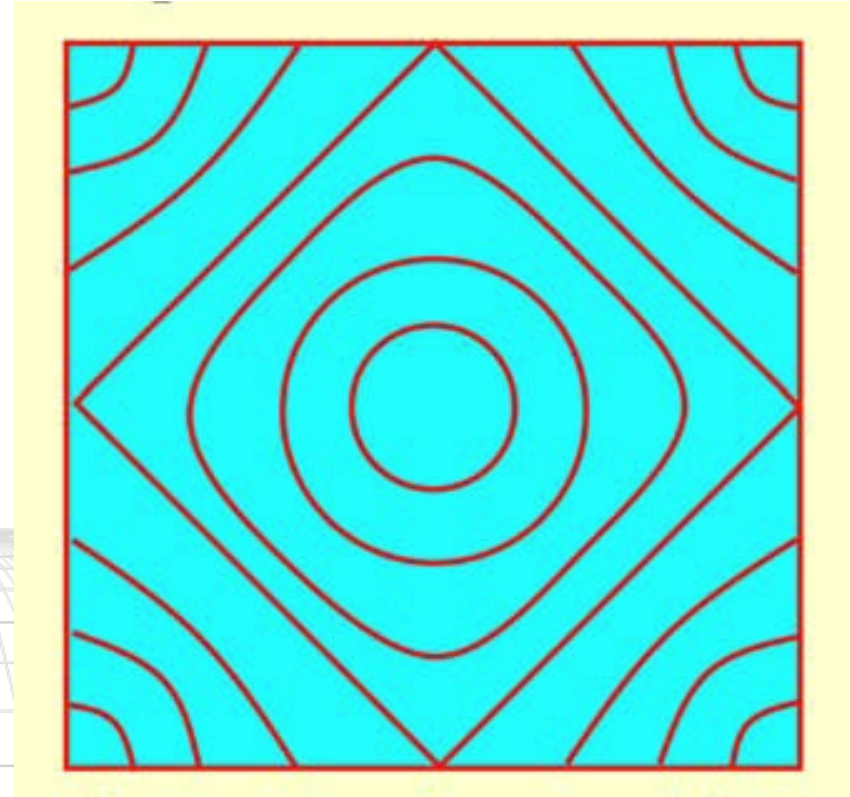
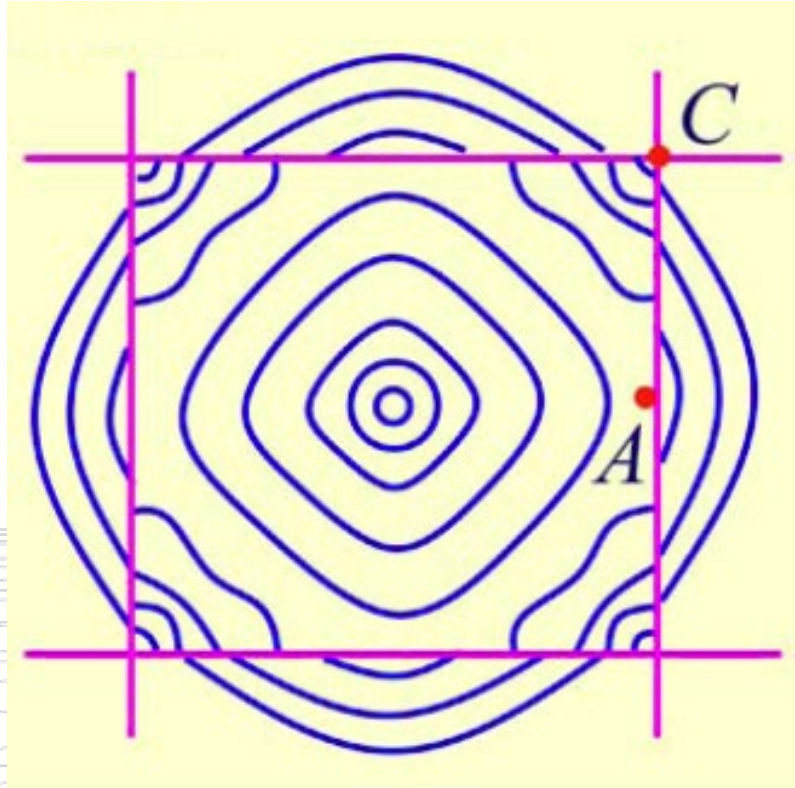
所以能态密度为:

$$N(E) = \frac{V_c}{4\pi^3} \oint_{E=\text{const.}} \frac{dS}{|\nabla_k E|} = \frac{V_c}{4\pi^3} \frac{m}{\hbar^2 k} 4\pi k^2$$

将 $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ 代入上式可得:

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

三、近自由电子能态密度



能带顶部和底部附近，等能面近似为球面。

三、近自由电子能态密度

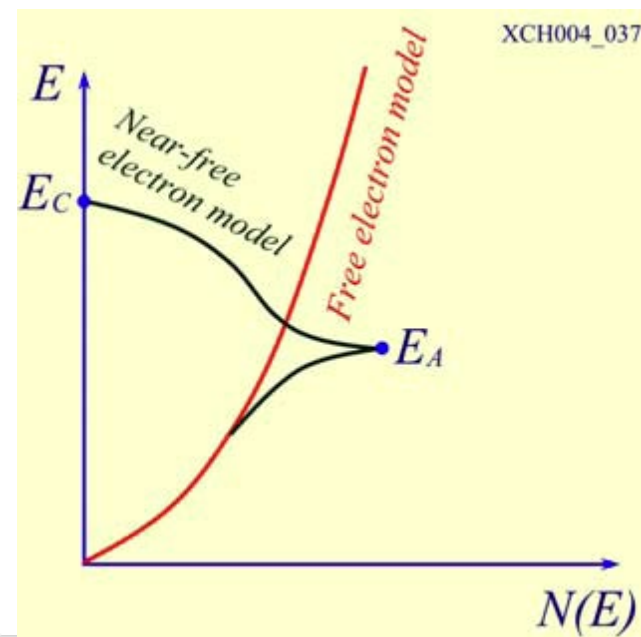
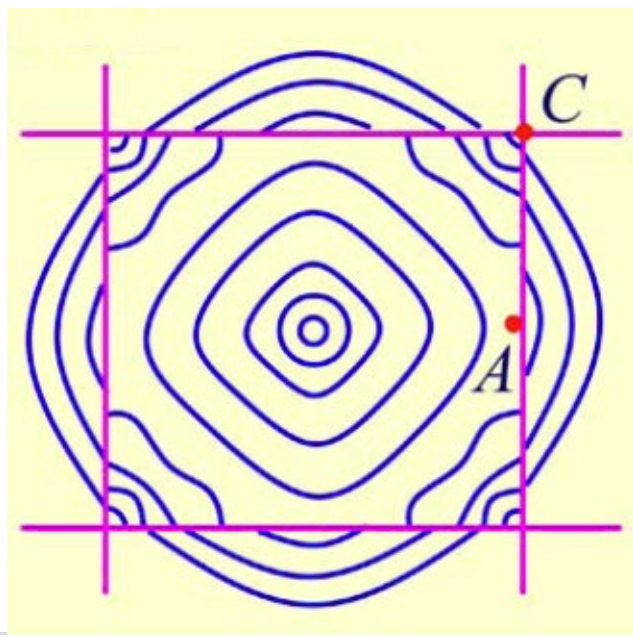
能带顶部附近:
$$E(k) = E_t - \frac{\hbar^2 (\vec{k}_t - \vec{k})^2}{2|m_t^*|}$$

近自由电子在带顶的能态密度:
$$N(E) = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2|m_t^*|}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_t - E)^{1/2}$$

能带底部附近:
$$E(k) = E_b + \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{k}_b)^2}{2m_b^*}$$

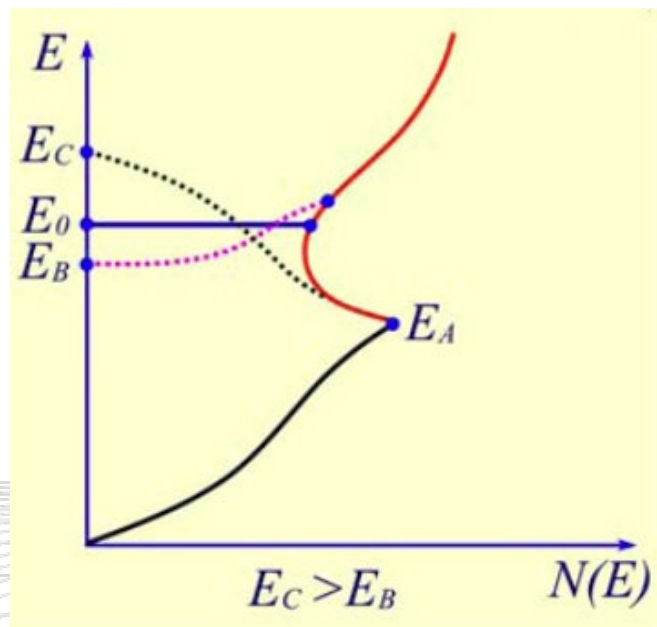
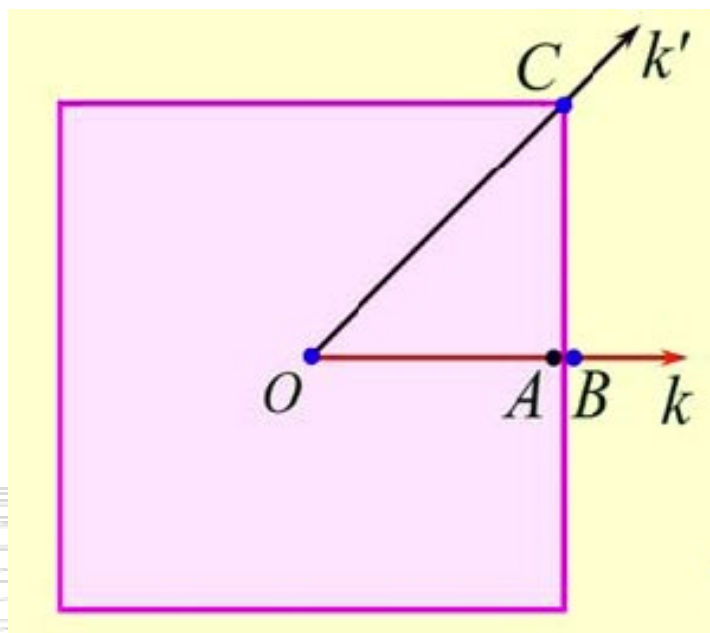
近自由电子在带底的能态密度:
$$N(E) = \frac{V_c}{2\pi^2} \left(\frac{2m_b^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_b)^{1/2}$$

四、自由电子与近自由电子能态密度对比

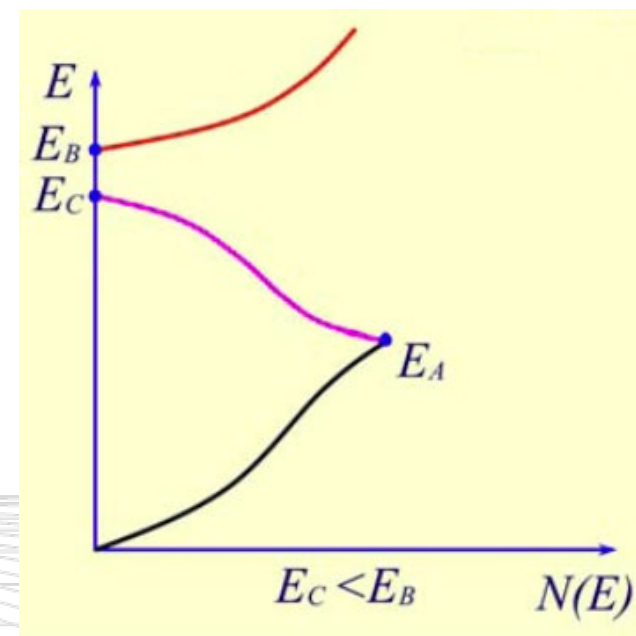


在原点附近，等能面基本保持为球面，能态密度与自由电子的相近。但当接近布里渊区边界时，等能面向布里渊区边界突出，近自由电子的能态密度大于自由电子的能态密度，波矢到达A点时能态密度达到最大值。当过了A点，等能面不再连续，单位能量间隔内两等能面间的体积迅速减小，能态密度也迅速缩小，到C点能态密度达到最小。

四、自由电子与近自由电子能态密度对比



能带重叠



能带不重叠

五、紧束缚近似电子能态密度

以简单立方晶格s带为例,

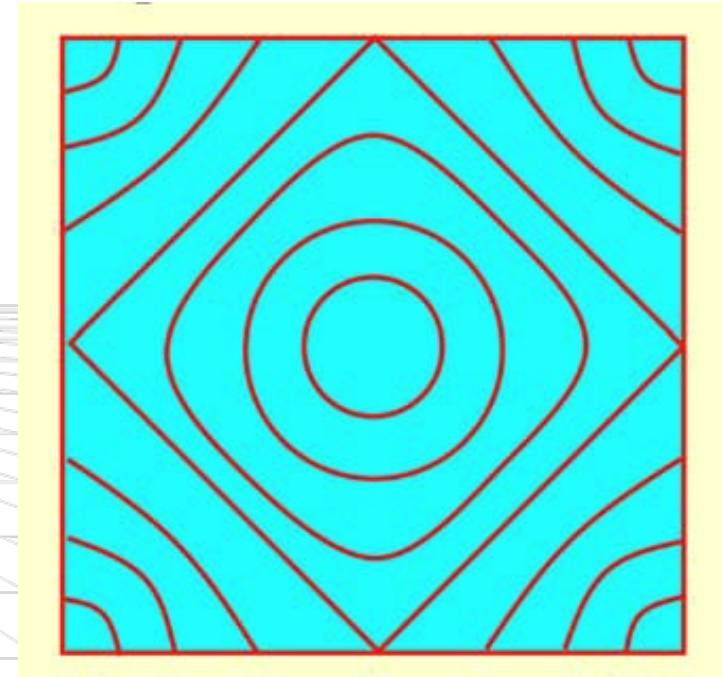
$$E^s(k) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

在能带底附近, 等能面近似为球面

$$E^s(k) = E_{\min} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

随着能量的增大, 等能面明显偏离球面

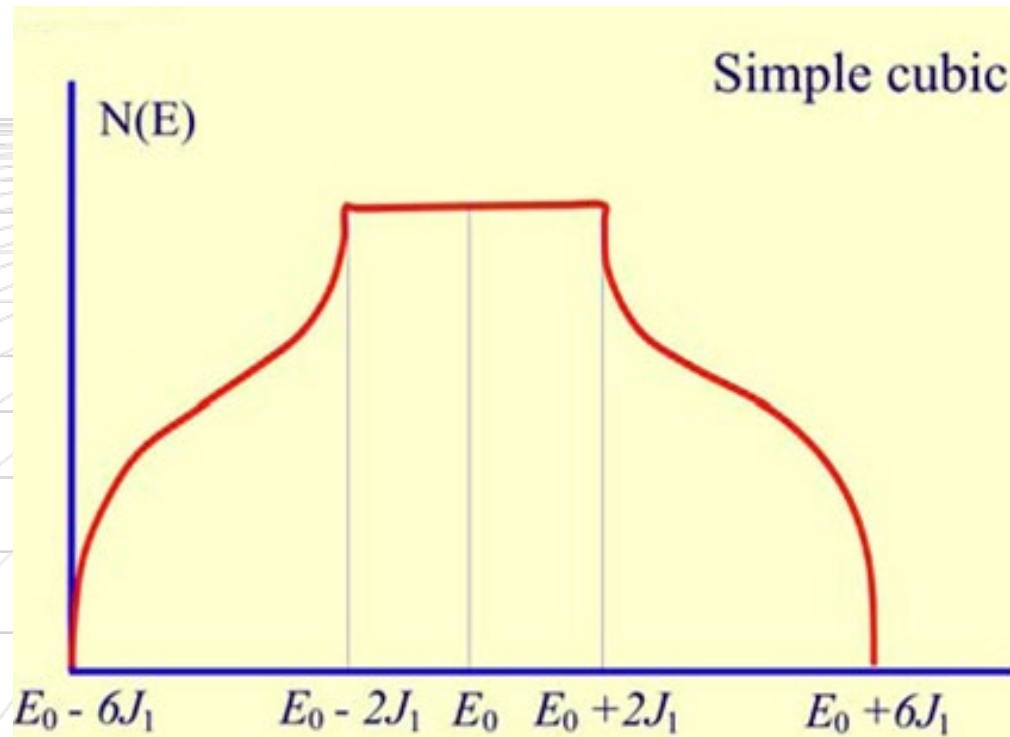
$$|\nabla_k E^s| = 2J_1 a \sqrt{\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a}$$



五、紧束缚近似电子能态密度

紧束缚近似电子的能态密度：

$$N(E) = \frac{V_c}{J_1 a (2\pi)^3} \oint_{E=\text{const.}} \frac{dS}{\sqrt{\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a}}$$



The End!