第四章 固体能带理论

4.1 单电子近似

能带理论是研究固体中电子运动的一个主要的理论基础。它的主要成就在于定性的阐明了晶体中电子运动的普遍规律，如固体中为什么有导体与绝缘体, 和它们的区别等。

能带理论是一个近似的理论。在固体中存在着大量电子。它们的运动相互关联。严格解这个多电子的系统是不可能的任务。能带理论是单电子的近似理论，即把每个电子的运动看成独立的在一个等效势场中运动。

固体中的相互作用非常复杂，系统的Hamiltonian为：

$$H=-\sum_{i=1}\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j\right|}-\sum_{I=1}\frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{I,J}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_I Z_J}{\left|\mathbf{R}_I-\mathbf{R}_J\right|}-\sum_{i,I}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_I}{\left|\mathbf{R}_I-\mathbf{r}_i\right|}$$

$$=T_e+V_{ee}+T_I+V_{II}+V_{e-I}$$

分别为 电子的动能，电子–电子相互作用，离子的动能，离子–离子，电子–离子的相互作用。

$$H\Psi_\alpha(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_n,\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_N)=E_\alpha\Psi_\alpha(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_n,\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_N)$$

严格解上述Hamiltonian方程是不可能的，必须做出某些近似。

1. 绝热近似（Born-Oppenheimer近似）

由于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，故相对于电子的运动，可以认为离子不动。可以把电子问题与晶格运动分开来处理。在考虑电子问题，可以假设原子处于平衡位置保持不变，而考虑离子问题时，认为电子始终处于基态，称为绝热近似（或Born-Oppenheimer近似）。

系统电子部分的哈密顿量简化为：

$$H_e = -\sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\right|} - \sum_{i,I}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_I}{\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I^0\right|}$$

离子对电子的相互作用被当成一个恒定的外势场

2. 单电子近似（平均场近似）

$$H_e = -\sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\right|} - \sum_{i,I}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_I}{\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I^0\right|}$$

即使做了绝热近似，上述Hamiltonian 仍然是一个复杂的多电子问题 (10^{23}个电子）。

$$H_e\Psi_\alpha(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_n) = E_\alpha\Psi_\alpha(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_n)$$

我们忽略电子之间的关联效应，近似认为每个电子独立在一个平均势场中运动，即单电子近似，也称平均场近似。

单电子近似的几种形式：

a. Hartree-Fock 近似

Hartree 近似

$$\psi(\{r_i\}) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\ldots\varphi_N(r_N)$$

Hartree-Fock 近似（考虑到电子的交换反对称性）

$$\psi(\{r_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_1(r_1), \varphi_2(r_1), \ldots, \varphi_N(r_1) \\ \varphi_1(r_2), \varphi_2(r_2), \ldots, \varphi_N(r_2) \\ \ldots \\ \varphi_1(r_N), \varphi_2(r_N), \ldots, \varphi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

将Hartree-Fock波函数代入原薛定谔方程得到HF自洽场方程

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right\}\varphi_i(\mathbf{r})=E_i\varphi_i(\mathbf{r})$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r})=V(\mathbf{r})+\sum_{j(\neq i)}\int d\mathbf{r}'\frac{\left|\varphi_j(\mathbf{r}')\right|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}-\sum_{j,i}\int d\mathbf{r}'\frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')\varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\sum_i\varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})}$$

电子间的运动是完全独立的忽略了电子间的关联效应

b. 密度范函理论(Density Functional Theory)

$$H_e = -\sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ee}[\rho](\mathbf{r}_i) + \sum_i V_{\text{ion}}(\mathbf{r}_i)$$

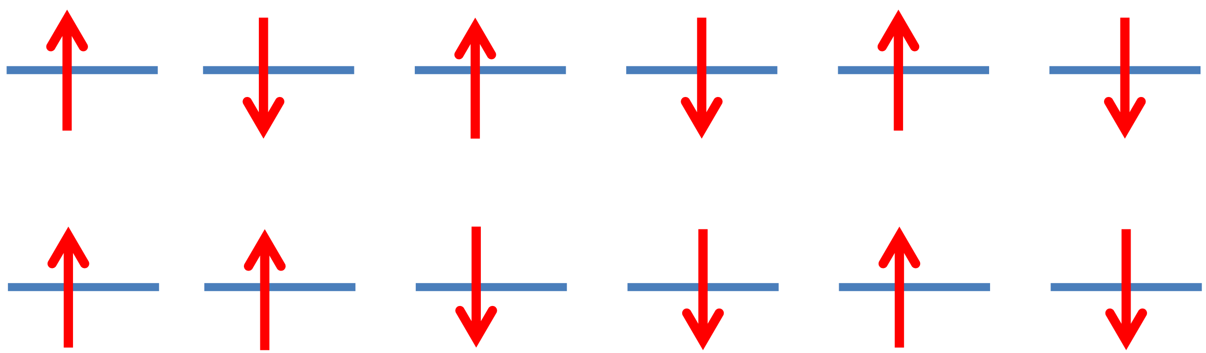
包含了部分关联效应

由W. Kohn等人发展于上世纪60年代，现在已成为研究凝聚态性质的主要方法之一。它的主要贡献者Kohn获1998年诺贝尔化学奖

什么是关联效应：

Hubbard Model

$$H = -t\sum_{\langle i,j\rangle\sigma}\left(a^{+}_{i\sigma,}a_{j\sigma} + h.c\right) + U\sum_{i} n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$$



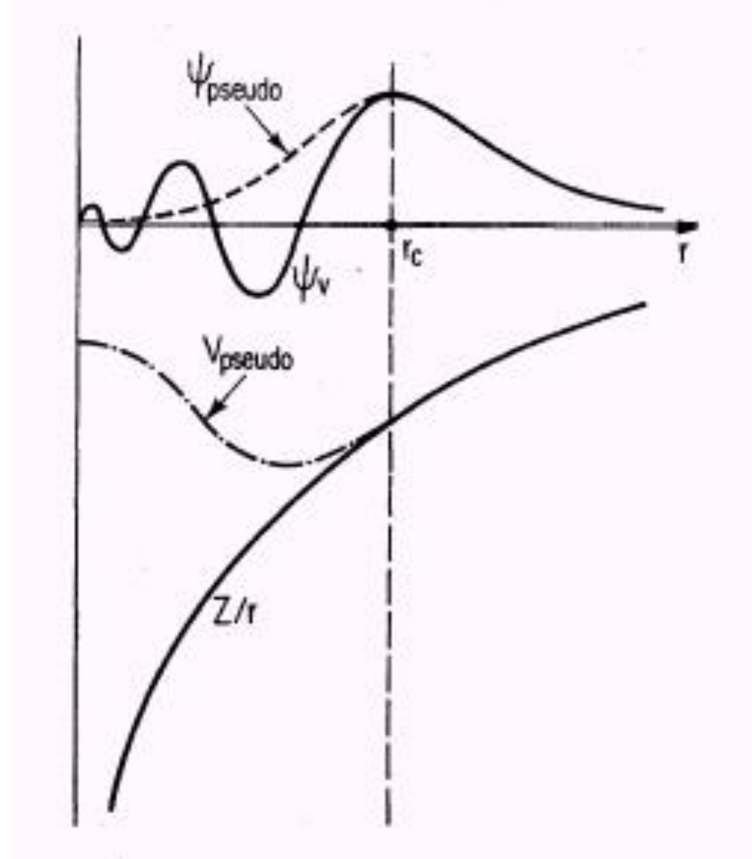
~4^{N}构型

$U \geq t$ 电子的运动收到其它电子状态的影响很大，关联效应大。

$U << t$ 电子的运动收到其它电子状态的影响很小，关联效应小。

2. 冻核近似（赝势）

在大多数情况下，原子内层的电子状态变化不大，而外层的价电子在结合成固体时变化很大。我们可以把内层的电子和原子核近似看成一个离子实。在研究问题时只考虑价电子的变化，而认为离子实保持不变，价电子在离子实的势场中运动。



严格来说冻核近似与赝势有所不同。赝势是在冻核近似下的进一步近似。

4.2 Bloch定理

作完单电子近似后，电子的运动方程近似为如下形式：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2+V(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r})=\varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

其中：$V(\mathbf{r})=V(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n)$　　$\mathbf{R}_n$ 为任意晶格矢量

即一个电子在周期性势场中运动。利用周期性势场的平移不变性，可以大大简化问题的求解。Bloch首先讨论了在周期性势场中的电子运动方程，得到了著名的Bloch定理。该定理是研究晶体能带的基础。

Bloch定理：当势场具有晶格周期性时，波动方程的解ψ具有如下形式：

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n)=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}\,\psi(\mathbf{r})$$

$\mathbf{R}_n$ 为任意晶格矢量

$\mathbf{k}_n$ 为波矢量

即当平移晶格矢量时，波函数只增加一个相位因子。

因此我们可以把波函数写成：

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

Bloch波函数

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

具有与晶格同样的周期性。

Bloch定理的简单证明：

引入平移操作算符，$T_\alpha, \alpha = 1,\ 2,\ 3$

对任意函数 $f(\mathbf{r})$ $T_\alpha f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}+\mathbf{a}_\alpha)$ 其中 $\mathbf{a}_\alpha$是晶格常数

这些平移操作算符是相互对易的，即 $T_\alpha T_\beta = T_\beta T_\alpha$

即 $T_\alpha T_\beta f(\mathbf{r}) = T_\alpha f(\mathbf{r}+\mathbf{a}_\beta) = f(\mathbf{r}+\mathbf{a}_\beta+\mathbf{a}_\alpha) = T_\beta T_\alpha f(\mathbf{r})$

平移任意晶格矢量 $\mathbf{R}_m = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$

都可以看成T_1, T_2, T_3分别连续操作m_1,m_2,m_3次的结果。

晶体中的单电子运动Hamiltonian为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2+V(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r})=\varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

其中：$V(\mathbf{r})=V(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n)$ $\mathbf{R}_n$ 为任意晶格矢量

可以证明该Hamiltonian 与平移操作对易：$[T_\alpha, H]=0$

$$T_\alpha[H\psi_i(\mathbf{r})]=\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2+V(\mathbf{r}+\mathbf{a}_\alpha)\right]\psi_i(\mathbf{r}+\mathbf{a}_\alpha)$$

$$=\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2+V(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}+\mathbf{a}_\alpha)=HT_\alpha\psi_i(\mathbf{r})$$

Hamiltonian与平移操作算符对易，它们有相同的本征态

$$H\psi(\lambda_1\lambda_2\lambda_3)=E_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3}\psi(\lambda_1\lambda_2\lambda_3)$$

$$T_\alpha\psi(\lambda_1\lambda_2\lambda_3)=\lambda_\alpha\psi(\lambda_1\lambda_2\lambda_3)$$

λ_1，λ_2，λ_3 是平移算符的本征值，可以用来作为标记Hamiltonian本征态的量子数。

为了确认λ_1，λ_2，λ_3 的值需要考虑边界条件。

三维周期性边界条件：

$$\begin{cases} \psi(\mathbf{r}+N_1\mathbf{a}_1)=\psi(\mathbf{r}) \\ \psi(\mathbf{r}+N_2\mathbf{a}_2)=\psi(\mathbf{r}) \\ \psi(\mathbf{r}+N_3\mathbf{a}_3)=\psi(\mathbf{r}) \end{cases}$$

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为晶格基矢，

因为波函数也是平移算符的本征函数，我们有，

$$\psi(\mathbf{r}+N_1\mathbf{a}_1)=T_1^{N_1}\psi(\mathbf{r})=\lambda_1^{N_1}\psi(\mathbf{r})$$

$\Rightarrow$ $\lambda_1^{N_1}=1$ 即： $\lambda_1 = e^{2\pi i l_1/N_1}$ l_1 是整数

同理： $\lambda_2 = e^{2\pi i l_2/N_2}$ $\lambda_3 = e^{2\pi i l_3/N_3}$

引入矢量：

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

其中 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 为倒格矢量， 本征值 λ_1， λ_2， λ_3 可以写成如下的形式：

$$\lambda_1 = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} \quad \lambda_2 = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} \quad \lambda_3 = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_3}$$

对于平移任意晶格矢量，都可以表示成平移算符的连续操作：

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_m) = T_1^{m_1}T_2^{m_2}T_3^{m_3}\psi(\mathbf{r}) = \lambda_1^{m_1}\lambda_2^{m_2}\lambda_3^{m_3}\psi(\mathbf{r})$$

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_m)=T_1^{m_1}T_2^{m_2}T_3^{m_3}\psi(\mathbf{r})=\lambda_1^{m_1}\lambda_2^{m_2}\lambda_3^{m_3}\psi(\mathbf{r})$$
$$=e^{i\mathbf{k}\cdot(m_1\mathbf{a}_1+m_2\mathbf{a}_2+m_3\mathbf{a}_3)}\psi(\mathbf{r})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m}\psi(\mathbf{r})$$

Bloch 定理

k 是简约波矢, 是对应于平移操作本征值得量子数。
它表示原胞之间电子波函数位相的变化。

如果 $\mathbf{k}=\mathbf{G}_n=n_1\mathbf{b}_1+n_2\mathbf{b}_2+n_3\mathbf{b}_3$ 不影响本征值 λ_1， λ_2， λ_3

可以把 **k** 的取值限制在第一布里渊区

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

Bloch 定理的物理证明：

周期势场中的波函数也应具有周期性，因此方程的解可以表示为： $\psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})u(\mathbf{r})$ 其中 $u(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) = u(\mathbf{r})$

势场的周期性也使与电子相关的所有可测量，包括电子几率 $|\psi(\mathbf{r})|^2$ 也必定是周期性的，因此 $|f(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n)|^2 = |f(\mathbf{r})|^2$

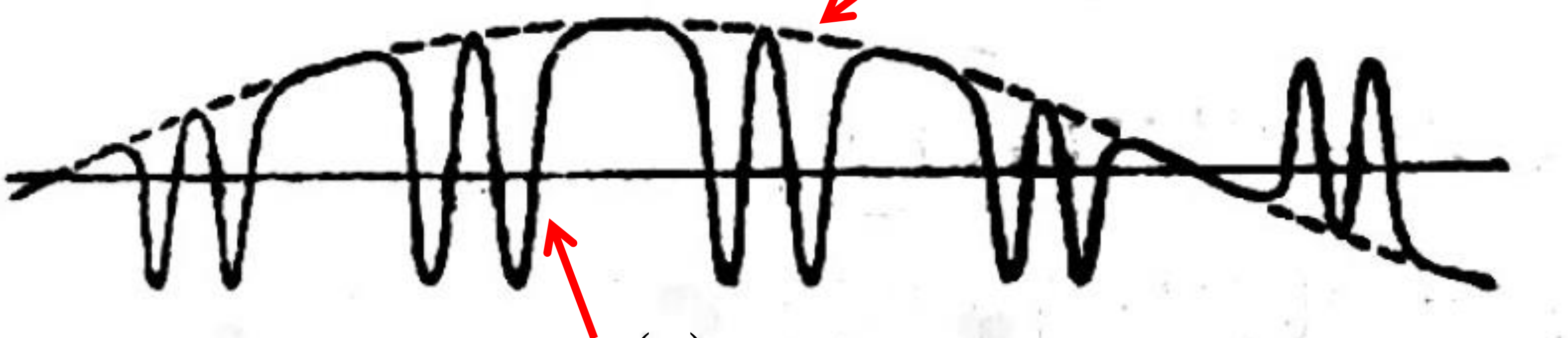
对于所有 $\mathbf{R}_n$ 都满足此条件的函数只能是指数形式： $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$

因此运动方程的解具有Bloch 形式：$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, u(\mathbf{r})$

见冯端：凝聚态物理学（上）p141

Bloch 波函数 $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, u(\mathbf{r})$

$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 平面波调制函数

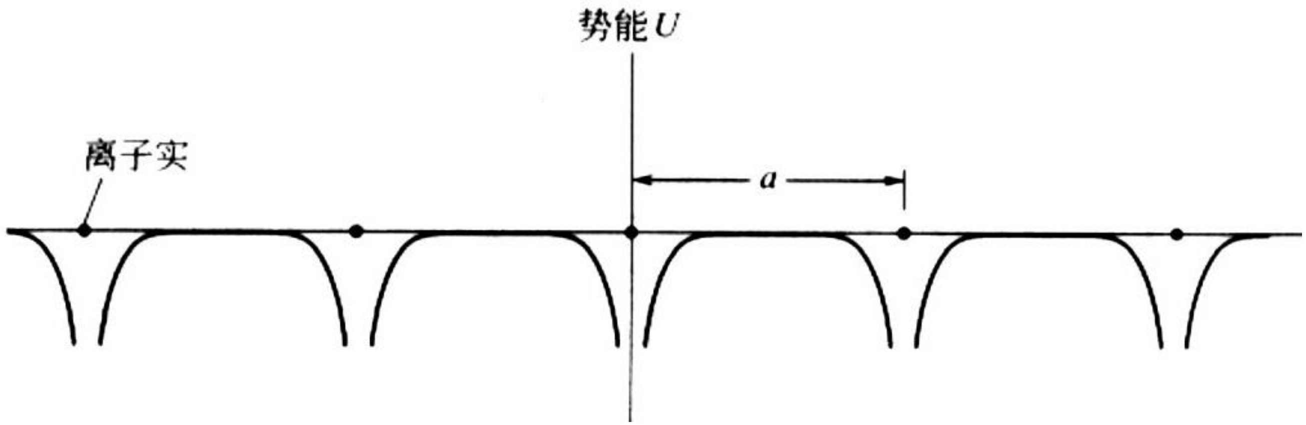


$u(\mathbf{r})$ 周期性函数

布洛赫定理说明了一个在周期场中运动的电子波函数为：一个自由电子波函数 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 与一个具有晶体结构周期性的函数 $u(\mathbf{r})$ 的乘积。这在物理上反映了晶体中的电子既有共有化的倾向，又有受到周期地排列的离子的束缚的特点。

4.3 一维周期势场与近自由电子近似

在周期场中，若电子的势能随位置的变化比较小，可以将电子在平均势场中的运动看成是零级近似，即自由电子运动，而将周期场的起伏影响看成小的微扰来求解，即近自由电子近似。



零级近似下的电子运动方程：

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

方程的解是恒定势场中的自由电子解

$$\psi_k^0=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx},\qquad E_k^0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\overline{V}$$

$L=Na$ 是晶格长度　　$k=2\pi\dfrac{l}{Na}$

上述结果考虑到了晶格的平移对称性

一阶微扰的本征值：

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

其中 $\Delta V(x) = V(x) - \overline{V}$

二阶微扰的本征值：

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

一阶微扰的本征函数：

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

一阶微扰的本征值：

$$E_k^{(1)} = \int dx \left|\psi^0(x)\right|\left[V(x)-\overline{V}\right] = \int dx \left|\psi^0(x)\right| V(x)-\overline{V} = 0$$

即一阶修正对能量的贡献为0

二阶能量修正与一阶波函数修正都需要用到矩阵元

$$\left\langle k' \middle| \Delta V \middle| k \right\rangle = \left\langle k' \middle| V(x)-\overline{V} \middle| k \right\rangle = \left\langle k' \middle| V(x) \middle| k \right\rangle$$

这里用到了波函数的正交归一化条件 $\left\langle k' \middle| k \right\rangle = \delta_{k'k}$

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

$$= \frac{1}{Na}\sum_{n=0}^{N-1}\int_{na}^{(n+1)a} e^{-i(k'-k)x}V(x)dx$$

对原胞 n 引入积分变量 $x = \xi + na$

并考虑到势场是周期性函数 $V(\xi + na) = V(\xi)$

$$\langle k'|V(x)|k\rangle = \frac{1}{Na}\sum_{n=0}^{N-1} e^{-i(k'-k)na}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi}V(\xi)d\xi$$

$$= \frac{1}{a}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi}V(\xi)d\xi\left[\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1} e^{-i(k'-k)na}\right]$$

$$\langle k'|V(x)|k\rangle = \frac{1}{Na}\sum_{n=0}^{N-1} e^{-i(k'-k)na}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi}V(\xi)d\xi$$

$$= \frac{1}{a}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi}V(\xi)d\xi\left[\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1} e^{-i(k'-k)na}\right]$$

$$\Rightarrow \quad \langle k'|V(x)|k\rangle = \begin{cases} V_n & \text{if } k' = k + 2\pi n/a \\ 0 & \text{if } k' \neq k + 2\pi n/a \end{cases}$$

WHY？

$$V_n = \frac{1}{a}\int_0^a e^{-i2\pi\frac{n}{a}\xi}V(\xi)d\xi$$

是周期势场的傅里叶变换

一级修正的波函数为：

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

$$= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left[1 + \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - (k + 2\pi n/a)^2\right]} e^{i2\pi \frac{n}{a} x} \right]$$

易证方括号内为周期性函数，因此一级修正的波函数满足Bloch定理。

一级修正的波函数为：

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

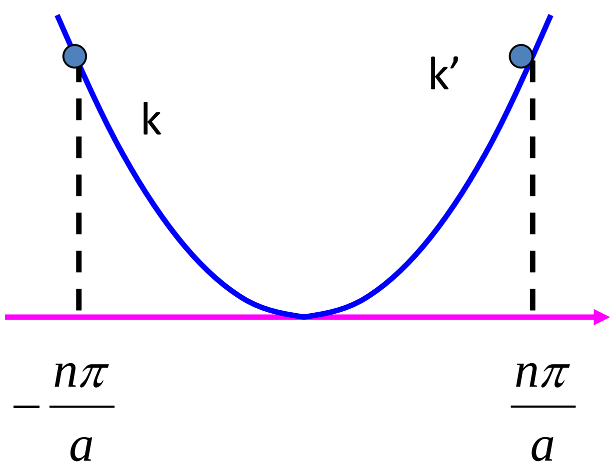
$$= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left[1 + \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - (k + 2\pi n/a)^2\right]} e^{i2\pi\frac{n}{a}x} \right]$$

易证方括号内为周期性函数，因此一级修正的波函数满足Bloch定理。

二级微扰的能级：

$$E_k^{(2)} = \sum_n \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - (k + 2\pi n / a)^2\right]}$$

当 $k^2 = (k + 2\pi n / a)^2$ 能量发散，微扰失效



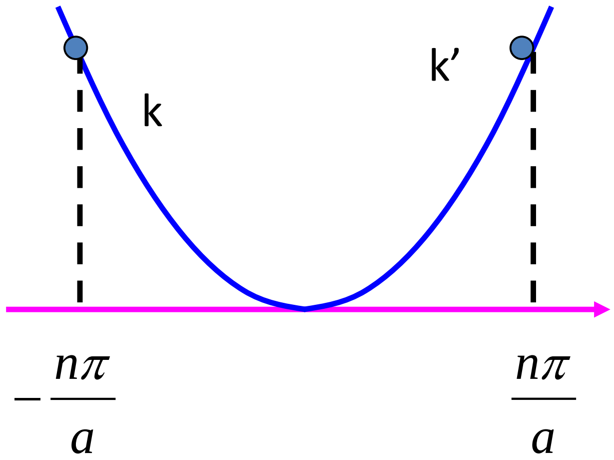
$$k = -\frac{n\pi}{a}$$

布里渊区边界

需要用简并微扰理论

简并微扰理论：

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



代入Schrödinger方程

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

利用：

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

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

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

分别左乘 $\psi_{k'}^{0^*}$ 和 $\psi_k^{0^*}$ 并积分，利用

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

方程组有非零解的条件为

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

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

现在考虑两种情况：

1. $\left|E_k^0 - E_{k'}^0\right| >> \left|V_n\right|$ k 不在布里渊区的边界， 按 $\dfrac{\left|V_n\right|^2}{E_{k'}^0 - E_k^0}$ 展开

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

与前面的非简并微扰结果类似 （能级排斥）

2. $\left|E_k^0 - E_{k'}^0\right| << \left|V_n\right|$ k 在布里渊区的边界附近，按 $\dfrac{E_{k'}^0 - E_k^0}{\left|V_n\right|^2}$ 展开

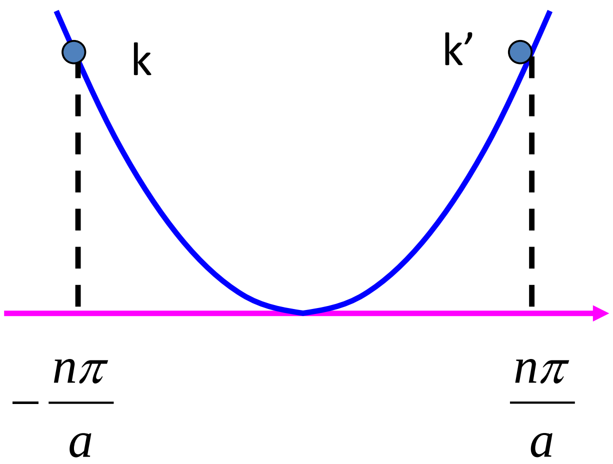
$$E_{\pm} = \frac{1}{2}\left\{E_k^0 + E_{k'}^0 \pm \left[2\left|V_n\right| + \frac{\left(E_k^0 - E_{k'}^0\right)^2}{4\left|V_n\right|}\right]\right\}$$

其中

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

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

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

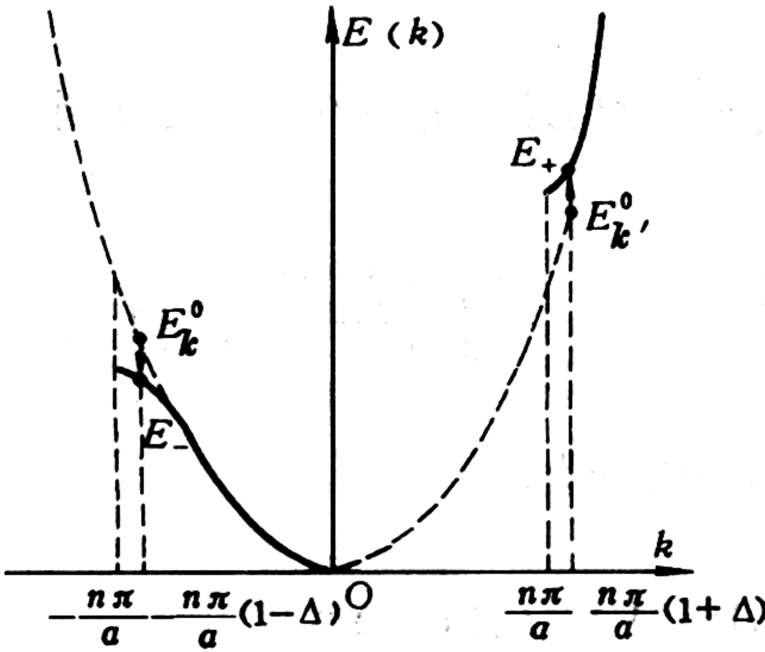


$$E_{k'}^{0} = \bar{V} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} = \bar{V} + \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 (1+\Delta)^2$$

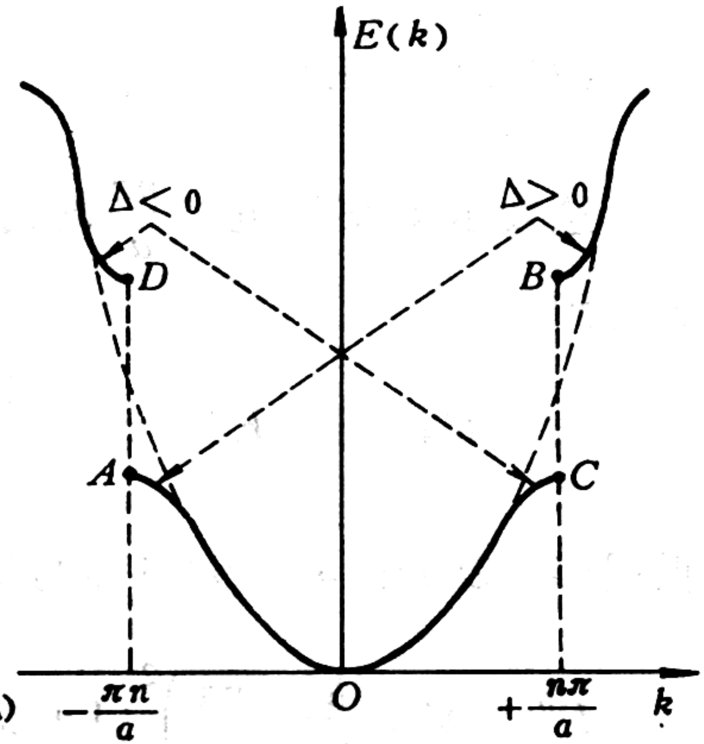
$$E_{k}^{0} = \bar{V} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \bar{V} + \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 (1-\Delta)^2$$

引入 $k = \frac{n\pi}{a}$ 时的动能 $T_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$

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



能量的微扰



$k=\pm\frac{n\pi}{a}$处的微扰

能带和带隙

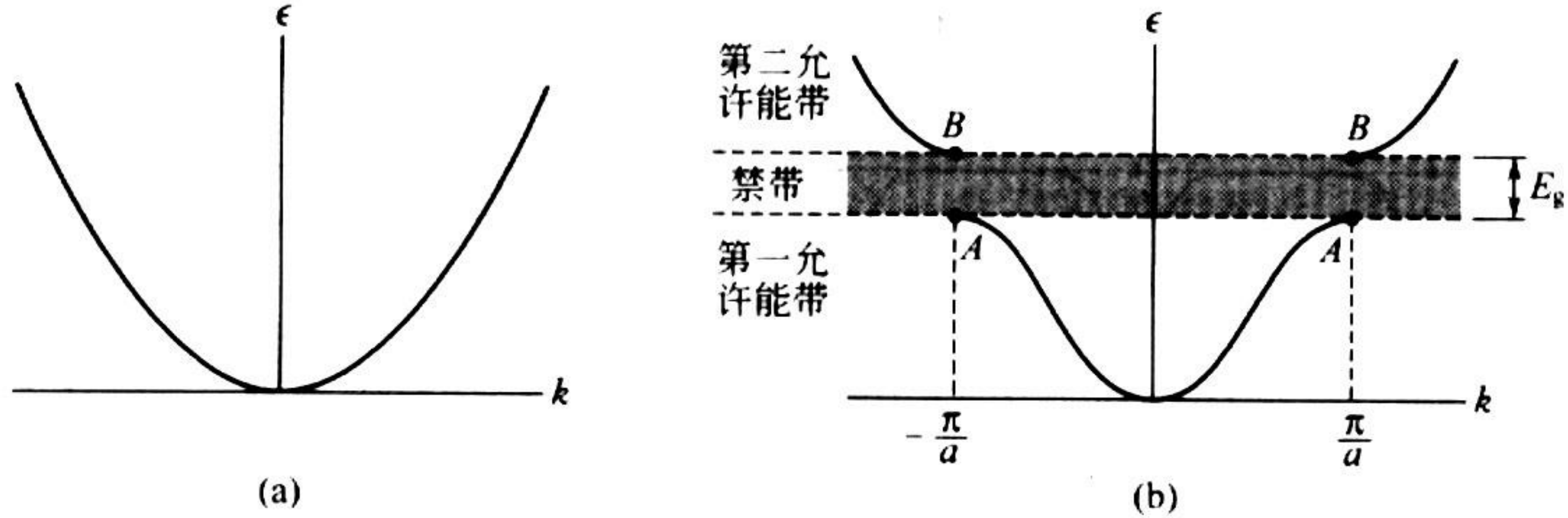
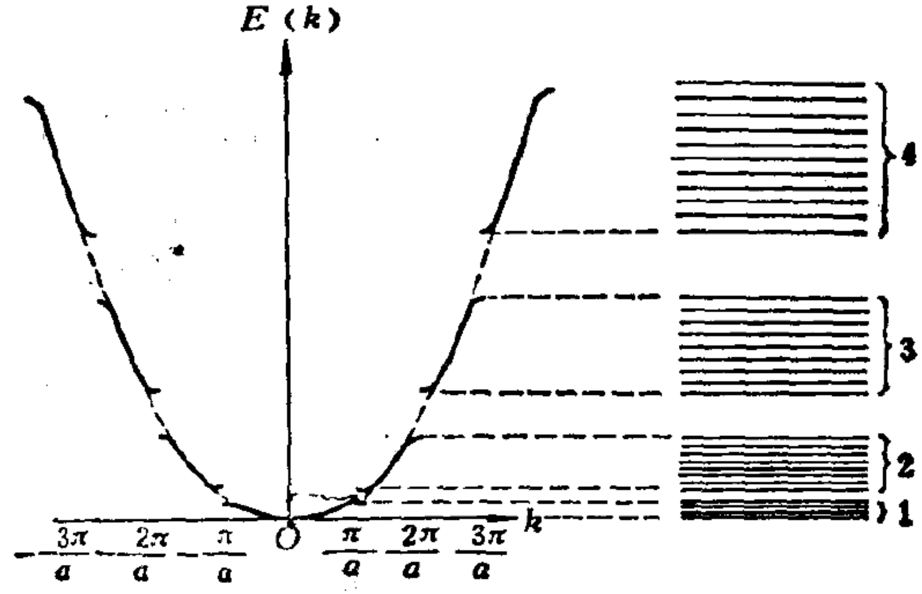


图 2 (a) 自由电子的能量ϵ对波矢 k 的关系曲线；(b) 晶格常量为 a 的单原子线型晶格中电子的能量对波矢的关系曲线。所示能隙 E_g 与 $k=\pm\pi/a$ 的第一级布拉格反射相联系，其他能隙出现在$\pm n\pi/a$ 处，这里 n 取整数。

能带和带隙

在近自由电子近似中，电子近似以自由电子的形式在晶格中运动。当k 点远离布里渊区边界时，各能级之差远大于能级之间的耦合，可以用非简并微扰处理。



当k点在布里渊区边界时，发生能级简并，不能用非简并微扰处理。两个简并能级间的耦合作用使得能级在布里渊区边界产生突变，形成带隙。带隙能量为 $2|V_n|$ 。

能带的特点

1. 当格点数N很大时，k点的取值很密，相应的能级也很密集，因此被称为准连续。
2. 晶格场变化越剧烈，其富丽叶变换系数$|V_n|$也越大，能隙也越大。
3. 每个能带中k点的取值正好是N，因此每条能带最大能占据的电子数为2N。