三维周期场中电子运动的近自由电子近似

1. 模型和微扰计算

—— 电子受到粒子周期性势场的作用，势场的起伏较小, 零级近似，用势场的平均值代替离子产生的势场

势场的平均值 $\overline{V} = V(\vec{r})$

周期性势场起伏量 $V(\vec{r}) - \overline{V} = \Delta V$ —— 微扰来处理

电子的波动方程 $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$

晶格周期性势场函数 $V(\vec{r} + \vec{R}_m) = V(\vec{r})$

零级近似下电子的能量和波函数

金属 —— $N = N_1 N_2 N_3$ 个原胞构成，体积 $V = N v_0$

零级哈密顿量 $$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \bar{V}$$

薛定谔方程 $$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \psi^0(\vec{r}) + \bar{V}\psi^0(\vec{r}) = E^0 \psi^0(\vec{r})$$

电子的波函数 $$\psi^0_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

能量本征值 $$E^0_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V}$$

—— 周期性边界条件

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

电子的零级本征波函数 $\psi_{\vec{k}}^{0}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

满足正交归一化条件 $\int_0^L \psi_{\vec{k}'}^{0} * \psi_{\vec{k}}^{0} d\vec{r} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}$

微扰时电子的能量和波函数 —— 近自由电子近似模型

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

微扰的情形 $H = H_0 + H'$

$$H' = V(\vec{r}) - \overline{V} = \Delta V$$

微扰后电子的能量 $E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}^0 + E_{\vec{k}}^{(1)} + E_{\vec{k}}^{(2)} + \cdots.$

电子的波函数 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) + \psi_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) + \cdots.$

电子的能量 $E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}^{0} + E_{\vec{k}}^{(1)} + E_{\vec{k}}^{(2)} + \cdots.$

一级能量修正 $E_{\vec{k}}^{(1)} = <\vec{k}|H'|\vec{k}> = <\vec{k}|V(\vec{r}) - \bar{V}|\vec{k}>$

$$E_{\vec{k}}^{(1)} = 0$$

二级能量修正 $E_{\vec{k}}^{(2)} = \sum_{k'}{}' \frac{\left|<\vec{k}'|H'|\vec{k}>\right|^2}{E_{\vec{k}}^{0} - E_{\vec{k}'}^{0}}$ $\vec{k}' \neq \vec{k}$

$$<\vec{k}'|H'|\vec{k}> = <\vec{k}'|V(\vec{r}) - \bar{V}|\vec{k}> = <\vec{k}'|V(\vec{r})|\vec{k}>$$

$$<\vec{k}'|V(\vec{r})|\vec{k}> = \frac{1}{V}\int_0^V e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) d\vec{r}$$

电子的波函数 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}^{0}(\vec{r}) + \psi_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) + \cdots.$

一级修正 $\psi_{\vec{k}}^{(1)} = \sum_{k'}{}' \frac{< k' | H' | k >}{E_{\vec{k}}^{0} - E_{\vec{k}'}^{0}} \psi_{\vec{k}'}^{0}$

矩阵元$< \vec{k}' | H' | \vec{k} > = < \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} >$的计算

$$< \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} > = \frac{1}{V} \int_{0}^{V} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) d\vec{r}$$

引入积分变量 $\vec{\xi}$ $\vec{r} = \vec{\xi} + \vec{R}_m$

$$<\vec{k}'|V(\vec{r})|\vec{k}>=[\frac{1}{v_0}\int_0^{v_0} e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{\xi}}V(\vec{\xi})d\vec{\xi}]\cdot\frac{1}{N}\sum_m e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_m}$$

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

$$\vec{R}_m=m_1\vec{a}_1+m_2\vec{a}_2+m_3\vec{a}_3$$

$$\sum_m e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_m}$$

$$=(\sum_{m_1=0}^{N_1-1}e^{-2\pi i\frac{l'_1-l_1}{N_1}m_1})(\sum_{m_2=0}^{N_2-1}e^{-2\pi i\frac{l'_2-l_2}{N_2}m_2})(\sum_{m_3=0}^{N_3-1}e^{-2\pi i\frac{l'_3-l_3}{N_3}m_3})$$

当上式中 $\frac{l'_1-l_1}{N_1}=n_1,\quad \frac{l'_2-l_2}{N_2}=n_2,\quad \frac{l'_3-l_3}{N_3}=n_3$

$n_1,\ n_2,\ n_3$ —— 为整数

则有 $\sum_m e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_m}=N_1N_2N_3=N$

任意一项不满足 $\frac{l'_1-l_1}{N_1}=n_1,\quad \frac{l'_2-l_2}{N_2}=n_2,\quad \frac{l'_3-l_3}{N_3}=n_3$

则有 $\sum_m e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_m}=0$

$$< \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} >= [\frac{1}{v_0} \int_0^{v_0} e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{\xi}} V(\vec{\xi}) d\vec{\xi}] \cdot \frac{1}{N} \sum_m e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_m}$$

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

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

$$\sum_m e^{-i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}_m} = N_1 N_2 N_3 = N$$

$$< \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} >= \frac{1}{v_0} \int_0^{v_0} e^{-i\vec{G}_n\cdot\vec{\xi}} V(\vec{\xi}) d\vec{\xi} = V_n$$

波函数一级修正 $$\psi_{\vec{k}}^{(1)} = \sum_{k'}{}' \frac{<k'|H'|k>}{E_{\vec{k}}^0 - E_{\vec{k}'}^0} \psi_{\vec{k}'}^0$$

$$\psi_{\vec{k}'}^0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{r}}$$

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

电子的波函数 $$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) + \psi_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) + \cdots.$$

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

波函数 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [1 + (\sum_n{}' \frac{V_n}{E^0_{\vec{k}} - E^0_{\vec{k}+\vec{G}_n}} e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{r}})]$

因为 $\vec{R}_m \cdot \vec{G}_n = 2\pi(n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3)$

波函数 $\vec{r} \Rightarrow \vec{r} + \vec{R}_m$ $\quad \sum_n{}' \frac{V_n}{E^0_{\vec{k}} - E^0_{\vec{k}+\vec{G}_n}} e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{r}}$ —— 不变

波函数可以写成自由电子波函数和晶格周期性函数乘积

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = 1 + (\sum_n{}' \frac{V_n}{E^0_{\vec{k}} - E^0_{\vec{k}+\vec{G}_n}} e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{r}})$$

微扰后电子的能量 $E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}}^{0} + E_{\vec{k}}^{(1)} + E_{\vec{k}}^{(2)} + \cdots.$

$$E_{\vec{k}}^{0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} \qquad E_{k}^{(1)} = 0$$

$$E_{\vec{k}}^{(2)} = \sum_{k'}{}' \frac{\left|V_n\right|^2}{E_{\vec{k}}^{0} - E_{\vec{k}+\vec{G}_n}^{0}}$$

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} + \sum_{k'}{}' \frac{\left|V_n\right|^2}{E_{\vec{k}}^{0} - E_{\vec{k}+\vec{G}_n}^{0}}$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [1 + (\sum_n{}' \frac{V_n}{E^0_{\vec{k}} - E^0_{\vec{k}+\vec{G}_n}} e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{r}})]$$

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} + \sum_{k'}{}' \frac{|V_n|^2}{E^0_{\vec{k}} - E^0_{\vec{k}+\vec{G}_n}}$$

当 $\vec{k}$和 $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_n$ 的零级能量相等 $|\vec{k}|^2 = |\vec{k} + \vec{G}_n|^2$

$$\vec{G}_n \cdot (\vec{k} + \frac{1}{2}\vec{G}_n) = 0$$

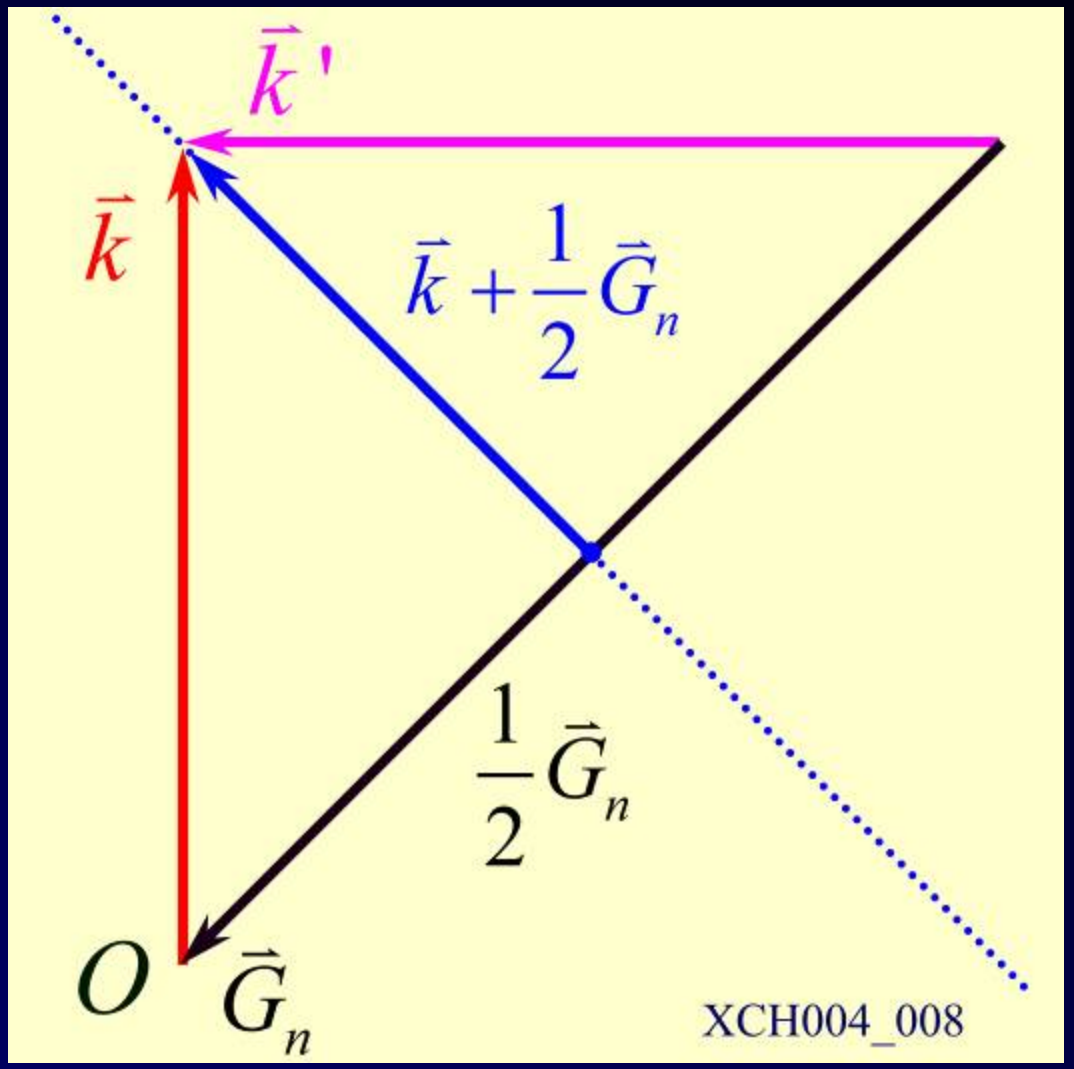
—— 一级修正波函数和二级能量修正趋于无穷大

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_n$$

$$\left|\vec{k}\right|^2 = \left|\vec{k} + \vec{G}_n\right|^2$$

$$\vec{G}_n \cdot (\vec{k} + \frac{1}{2}\vec{G}_n) = 0$$

—— 三维晶格，波矢在倒格矢垂直平分面上以及附近的值，非简并微扰不再适用



简单立方晶格中的倒格子空间 $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_n$

A和A'两点相差倒格矢

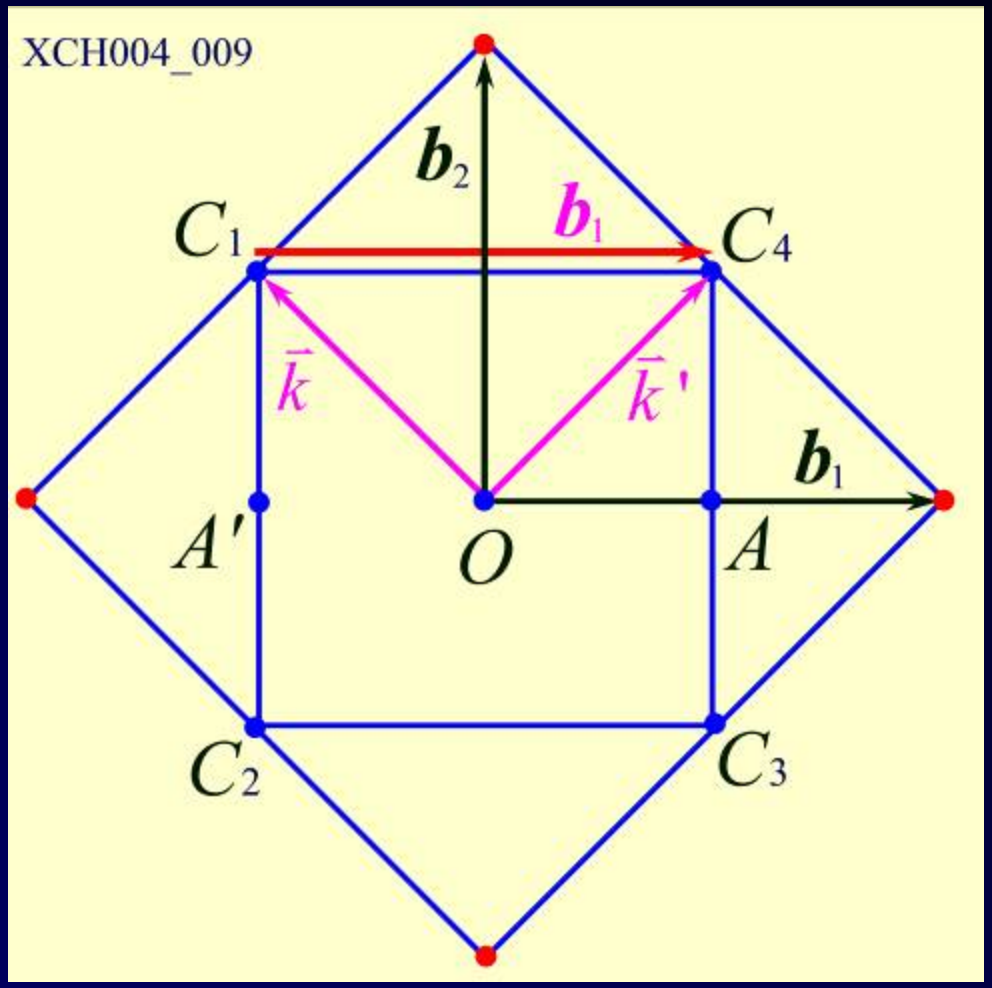
$$\vec{G}_n = \vec{b}_1$$

—— 两点零级能量相同

$$C_1, C_2, C_3, C_4$$

—— 四点相差一个倒格矢，零级能量相同

—— 三维情形中，简并态的数目可能多于两个

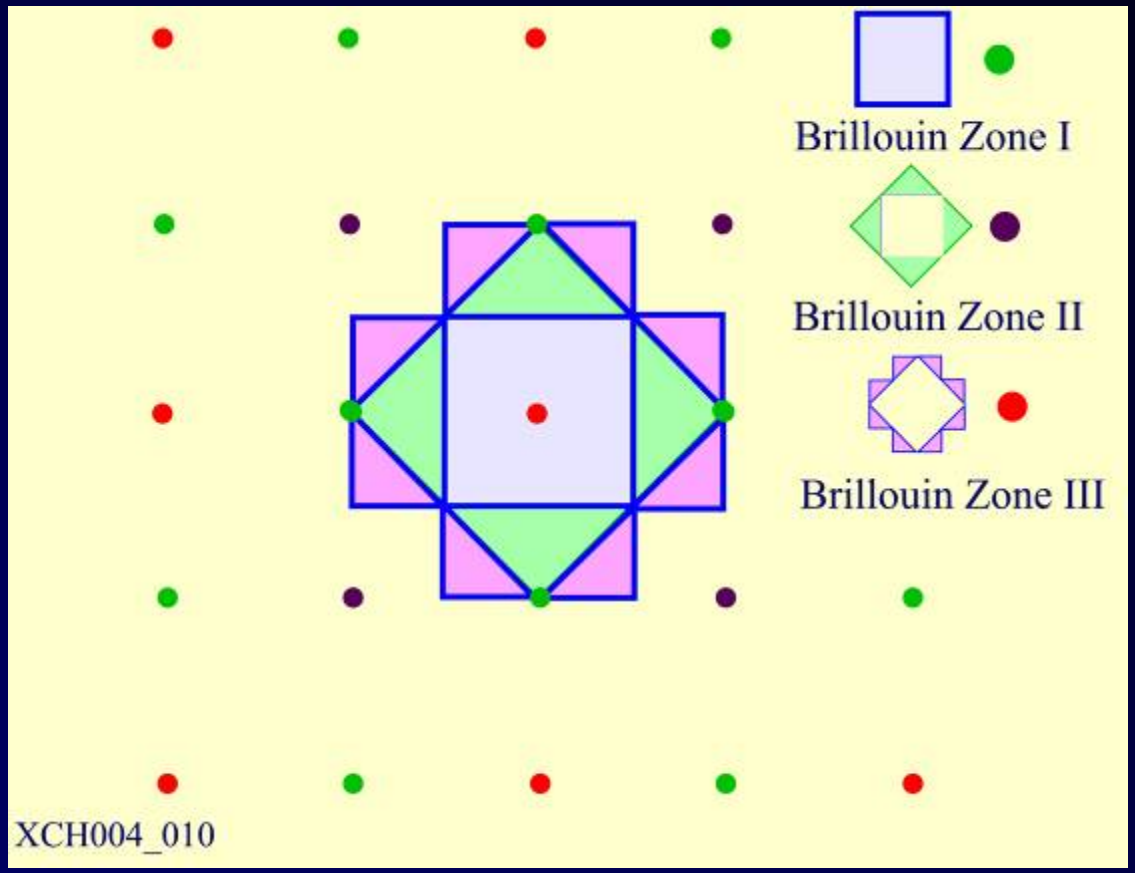


2. 布里渊区和能带

简单立方晶格k空间的二维示意图

—— 在k空间把原点和所有倒格矢中点的垂直平分面画出，k空间分割为许多区域

—— 每个区域内E~k是连续变化的，而在这些区域的边界上能量E(k)发生突变，这些区域称为布里渊区



—— 属于同一个布里渊区的能级构成一个能带

—— 不同的布里渊区对应不同的能带

—— 每一个布里渊区的体积相同，为倒格子原胞的体积

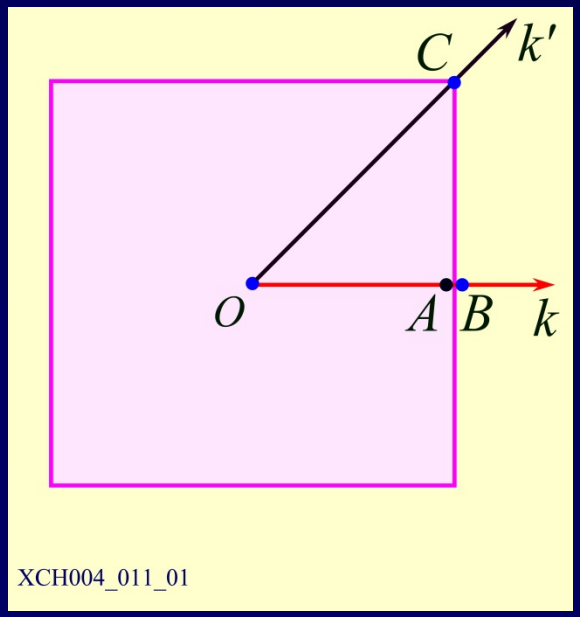
—— 每个能带的量子态数目：2N（计入自旋）

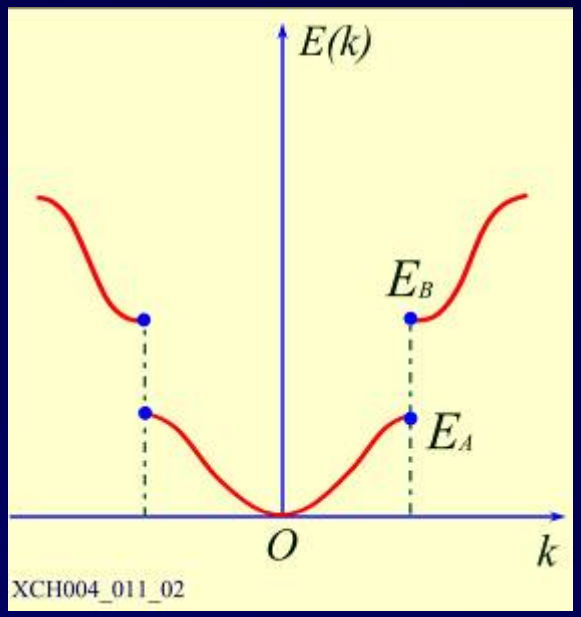
—— 三维晶格中，不同方向上能量断开的取值不同，使得不同的能带发生重叠

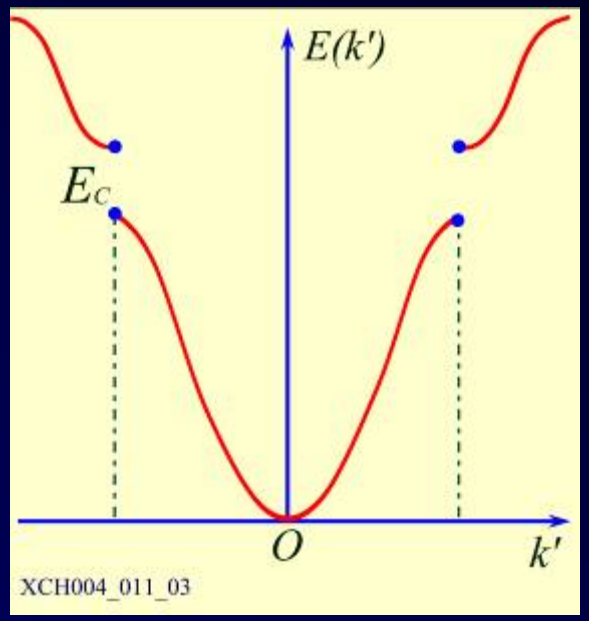
二维正方格子

—— 第一布里渊区在k方向上能量最高点A，k’方向上能量最高点C

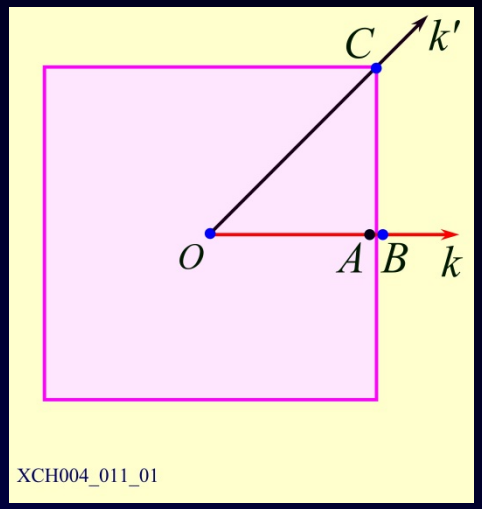
—— C点的能量比第二布里渊区B点高

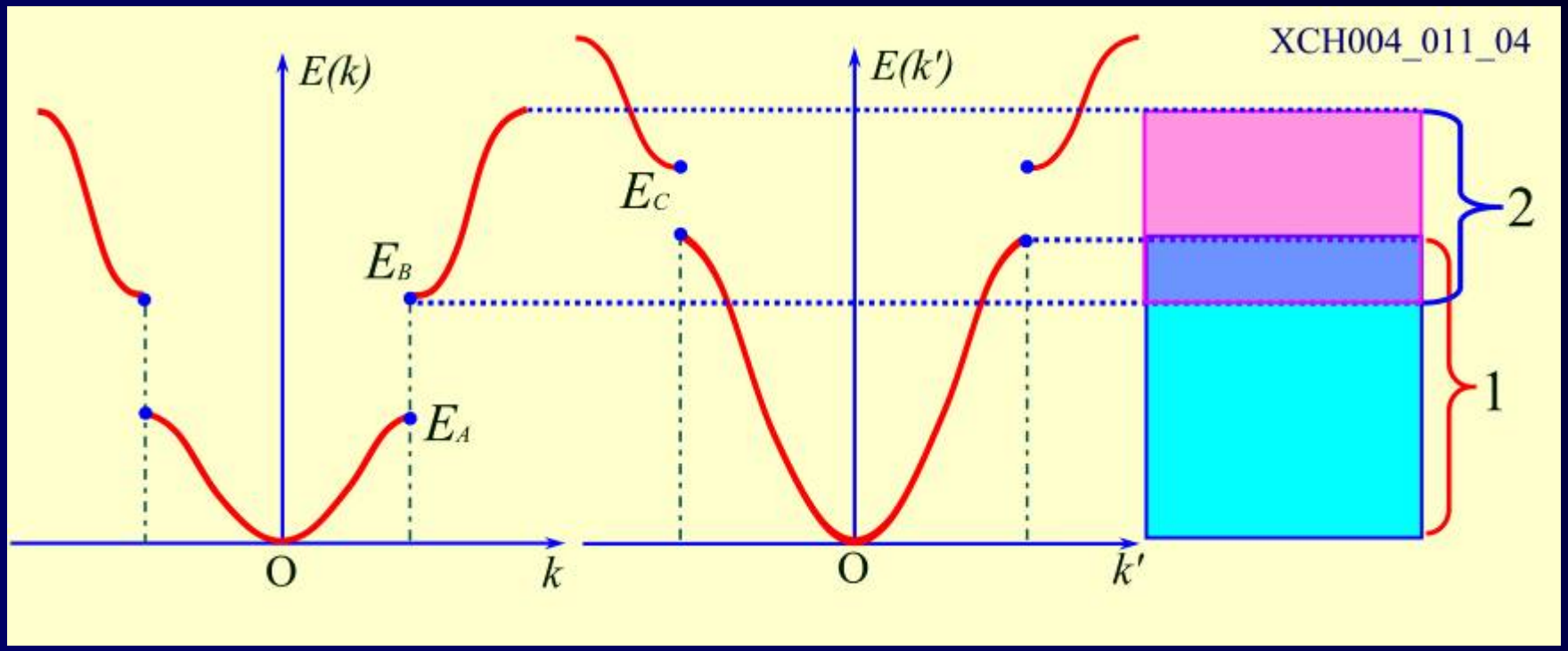






—— 第一布里渊区和第二布里渊区能带的重叠





用简约波矢 $\bar{k}$ 表示能量和波函数

$$\vec{k} = \bar{k} + \vec{G}_m$$

能量和波函数 $E_n(\bar{k})$ $\psi_{n\bar{k}}(\vec{r})$

$$\psi_{n\bar{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\bar{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}_m\cdot\vec{r}} [1 + (\sum_n{}' \frac{V_n}{E^0_{\bar{k}} - E^0_{\bar{k}+\vec{G}_n}} e^{i\vec{G}_n\cdot\vec{r}})]$$

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} + \sum_{k'}{}' \frac{|V_n|^2}{E^0_{\bar{k}} - E^0_{\bar{k}+\vec{G}_n}}$$

—— 必须同时指明它们属于哪一个能带

面心立方格子

—— 正格子基矢

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}),\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{k} + \vec{i}),\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$

—— 倒格子基矢

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

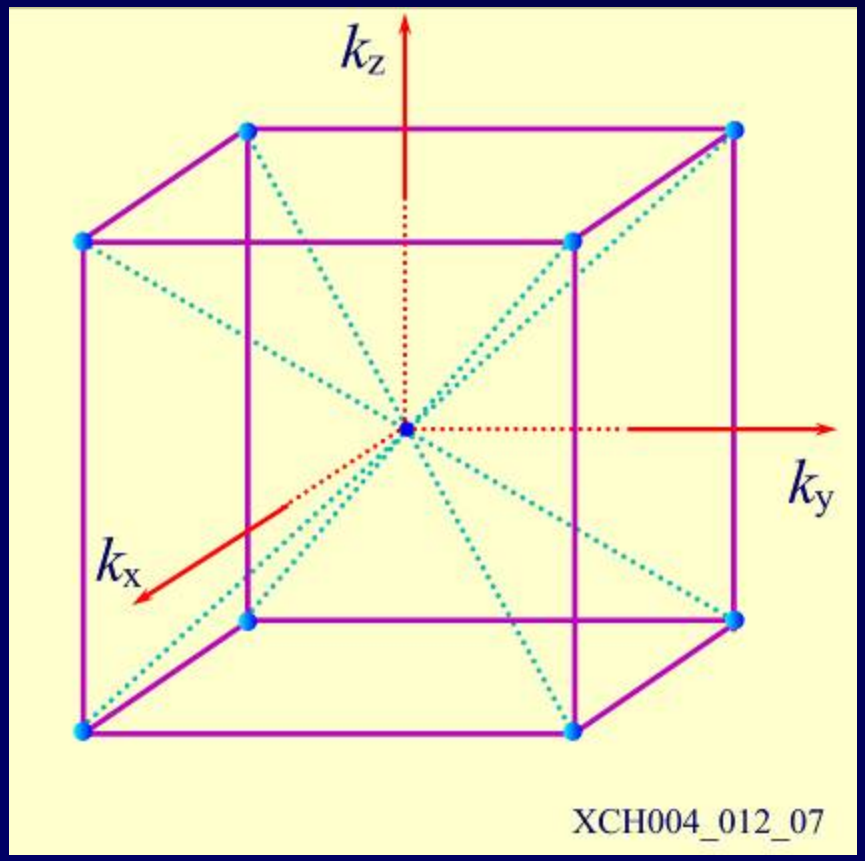
$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

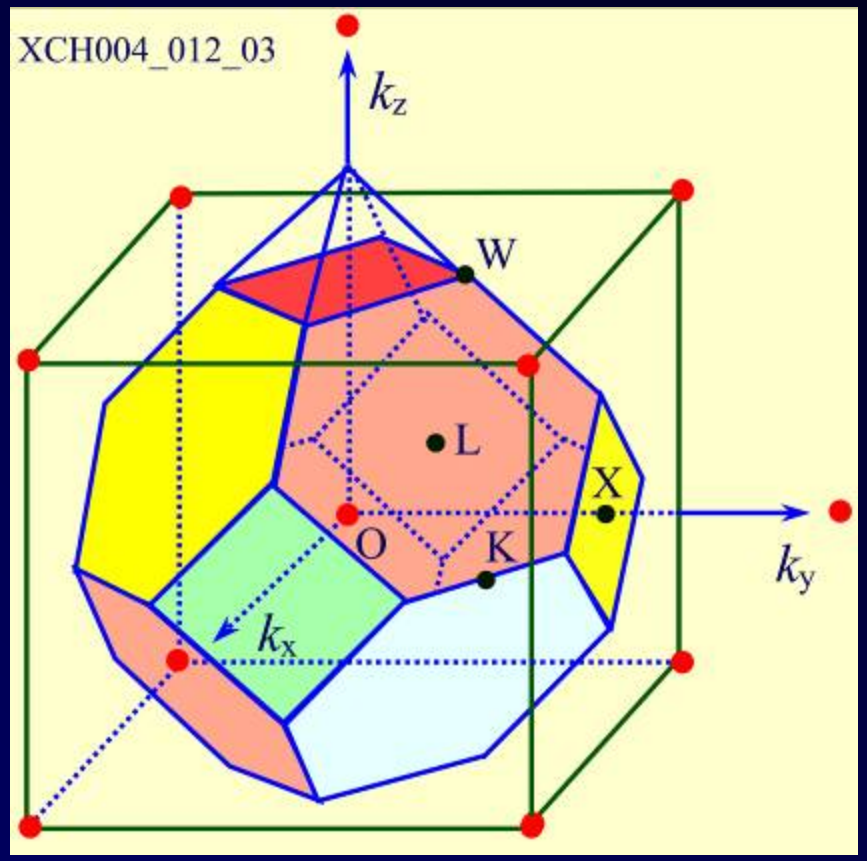
— 边长 $\frac{4\pi}{a}$ 的体心立方格子

—— 第一布里渊区为原点和8个近邻格点连线的垂直平分面围成的正八面体，和沿立方轴的6个次近邻格点连线的垂直平分面割去八面体的六个角，形成的14面体

—— 第一布里渊区

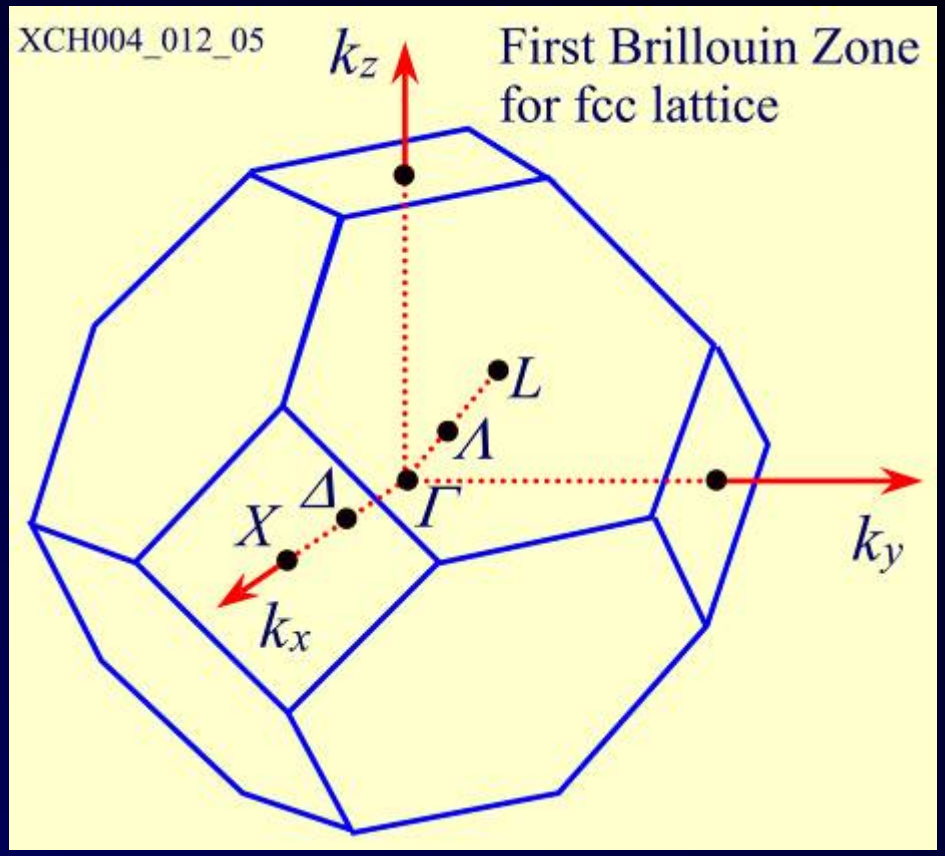
—— 八个面是正六边形 —— 六个面是正四边形





—— 第一布里渊区为十四面体

—— 布里渊区中某些对称点和若干对称轴上的点能量较为容易计算，这些点的标记符号



布里渊区原点 Γ [000]

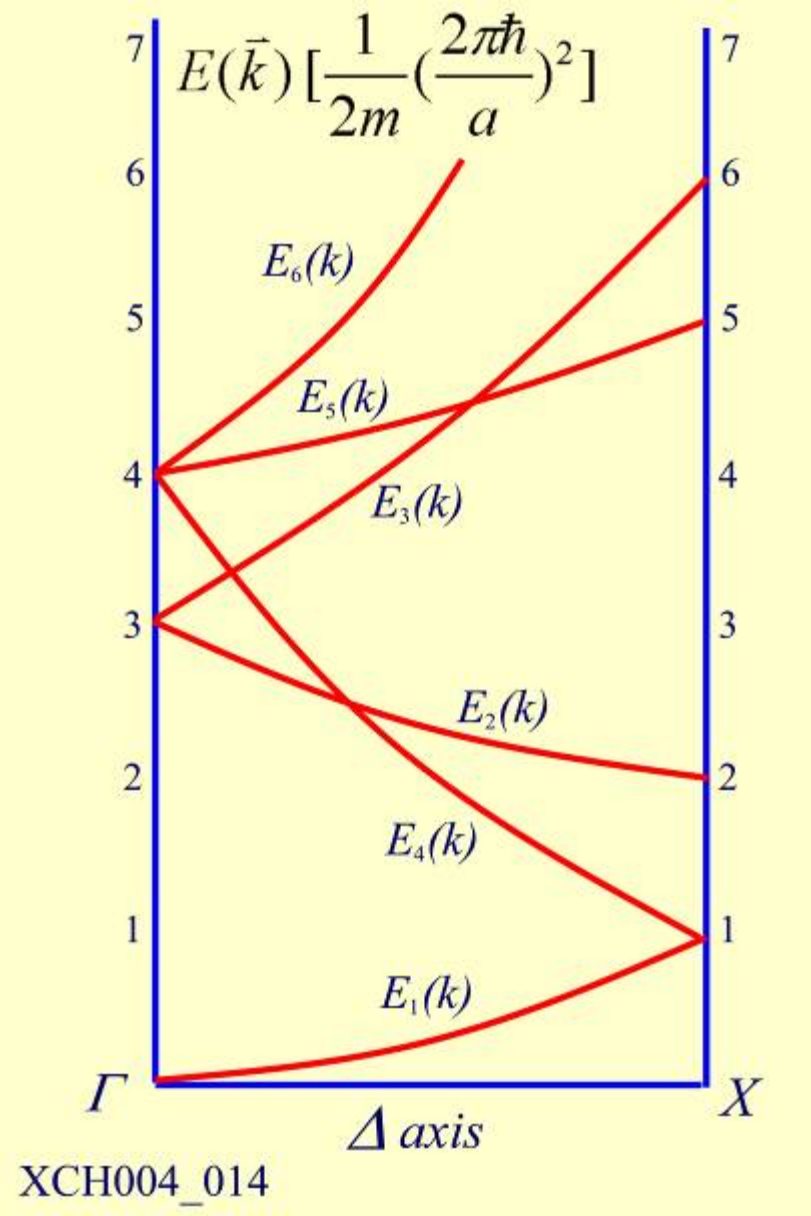
六方面的中心 $L\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)$

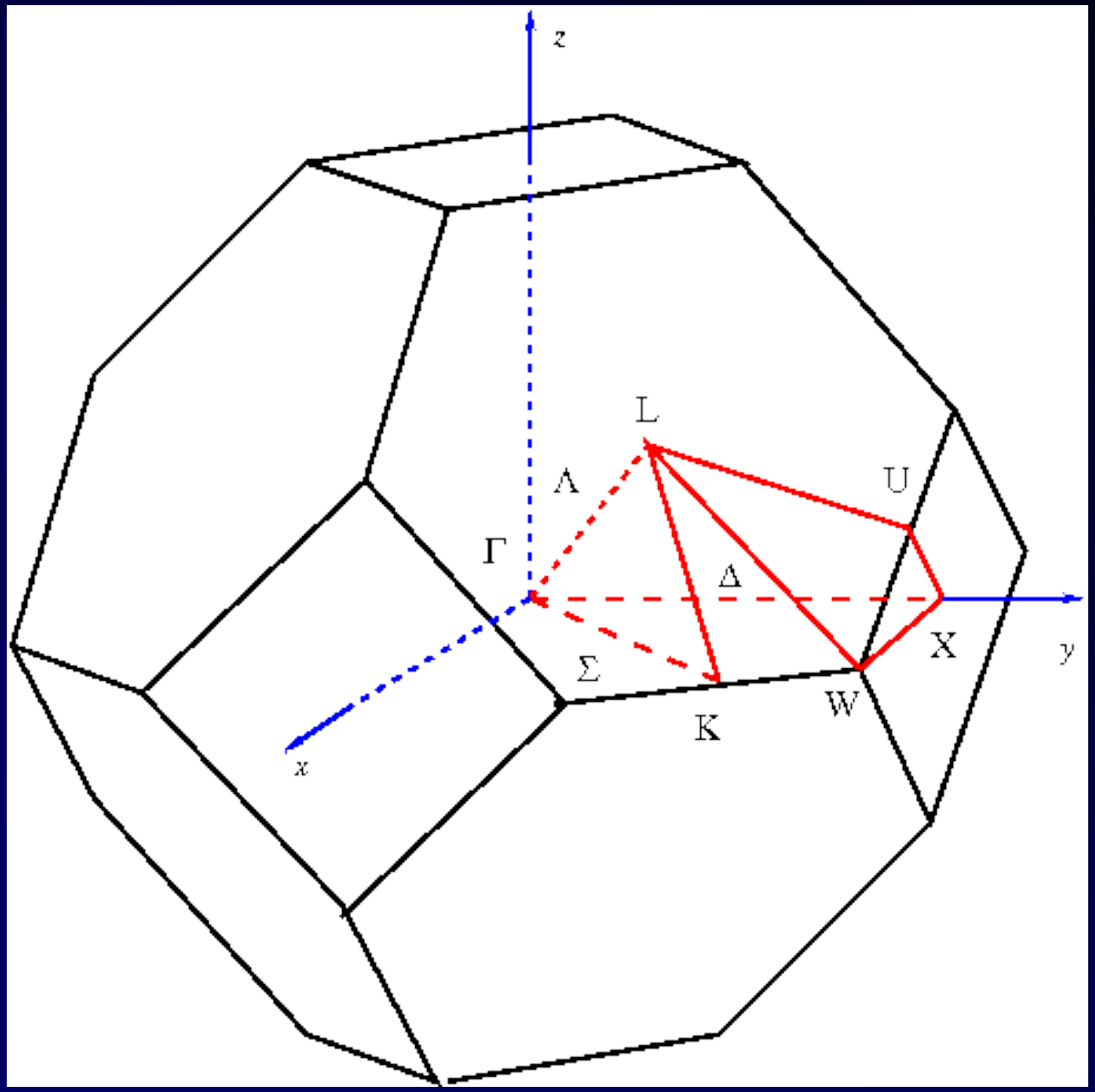
四方面的中心 $X\left(\frac{2\pi}{a},0,0\right)$

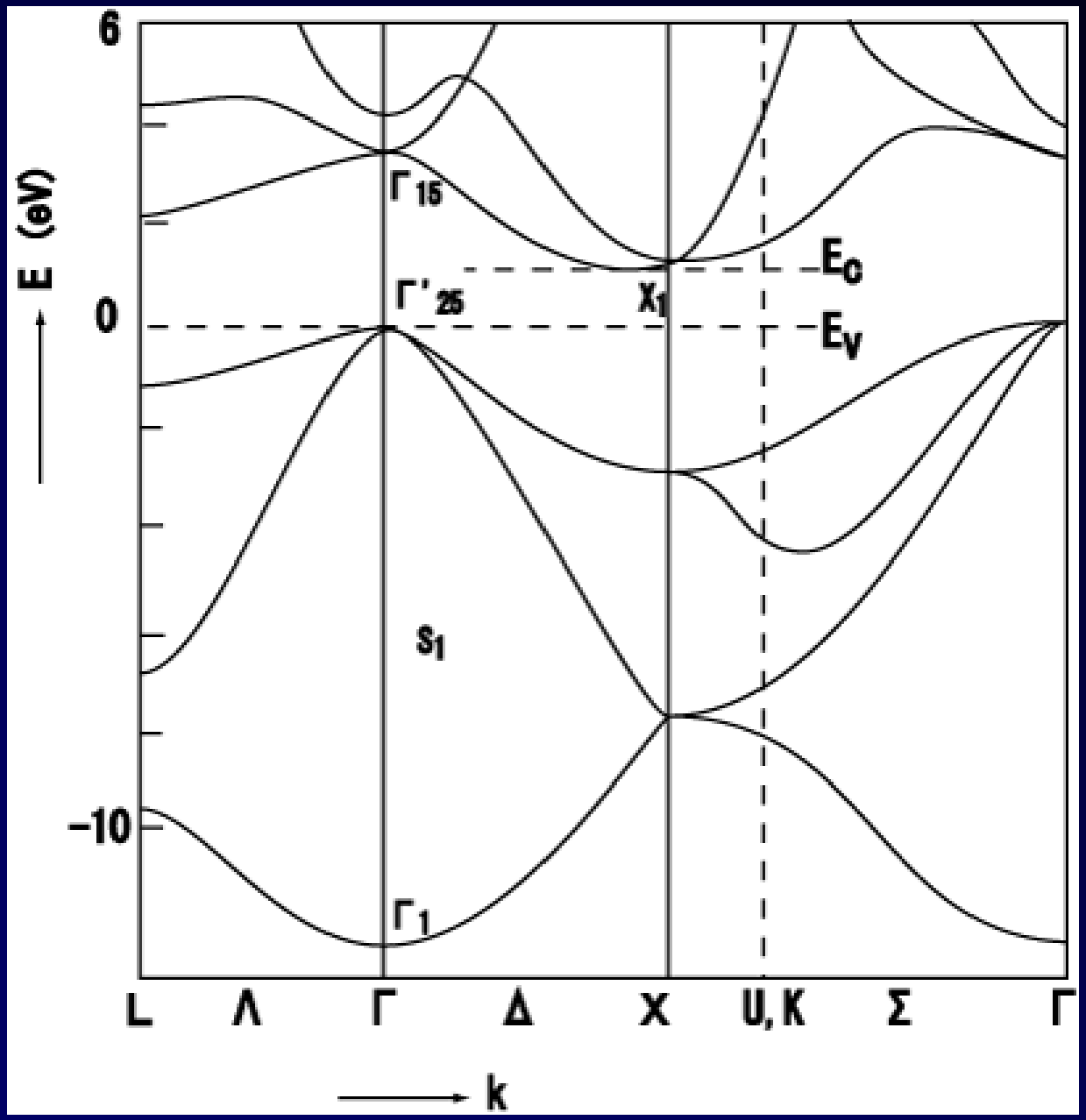
ΓX计为Δ轴 —— (100)方向

ΓL计为Λ轴 —— (111)方向

—— 将零级近似下的波矢k移入简约布里渊区，能量变化的图像，图中定性画出了沿Δ轴的结果




z
L
Λ
U
Γ
Δ
X
y
Σ
W
K
x


6
0
-10
E (eV)
Γ15
Γ'25
X1
EC
EV
S1
Γ1
L
Λ
Γ
Δ
X
U,K
Σ
Γ
k