

5.2 一维周期场中电子运动的近自由电子近似

一. 何谓近自由电子近似

二. 定性描述

三. 微扰计算

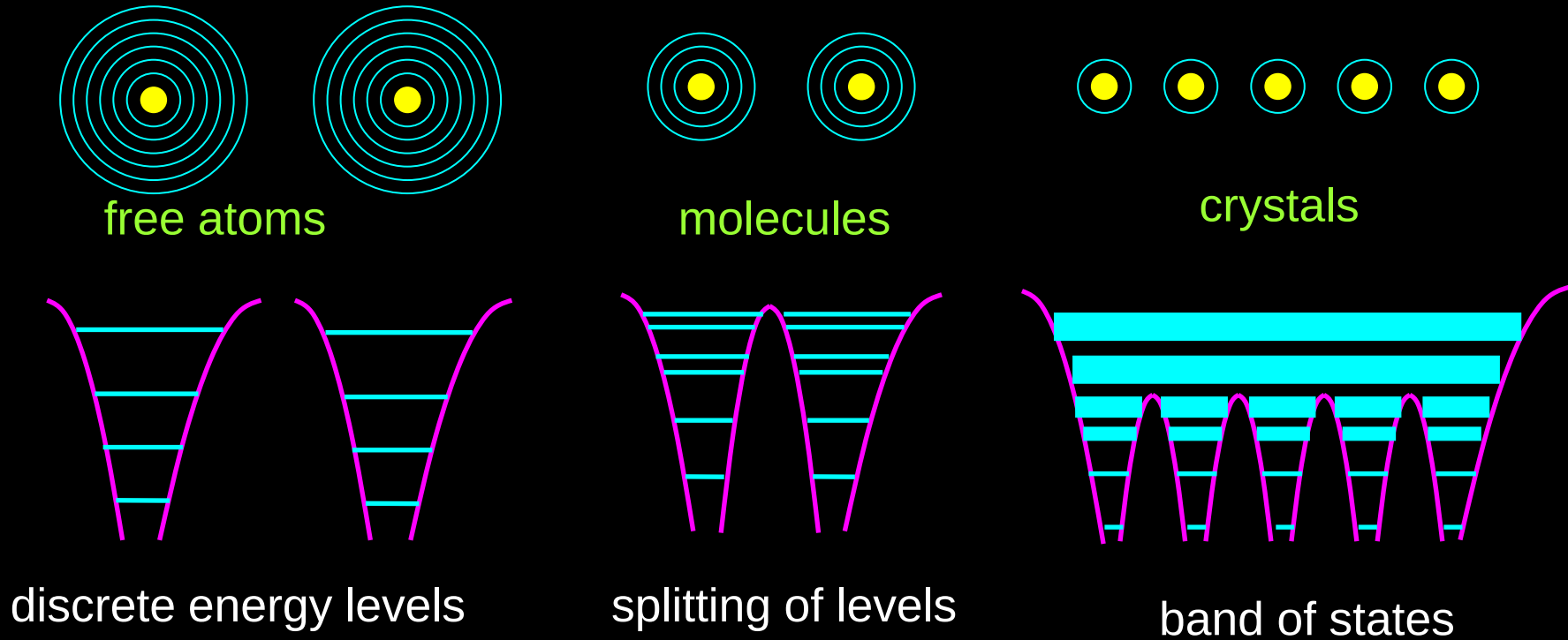
见黄昆书 4.2节 p157

一、何谓近自由电子近似（ Nearly Free Electron ）

在周期场中，若电子的势能随位置的变化（起伏）比较小，而电子的平均动能要比其势能的绝对值大得多时，电子的运动就几乎是自由的。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来求解。**

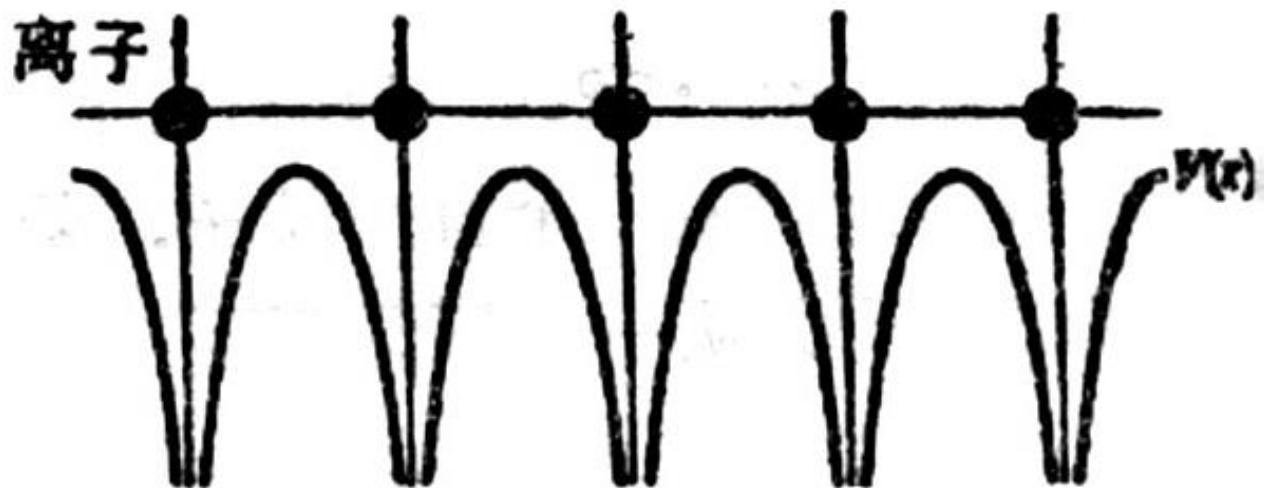
（也称为**弱周期场近似**）。这个模型虽然简单，**但却给出周期场中运动电子本征态的一些最基本特点。**

Basic idea : pushing atoms together to form a crystal

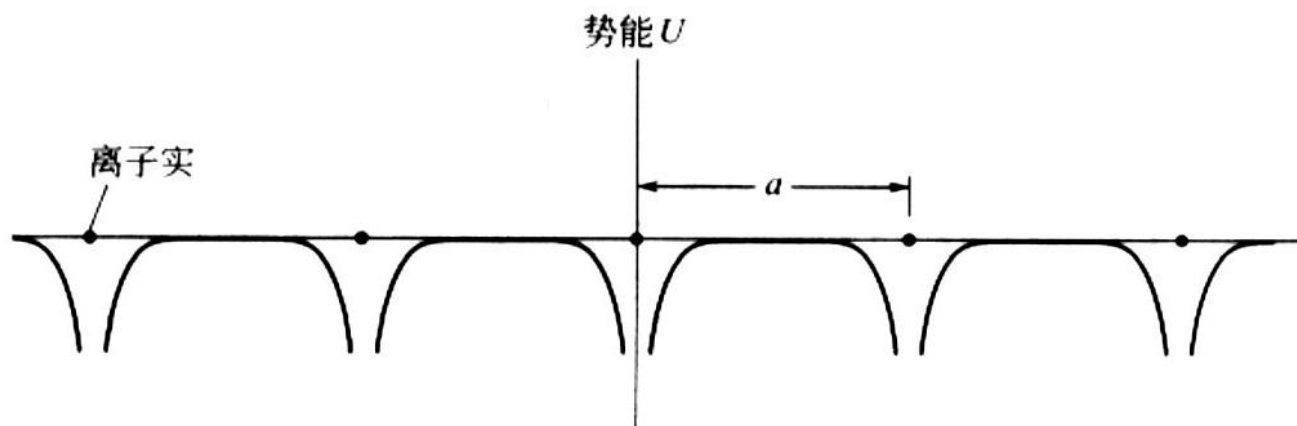


Low energy levels remain discrete and localized on atoms. **Core states**
High energy levels split to form bands of closely energy levels that can extend through the crystal
valence and conduction bands

晶体中的电子感受到的一维晶格周期势场



见于Omar 书p197



见于Kittel 书 p118

二. 近自由电子（NFE）模型的定性描述

在NFE 模型中，是以势场严格为零的 Schrödinger方程的解（即电子完全是自由的）为出发点的，但必须同时满足晶体平移对称性的要求，我们称之为**空格子模型**。

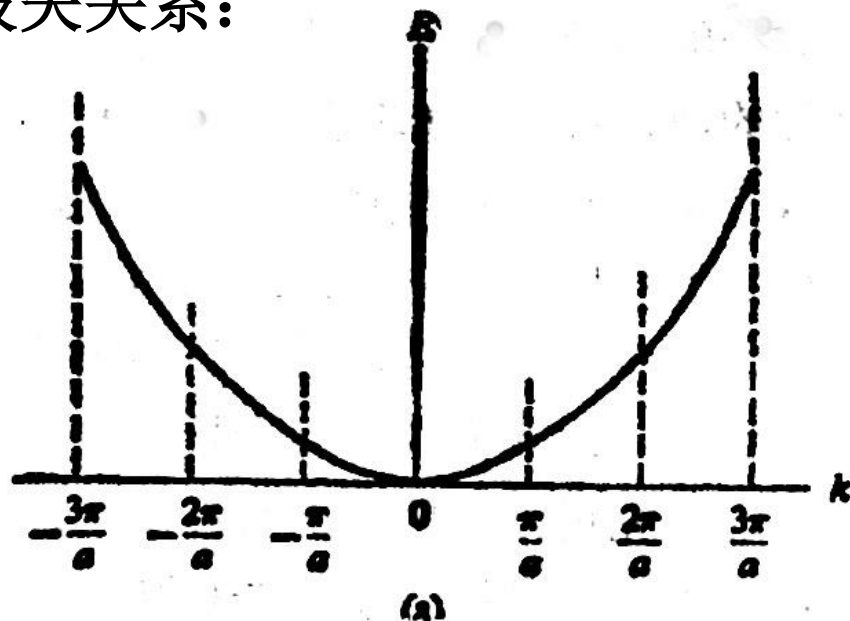
在一维情况下，空格子模型中的态函数和能量表达式为：

$$\psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

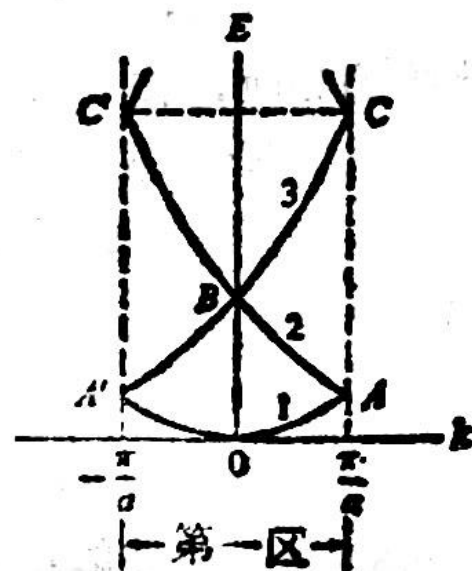
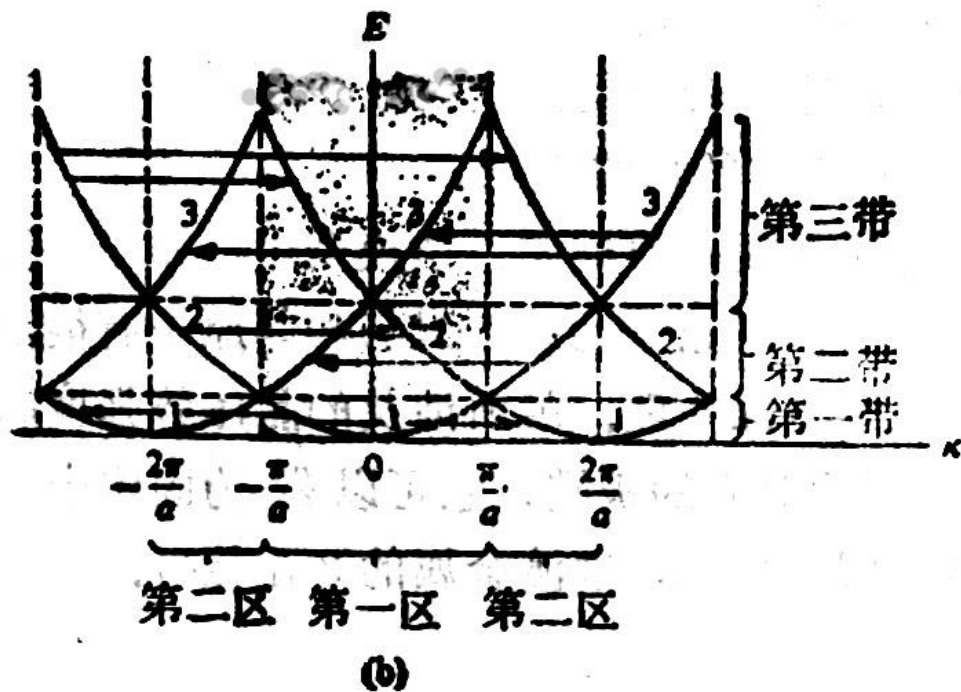
上式中的 0 表示是未受微扰的解。自由电子的能量和波矢关系是抛物线，但考虑到平移对称性的要求，它被 Brillouin 区边界截成多段，可以平移倒易基矢 $G_h = \frac{2\pi}{a}$ 的整数倍，以便让任意两个等效点的能量相同。

空格模型的能量波矢关系:

自由电子的
 k 取值范围
是没有限制的，能量取
值范围也是
无限制的。



晶体中的波矢
 k 只能在第一
Brilouin区内取
值。能量可以
通过一个 k 值
对应多个能量
值来包容。



当考虑微弱的周期势场影响时，空格子能谱的明显变化只发生在 **Brilouin** 区中心和边界处，原先相互连接的，现在分开了，出现了一个能隙，也就是说，在这些点上，能谱的形状受到弱晶体势场的修正。（实际上，晶体势的作用是使空格子模型中能带结构中的尖角变得平滑了。）

在区域的其它部分，能谱的形状受到的影响很小，基本保持了空格子模型的抛物线形式。见下图。

所以说近自由电子近似下晶体电子的能级区分成为电子可以占据的能带以及禁带。

弱周期势场对能带的影响：

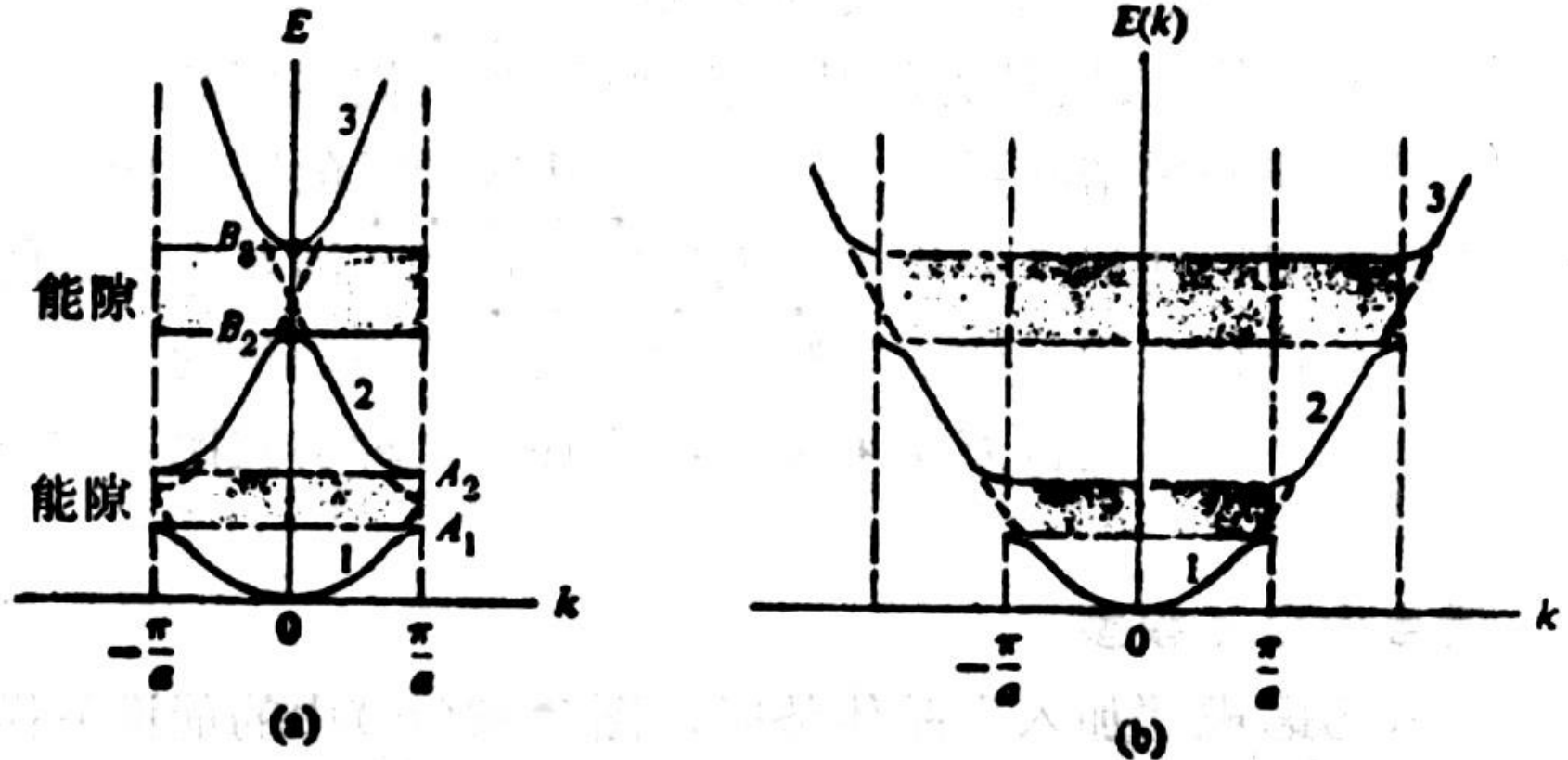
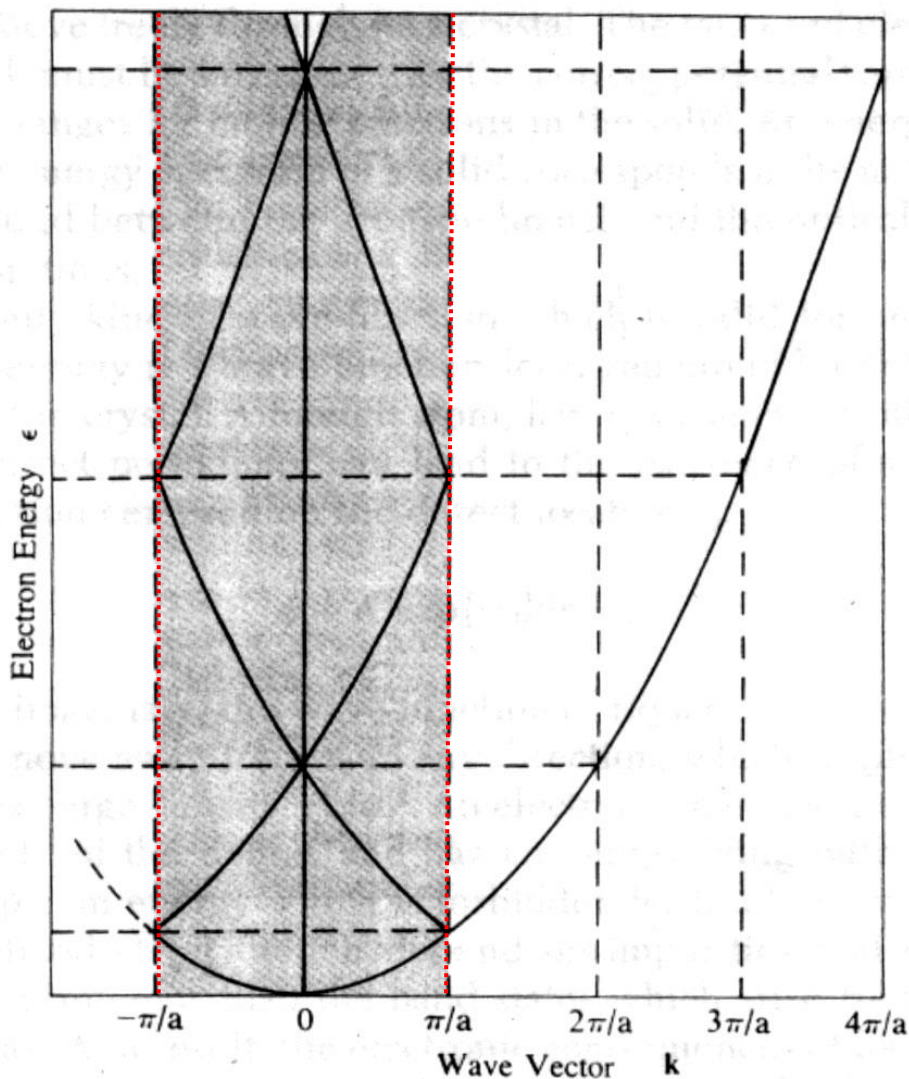


图5.11 (a) 近自由电子模型中色散关系的简约区型式。
(b) 同一色散关系的扩展区型式。

以上参照 Omar一书整理

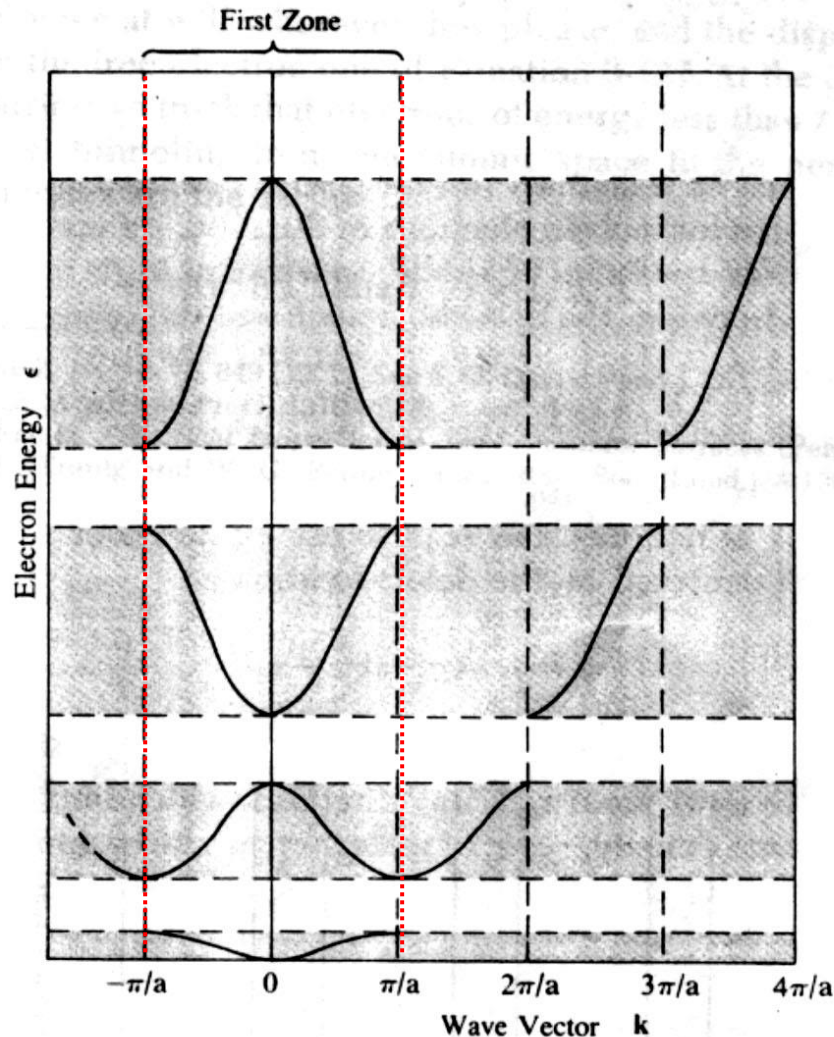
空格模型的能量波矢关系：

Blakemore书p208-209也有类似叙述。



“在晶格常数为 a 的一维晶格中，当周期势振幅为0时能量与波矢关系图。此时能量是波矢的连续函数。在第一布里渊区（简约区）图像中，能量是波矢的多值函数”

弱周期势场对能带的影响：



“在晶格常数为 a 的一维晶格中，当周期势振幅有限时简约区与扩展区的能量与波矢关系图。仅可以在阴影区可以建立性质良好的非定域波函数。这些阴影区是允带，分隔导带的是能量禁带”

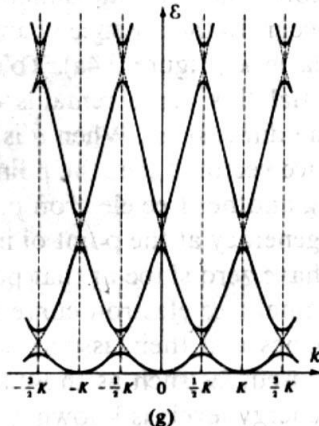
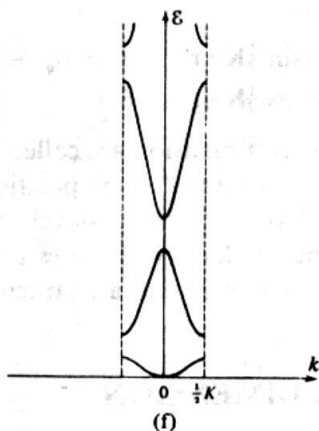
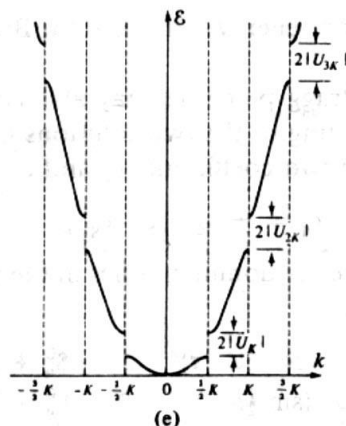
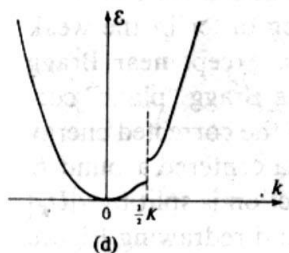
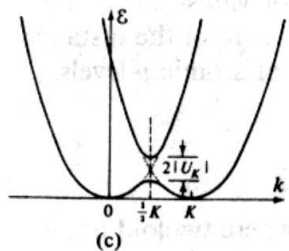
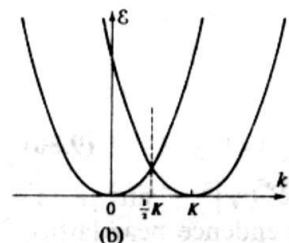
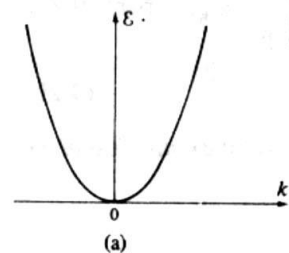


Figure 9.4

(a) The free electron ϵ vs. k parabola in one dimension. (b) Step 1 in the construction to determine the distortion in the free electron parabola in the neighborhood of a Bragg "plane," due to a weak periodic potential. If the Bragg "plane" is that determined by K , a second free electron parabola is drawn, centered on K . (c) Step 2 in the construction to determine the distortion in the free electron parabola in the neighborhood of a Bragg "plane." The degeneracy of the two parabolas at $K/2$ is split. (d) Those portions of part (c) corresponding to the original free electron parabola given in (a). (e) Effect of all additional Bragg "planes" on the free electron parabola. This particular way of displaying the electronic levels in a periodic potential is known as the *extended-zone scheme*. (f) The levels of (e), displayed in a *reduced-zone scheme*. (g) Free electron levels of (e) or (f) in a *repeated-zone scheme*.

- 自由电子能量波矢关系
- 弱周期势的影响
- Brillouin边界处的分裂

Ashcroft 一书 p160 关于一维带隙的说明

三、微扰计算：考虑长度 $L = Na$ 的一维晶体

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

周期性势场： $U(x) = U(x+a)$ a 为晶格常数

因其周期性，可作Fourier展开：
$$U(x) = U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right)$$

其中 $U_0 = \frac{1}{L} \int_0^L U(x) dx = \bar{U}$ —— 势能平均值 $\bar{U}$ 视为常数

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

根据近自由电子模型， U_n 为微小量。

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

1. 非简并微扰

$$H\psi_k = E(k)\psi_k$$

这里，单电子哈密顿量为：

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

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0 \quad \text{零级近似}$$

$$H' = \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi nx}{a}\right) \quad \begin{array}{l} \text{代表周期势场的起伏} \\ \text{作为微扰项处理} \end{array}$$

分别对电子能量 $E(k)$ 和波函数 $\psi(k)$ 展开

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

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

将以上各展开式代入Schrödinger方程中，得

零级近似 $H_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}$

一级近似 $H_0 \psi_k^{(1)} + H' \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(0)}$

二级近似 $H_0 \psi_k^{(2)} + H' \psi_k^{(1)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k^{(0)}$

零级近似方程: $H_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}$

能量本征值: $E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ **令 $U_0 = 0$**

一级近似

相应的波函数:

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

正交归一性:

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

一级微扰方程:

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

令 $\psi_k^{(1)} = \sum_{\ell} a_{\ell}^{(1)} \psi_{\ell}^{(0)}$ 代入上式

$$\sum_{\ell} a_{\ell}^{(1)} E_{\ell}^{(0)} \psi_{\ell}^{(0)} + H' \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \sum_{\ell} a_{\ell}^{(1)} \psi_{\ell}^{(0)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(0)}$$

两边同左乘 $\psi_{k'}^{(0)*}$ 并利用本征函数正交归一性积分得

$$a_{k'}^{(1)} E_{k'}^{(0)} + H'_{k'k} = E_k^{(0)} a_{k'}^{(1)} + E_k^{(1)} \delta_{k'k}$$

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

$$a_{k'}^{(1)} E_{k'}^{(0)} + H'_{k'k} = E_k^{(0)} a_{k'}^{(1)} + E_k^{(1)} \delta_{k'k}$$

当 $k' = k$ 时, $E_k^{(1)} = H'_{kk} = \int_0^L \psi_k^{(0)*} H' \psi_k^{(0)} dx = \langle k | H' | k \rangle$

$$E_k^{(1)} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-ikx} \left[\sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi nx}{a}\right) \right] e^{ikx} dx = 0$$

或者,

$$E_k^{(1)} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-ikx} (U - U_0) e^{ikx} dx$$

$$= \frac{1}{L} \int_0^L U dx - U_0$$

$$= \bar{U} - U_0 = 0$$

即：能量的一级近似为0

$$a_{k'}^{(1)} E_{k'}^{(0)} + H'_{k'k} = E_k^{(0)} a_{k'}^{(1)} + E_k^{(1)} \delta_{k'k}$$

当 $k' \neq k$ 时,
$$a_{k'}^{(1)} = \frac{H'_{k'k}}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}}$$

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k'} \frac{H'_{k'k}}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)}$$

由于一级微扰能量 $E_k^{(1)}=0$ ，所以还需用二级微扰方程来求出二级微扰能量，方法同上。

补充：按照量子力学一般微扰理论的结果，本征值的一、二级修正项为：

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

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

波函数的一级修正为：

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

$$\Delta U = U(x) - U_0$$

二级近似

令 $\psi_k^{(2)} = \sum_{\ell} a_{\ell}^{(2)} \psi_{\ell}^{(0)}$ 代入二级微扰方程中可求得

二级微扰能量:
$$E_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|H'_{k'k}|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}}$$

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

于是，求得电子的能量为

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

$$\begin{aligned} E_k &= E_k^{(0)} + E_k^{(2)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{k' \neq k} \frac{|H'_{k'k}|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{n \neq 0} \frac{2m|U_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k + \frac{2\pi n}{a} \right)^2} \end{aligned}$$

电子波函数为

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

$$\psi_k = e^{ikx} u_k(x)$$

其中

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

容易证明 $u_k(x) = u_k(x+a)$ ，是以 a 为周期的周期函数。可见，**将势能随位置变化的部分当作微扰而求出的近似波函数的确满足Bloch定理**。这种波函数由两部分组成：

第一部分是波数为 k 的行进平面波 $\frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$

第二部分是该平面波受周期场的影响而产生的散射波。

因子

$$\frac{1}{\sqrt{L}} \cdot \frac{2mU_n}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (k + 2\pi n/a)^2}$$

是波数为 $k' = k + 2\pi n/a$ 的散射波的振幅。

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，周期场对行进平面波的影响不大，散射波中各成分的振幅均较小，可以用微扰法处理。

但是，如果由相邻原子所产生的散射波（即反射波）成分有相同的位相，如行进平面波的波长 $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$ 正好满足条件 $2a = n\lambda$ 时，相邻两原子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。这时，周期场的影响就不能当作微扰了

$$\text{当 } E_k^{(0)} = E_{k'}^{(0)} = E_{k+2\pi n/a}^{(0)} \text{ 时,}$$

$$\text{即 } \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + \frac{2\pi n}{a} \right)^2$$

散射波中，这种成分的振幅变得无限大，一级修正项

太大，非简并微扰不适用了。由上式可求得

$$k = -\frac{n\pi}{a} \quad \text{或} \quad n\lambda = 2a$$

这实际上是 Bragg 反射条件 $2a\sin\theta=n\lambda$ 在正入射情况（ $\sin\theta=1$ ）的结果。

2. 简并微扰

当 $E_k^{(0)} = E_{k'}^{(0)} = E_{k+2\pi n/a}^{(0)}$ 时，非简并微扰已不适用。

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

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

这正是布里渊区边界方程。也就是说，在布里渊区边界上

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

这时，这两个态的能量相等，为简并态。必须用简并微扰来处理。可以认为

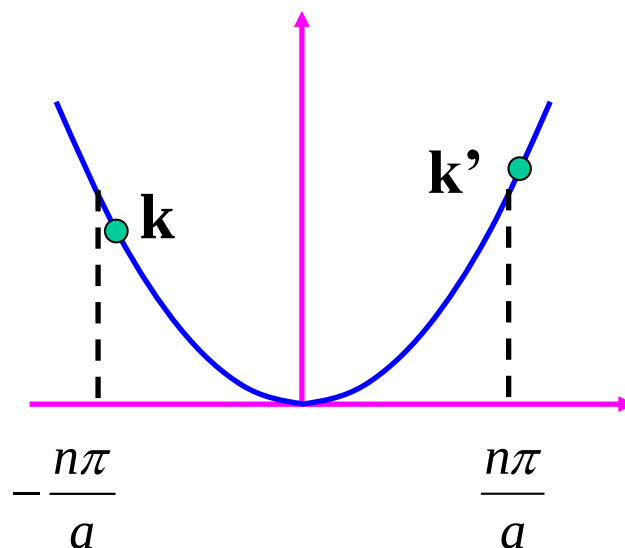
$$\psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad \text{和} \quad \psi_{k'}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x}$$

互为行进波和反射波，因此零级近似的波函数是这两个波的线性组合。实际上，在 k 和 k' 接近布里渊区边界时，即

$$\left\{ \begin{array}{l} k = -\frac{n\pi}{a}(1-\Delta) \\ k' = \frac{n\pi}{a}(1+\Delta) \end{array} \right. \qquad |\Delta| \ll 1$$

时，散射波已经相当强了，因此，零级近似的波函数也必须写成

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



代入Schrödinger方程 $(H_0 + H')\Psi^{(0)} = E\Psi^{(0)}$

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

利用 $H_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$ 和 $H_0\psi_{k'}^{(0)} = E_{k'}^{(0)}\psi_{k'}^{(0)}$

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

上式分别左乘 $\psi_k^{(0)*}$ 或 $\psi_{k'}^{(0)*}$ ，并利用本征函数的正交归一性，积分得

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

由于 $H'_{k'k} = \langle k' | H' | k \rangle = U_n$ 当 $k' = k + \frac{2\pi}{a}n$ 时

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

$$\begin{cases} [E - E_k^{(0)}]A - U_n^*B = 0 \\ -U_nA + [E - E_{k'}^{(0)}]B = 0 \end{cases}$$

方程组有非零解的条件，即久期方程为

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

解得

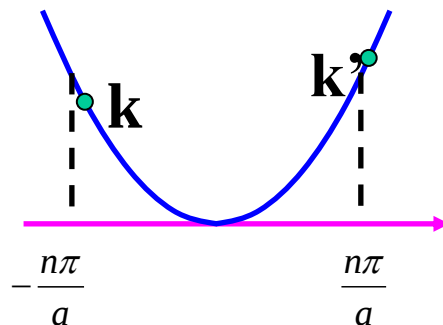
$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)} \pm \sqrt{[E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}]^2 + 4|U_n|^2} \right\}$$

这里

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

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

$$(1) \quad |E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}| \gg |U_n|$$



这表示 k 和 k' 离布里渊区边界还较远，因而 k 态和 k' 态的能量还有较大的差别，这时将上式作Taylor展开得：

$$\begin{cases} E_+ \approx E_{k'}^{(0)} + \frac{|U_n|^2}{E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ E_- \approx E_k^{(0)} - \frac{|U_n|^2}{E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}} \end{cases} \quad \left(\text{设 } \Delta > 0 \right)$$

$$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x$$

对应于 $E_{k'}^{(0)} > E_k^{(0)}$ 的情况，上式的结果与前面所讨论的非简并微扰计算的结果相似，只不过当行进波为 k 态时，在所产生的散射波中只保留了 k' 态的影响；而当行进波为 k' 态时，只保留了 k 态的影响。即只考虑 k 和 k' 在微扰中的相互影响，而将影响小的其他散射波忽略不计了。**影响的结果是使原来能量较高的 k' 态能量升高，而能量较低的 k 态的能量降低，**

即微扰的结果使 k 态和 k' 态的能量差进一步加大（能级间的排斥作用）。

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

这表示 k 和 k' 很接近布里渊区边界的情况，将 $E_{\pm}$ 展开得

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

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

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

其中 $T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$ 为在布里渊区边界处 $k' = \frac{n\pi}{a}$ 自由电子的动能。

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

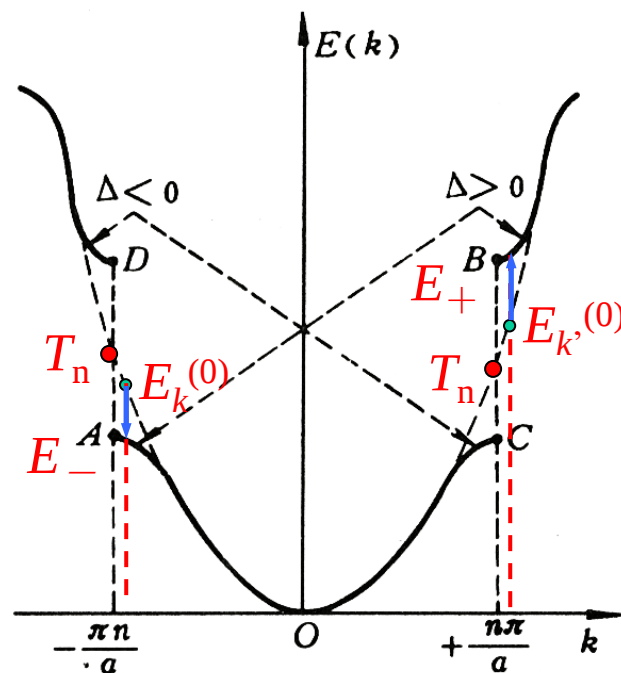
以上的结果表明，两个相互影响的态 k 和 k' ，微扰后的能量分别为 E_+ 和 E_- ，当 $\Delta > 0$ 时， k' 态的能量比 k 态高，微扰后使 k' 态的能量升高，而 k 态的能量降低。当 $\Delta \rightarrow 0$ 时， $E_{\pm}$ 分别以抛物线的方式趋于 $T_n \pm |U_n|$ 。

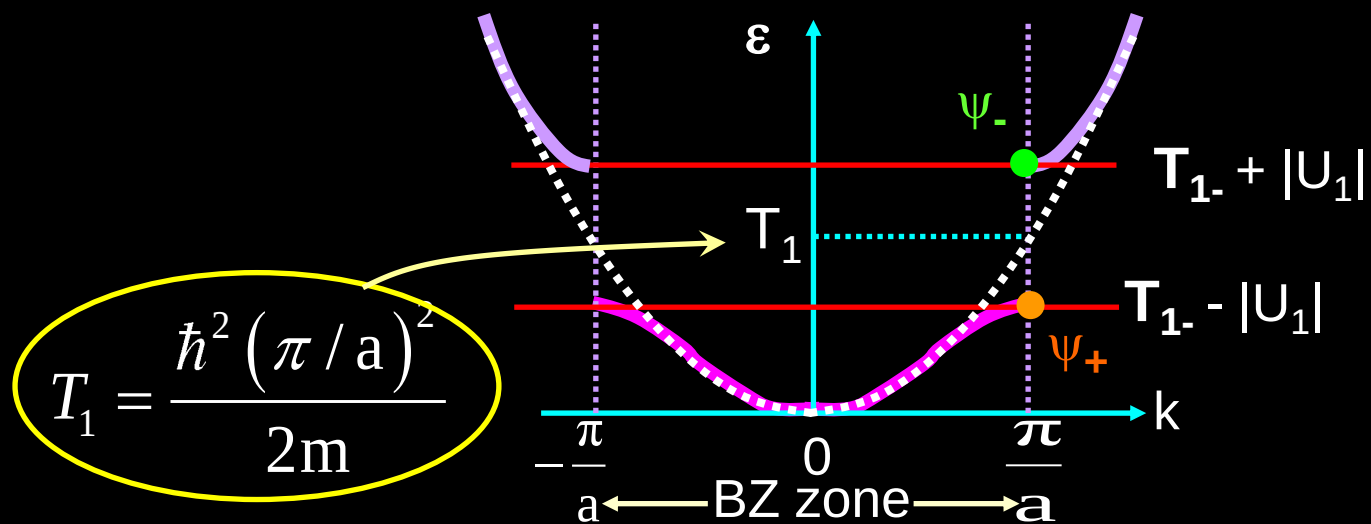
对于 $\Delta < 0$ ， k 态的能量比 k' 态高，微扰的结果使 k 态的能量升高，而 k' 态的能量降低。

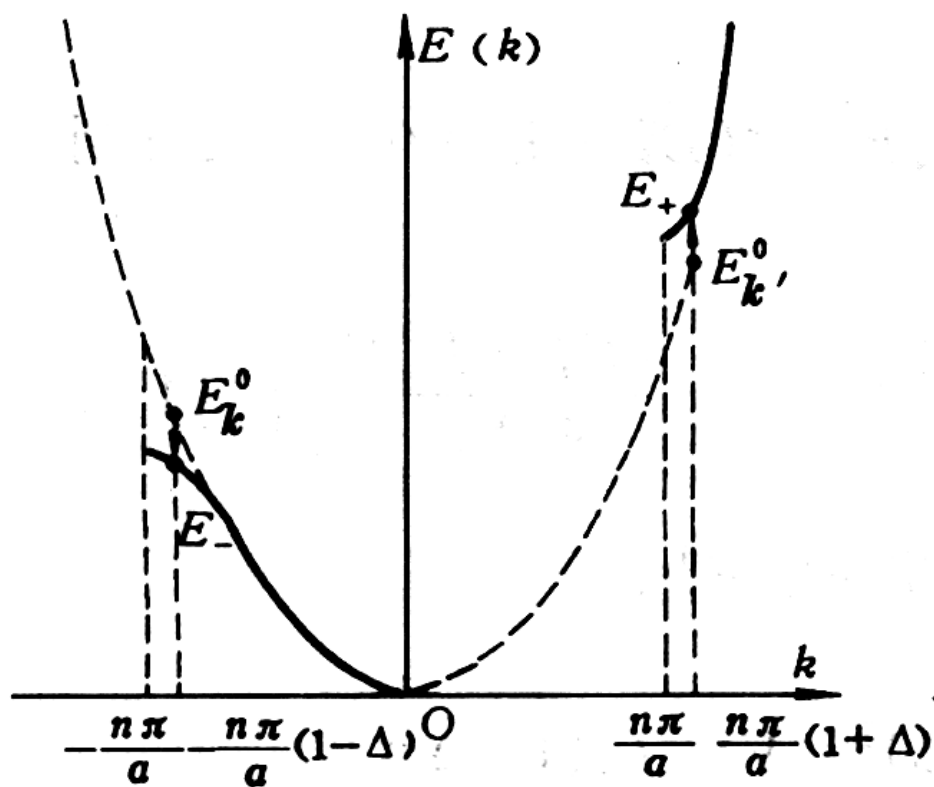
从以上的分析说明，由于周期场的微扰， $E(k)$ 函数将在布里渊区边界 $k=\pm n\pi/a$ 处出现不连续，能量的突变为

$$E_g = E_+ - E_- = 2|U_n|$$

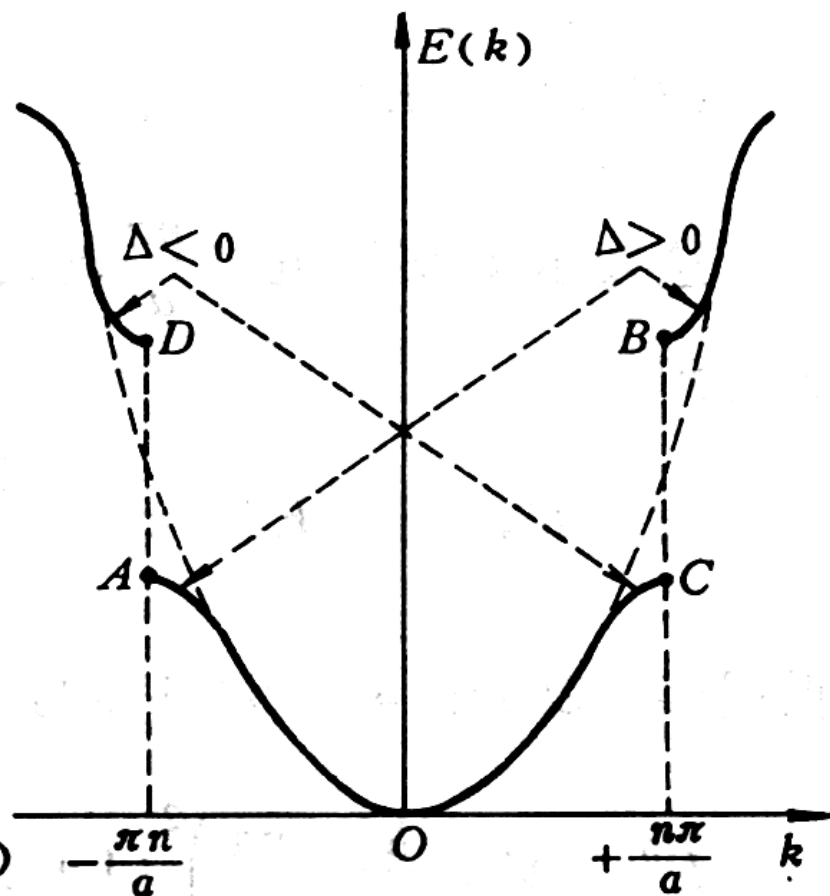
这个能量突变称为能隙，即禁带宽度，这是周期场作用的结果。而在离布里渊区边界较远处，电子的能量近似等于自由电子的能量，且是 k 的连续函数，这时周期场对电子运动的影响很小，电子的运动性质与自由电子基本相同。







能量的微扰



$k = \pm \frac{n\pi}{a}$ 处的微扰

见黄昆书 p166

近自由电子模型的主要结果：

见Kittel 8版p117

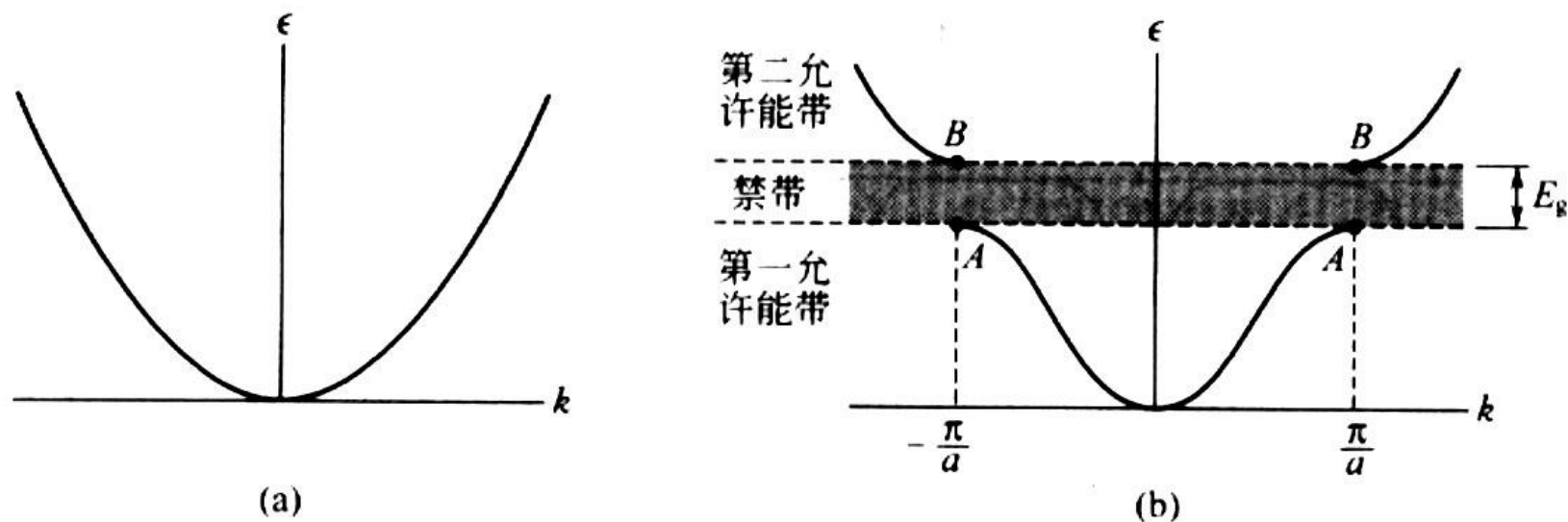


图 2 (a) 自由电子的能量 ϵ 对波矢 k 的关系曲线；(b) 晶格常量为 a 的单原子线型晶格中电子的能量对波矢的关系曲线。所示能隙 E_g 与 $k=\pm\pi/a$ 的第一级布拉格反射相联系，其他能隙出现在 $\pm n\pi/a$ 处，这里 n 取整数。

能隙的起源

当k满足Bragg条件时

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

$$\begin{aligned} \Psi^{(0)} &= A\psi_k^{(0)} + B\psi_{k'}^{(0)} = A \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + B \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x} \\ &= A \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i\frac{n\pi}{a}x} + B \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{n\pi}{a}x} \end{aligned}$$

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

当 $E = E_+ = E_k^{(0)} + |U_n|$ 时: $\frac{A}{B} = \frac{|U_n|}{U_n}$

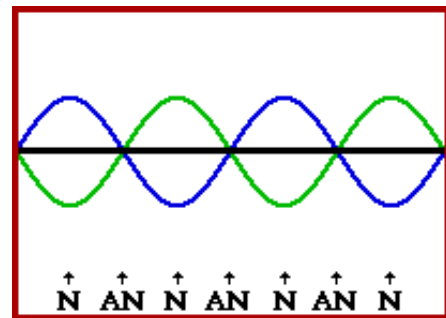
假设 $U_n = |U_n|e^{-i2\theta}$, 则有 $A = Be^{i2\theta}$

因此: $\Psi_+^{(0)} = \frac{2Ae^{i\theta}}{\sqrt{L}} \cos(\frac{n\pi}{a} - \theta)$

当 $E = E_- = E_k^{(0)} - |U_n|$ 时: $\frac{A}{B} = -\frac{|U_n|}{U_n}$

假设 $U_n = |U_n|e^{-i2\theta}$, 则有 $A = -Be^{i2\theta}$

因此: $\Psi_-^{(0)} = \frac{2Ae^{i\theta}}{\sqrt{L}} \sin(\frac{n\pi}{a} - \theta)$



若选取某原子为坐标系原点，并使其满足 $U(x)=U(-x)$

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

可知 U_n 为实数，即 $U_n^* = U_n$ 。

又因为 $U(x) < 0$ ，由

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

可知 $U_n < 0$ ，因此：

$$\text{当 } E = E_+ = E_k^{(0)} + |U_n| \text{ 时： } \frac{A}{B} = \frac{|U_n|}{U_n} = -1$$

$$\text{即： } \theta = \frac{\pi}{2}$$

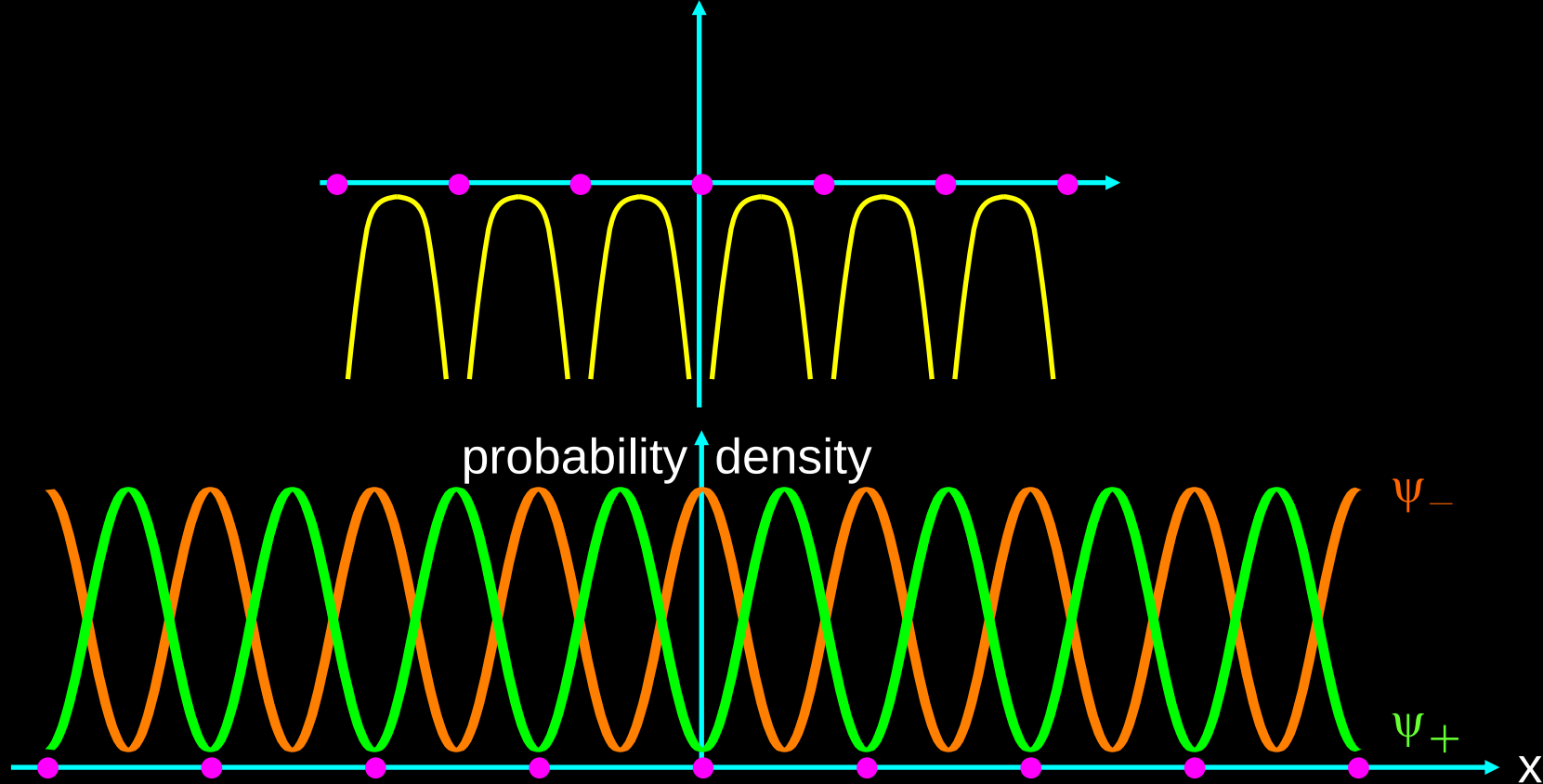
$$\Psi_{+}^{(0)} = \frac{2Ae^{i\theta}}{\sqrt{L}} \cos\left(\frac{n\pi}{a} - \frac{\pi}{2}\right)$$

$$\Psi_{-}^{(0)} = \frac{2Ae^{i\theta}}{\sqrt{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} - \frac{\pi}{2}\right)$$

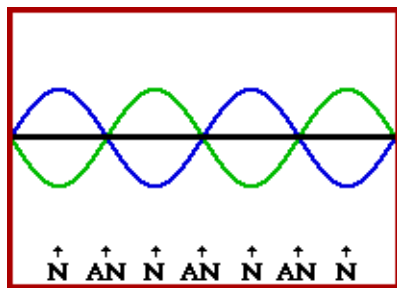
这两种波函数对应的电子分布密度为：

$$\rho_{+}(x) = \left| \Psi_{+}^{(0)} \right|^2 \propto \cos^2\left(\frac{n\pi}{a} - \frac{\pi}{2}\right)$$

$$\rho_{-}(x) = \left| \Psi_{-}^{(0)} \right|^2 \propto \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} - \frac{\pi}{2}\right)$$



上图给出两种概率分布示意图：当电子处于 Ψ_+ 态时，电子云主要分布在离子之间的区域；而处于 Ψ_- 态时，电子云主要分布在离子周围。因离子实周围电子受到较强的吸引力，势能是较大的负值；而离子实间的电子受到离子的吸引力较弱，势能较高。故与电子平面波相比， Ψ_+ 态的能量升高，而 Ψ_- 态的能量降低，出现能隙。



由于我们把电子看作是近自由的，它的零级近似波函数就是平面波（行波）。它在晶体中的传播就像X射线通过晶体一样。当波矢 k 不满足Bragg条件时，晶格的影响很弱，电子几乎不受阻碍地通过晶体。但当 $k=n\pi/a$ （布里渊区边界）时，波长 $\lambda=2\pi/k=2a/n$ 正好满足Bragg反射条件，受到晶格的全反射。反射波与入射波的干涉叠加（相加或相减），从而可以构成两个不同的驻波。它们具有不同的能量，形成能隙，因而准连续的 $E(k)$ 分裂成能带，这是晶体中电子结构重要的基本性质。金属、半导体、绝缘体的很多特性与此有关。