5.3 三维周期场中电子运动的近自由电子近似

一、方程与微扰计算

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

周期场：
$$U(\boldsymbol{r})=U(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_\ell)$$
$\boldsymbol{R}_\ell$ 为格矢

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

$$U_0=\frac{1}{V}\int_{(V)}U(\boldsymbol{r})d\tau$$ 势能函数的平均值

$$U_n=\frac{1}{V}\int_{(V)}U(\boldsymbol{r})e^{-i\boldsymbol{G}_n\cdot\boldsymbol{r}}d\tau$$ 微小量

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U_0+\sum_{n\neq 0}U_n e^{i\boldsymbol{G}_n\cdot\boldsymbol{r}}$$

$$=H_0+H'$$

零级近似： $H_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ 令$U_0=0$

微扰项： $$H'=\sum_{n\neq 0}U_n e^{i\boldsymbol{G}_n\cdot\boldsymbol{r}}$$

可由自由电子求出零级近似的归一化波函数和能量本征值

$$E^{(0)}(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{(0)}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$$

与一维情况类似，一级微扰能量为

$$E^{(1)}(\boldsymbol{k})=\langle \boldsymbol{k}|H'|\boldsymbol{k}\rangle$$

$$=\frac{1}{V}\int_{(V)}e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\left(\sum_{n\neq 0}U_n e^{i\boldsymbol{G}_n\cdot\boldsymbol{r}}\right)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}d\tau=0$$

一级修正的波函数和二级微扰能量分别为

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

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

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

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

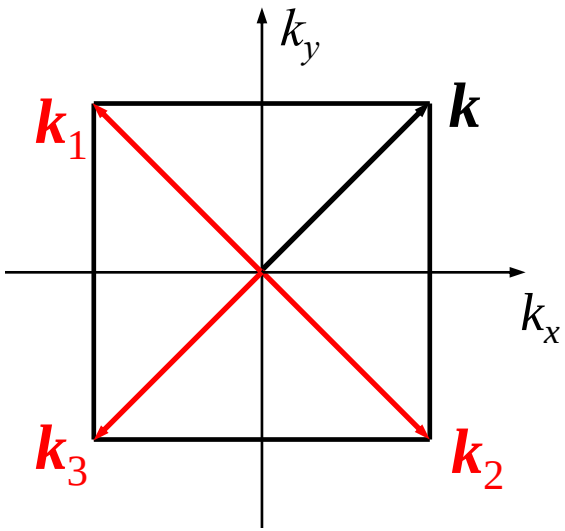
$$= \begin{cases} U_n & \text{当 } \boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_n \\ 0 & \text{当 } \boldsymbol{k}' \neq \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_n \end{cases}$$

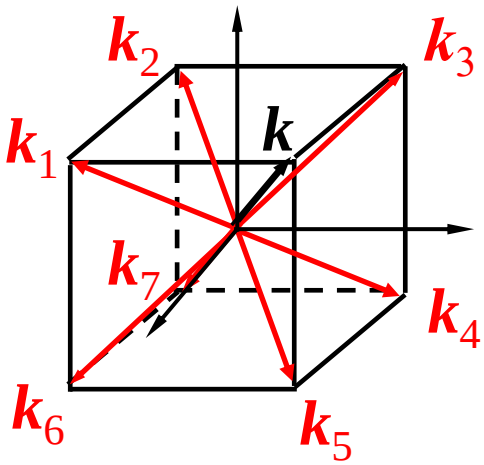
当 $\boldsymbol{k}$ 离布里渊区边界较远时，由于周期场的影响而产生的各散射波成分的振幅都很小，可以看成小的微扰。但是，在布里渊区边界面上或其附近时，即当$k^2 \cong (k+G_n)^2$时，这时相应的散射波成分的振幅变得很大，不能当作小的微扰来处理，而要用简并微扰来处理。

零级近似的波函数由相互作用强的几个态的线性组合来组成，由此可解得在布里渊区边界面上简并分裂后的能量为

$$E_{\pm} = E^{(0)}(\boldsymbol{k}) \pm |U_n|$$

需要指出的是，在三维情况下，在布里渊区边界面上的一般位置，电子的能量是二重简并的，即有两个态的相互作用强，其零级近似的波函数就由这两个态的线性组合组成；而在布里渊区边界的棱边上或顶点上，则可能出现能量多重简并的情况。对于 g 重简并，即有 g 个态的相互作用强，因而，其零级近似的波函数就需由这 g 个相互作用强的态的线性组合组成，由此解出简并分裂后的 g 个能量值。





二、布里渊区与能带

引入周期性边界条件后，在$\boldsymbol{k}$空间中，波矢$\boldsymbol{k}$的取值不连续，$\boldsymbol{k}$的取值密度为

$$\rho(\boldsymbol{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \qquad V\text{为晶体体积}$$

而简约区的体积＝倒格子原胞体积＝ Ω_b

简约区中 $\boldsymbol{k}$ 的取值总数＝$\rho(\boldsymbol{k})\,\Omega_b$＝N＝晶体原胞数

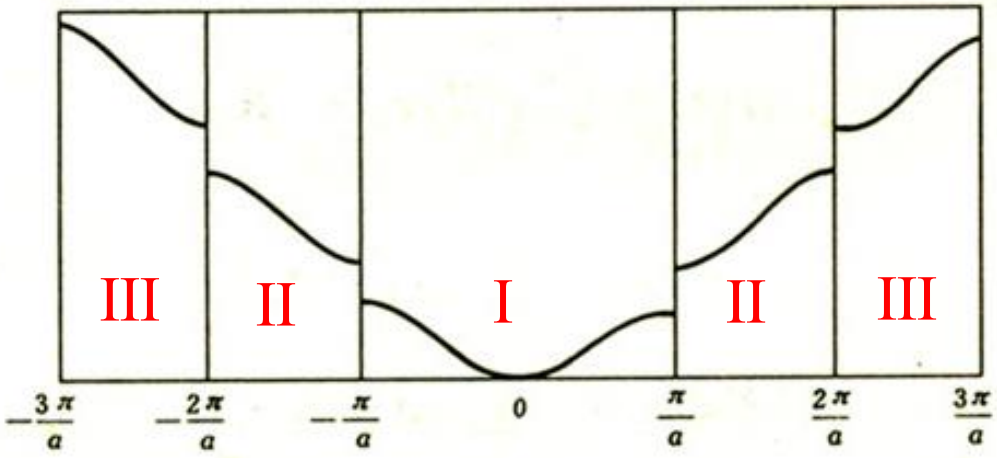
每一个 $\boldsymbol{k}$ 确定一个电子能级，根据 Pauli 原理，每一个能级可以填充自旋相反的两个电子。因此，简约区中共可填充 2N 个电子。

由于每一个布里渊区的体积都等于倒格子原胞体积 Ω_b，所以，每一个布里渊区都可以填充 2N 个电子。

1. $E_n(k)$函数的三种图象

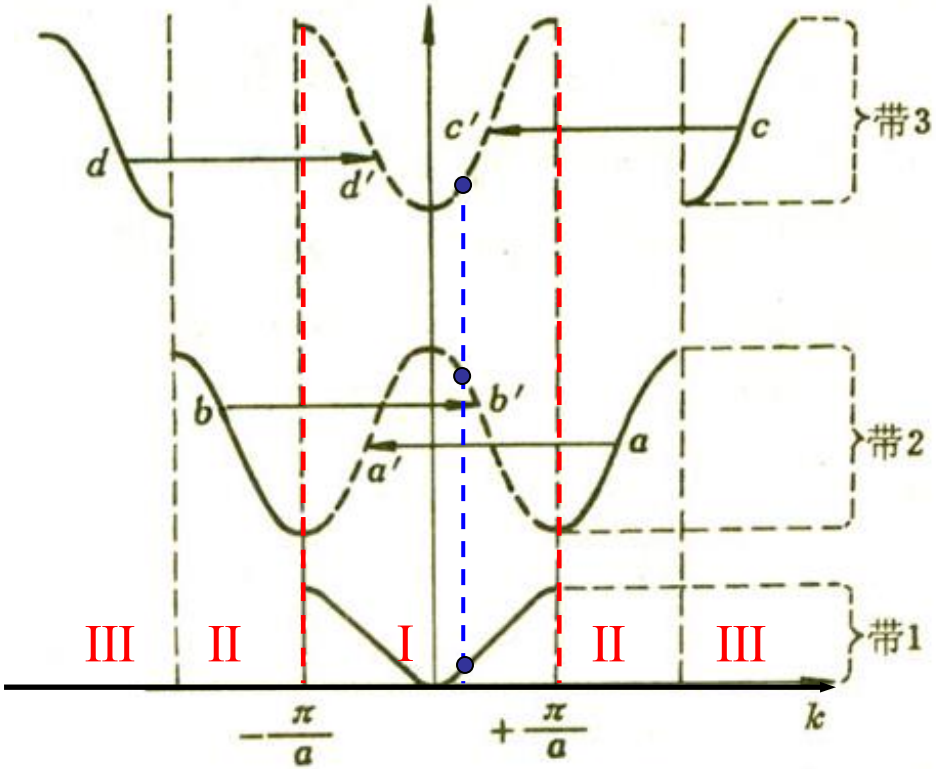
在 $\boldsymbol{k}$ 空间中，电子能量 $E_n(\boldsymbol{k})$ 函数有三种不同的表示方式，称为三种布里渊区图象。这三种表示方法是等价的，可根据所考虑问题的方便选择不同的表示方法。

若波矢量 $\boldsymbol{k}$ 在整个 $\boldsymbol{k}$ 空间中取值，这时每一个布里渊区中有一个能带，**第 n 个能带在第 n 个布里渊区中，这种表示法称为扩展的布里渊区图象。**



若将波矢量 $\boldsymbol{k}$ 限制在简约区中，由于 $\boldsymbol{k}$ 和$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_l$所对应的平移算符本征值相同，也就是说，$\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_l$标志的原胞间电子波函数的位相变化相同。在这个意义上，可以认为 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_l$是等价的。因此，可以将 $\boldsymbol{k}$ 限制在简约区中。但是

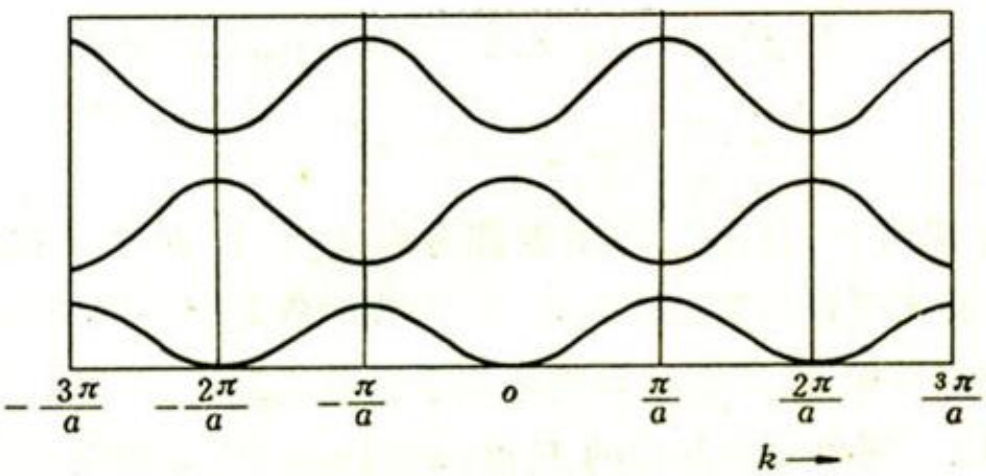
由于电子的能量分为若干个能带，如将所有能带都表示在简约区中，那么，对于一个简约波矢 $\boldsymbol{k}$，就有若干个分立的能量值与之对应。我们用 n来区分不同的能带 $E_n(\boldsymbol{k})$。对于给定的能带 n，$E_n(\boldsymbol{k})$是 $\boldsymbol{k}$的连续函数。



$E_n(\boldsymbol{k})$的这种表示法称为**简约布里渊区图象**。实际上，由于我们认为 $\boldsymbol{k}$和 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_l$ 等价，因而，$E_n(\boldsymbol{k})$的简约布里渊区图象中的第 n 个能带，实际上是由扩展布里渊区图象中从第 n 个布里渊区中平移一个倒格矢 $\boldsymbol{G}_l$ 而得来的。

由于认为 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_l$ 等价，因而可以认为 $E_n(\boldsymbol{k})$是 $\boldsymbol{k}$空间中以倒格矢$\boldsymbol{G}_l$为周期的周期函数，即$E_n(\boldsymbol{k})= E_n(\boldsymbol{k}+ \boldsymbol{G}_l)$。而简约布里渊区是倒易空间的原胞，以此原胞为重复单元进行平移操作可以得到整个 $\boldsymbol{k}$ 空间，这些单元都是等价的。因此，**对于同一能带**有：

$$E_n(\boldsymbol{k})= E_n(\boldsymbol{k}+ \boldsymbol{G}_l)$$



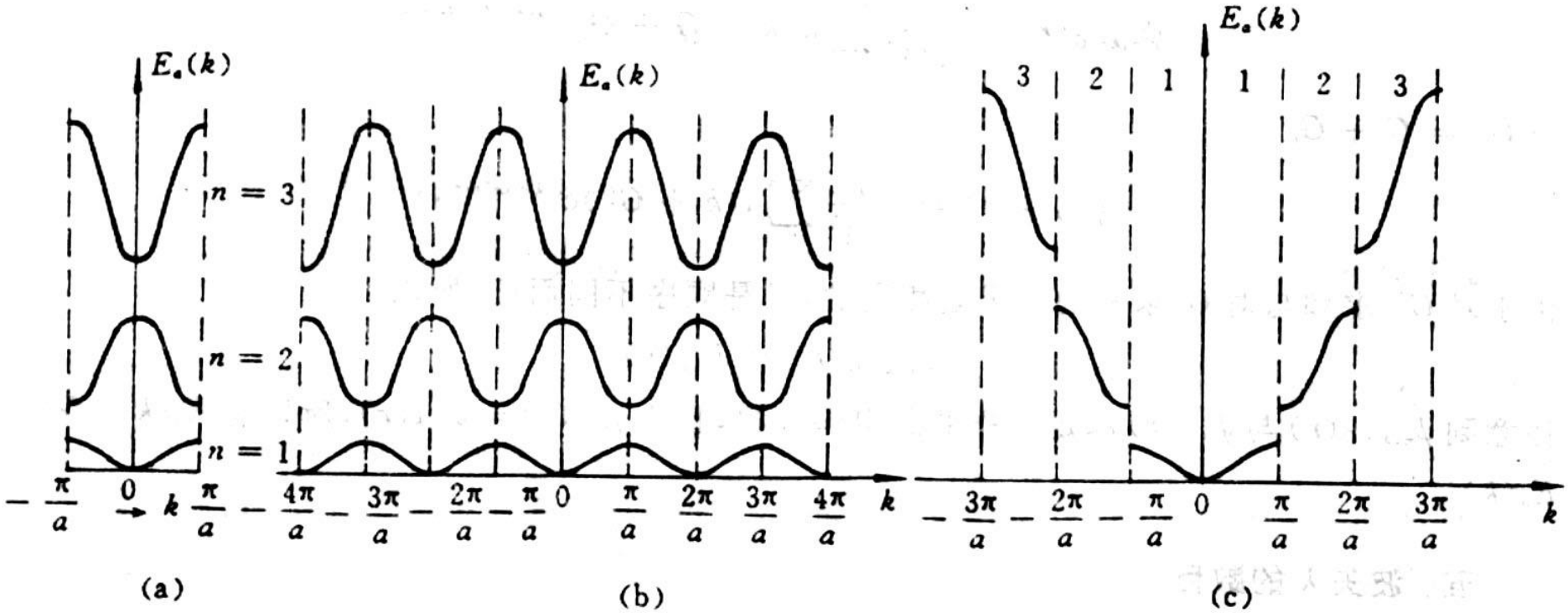


图 4.2-1　一维能带结构的 3 种不同表示

(a) 能带的简约布里渊区表示　(b) 能带的周期性表示　(c) 能带的扩展布里渊区表示

$E_n(\boldsymbol{k})$ 的这种表示法称为周期布里渊区图象。

扩展布里渊区图象：不同的能带在*k*空间中不同的布里渊区中给出；

简约布里渊区图象：所有能带都在简约区中给出；

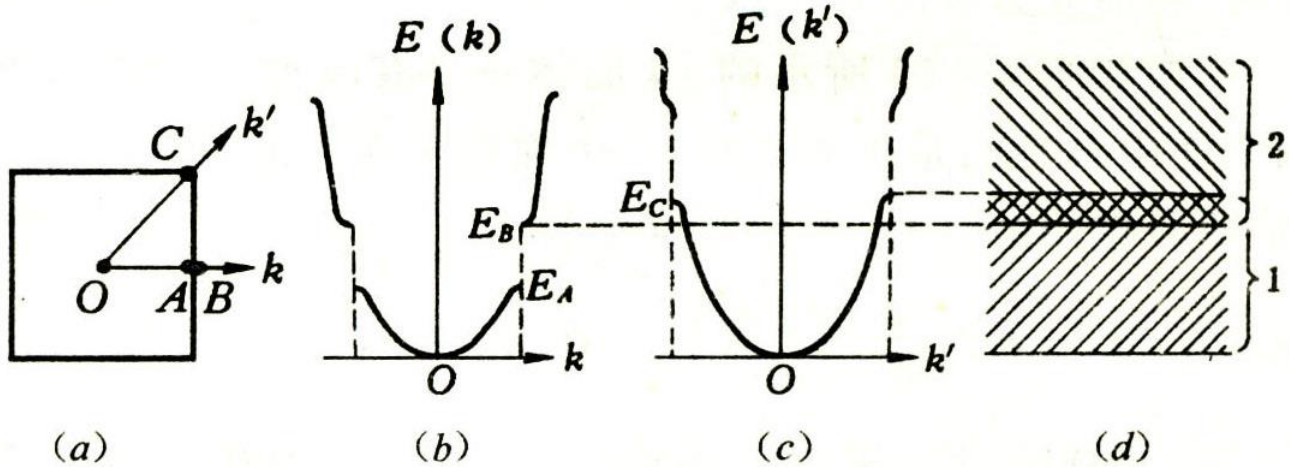
周期布里渊区图象：在每一个布里渊区中给出所有能带。

2. 能带重叠的条件

我们已证明，在布里渊区内部，电子能量是连续的（严格应为准连续），而在布里渊区边界上，电子能量不连续，会发生能量的突变。在一维情况下，布里渊区边界上能量的突变为：$\Delta E = E_+ - E_- = 2|U_n|$

这就是禁带的宽度（能隙）。

但在三维情况下，在布里渊区边界上电子能量的突变并不意味着能带间一定有禁带的存在，而且还可能发生能带与能带的交叠。这是由于在三维情况下，在布里渊区边界上沿不同的 ***k*** 方向上，电子能量的不连续可能出现的不同的能量范围。因此，在某些 k 方向上不允许有某些能量值，而在其他 k 方向上仍有可能允许有这种能量，所以，在布里渊区边界面上能量的不连续并不一定意味着有禁带。这是三维情况与一维情况的一个重要区别。



能带交迭的示意图

此外，在布里渊区边界是否出现能隙，还与以下因素有关：

（1）与周期势场的具体形式有关。如果U(x)的傅立叶展开系数U_n=0，则不会有能隙，两个能带连成一体。

（2）由于能隙的出现是入射的Bloch波与反Bloch波干涉的结果，对多原子原胞的具体，类似于X射线衍射，如果其几何结构因子为0的话，在相应布里渊区界面的Bragg全反射将不会出现，在此界面上的能隙为0。

小结：近自由电子近似的主要结果：

1. 存在能带和禁带：

在零级近似下，电子被看成自由粒子，能量本征值 $E_K^{(0)}$ 作为 k 的函数具有抛物线形式。由于周期势场的微扰，E（k）函数将在 $k=\frac{2\pi}{a}n$ 处断开，本征能量发生突变，出现能量间隔 $2|V_n|$，间隔内不存在允许的电子能级，称禁带；其余区域仍基本保持自由电子时的数值。周期势场的变化愈激烈，各傅里叶系数也愈大，能量间隔也将更宽，**周期势场中电子的能级形成能带是能带论最基本和最重要的结果。**

2. 第一（简约）Brilouin 区：

自由电子波矢 k 的取值范围是没有限制的。而在周期势场中，则被严格的限制在第一 Brilouin 区内。但从能量角度看，可以将标志电子状态的波矢 k 分割为许多区域，在每个区域内电子能级 E(k)随波矢 k 准连续变化并形成一个能带，波矢 k 的这样一些区域就被称为 Brilouin 区，当波矢 k 被限制在第一 Brilouin 区时， E(k) 就成为 k 的多值函数，为了区别，按其能量由低到高，分别标注为 $E_1(k)$,$E_2(k)$ $E_3(k)$, ……。有时也可以用周期布里渊区图式或扩展布里渊区图式绘出晶体中的能带。

3. 从理论上解释了导体和绝缘体的区别

按照能带模型，晶体中每个原子的传导电子数就决定了晶体是导体还是绝缘体，如果每个原子提供两个传导电子，刚够填满第一能区的所有状态，或每个原子提供四个传导电子，刚够填满第一、二能带，鉴于能隙的存在，当电子受到外加势场作用时，就没有稍高的容许能态可以让它被激发而迁入，因此就没有电流流动，这种晶体就是绝缘体，除非外加势场大到足以激发电子使之跨过能隙而进入下一个能区的容许能态。相反，如果电子只是在某个能区填充了部分能态，就会如同自由电子那样，可以在势场作用下自由移动，成为导体。

然而在真实晶体中，情况并不像上述模型那样简单，由于晶体是各向异性的，因此可能在某些方向上，矢量 k_F 同能区边界重合，另外一些方向上不重合，于是，就可能有某些晶体的性质介于导体和绝缘体之间，比如半金属铋和锑。