

第3章

固体电子论



固体中电子的运动状态不仅决定了固体结合的类型,也很大程度上决定了固体的电学、磁学、光学特性。研究电子运动规律的理论称为“电子论”。

电子论的发展可以追溯到 1896 年洛伦兹首次提出电子的概念,次年,J. J. 汤姆逊证明了电子的存在。这两位科学家因此分别获得 1902 年和 1906 年诺贝尔物理学奖。

1900 年,德鲁德(Paul Drude, 1863—1906, 德国)借用气体分子运动论提出了基于“电子气”的经典自由电子论。所谓“气”不是指气体,而是电子运动状态的一种描述。德鲁德提出金属中含有数量巨大的自由电子,基于成熟的气体分子动力学,这些自由电子构成了一种特殊的气体——“经典电子气”。这个模型做了以下的近似和假设。

- 独立电子近似: 忽略电子与电子之间的相互作用。
- 自由电子近似: 电子没有与离子碰撞时,忽略电子与离子之间的相互作用。
- 碰撞: 电子突然改变速度的瞬时事件,是由于碰到不可穿透的离子实而被反弹,忽略电子之间的相互碰撞;通过碰撞电子和离子交换能量,在一定温度下达到热平衡状态;碰撞后电子的速度只与温度有关,服从麦克斯韦速度分布率,与碰撞前电子速度无关。
- 弛豫时间: 单位时间内电子发生碰撞的概率是 $1/\tau$, τ 为弛豫时间(或平均自由时间,即前后两次碰撞之间的平均时间),弛豫时间与电子位置、速度无关。

根据德鲁德模型的近似和假设,在两次碰撞之间,每个电子做匀速直线运动,势能可以被忽略,总能量全部是动能;在有外场的情况下,电子的运动服从牛顿定律。

之后洛伦兹对德鲁德模型做了改进,提出“经典电子气”服从麦克斯韦-玻尔兹曼统计分布规律,可以用经典力学定律对其进行定量的计算。

经典自由电子论能解释欧姆定律和反映电导率与热导率之间关系的维德曼-弗兰兹定律(Wiedemann-Franz law, 对于所有金属,在一定温度下热导率和电导率之比是相同的),但在分析常温下金属电阻率与温度成正比的关系,以及电子比热容等现象时却遇到不可逾越的困难。其原因在于电子的行为在很大程度上偏离了经典力学理论,经典自由电子论存在致命的缺陷,需要用量子力学理论来分析电子的运动状态。

1925 年,费米和狄拉克基于泡利不相容原理,提出电子气体的新统计方法——费米-狄拉克统计;之后,1928 年,索末菲使用费米-狄拉克统计,提出索末菲电子气模型,给出费米气体、费米球、费米波矢等固体电子理论中的一系列重要概念。索末菲电子气模型的基本假

设与德鲁德的经典电子气模型很类似,但是明确了电子满足量子理论的费米-狄拉克分布,即电子被处理成服从量子统计的费米子。

1928年,布洛赫(Felix Bloch, 1905—1983, 瑞士)提出“周期性势场”的概念,给出电子在周期性势场中运动状态的描述,即固体电子能带理论——量子固体电子理论的基础。布洛赫因此被称为“固体物理之父”。1963年,科恩(Walter Kohn, 1923—2016, 奥地利)建立密度泛函理论,为精确计算元素和化合物能带奠定了基础,由此发展起了量子化学和计算材料学,科恩因此获得1998年诺贝尔化学奖。

从理论上得到材料的能带结构以及相关的费米面、能态密度和电子云分布(或笼统地简称为材料的能带结构或电子结构),需要大量的数值计算。这方面的进步既依赖于理论方法上的发展,也很强地依赖于计算机技术的革新。能带结构的计算同时也成为一个专门的领域,不仅可以解释实验结果,还可以可靠地预言材料的许多性质,并在某些情形下导致实验方面的重要发现。

本章首先给出索末菲自由电子论,即电子在自由空间的运动规律;在此基础上,重点讲述布洛赫的固体电子能带理论,分析在晶格周期势场中电子的运动状态;最后给出费米统计分布的概念。

3.1 索末菲自由电子论

3.1.1 波函数与 $E-k$ 关系

金属中含有数量巨大的自由电子,按照索末菲模型,我们来分析自由电子在势能为 U_0 的无限空间中运动(电子间的相互作用忽略不计)。这里要用到式(2-8)的能量本征值方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_0\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3-1)$$

其中, m 是电子的质量。为简单起见,可选取 $U_0 = 0$, 展开拉普拉斯算符,则有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3-2)$$

根据牛顿力学能量 E 和动量 $\mathbf{p}$ 的关系 $E = \frac{1}{2m}p^2$ 以及 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, 可得

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3-3)$$

即

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3-4)$$

代入式(3-1), 则有

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + k^2\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (3-5)$$

上式有通解:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = A\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3-6)$$

其中, A 为归一化因子, 可由归一化条件确定:

$$\int_{(V)} \phi_k^* \phi_k d\tau = 1 \quad (3-7)$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{V}} \quad (3-8)$$

这里 V 为空间体积。所以有

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3-9)$$

式(3-9)所示的波函数 $\phi_k(\mathbf{r})$ 为平面波, 具有确定的 $\mathbf{k}$, 即确定的动量 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ 。由

$$|\phi_k(\mathbf{r})|^2 = V \int \frac{1}{V} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$$

可知, 该波函数所描述的电子在空间各点出现的概率都相同(不依赖于空间位置), 换言之, 其位置是完全不确定的。这正是量子力学的测不准原理, 即位置和动量是一对非互易量, 一个确定了, 另一个就完全不确定了。

式(3-3)和式(3-4)给出了能量 E 和波矢量 $\mathbf{k}$ (动量) 的关系。如图 3.1 所示, 自由电子的 E - k 关系可以用一条抛物线来描述。对式(3-3)求两次导数得

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (3-10)$$

上式表明, 图 3.1 中抛物线每一点上切线斜率的变化率与电子质量 m 的倒数成正比, 即质量决定了粒子能量和动量的关系。根据前边提到的自由电子气模型的近似和假设, 金属中自由电子的势能可以被忽略, 总能量 E 全部是动能。

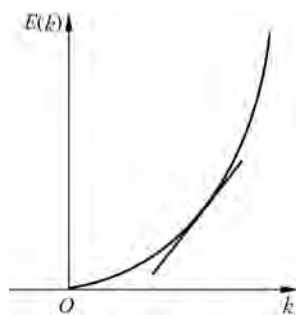


图 3.1 自由电子在无限空间的运动状态—— E - k 关系

3.1.2 能级与态函数

实际的晶体都是具有有限尺寸、有边界的。设晶体为图 3.2 所示的平行六面体, 其棱边 L_x, L_y, L_z 分别沿原胞三个基矢 $\mathbf{a}_x, \mathbf{a}_y, \mathbf{a}_z$ 方向, 三个基矢的长度分别为 a_x, a_y, a_z , N_x, N_y, N_z 分别为沿三个基矢方向的原胞数, 可得棱边长分别为

$$L_x = N_x a_x \quad (3-11)$$

$$L_y = N_y a_y \quad (3-12)$$

$$L_z = N_z a_z \quad (3-13)$$

可统一写成

$$L_i = N_i a_i \quad (i = x, y, z) \quad (3-14)$$

为了处理在有限空间中电子的运动状态, 1921 年, 波恩(Max Born, 1882—1970, 德国)和希尔伯特的学生冯·卡门(Theodore von Kármán, 1881—1963, 美国)提出了著名的波恩-卡门条件, 也称为周期性边界条件。以一维情况为例, 即以一个环状链作为有限链的近似模型, 如图 3.3 所示。这个模型包含有限数目的原胞, 而沿环运动仍可看作无限长链, 把晶体看成首尾相接的环状链, 固体中的波以晶体总的宏观尺度为周期:

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \phi_k(\mathbf{r} + L_i) = \phi_k(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) \quad (3-15)$$

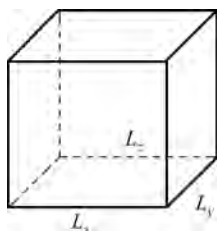


图 3.2 设晶体为一个平行六面体

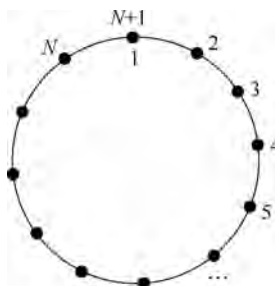


图 3.3 首尾相连的波恩-卡门环状链模型

利用周期性边界条件避免了对于有限原胞链两端原胞的特殊处理,这里实际上忽略了有限晶体界面上的原胞与内部原胞的区别。对于宏观尺度的晶体,由于处在界面处的原胞数比例很小,周期性边界条件是一个很好的近似;但当晶体的尺度小至纳米量级,处于边界处的原胞比例增大到不可忽视的程度时,波恩-卡门条件将不再适用。

由波恩-卡门条件可以推出:

$$\frac{1}{\sqrt{V}}\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i)] \quad (3-16)$$

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot N_i\mathbf{a}_i) = 1 \quad (3-17)$$

要满足式(3-17), $\mathbf{k}$ 的分量须具有如下的形式:

$$k_x = \frac{2\pi l_x}{L_x} \quad (3-18)$$

$$k_y = \frac{2\pi l_y}{L_y} \quad (3-19)$$

$$k_z = \frac{2\pi l_z}{L_z} \quad (3-20)$$

即

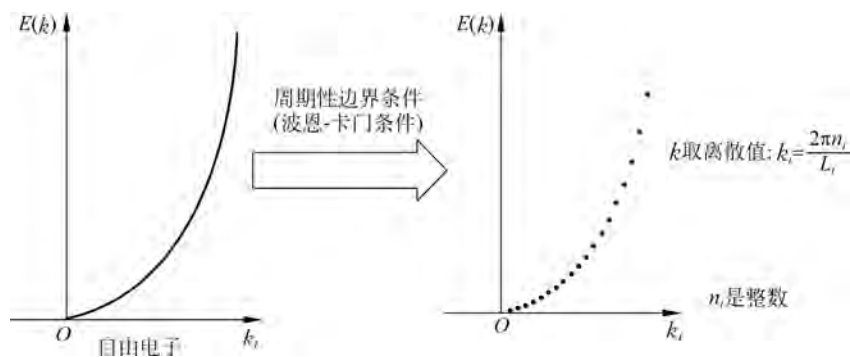
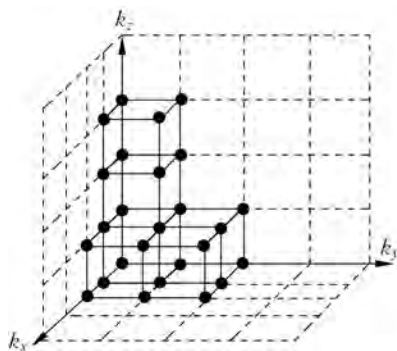
$$k_i = \frac{2\pi l_i}{L_i} \quad (3-21)$$

其中, l_i 为整数。可以看出,在有限尺寸的晶体中,电子波函数 $\phi_k(\mathbf{r})$ 的波矢 $\mathbf{k}$ 是不连续分布的,它的最小单元是

$$\Delta k_x = \frac{2\pi}{L_x}, \quad \Delta k_y = \frac{2\pi}{L_y}, \quad \Delta k_z = \frac{2\pi}{L_z} \quad (3-22)$$

波矢的最小单元 Δk_i 与体系尺度 L_i 的大小有关, L_i 越大, Δk_i 则越小。即边界效应使得在自由空间连续取值的 k_i 只能取分立值,抛物线分布的 $E-k$ 关系变成了离散的点,如图 3.4 所示。宏观物体的 $L_i = N_i a_i$ 很大,所以 k_i 点分布很密,可以认为是准连续的;当 L_i 无穷大时, k_i 趋于连续分布,即晶体具有无限大体积的情况。

这些离散取值的 $\mathbf{k}$,每一个 $\mathbf{k}$ 代表一个电子运动可能(被允许)的状态,即本征态,由相应的本征波函数来描述,对应一个能量的本征值。这些本征态在 $\mathbf{k}$ 空间中排成一个点阵,如图 3.5 所示,每一个量子态在 $\mathbf{k}$ 空间中所占的体积:

图 3.4 由于边界的存在, k_i 只能取离散的值图 3.5 由于 $\mathbf{k}$ 取离散的值, 每个 $\mathbf{k}$ 值所对应的本征态在波矢 $\mathbf{k}$ 空间占有一个体积元

$$\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V'} \quad (3-23)$$

如果图 3.2 所示的晶体为立方晶系, 则 V' 即为晶体的体积。

$\mathbf{k}$ 空间点阵密度(即单位 $\mathbf{k}$ 空间可能有的 $\mathbf{k}$ 取值的数目)为

$$\mathbf{k} \text{ 空间的点阵密度} = \frac{\mathbf{k} \text{ 的所有取值数}}{\text{整个 } \mathbf{k} \text{ 空间体积}}$$

即为式(3-23)的倒数:

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{V'}{(2\pi)^3} \quad (3-24)$$

考虑电子自旋, 每个 $\mathbf{k}$ 值可对应两个自旋不同的状态(这两个状态能量简并, $\mathbf{k}$ 也简并), 所以 $\mathbf{k}$ 标度下的态密度, 即单位 $\mathbf{k}$ 空间的本征态的数目 $g(\mathbf{k})$ 为

$$g(\mathbf{k}) = \frac{2V'}{(2\pi)^3} = \text{const} \quad (3-25)$$

可以看到, 当晶体的宏观尺度 $V' = L_x L_y L_z$ 确定了, $\mathbf{k}$ 标度下的态密度为一常数。

由 $\mathbf{k}$ 标度下的态密度 $g(\mathbf{k})$ 可以推导出能量标度下的状态密度 $N(E)$, 即在单位能量间隔 $E \rightarrow E + \Delta E$ 中含有的本征态的数目, 也称为能态密度。若设 ΔZ 表示能态数目, 则能态密度函数的定义为

$$N(E) = \lim \frac{\Delta Z}{\Delta E} \quad (3-26)$$

如果没有特别说明是 k 标度, 我们常说的态密度一般特指能态密度。

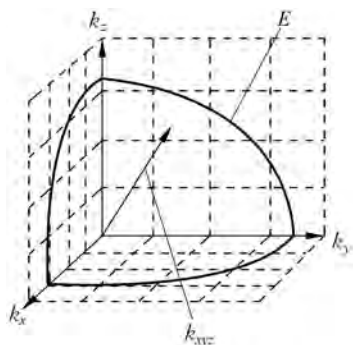


图 3.6 一个确定的 $|k|^2$ 对应一个球形等能面

由式(3-3)可知

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (3-27)$$

如图 3.6 所示, 一个确定的 $|k|^2$ 对应一个球形等能面, 不同的 k_x, k_y, k_z 对应不同的电子状态, 球形等能面对应多个电子的状态。

在能量为 E 的等能面形成的球体中, 波矢 k 允许的取值总数为

$$\rho(k) \frac{4}{3} \pi |k|^3 \quad (3-28)$$

如前所述, 每一个 k 的取值确定一个电子能级。考虑电子自旋, 每一个能级可以填充自旋方向相反的两个电子。所以能量为 E 的球体中, 电子能态总数为

$$Z(E) = 2\rho(k) \frac{4}{3} \pi |k|^3 = 2 \frac{V'}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} E^{3/2} = \frac{V'(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} E^{3/2} \quad (3-29)$$

上式对 E 求导:

$$dZ = \frac{V'}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE = N(E) dE \quad (3-30)$$

由式(3-26)能态密度(态密度)的定义, 可得

$$N(E) = \lim \frac{\Delta Z}{\Delta E} = \frac{dZ}{dE} = \frac{V'}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (3-31)$$

可见, 电子的能态密度并不是均匀分布的, 电子能量越高, 能态密度就越大, 如图 3.7 所示。

前面分析的是体材料的态密度, 如果是二维晶体情况就不同了。如图 3.8 所示二维量子阱材料, 这时式(3-24)的 k 空间点阵密度为 $\rho(k)_{\text{二维}} = \frac{S}{(2\pi)^2}$, S 为二维晶体的面积(亦称为二维体积); 二维晶体态密度 $N(E)$ 的求法与三维晶体类似, 但要用圆形等能线替代球形等能面, 式(3-28)变为求能量为 E 的等能线形成的圆中波矢 k 允许的取值总数, 再代入式(3-29)。

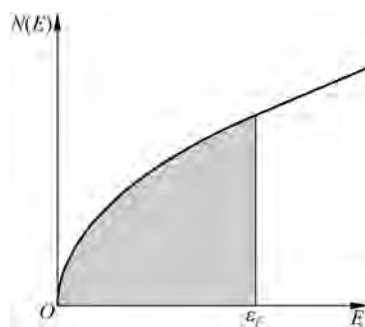


图 3.7 电子的能态密度(态密度)

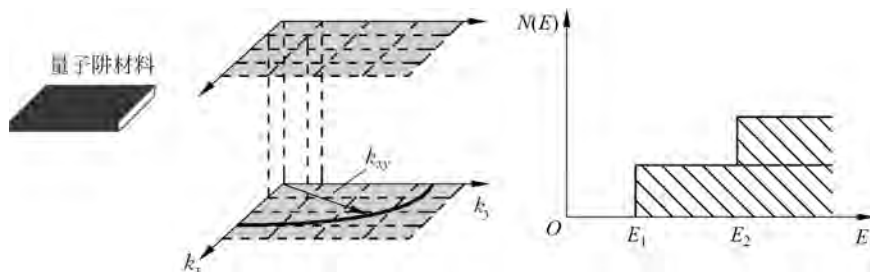


图 3.8 量子阱材料的态密度

3.2 周期势场中电子的运动状态

3.2.1 布洛赫定理

经典电子论及半经典电子论在分析晶体的很多特性时取得了成功,但仍然有很多现象无法解释。布洛赫非常了解经典电子论及半经典电子论的优缺点。他敏锐地看到,尽管索末菲用量子统计代替了德鲁德的玻尔兹曼统计,但他保留了理想电子气的假设,所以不能真正解释电子长平均自由程、电阻与温度的关系等问题。布洛赫抓住了问题的关键:电子是在离子间运动的,所以不能忽略离子的影响而看成自由电子。为了描述周期性势场:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (3-32)$$

中电子运动的一般性特点,布洛赫提出布洛赫定理——薛定谔方程的解与自由电子德布罗意波的解差一个周期性的调幅因子:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r}) \quad (3-33)$$

即在周期性势场中运动的电子波函数具有调幅平面波的形式,如图 3.9 所示。图中虚线慢变平面波部分是自由电子波函数 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$,实际上代表了自由粒子在晶体中传播的行波,平面波因子反映了电子在各个原胞之间的共有化运动,德鲁德和索末菲的自由电子论只是研究了这个共有化运动;实线快变的调幅因子是与晶格周期性相同的周期函数,它的振幅由一个原胞到另外一个原胞周期性地振荡,反映了单个原胞中电子的运动:

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u(\mathbf{r}) \quad (3-34)$$

式(3-33)的 $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r})$ 称为布洛赫函数(Bloch wavefunction)。 $u(\mathbf{r})$ 与周期势场 $V(\mathbf{r})$ 有着同样的周期,是薛定谔方程在周期势场 $V(\mathbf{r})$ 中的本征函数,用布洛赫函数描述的电子称为布洛赫电子。

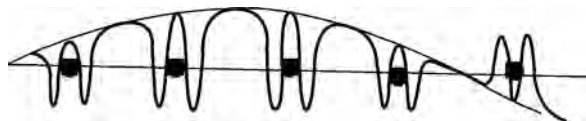


图 3.9 周期势场中运动的电子波函数

布洛赫定理还有另一种表述:在晶格周期性势场 $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$ 中,电子的波函数 ψ 具有这样的性质:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \psi(\mathbf{r}) \quad (3-35)$$

即当平移晶格矢量 $\mathbf{R}_n$ 时,波函数只增加了位相因子 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}$ 。

下面证明布洛赫定理。由晶格的平移对称性,设电子的概率密度 $n(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ 在平移操作 T_R 下是不变的:

$$T_R n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = n(\mathbf{r}) \quad (3-36)$$

这里

$$\mathbf{R}_n = \sum_i n_i \alpha_i, \quad i = x, y, z \quad (3-37)$$

因此,在相邻原胞中相应位置的波函数应该就差一个简单相位系数(即模的平方是一样的,

相位不一定一样):

$$\psi(\mathbf{r} + \boldsymbol{\alpha}_i) = e^{i\theta_i} \psi(\mathbf{r}) \quad (3-38)$$

由式(3-15)周期性边界条件(波恩-卡门条件)可知

$$e^{iN_i\theta_i} = 1 \quad (3-39)$$

因此有

$$\theta_i = \frac{2\pi}{N_i} l_i, \quad l_i \text{ 为整数} \quad (3-40)$$

由式(3-21)和式(3-40),得

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \psi(\mathbf{r} + \sum_i n_i \boldsymbol{\alpha}_i) = e^{i \sum_i \frac{2\pi}{N_i} l_i n_i} \psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \psi(\mathbf{r}) \quad (3-41)$$

式(3-35)的布洛赫定理得证。

3.2.2 近自由电子近似

1.5 节描述了在特定方向上,当入射电磁波的空间频率(波矢)等于晶格空间频率(倒格矢)半数的整数倍时会发生衍射极大。对于晶格中的电子波函数,也有类似的规律。分析晶格中电子的运动状态,即解周期势场中的薛定谔方程。求解包含周期势的薛定谔方程是很难的,实际各种体系的能量本征值问题除了少数情况外,往往不能严格求解,因此需要采用合适的近似解法,微扰理论是应用最广泛的近似方法。微扰理论的基本思想是把哈密顿量分为 H_0 和 H' 两个部分, H_0 的本征值和本征函数是比较容易解出的,与 H_0 相比, H' 是一个很小的量,称为微扰,因此可以在 H_0 的基础上,把微扰 H' 的影响逐级考虑进去,获得周期势场下对电子本征值和本征函数的修正,以求出尽可能精确的近似解。

近自由电子近似,也称为弱晶格势近似(weak potential approximation)是一种常用的方法。从图 3.10 所示晶体内部周期势场示意图可以看出,只有在接近离子实的区域,势场会急剧下降,出现极大的负值;而在远离离子实的区域,比如两个离子实之间的区域,势场是接近零且变化缓慢的。近自由电子近似的具体思路是假定晶体中电子是在很弱的周期势场中运动,电子的运动状态接近自由电子,但同时受到周期势场的影响;由于周期势场很弱,所以其对电子状态的影响可以用微扰理论处理;自由电子哈密顿量(索末菲自由电子模型)被选为零级哈密顿量 H_0 ,晶格的周期势场则作为微扰 H' 。该方法适用于描述参与共有化运动的外层价电子的运动状态。

设晶格周期势场为

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (3-42)$$

由式(2-8)可知,周期势场下电子的能量本征值方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3-43)$$

式中, m_0 为电子的质量,当 $V(\mathbf{r})=0$ 时,式(3-43)即为自由电子的波动方程。这里用到了两个近似,一个是绝热近似,另一个是自洽场近似。所谓绝热近似即没有考虑原子核的振

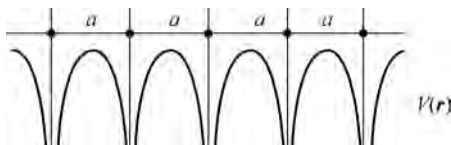


图 3.10 晶格中周期势场的分布特点

动,认为原子核是静止不动的;自洽场近似则认为电子是完全一样的,这样只要研究一个电子的状态即可。

为简单起见,先分析一维晶格的情况。一维周期势场中有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \phi_k(x) = E \phi_k(x) \quad (3-44)$$

设周期变化的势场 $V(x)$ 由两部分组成:

$$V(x) = V_0 + \Delta V \quad (3-45)$$

式中, V_0 是周期势场的平均场, ΔV 为对平均场的偏离量。当 $\Delta V=0$, 即只考虑周期势场的平均场时, 式(3-44)的解是没有微扰的自由态, 称为基态:

$$\phi_k^{(0)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (3-46)$$

式中, $L=Na$ 是一维晶格的宏观尺寸, N 为原胞数, a 为晶格常数。如图 3.11 所示, 与 3.1 节中索末菲模型的结果相类似, k 取离散值:

$$k = \frac{l}{Na} (2\pi), \quad l \text{ 为整数} \quad (3-47)$$

对应每一个 k 态能级本征值的零次近似解:

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + V_0 \quad (3-48)$$

当 $\Delta V \neq 0$ 时:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad V(x) = V_0 + \Delta V \quad (3-49)$$

将 $V(x)$ 展开成傅里叶级数:

$$V(x) = \sum_n V_n \exp\left[i \frac{2\pi}{a} nx\right] = V_0 + \sum_{n \neq 0} V_n \exp\left[i \frac{2\pi}{a} nx\right] \quad (3-50)$$

则有

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 + \sum_{n \neq 0} V_n \exp\left(i \frac{2\pi nx}{a}\right) = H_0 + H' \end{aligned} \quad (3-51)$$

其中:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \quad (3-52)$$

$$H' = \sum_{n \neq 0} V_n \exp\left(i \frac{2\pi nx}{a}\right) \quad (3-53)$$

式中, n 为整数, H_0 就是零级哈密顿量, H' 是微扰项。可以看出, $\Delta V=0$ 时的基态就是 H_0 的本征值, 在此基础上, 把 H' 的影响逐级考虑进去, 获得周期势场下对电子能级(能量本征值)的修正, 以求出式(3-51)尽可能精确的近似解。

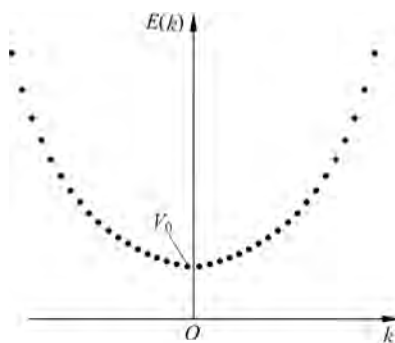


图 3.11 只考虑周期势场的平均场时基态能量本征值

根据微扰理论,把电子能量 $E(k)$ 和波函数 $\psi(k)$ 分别展开成

$$E(k) = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots \quad (3-54)$$

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} + \psi_k^{(2)} + \dots \quad (3-55)$$

将以上各展开式代入式(3-44)的能量本征值方程中,得到各阶微扰方程:

$$H_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)} \quad \text{—— 零阶微扰方程} \quad (3-56)$$

$$H_0 \psi_k^{(1)} + H' \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(0)} \quad \text{—— 一阶微扰方程} \quad (3-57)$$

$$H_0 \psi_k^{(2)} + H' \psi_k^{(1)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \psi_k^{(0)} \quad \text{—— 二阶微扰方程} \quad (3-58)$$

式(3-46)中的 $\psi_k^{(0)}$ 即是零阶微扰方程的解,具有正交归一性,即

$$\int_0^L \psi_{k'}^{(0)*} \psi_k^{(0)} dx = \delta_{k'k} \quad (3-59)$$

证明如下:

$$\begin{aligned} \int_0^{Na} \psi_{k'}^{(0)*} \psi_k^{(0)} dx &= \frac{1}{L} \int_0^{Na} e^{i(k-k')x} dx \\ &= \begin{cases} 1 & k = k' \\ \frac{1}{iL(k-k')} e^{i(k-k')x} \Big|_0^{Na} = 0 & k \neq k' \end{cases} = \delta_{k'k} \end{aligned} \quad (3-60)$$

用狄拉克符号可表示成

$$\int_0^L \psi_{k'}^{(0)*} \psi_k^{(0)} dx = \langle k' | k \rangle = \delta_{k'k} \quad (3-61)$$

由微扰理论可以得到能量和波函数各级修正项的表达式。能量的一级修正项为

$$E_k^{(1)} = \int (\psi_k^0)^* [\Delta V] \psi_k^0 dx = \langle k' | \Delta V | k \rangle \quad (3-62)$$

能量的二级修正项为

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'}' \frac{|\langle k' | \Delta V | k \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} \quad (3-63)$$

这里暂不考虑简并 $|E_k^0 - E_{k'}^0| \sim 0$ 的情况, $\sum_{k'}'$ 代表积分中不包括 $k' = k$ 这一项。

波函数的一级修正项:

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k'}' \frac{\langle k' | \Delta V | k \rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0} \psi_{k'}^0 \quad (3-64)$$

下面分别求解式(3-62)~式(3-64)。将 $\Delta V = V(x) - V_0$ 代入式(3-62),可得

$$E_k^{(1)} = \int (\psi_k^0)^* [V(x) - V_0] \psi_k^0 dx = \int (\psi_k^0)^* V(x) \psi_k^0 dx - V_0 \int (\psi_k^0)^* \psi_k^0 dx = V_0 - V_0 = 0 \quad (3-65)$$

即能量的一级修正项为零。将式(3-51)所示微扰项 ΔV 展开:

$$\Delta V = \sum_n' V_n \exp \left[i \frac{2\pi}{a} nx \right] \quad (3-66)$$

代入能级的二级修正式(3-63),有

$$\langle k' | \Delta V | k \rangle = \frac{1}{Na} \int_0^{Na} \exp(-ik'x) \Delta V \exp(ikx) dx$$