

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

周期场: 
$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_1) \quad \mathbf{R}_1 \text{ 为格矢}$$

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

$$U_0 = \frac{1}{V} \int_{(V)} U(\mathbf{r}) dt \quad \text{势能函数的平均值}$$

$$U_n = \frac{1}{V} \int_{(V)} U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} dt \quad \text{微小量}$$

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

$$= H_0 + H'$$

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

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

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

$$E^{(0)}(\mathbf{k}) = \frac{\mathbf{h}^2 k^2}{2m}$$

$$\mathbf{y}_k^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

与一维情况类似，一级微扰能量为

$$\begin{aligned} E^{(1)}(\mathbf{k}) &= \langle \mathbf{k} | H' | \mathbf{k} \rangle \\ &= \frac{1}{V} \int_{(V)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left( \sum_{n \neq 0} U_n e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} \right) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = 0 \end{aligned}$$

一级修正的波函数和二级微扰能量分别为

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{\langle \mathbf{k}' | H' | \mathbf{k} \rangle}{E^{(0)}(\mathbf{k}) - E^{(0)}(\mathbf{k}')} \psi_{\mathbf{k}'}^{(0)}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{n \neq 0} \frac{2mU_n}{\mathbf{h}^2 k^2 - \mathbf{h}^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n) \cdot \mathbf{r}} \\ E^{(2)}(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k}' | H' | \mathbf{k} \rangle|^2}{E^{(0)}(\mathbf{k}) - E^{(0)}(\mathbf{k}')} = \sum_{n \neq 0} \frac{2m|U_n|^2}{\mathbf{h}^2 k^2 - \mathbf{h}^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2} \end{aligned}$$

其中

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

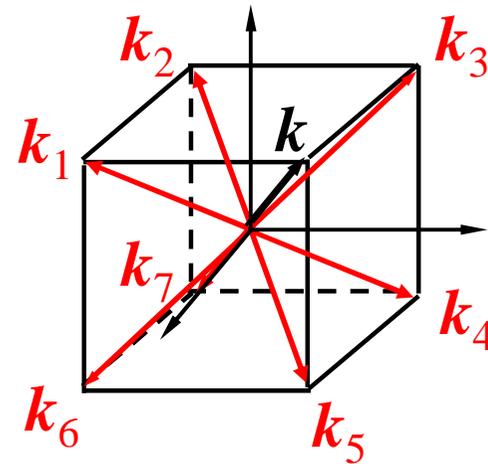
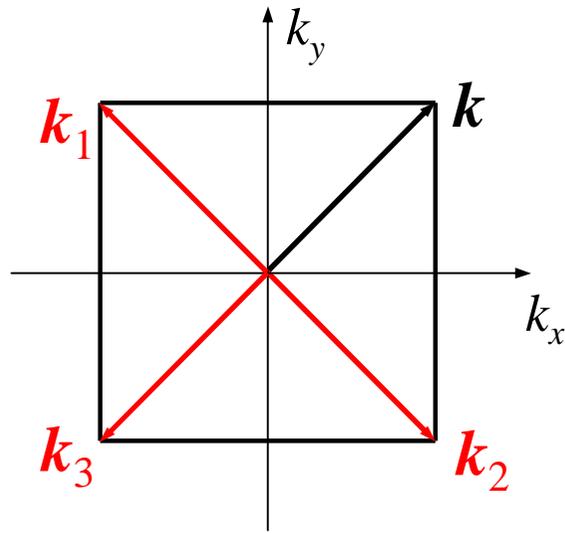
$$= \begin{cases} U_n & \text{当 } \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_n \\ 0 & \text{当 } \mathbf{k}' \neq \mathbf{k} + \mathbf{G}_n \end{cases}$$

当  $k$  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  $k^2 \approx (k + G_n)^2$  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

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

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 $k$ 空间中，波矢 $k$ 的取值不连续， $k$ 的取值密度为

$$r(k) = \frac{V}{8\pi^3} \quad V \text{为晶体体积}$$

而简约区的体积 = 倒格子原胞体积 =  $\Omega_b$

简约区中  $k$  的取值总数 =  $r(k) \Omega_b = N =$  晶体原胞数

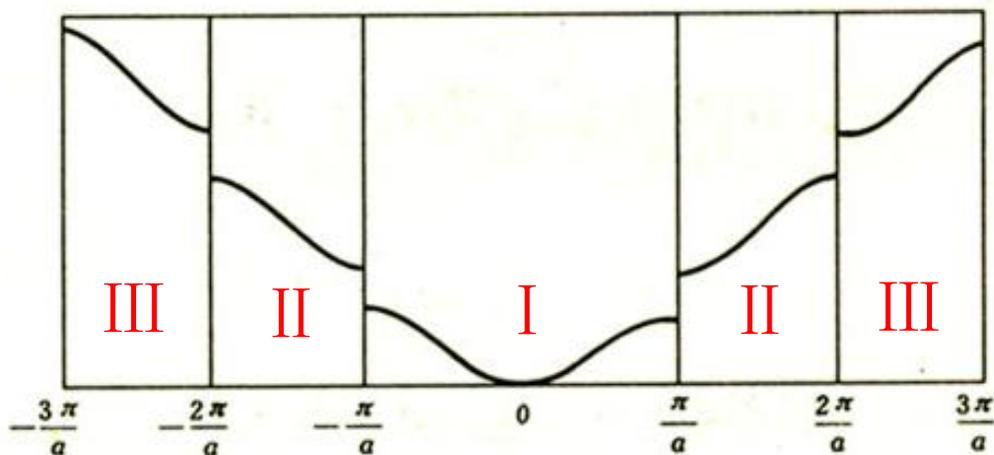
每一个  $k$  确定一个电子能级，根据 Pauli 原理，每一个能级可以填充自旋相反的两个电子。因此，简约区中共可填充  $2N$  个电子。

由于每一个布里渊区的体积都等于倒格子原胞体积  $\Omega_b$ ，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

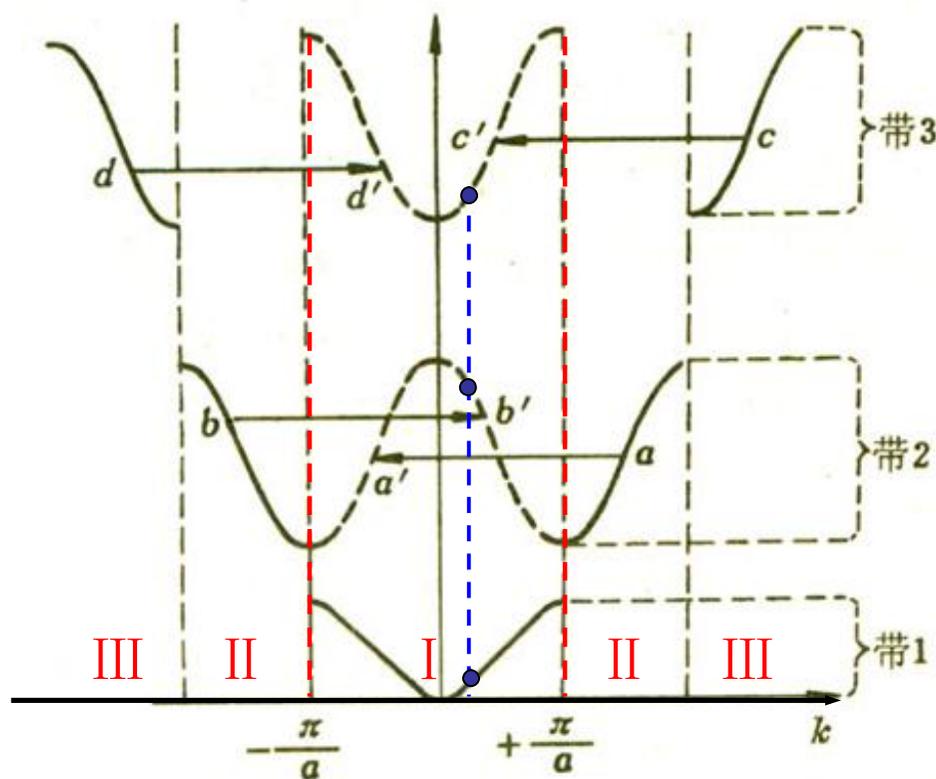
在  $k$  空间中，电子能量  $E_n(k)$  函数有三种不同的表示方式，称为三种布里渊区图象。这三种表示方法是等价的，可根据所考虑问题的方便选择不同的表示方法。

若波矢量  $k$  在整个  $k$  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  $\mathbf{k}$  限制在简约区中，由于  $\mathbf{k}$  和  $\mathbf{k}+\mathbf{G}_l$  所对应的平移算符本征值相同，也就是说， $\mathbf{k}$  和  $\mathbf{k}+\mathbf{G}_l$  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  $\mathbf{k}$  和  $\mathbf{k}+\mathbf{G}_l$  是等价的。因此，可以将  $\mathbf{k}$  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  $\mathbf{k}$ ，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  $E_n(\mathbf{k})$ 。对于给定的能带  $n$ ， $E_n(\mathbf{k})$  是  $\mathbf{k}$  的连续函数。

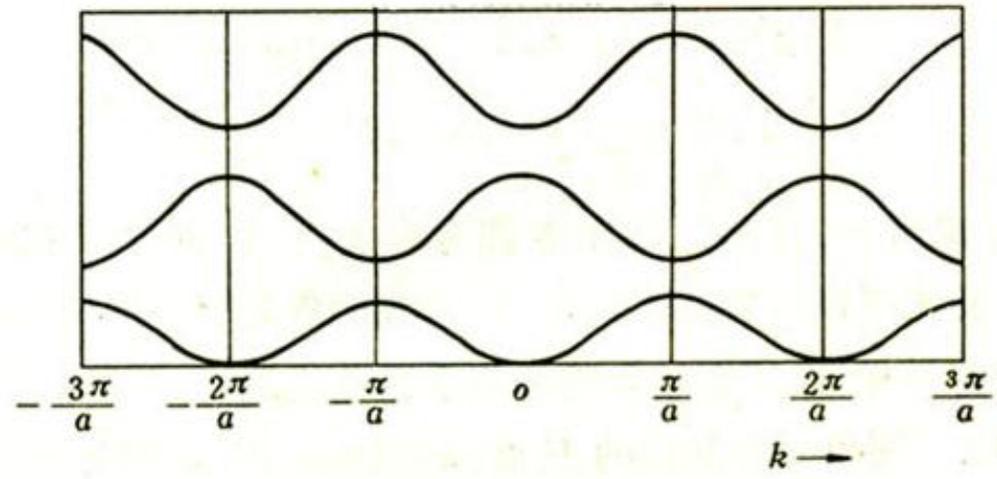


$E_n(k)$ 的这种表示法称为**简约布里渊区图象**。实际上，由于我们认为  $k$  和  $k+G_l$  等价，因而，  $E_n(k)$  的简约布里渊区图象中的第  $n$  个能带，实际上是由扩展布里渊区图象中从第  $n$  个布里渊区中平移一个倒格矢  $G_l$  而得来的。

由于认为  $k$  和  $k+G_l$  等价，因而可以认为  $E_n(k)$  是  $k$  空间中以倒格矢  $G_l$  为周期的周期函数，即  $E_n(k) = E_n(k + G_l)$ 。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  $k$  空间，这些单元都是等价的。因此，**对于同一能带有：**

$$E_n(k) = E_n(k + G_l)$$



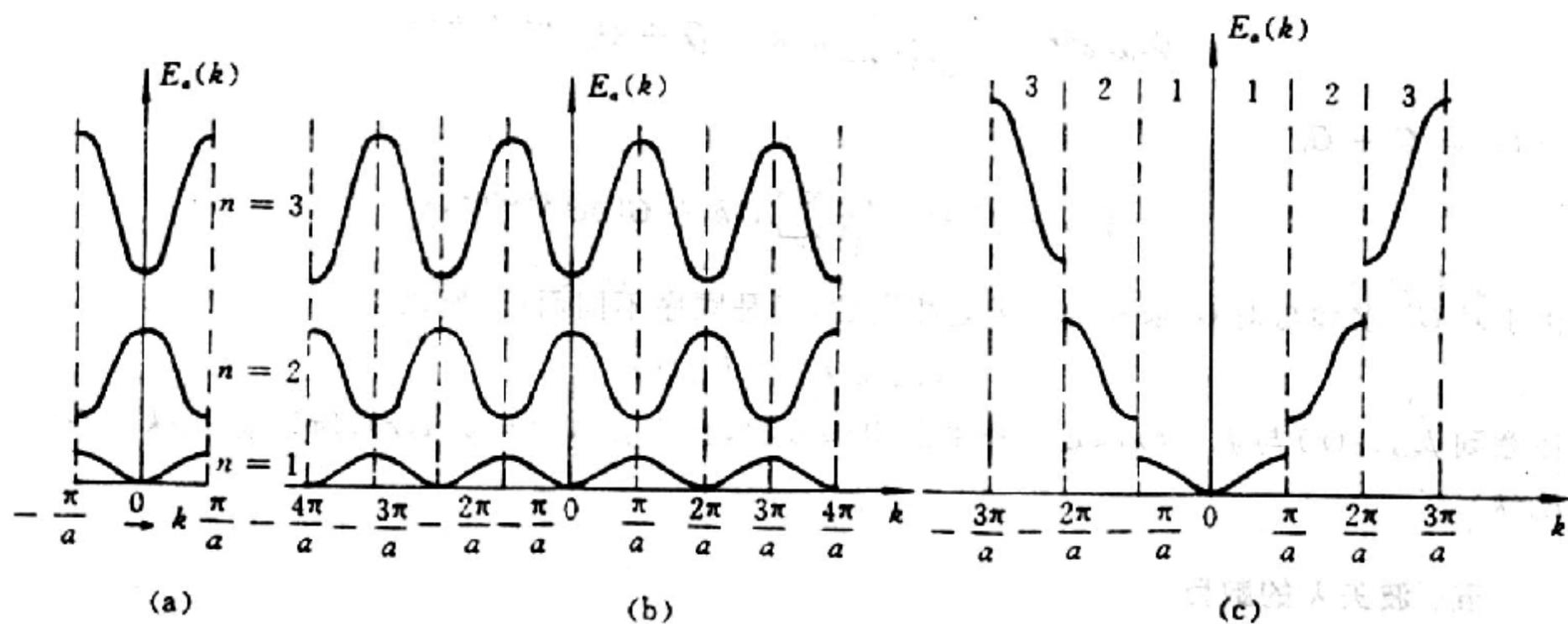


图 4.2-1 一维能带结构的 3 种不同表示

(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

$E_n(\mathbf{k})$  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；

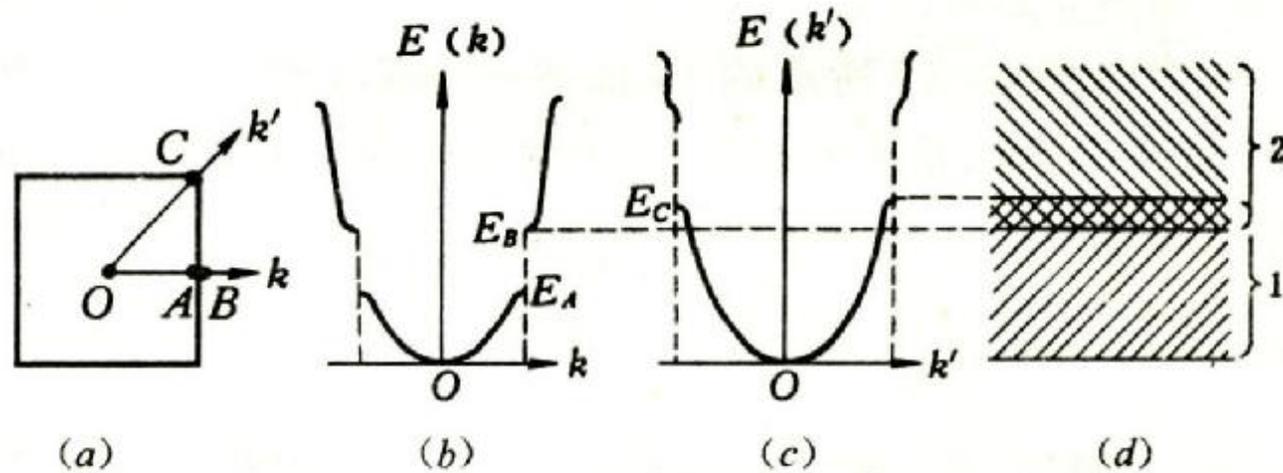
**简约布里渊区图象：**所有能带都在简约区中给出；

**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

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  $E_{\mathbf{k}}^{(0)}$  作为  $\mathbf{k}$  的函数具有抛物线形式。由于周期势场的微扰， $E(\mathbf{k})$  函数将在  $\mathbf{k} = \frac{2\mathbf{p}}{a}\mathbf{n}$  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. 解释了导体和绝缘体的区别

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。

## 5.4 紧束缚近似 (TBA)

- 一. 定性说明
- 二. 微扰计算
- 三. 原子能级与能带的对应

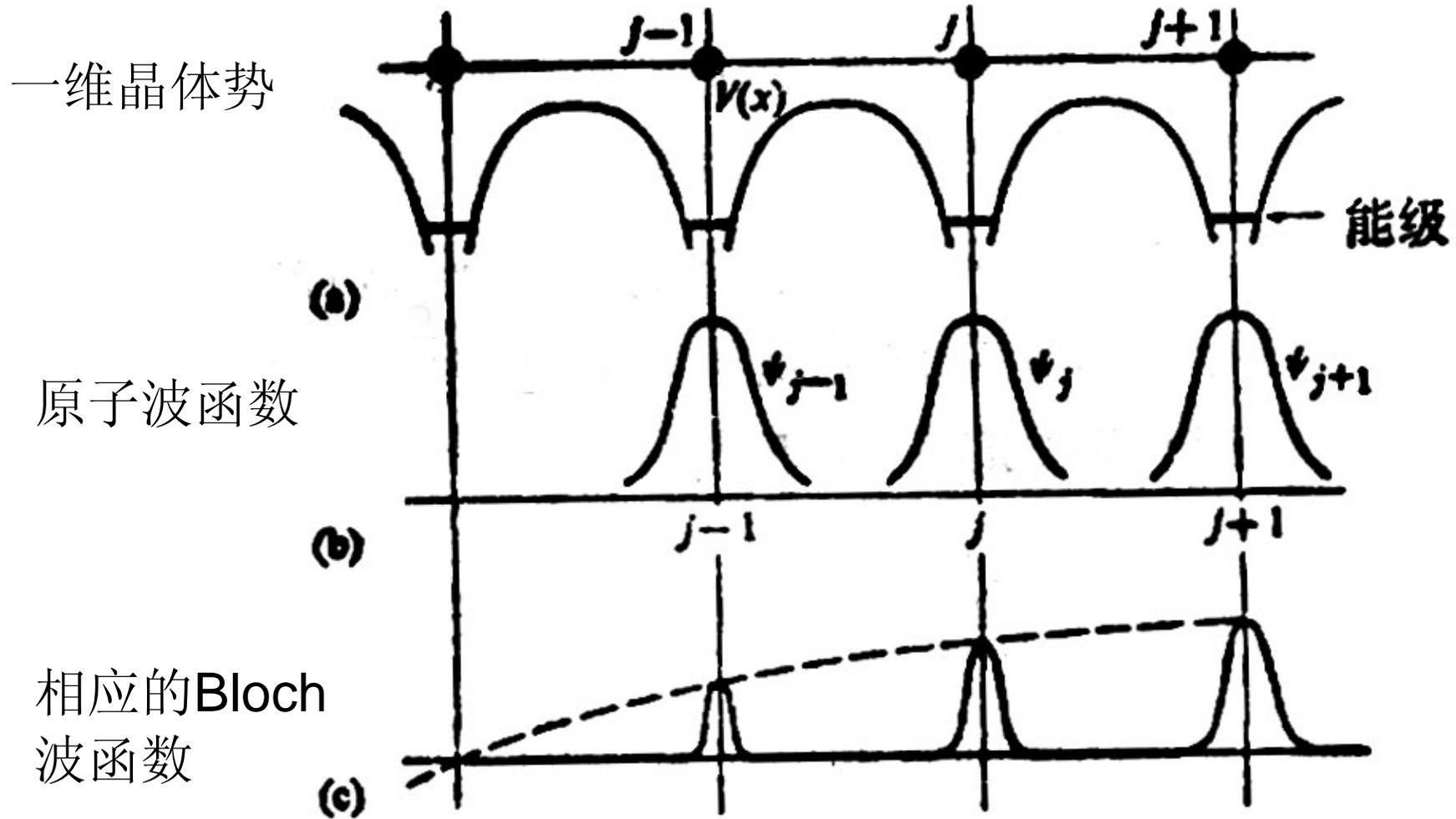
参考：黄昆书4.5节 p189

和近自由电子近似认为原子实对电子的作用很弱相反，本节，我们假定原子实对电子的束缚作用很强，因此，当电子距某个原子实比较近时，电子的运动主要受该原子势场的影响，受其它原子势场的影响很弱。因此固体中电子的行为同孤立原子中电子的行为更为相似。这时可将孤立原子看成零级近似，而将其他原子势场的影响看成小的微扰，由此可以给出电子的原子能级和晶体能带之间的相互联系。这种方法称为紧束缚近似 (Tight Binding Approximation)。

## 一. 定性说明:

下图绘出了一维原子势，假定原子势很强，因此，当一个电子在晶体中运动并被一个离子束缚住的时候，在它被释放或隧穿到另一个离子之前，将会停留相当长的时间，在受束缚期间，电子轨道主要是围绕着单个离子，其态函数基本上是一个原子轨道，受其它原子的影响很小。（图中表明，产生的电子能量明显低于势垒顶点。）

该模型主要适合于晶体中原子间距较大时，或能带低而窄、壳层半径比晶格常数小的多的情况，这时的原子轨道只受到其它原子很微弱的作用，过渡金属中很重要的3d能带就是一例。



Omar 一书对紧束缚模型描述

(见该书 p210)

在 $N$ 个原子相距较远时，每个原子有不同的原子能级，整个体系的单电子态是 $N$ 重简并的，当把它们放在一起形成晶体后，由于最紧邻原子波函数的交叠， $N$ 重简并解除，展宽成能带。

每个能带都包含 $N$ 个 $k$ 值。

由于能带从原子的能级演化而来，所以内层电子能带常用原子能级的量子数标记，如 $3s, 3p, 3d$ 等

以上就是TBA模型的主要结论。

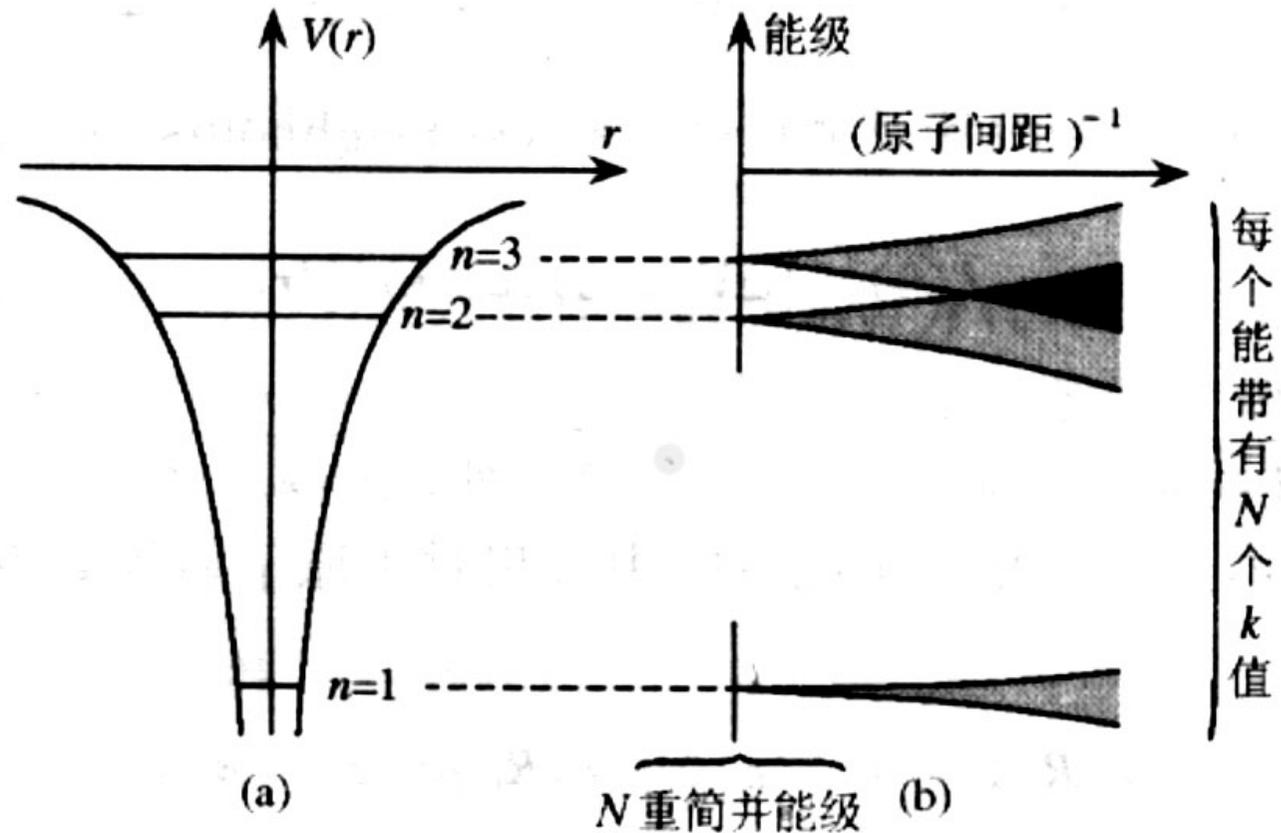


图 3.4 (a) 原子势中非简并电子能级示意；  
(b) 在晶体中过渡为能带

紧束缚近似的出发点是：电子在一个原子附近时，将主要受到该原子势作用，其它原子势作用弱，可当作微扰作用。此时晶体中电子的波函数不能用自由电子波函数表示，而是**应用所有原子的电子波函数的线性组合来表示**，即：

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_m a_m \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

式中， $\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$  是晶体中第  $m$  个原子的位矢， $\psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$  是将该原子视为孤立原子时**自由原子波函数**。它应该满足如下方程：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right] \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

其中， $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$  是第  $m$  个原子势， $\epsilon_i$  是与本征态  $\psi_i$  相对应的本征能量（能级）。该式完全忽略了其它原子的影响。

当晶体由  $N$  个原胞，每个原胞由一个原子组成时，显然将有  $N$  个具有相同能量  $\epsilon_i$  的束缚态波函数  $j_i$ ，所以在不考虑原子之间的相互作用时，晶体中的电子构成了一个  $N$  度简并的系统。但实际晶体中的原子并不是真正孤立的，由于其它原子势场的微扰作用，简并状态将消除，而形成由  $N$  个不同支能级构成的能带。

对这样一个由  $N$  个原子组成的晶体，其晶体势场应由各原子势场相加而成，并具有和晶格相同的周期性：

$$U(r) = \sum_m V(r - R_m) = U(r + R_n)$$

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

于是，晶体的薛定谔方程为：

$$\left[ -\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \psi(r) = E\psi(r)$$

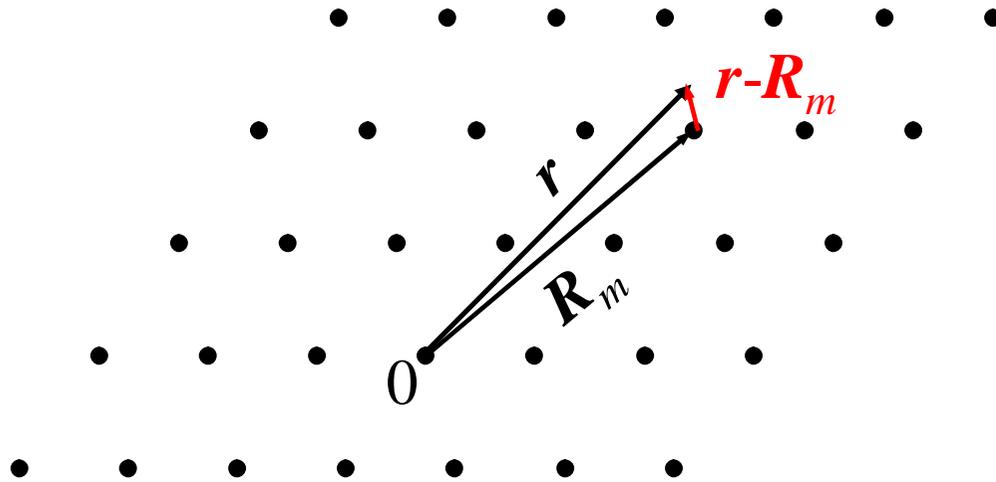
将上面的结果代入求解，会得到晶体中能带的表达式。

微扰后的状态由这  $N$  个简并态的线性组合而成，即用原子轨道  $j_i(r - R_m)$  的线性组合来构成晶体中电子共有化运动的轨道  $\psi(r)$ 。所以这种方法也称为原子轨道的线性组合法，简称 **LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)**

## 二、微扰计算

如果完全不考虑原子间的相互影响, 在某个格点  $\mathbf{R}_m$  附近的电子将以原子束缚态  $j_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$  的形式环绕  $\mathbf{R}_m$  点运动 (这里设为简单晶格, 每个原胞中只有一个原子)  $j_j$  表示孤立原子波动方程的一个本征态。

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



第  $m$  个孤立原子的波动方程:

$$\left[ -\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right] j_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = e_j j_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

$V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$  是  $\mathbf{R}_m$  格点的原子势场,  $e_i$  为某原子能级.

在晶体中, 电子运动的波动方程为:

$$\left[ -\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \psi(r) = E\psi(r)$$

周期场  $U(\mathbf{r})$  是晶体中各格点原子势场之和, 在**紧束缚近似中, 我们将孤立原子看成零级近似, 而将其他原子势场  $[U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)]$  的影响看成微扰**。由于电子可以环绕不同的格点运动, 而环绕不同的格点可得到  $N$  个类似的原子波函数, 它们具有相同的能量  $e_i$ , 即这  $N$  个态的能量是简并的, 晶体中的电子构成了一个  $N$  度简并的系统。

所以，把原子间的相互影响当作微扰是一种简并微扰法。

$$\mathbf{y}(\mathbf{r}) = \sum_m a_m \mathbf{j}_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

代入晶体中电子的波动方程，并利用原子波动方程得

$$\sum_m a_m [\mathbf{e}_i + U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \mathbf{j}_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = E \sum_m a_m \mathbf{j}_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

在紧束缚近似中，认为原子间距比原子轨道半径大，因此可以认为不同格点的  $\mathbf{j}_j$  重叠很少，可以近似地认为：

（这个近似只是为了数学表述上的简化，没有实质影响）

$$\int \mathbf{j}_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \mathbf{j}_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} = d_{nm}$$

以  $\mathbf{j}_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  同时乘方程两边，积分得

$$\sum_m a_m \left\{ e_i d_{nm} + \int \mathbf{j}_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) [U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \mathbf{j}_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} \right\} = E a_n$$

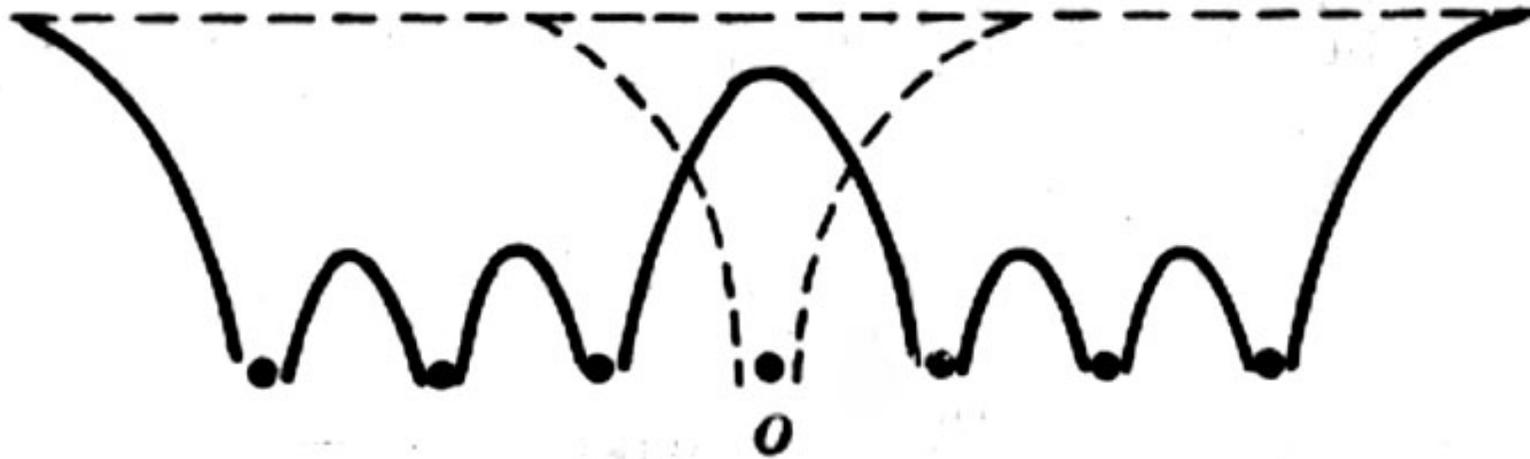
令  $\mathbf{x} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_m$ ，并根据  $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m)$ ，将上式积分简化为

$$\int \mathbf{j}_i^* [\mathbf{x} - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] [U(\mathbf{x}) - V(\mathbf{x})] \mathbf{j}_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = -J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$$

这表明，积分值仅与两格点的相对位置  $(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$  有关，

因此引入符号  $J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$ ，式中引入负号的原因是：

$U(\mathbf{x}) - V(\mathbf{x})$  就是周期势场减去在原点的原子势场，  
如下图所示，这个场仍为负值。



晶体势场与原子势场差值示意图 (黄昆书p191)

于是有 
$$-\sum_m a_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = (E - \epsilon_i) a_n$$

这是关于未知数  $a_m$  ( $m = 1, 2, \dots, N$ ) 的线性齐次方程组。由于方程组中的系数由  $(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)$  决定，所以，方程组有如下简单形式的解：

$$a_m = C e^{ik \cdot \mathbf{R}_m}$$

其中  $C$  为归一化因子。代入方程组得

$$\begin{aligned} E - \epsilon_i &= -\sum_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) e^{-ik \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \\ &= -\sum_s J(\mathbf{R}_s) e^{-ik \cdot \mathbf{R}_s} \quad \mathbf{R}_s = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m \end{aligned}$$

由于上式与  $n$  或  $m$  都无关，这表明，这种形式的解对所有联立方程组都化为同一条件。上式确定了这种形式解所对应的能量本征值。

于是，对于一个确定的  $\mathbf{k}$ ，电子运动的波函数为

$$\mathbf{y}_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} \mathbf{j}_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad C = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

容易验证  $\mathbf{y}_k(\mathbf{r})$  为 Bloch 函数

$$\mathbf{y}_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m)} \mathbf{j}_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right] = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$$

相应的能量本征值为

$$E(\mathbf{k}) = e_j - \sum_s J(\mathbf{R}_s) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_s}$$

利用Born-Karman周期性边界条件，可得  $\mathbf{k}$  的取值为

$$\mathbf{k} = \frac{h_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad h_1, h_2, h_3 = \text{整数}$$

由此可知，在简约区中，波矢  $\mathbf{k}$  共有  $N$  个准连续的取值，即可得  $N$  个电子的本征态  $\mathbf{y}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  对应于  $N$  个准连续的  $\mathbf{k}$  值。这样， $E(\mathbf{k})$  将形成一个准连续的能带。

以上论述说明，**形成固体时，一个原子能级将展宽为一个相应的能带，其 Bloch 函数是各格点上原子波函数  $j_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m)$  的线性组合。**

通常，能量本征值  $E(\mathbf{k})$  的表达式可进一步简化。

$$-J(\mathbf{R}_s) = \int \mathbf{j}_i^*(\mathbf{x} - \mathbf{R}_s) [U(\mathbf{x}) - V(\mathbf{x})] \mathbf{j}_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

$\mathbf{j}_i^*(\mathbf{x} - \mathbf{R}_s)$  和  $\mathbf{j}_i(\mathbf{x})$  表示相距为  $\mathbf{R}_s$  的格点上的原子波函数，显然积分值只有当它们有一定相互重叠时，才不为零。当  $\mathbf{R}_s = 0$  时，两波函数完全重叠。

$$J_0 = - \int |\mathbf{j}_i(\mathbf{x})|^2 [U(\mathbf{x}) - V(\mathbf{x})] d\mathbf{x}$$

其次，考虑  $\mathbf{R}_s =$  近邻格矢，一般只需保留到近邻项，而略去其他影响小的项，即可得

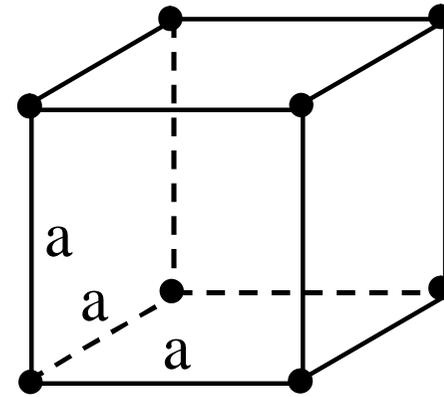
$$E(\mathbf{k}) = e_i - J_0 - \sum_{\mathbf{R}_s = \text{近邻}} J(\mathbf{R}_s) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s)$$

这是紧束缚近似给出的最有用的结论。

**例1:** 求简单立方晶体中由电子的 s 态所形成的能带

由于 s 态的原子波函数是球对称的，沿各个方向的重叠积分相同。因此，对于不同方向的近邻，有相同的值：

$$J(\mathbf{R}_s) = J_1 \quad \mathbf{R}_s = \text{近邻格矢}$$



对于简单立方：

$$\mathbf{R}_s = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$$

$$\begin{aligned} \therefore E(\mathbf{k}) &= e_s - J_0 - J_1 \left( \underbrace{e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}}_{\downarrow} + \underbrace{e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}}_{\swarrow} + \underbrace{e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}}_{\searrow} \right) \\ &= e_s - J_0 - 2J_1 \left( \cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a \right) \end{aligned}$$

在简单立方晶格的简约区中

$$\Gamma \text{点: } \mathbf{k} = (0, 0, 0)$$

$$E(\Gamma) = e_s - J_0 - 6J_1$$

$$X \text{点: } \mathbf{k} = (\pi/a, 0, 0)$$

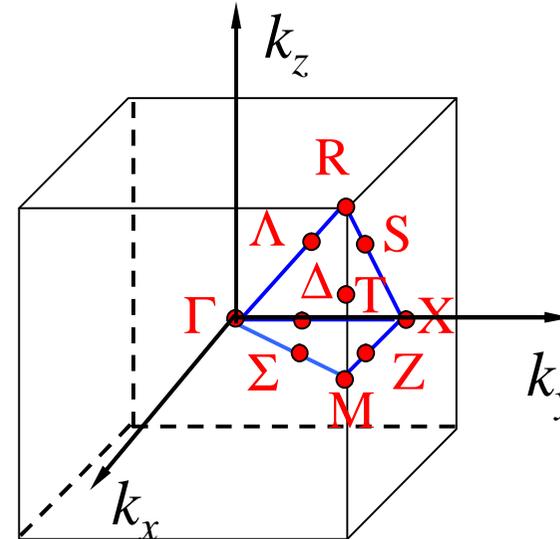
$$E(X) = e_s - J_0 - 2J_1$$

$$R \text{点: } \mathbf{k} = (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$$

$$E(R) = e_s - J_0 + 6J_1$$

$$M \text{点: } \mathbf{k} = (\pi/a, \pi/a, 0)$$

$$E(M) = e_s - J_0 + 2J_1$$

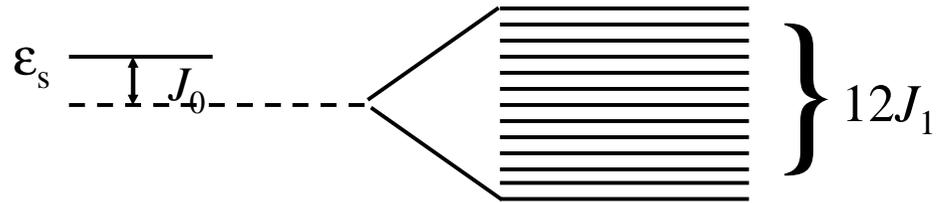


由于s态波函数是偶宇称,  $j_s(\mathbf{r}) = j_s(-\mathbf{r})$ , 所以, 在近邻重叠积分中波函数的贡献为正, 即  $J_1 > 0$ 。

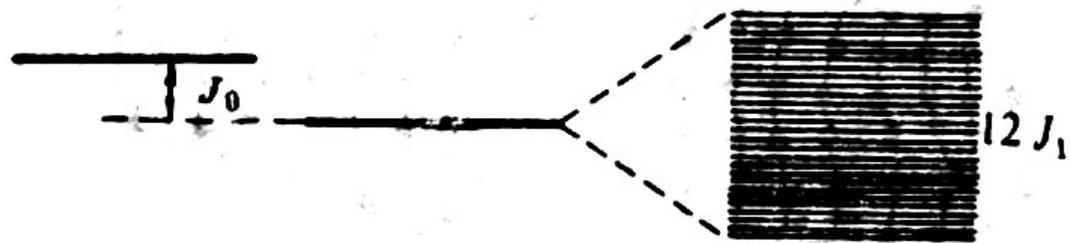
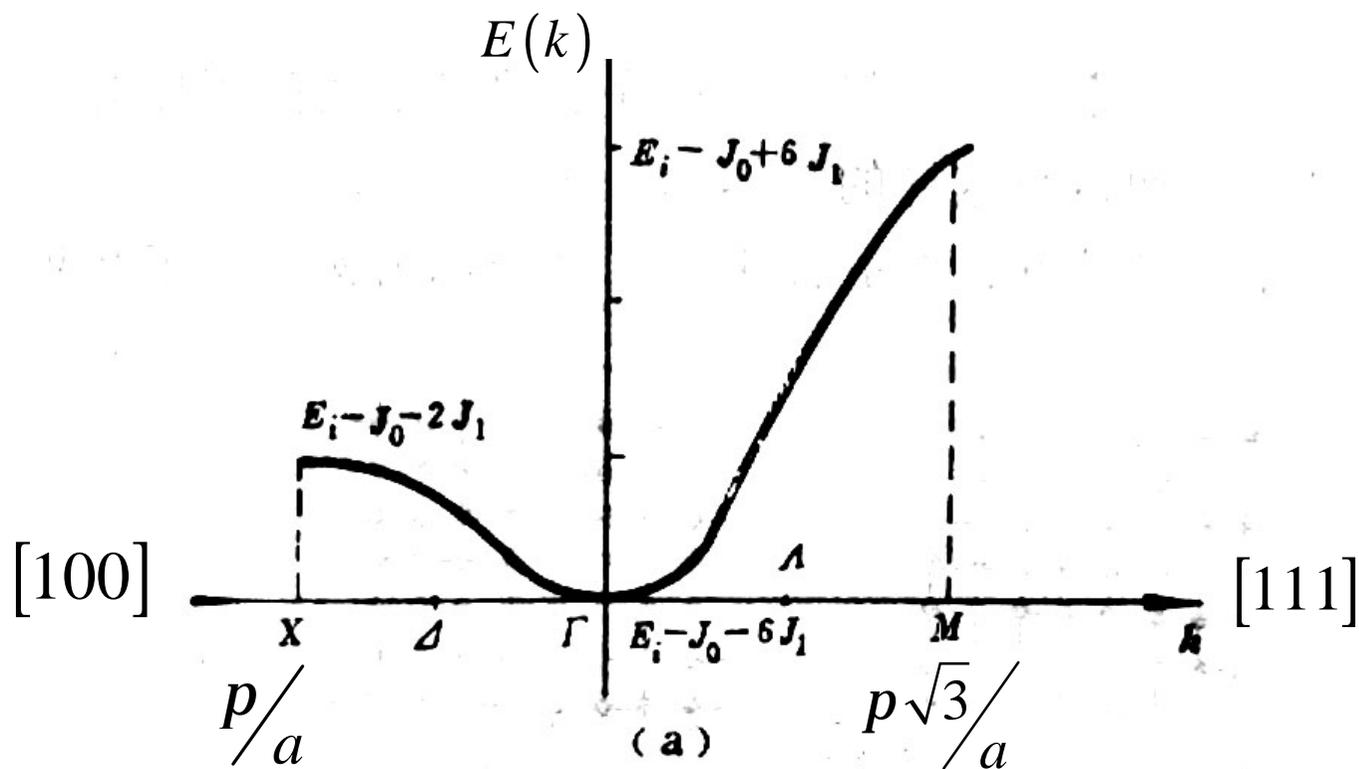
$\Gamma$ 点和 $R$ 点分别对于能带底和能带顶，所以，能带宽度

$$\Delta E = E(R) - E(\Gamma) = 12J_1$$

由此可见，能带的宽度决定于 $J_1$ ，而 $J_1$ 的大小取决于近



邻原子波函数间的重叠，重叠越多，形成的能带就越宽。能量越低，能带就越窄；能量越高，能带就越宽。这是由于能量最低的带对应于最内层的电子，其电子轨道很小，不同原子间波函数的重叠很少，因而能带较窄；而能量较高的能带对应于外层电子，不同原子间波函数有较多的重叠，因此形成的能带就较宽。



简立方情形

(a) 能带和原子能级  $E_i$  之间的关系 (b) 原子能级分裂成能带

以上的讨论只适用于原子的  $s$  态电子，即原子的能级非简并的情况，这时一个能级只有一个态  $j_i$ ，而且还假设原子波函数间的重叠很少，因此只适用于原子内层的  $s$  电子。对于  $p$  电子、 $d$  电子等，这些状态都是简并的，因此，其 Bloch 函数应是孤立原子的有关状态波函数的线性组合。

**例2:** 求简单立方晶体由原子  $p$  态所形成的能带

原子的  $p$  态为三重简并，其原子轨道可表为

$$\begin{cases} j_{p_x} = xf(r) \\ j_{p_y} = yf(r) \\ j_{p_z} = zf(r) \end{cases}$$

在简单立方晶体中，三个  $p$  轨道各自形成一个能带，

其波函数是各自原子轨道的线性组合。

$$\left\{ \begin{array}{l} y_k^{p_x} = C \sum_{\mathbf{1}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} j_{p_x}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \\ y_k^{p_y} = C \sum_{\mathbf{1}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} j_{p_y}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \\ y_k^{p_z} = C \sum_{\mathbf{1}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} j_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \end{array} \right.$$

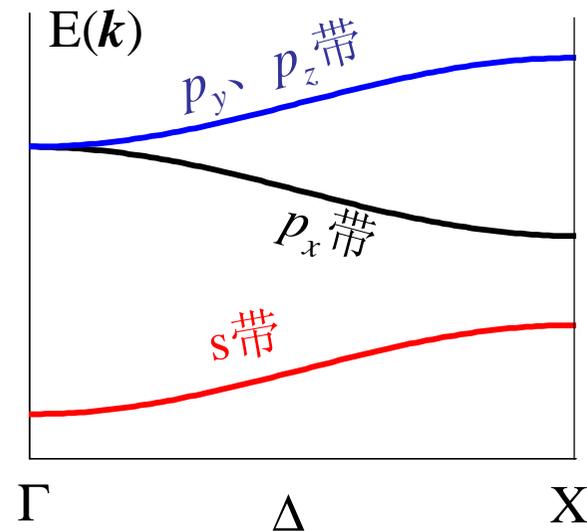
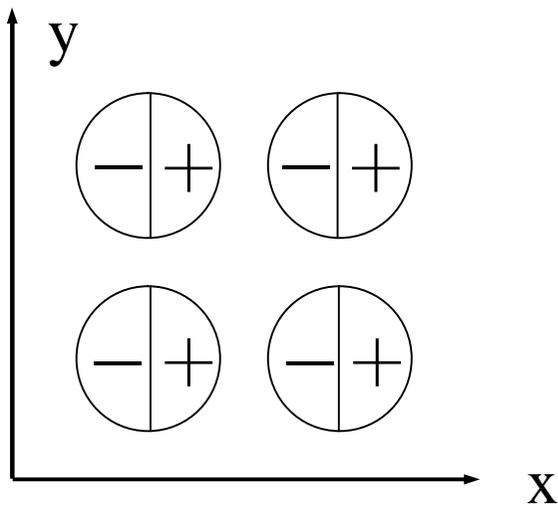
由于p轨道不是球对称的，因此，沿不同方向的近邻重叠积分 $J(\mathbf{R}_s)$ 不完全相同。如 $j_{p_x}$ ，电子主要集中在x轴方向，在六个近邻重叠积分中，沿x轴方向的重叠积分较大，用 $J_1$ 表示；沿y方向和z方向的重叠积分用 $J_2$ 表示。

$$E^{p_x}(\mathbf{k}) = e_p - J_0 - 2J_1 \cos k_x a - 2J_2 (\cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$E^{p_y}(\mathbf{k}) = e_p - J_0 - 2J_1 \cos k_y a - 2J_2 (\cos k_z a + \cos k_x a)$$

$$E^{p_z}(\mathbf{k}) = e_p - J_0 - 2J_1 \cos k_z a - 2J_2 (\cos k_x a + \cos k_y a)$$

由于原子的 $p$ 态是奇宇称,  $j_{p_x}(-x) = -j_{p_x}(x)$ , 所以,  $j_{p_x}$  沿 $x$ 轴方向的重叠积分 $J_1 < 0$ , 而 $J_2 > 0$ 。

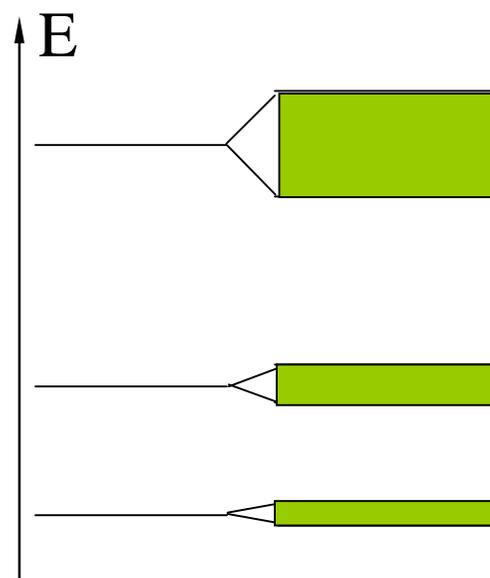


### 三、原子能级与能带的对应

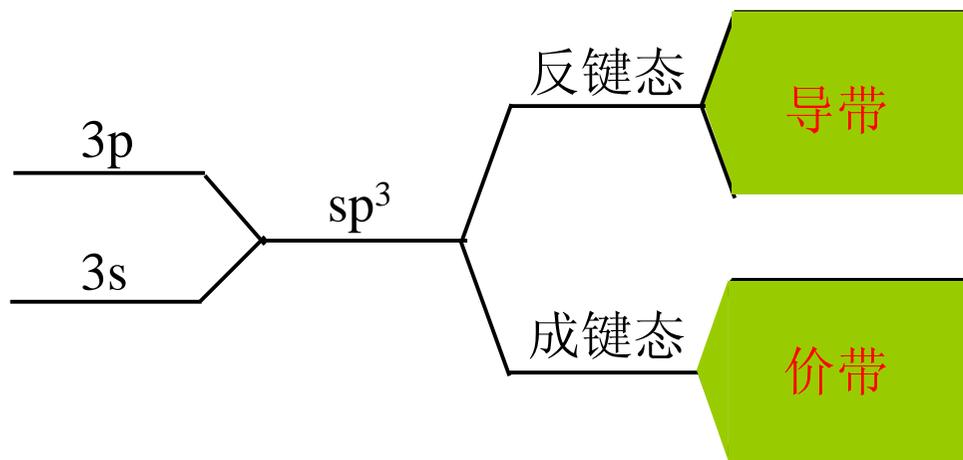
对于原子的内层电子，由于其电子轨道较小，不同原子间电子波函数重叠很少，因而形成的能带较窄。这时，原子能级与能带之间有简单的一一对应关系。

但是，对于外层电子，由于其电子轨道较大，不同原子间电子波函数就有较多的重叠，

因而形成的能带就较宽。这时，原子能级与能带之间就比较复杂，不一定有简单的一一对应关系。一个能带不一定与孤立原子的某个能级相对应，可能会出现能带的重叠。



此外，上面的讨论只考虑了处在不同格点原子相同原子态之间的相互作用，而没有考虑不同原子态之间有可能的相互作用，典型的例子是**Si, Ge**等金刚石结构的晶体：



这是由于这些原子的 **s**态能级和 **p**态能级相距较近，当他们组成晶体时，会形成一种 $sp^3$ 杂化轨道，这种轨道既非原子的 **s**轨道，也不是 **p**轨道，而是一种分子轨道，以此轨道构成**Bloch**函数，得到的是与分子轨道相对应的能带，而不是原子轨道相对应的能带，无法再用**s**或**p**来区分。

结语：紧束缚近似对原子的内层电子是相当好的近似，它还可用来近似地描述过渡金属的 **d** 带、类金刚石晶体以及惰性元素晶体的价带。紧束缚近似是定量计算绝缘体、化合物及半导体特性的有效工具。