5.2 近自由电子（Nearly Free Electron）

近自由电子近似
带隙
能带和布里渊区

为了进一步理解自由电子和 Bloch 电子之间的区别，我们来看看在周期势很弱的时候的情况。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。

近自由电子近似

$$\mathcal{H} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + U(\boldsymbol{r}) = \mathcal{H}_0 + U(\boldsymbol{r}) \qquad U(\boldsymbol{r}) = U(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_l)$$

$$U \ll \mathcal{H}_0 = \boldsymbol{p}^2/2m \qquad \boxed{\text{弱相互作用极限}}$$

- 零阶近似：自由电子

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} \quad \mathcal{H}_0|\boldsymbol{k}\rangle = \varepsilon_0(\boldsymbol{k})|\boldsymbol{k}\rangle = \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}|\boldsymbol{k}\rangle$$

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

- 自由电子的本征态是平面波，它们构成一组正交完备基

$$\langle\boldsymbol{k}'|\boldsymbol{k}\rangle = \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'}$$

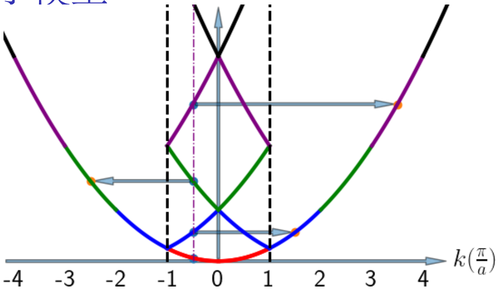
- 不同的 $\boldsymbol{k}$ 代表不同的量子态，$\boldsymbol{k}$ 的取值范围 $(-\infty, \infty)^3$

☞ 由于晶格平移不变性，晶体中 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_m$ 等价，在晶体中 $\boldsymbol{k}$ 的取值范围在第一布里渊区。

☞ 为了保持晶格平移对称性，引入空格子模型

晶体中的自由电子：空格子模型

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。



右图是在晶格常数为 a 的一维晶格中，当周期势幅度为零时能量与波矢关系图。自由电子的能量和波矢关系是抛物线，它被 Brillouin 区边界截成多段。但考虑到平移对称性的要求，可以把波矢平移倒易基矢 $2\pi/a$ 的整数倍，以使波矢都处于简约区里。这样在简约区里，同一个简约波矢可以对应不同的本征态和本征能量。

为了区分这些态，再引入一个能带指标 n，用以描述具有相同简约波矢但是不同能量的态。

$$|\psi^{(0)}_{n\boldsymbol{k}}\rangle = |\boldsymbol{k}_n\rangle = |\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n\rangle \qquad \boxed{\boldsymbol{k} \in \text{1st BZ}}$$

$$\psi^{(0)}_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|\psi^{(0)}_{n\boldsymbol{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n)\cdot\boldsymbol{r}}$$

$$\psi^{(0)}_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi^{(0)}_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \boxed{\text{Bloch 定理}}$$

晶体中的自由电子：一维空格子模型

- 自由电子本征态、本征能量

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \qquad \varepsilon_0(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m} \qquad \boldsymbol{k} \in (-\infty, \infty)$$

- 一维空晶格模型本征态、本征能量： $k \in (-\pi/a, \pi/a]$

$$|\psi_{2n}^0(k)\rangle = |\psi^0[k - sign(k)\frac{2n\pi}{a}]\rangle$$

$$\varepsilon_{2n}^0(k) = \hbar^2[k - sign(k)\frac{2n\pi}{a}]^2/(2m)$$

$$|\psi_{2n+1}^0(k)\rangle = |\psi^0[k - sign(k)\frac{2n\pi}{a}]\rangle$$

$$\varepsilon_{2n+1}^0(k) = \hbar^2[k + sign(k)\frac{2n\pi}{a}]^2/(2m)$$

- 三维空晶格模型本征态、本征能量： k ∈1st BZ

$$|\psi_n^0(\boldsymbol{k})\rangle = |\psi^0(\boldsymbol{k}_n)\rangle = |\boldsymbol{k}_n\rangle \qquad \boldsymbol{k}_n = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_n(\boldsymbol{k}) \in \text{第 n 个布里渊区}$$

$$\varepsilon_n^0(\boldsymbol{k}) = \varepsilon^0(\boldsymbol{k}_n) = \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2[\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_n(\boldsymbol{k})]^2}{2m}$$

近自由电子近似

$$\mathcal{H} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + U(\boldsymbol{r}) = \mathcal{H}_0 + U(\boldsymbol{r}) \qquad U(\boldsymbol{r}) = U(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_l)$$

- 微扰矩阵元 $\langle \psi^{(0)}_{n\boldsymbol{k}} | U | \psi^{(0)}_{n'\boldsymbol{k}'} \rangle$

$$\langle \psi^{(0)}_{n\boldsymbol{k}} | U | \psi^{(0)}_{n'\boldsymbol{k}'} \rangle = \frac{1}{V} \int e^{-i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n)\cdot\boldsymbol{r}} U(\boldsymbol{r}) e^{i(\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{G}_{n'})\cdot\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r}$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{R}_l} \int_\Omega e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_{n'}-\boldsymbol{G}_n)\cdot(\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{r})} U(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l) d\boldsymbol{r}$$

$\boxed{\Omega\text{：原胞}}$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{R}_l} e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_l} \int_\Omega U(\boldsymbol{r}) e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_{n'}-\boldsymbol{G}_n)\cdot\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r}$$

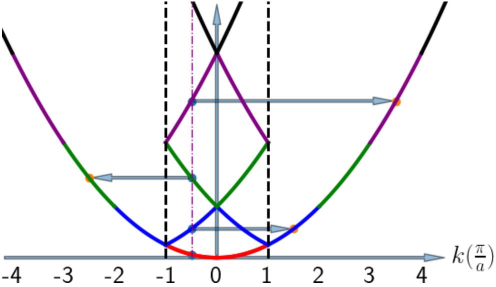
$$= \frac{1}{V} N \delta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} \int_\Omega U(\boldsymbol{r}) e^{i(\boldsymbol{G}_{n'}-\boldsymbol{G}_n)\cdot\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r} = \delta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} U(\boldsymbol{G}_n - \boldsymbol{G}_{n'}) = \delta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}} U_{nn'}$$

$$U(\boldsymbol{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_\Omega e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}} U(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}$$

☞周期场的 Fourier 变换

近自由电子近似

- 周期场只会把具有相同简约波矢、不同能带指标的自由电子态耦合起来
- 不同简约波矢的态没有耦合，可以分开来考虑
- 本征方程



$$
\mathcal{H}(\boldsymbol{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1^0(\boldsymbol{k}) & U_{12} & U_{13} & \cdots \\ U_{21} & \varepsilon_2^0(\boldsymbol{k}) & U_{23} & \cdots \\ U_{31} & U_{32} & \varepsilon_3^0(\boldsymbol{k}) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}
$$

$$
\mathcal{H}(\boldsymbol{k})|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle = \varepsilon_n(\boldsymbol{k})|\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle \qquad |\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle = \sum_m C_{nm}|\psi_{m\boldsymbol{k}}^{(0)}\rangle
$$

- 如果周期场很弱，并且不同 $|\psi_{n\boldsymbol{k}}^{(0)}\rangle$ 的本征能量先差都很远，那么可以用非简并微扰。

近自由电子近似：非简并情况

如果周期场很弱，并且不同 $|\psi_{n\boldsymbol{k}}^{(0)}\rangle$ 的本征能量先差都很远，那么可以用非简并微扰。

能量： $$\varepsilon_n(\boldsymbol{k}) = \varepsilon_n^0(\boldsymbol{k}) + U_0 + \sum_{m\neq n} \frac{|U_{m,n}|^2}{\varepsilon_n^0(\boldsymbol{k}) - \varepsilon_m^0(\boldsymbol{k})}$$

波函数： $$|\psi_n(\boldsymbol{k})\rangle = |\psi_n^0(\boldsymbol{k})\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{\langle\psi_m^0(\boldsymbol{k})|U|\psi_n^0(\boldsymbol{k})\rangle}{\varepsilon_n^0(\boldsymbol{k}) - \varepsilon_m^0(\boldsymbol{k})} |\psi_m^0(\boldsymbol{k})\rangle$$

$$= |\psi^0(\boldsymbol{k}_n)\rangle + \sum_{n\neq m} \frac{U_{\boldsymbol{k}_n - \boldsymbol{k}_m}}{\varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k}_m)} |\psi^0(\boldsymbol{k}_m)\rangle$$

$$\boldsymbol{k}_n - \boldsymbol{k}_m = \boldsymbol{G} \neq 0$$

$$\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|\psi_n(\boldsymbol{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\boldsymbol{k}_n\cdot\boldsymbol{r}} \left[1 + \sum_{\boldsymbol{G}\neq 0} \frac{U_{\boldsymbol{G}}}{\varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n + \boldsymbol{G})} e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \times u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

近自由电子近似

能量：$$\varepsilon_n(\boldsymbol{k}) = \varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n) + U_0 + \sum_{\boldsymbol{G}\neq 0} \frac{|U_{\boldsymbol{G}}|^2}{\varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n + \boldsymbol{G})}$$

能量修正中的 U_0 一项是晶格周期势场的平均值的贡献，这是一个对所有波矢都相同的常数项，可以忽略不计。$U_{\boldsymbol{G}}$ 对能量的修正只有二次方的贡献。

☞ Bloch 定理：波函数分为两个部分，第一部分是平面波，第二部分是晶格周期函数，$\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$

$$u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{G}_n(k)\cdot\boldsymbol{r}} \left[1 + \sum_{\boldsymbol{G}\neq 0} \frac{U_{\boldsymbol{G}}}{\varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n + \boldsymbol{G})} e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}\right]$$

$$u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_l) = e^{i\boldsymbol{G}_n(\boldsymbol{k})\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)} \left[1 + \sum_{\boldsymbol{G}} \frac{U_{\boldsymbol{G}}}{\varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n + \boldsymbol{G})}\right]$$

$$= u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \qquad \boxed{e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{R}_n} = 1}$$

近自由电子近似

$$u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{G}_n(k)\cdot\boldsymbol{r}}\left[1 + \sum_{\boldsymbol{G}\neq 0} \frac{U_{\boldsymbol{G}}}{\varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n + \boldsymbol{G})} e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}\right]$$

$u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 第一项 1 可视为从晶体外部入射的波矢 $\boldsymbol{k}_n$ 的电子波，第二项表示该波受晶格影响而产生的散射波。因子 $\frac{U_{\boldsymbol{G}}}{\varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n)-\varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n+\boldsymbol{G})}$ 是波矢为 $\boldsymbol{k}_n + \boldsymbol{G}$ 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某个散射波具有相同的位相，不同原子的产生的散射波将相互加强，从而使散射波振幅变得很大。例如入射平面波的波长 $\lambda = 2\pi/|k_n|$ 正好满足条件 $2a = m\lambda$ 时，相邻两原子产生的弹性反射波就会有相同的位相。这种情况下，周期场的影响就不能当作微扰了，用非简并微扰论得到的散射波的振幅发散。

近自由电子近似：简并

当态集合 $\{|\psi_n^0(\boldsymbol{k})\rangle\}$ 里至少有两个态的能量比较接近时，需要采用简并微扰理论。在二维或者三维中，可以有多个态能量比较接近，计算比较复杂。而在一维情况下，集合里最多只有两个态能量比较接近，因此计算比较简单。下面我们先处理较为简单的一维体系。假设晶格常数为 a，那么 $\boldsymbol{G}_m = 2m\pi/a$，$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$

在计算的时候，可以先忽略能量和这两个态相差比较远的其它态，只考虑能量比较接近的两个态 $\boldsymbol{k}_n$ 和 $\boldsymbol{k}_n + \boldsymbol{G}$。

令 $\boldsymbol{G} = 2m\pi/a$，简并条件是 $\varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n) = \varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n+\boldsymbol{G}) \Rightarrow 2\boldsymbol{k}_n \cdot \boldsymbol{G} + \boldsymbol{G}^2 = 0$
☞ 所以简并时，$\boldsymbol{k}$ 在布里渊区边界。一维时 $\boldsymbol{k}_n = -\boldsymbol{G}/2 = -m\pi/a$，

从波的角度来说，这是 $n\lambda = 2a$，这实际上就是正入射时 Bragg 反射条件。

也就是说当 $\boldsymbol{k}_n$ 布里渊区边界附近时，$\varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n)$ 和 $\varepsilon_0(\boldsymbol{k}_n + \boldsymbol{G})$ 很接近，需要用简并微扰理论。

近自由电子近似：简并

考虑晶格周期势后，系统的本征波函数是这两个态的组合 $\alpha_{\boldsymbol{k}}|\boldsymbol{k}\rangle + \alpha_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}\rangle$，系数 α 们满足如下本征方程

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0(\boldsymbol{k}) & U_{\boldsymbol{G}} \\ U^*_{\boldsymbol{G}} & \varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\boldsymbol{k}} \\ \alpha_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}} \end{pmatrix} = \varepsilon(\boldsymbol{k}) \begin{pmatrix} \alpha_{\boldsymbol{k}} \\ \alpha_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}} \end{pmatrix}$$

本征能量

$$\varepsilon_\pm(\boldsymbol{k}) = \frac{\varepsilon_0(\boldsymbol{k}) + \varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left[\varepsilon_0(\boldsymbol{k}) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\right]^2 + 4|U_{\boldsymbol{G}}|^2}$$

☞ 如果 $\varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k}) \gg |U_{\boldsymbol{G}}|$

$$\varepsilon_+(\boldsymbol{k}) \simeq \varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}) + \frac{|U_G|^2}{\varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k})}$$

$$\varepsilon_-(\boldsymbol{k}) \simeq \varepsilon_0(\boldsymbol{k}) - \frac{|U_G|^2}{\varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k})}$$

这个结果和只有两个态时的非简并解相同。结果是使原来能量较高的 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$ 态能量升高，而能量较低的 $\boldsymbol{k}$ 态的能量降低。微扰使得能量差进一步加大。

近自由电子近似：简并

本征能量

$$\varepsilon_{\pm}(\boldsymbol{k}) = \frac{\varepsilon_0(\boldsymbol{k}) + \varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left[\varepsilon_0(\boldsymbol{k}) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\right]^2 + 4|U_{\boldsymbol{G}}|^2}$$

☞ 如果 $\varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k}) \ll |U_{\boldsymbol{G}}|$

$$\varepsilon_{\pm}(\boldsymbol{k}) = \frac{\varepsilon_0(\boldsymbol{k}) + \varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})}{2} \pm \left\{|U_{\boldsymbol{G}}| + \frac{[\varepsilon_0(\boldsymbol{k}) - \varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})]^2}{8|U_{\boldsymbol{G}}|}\right\}$$

$$\boldsymbol{k} = -\frac{n\pi}{a}(1-\Delta) \qquad\qquad \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G} = \frac{n\pi}{a}(1+\Delta)$$

$$\varepsilon_0(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}(1-\Delta)^2 = T_n(1-\Delta)^2 \qquad\qquad \varepsilon_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}) = T_n(1+\Delta)^2$$

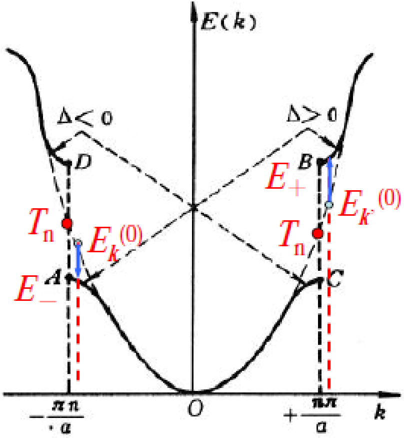
$$\varepsilon_{+}(\boldsymbol{k}) = T_n + |U_{\boldsymbol{G}}| + \Delta^2 T_n\left(\frac{2T_n}{|U_G|} + 1\right) \qquad\qquad T_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi}{2ma^2}$$

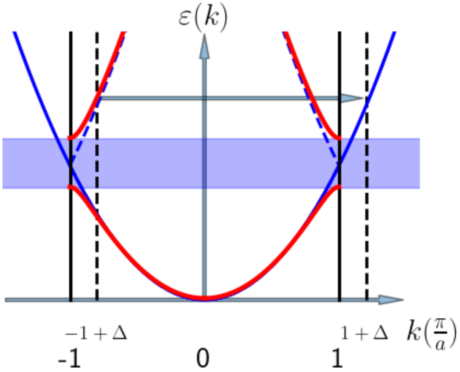
$$\varepsilon_{-}(\boldsymbol{k}) = T_n - |U_{\boldsymbol{G}}| - \Delta^2 T_n\left(\frac{2T_n}{|U_G|} - 1\right)$$

近自由电子近似：简并

$$\varepsilon_+(\boldsymbol{k}) = T_n + |U_{\boldsymbol{G}}| + \Delta^2 T_n\left(\frac{2T_n}{|U_G|} + 1\right)$$

$$\varepsilon_-(\boldsymbol{k}) = T_n - |U_{\boldsymbol{G}}| - \Delta^2 T_n\left(\frac{2T_n}{|U_G|} - 1\right)$$





近自由电子近似：简并

以上的结果表明，两个相互影响的态 k 和 $k+G$，微扰后的能量分别为 ε_+ 和 ε_-，当 $\Delta > 0$ 时，$k+G$ 态的能量比 k 态高，微扰后使 $k+G$ 态的能量升高，而 k 态的能量降低。当 $\Delta \to 0$ 时，分别以抛物线的方式趋于 $T_n \pm |U_G|$。对于 $\Delta < 0$，k 态的能量比 $k+G$ 态高，微扰的结果使 k 态的能量升高，而 $k+G$ 态的能量降低。从以上的分析说明，由于周期场的微扰，能量 $\varepsilon(\boldsymbol{k})$ 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

$$E_g = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = 2|U_G|$$

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。

近自由电子近似：简并

简并时（$\Delta = 0$）的波函数。$k = n\pi/a$，$k + G = -n\pi/a = -k$，$\varepsilon_0(k) = \varepsilon_0(k+G) = T_n$，进一步假设 $U_G = U_G^* < 0$ 是实数。波函数是 $|\psi^\pm\rangle = \alpha_k^\pm|k\rangle + \alpha_{-k}^\pm|-k\rangle$，系数由本征方程决定

$$\begin{pmatrix} T_n & U_G \\ U_G^* & T_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_k^\pm \\ \alpha_{-k}^\pm \end{pmatrix} = \varepsilon_\pm \begin{pmatrix} \alpha_k^\pm \\ \alpha_{-k}^\pm \end{pmatrix} \Longrightarrow \begin{pmatrix} \mp|U_G| & U_G \\ U_G & \mp|U_G| \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_k^\pm \\ \alpha_{-k}^\pm \end{pmatrix} = 0$$

$$\Longrightarrow \begin{pmatrix} \alpha_k^\pm \\ \alpha_{-k}^\pm \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm U_G/|U_G| \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \mp 1 \end{pmatrix}$$

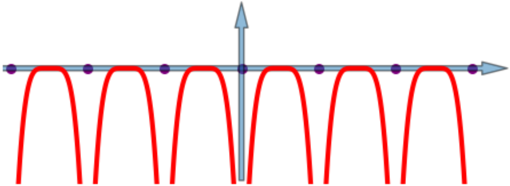
$$\psi^-(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_k(x) + \psi_{-k}(x)] = \frac{1}{\sqrt{2L}}[e^{i\frac{n\pi x}{a}} + e^{-i\frac{n\pi x}{a}}] = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\frac{n\pi x}{a}$$

$$\psi^+(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_k(x) - \psi_{-k}(x)] = i\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\frac{n\pi x}{a}$$

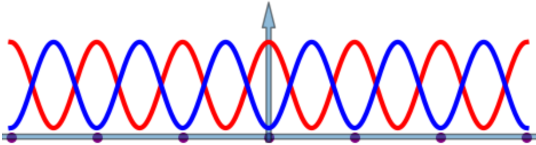
从散射角度看，是发生 Bragg 散射。入射波和反射波组合起来，形成驻波。

近自由电子近似：简

$$\psi^-(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\cos\frac{n\pi x}{a}$$



$$\psi^+(x) = i\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi x}{a}$$



两种波函数对应的电子密度分布示意图：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。

晶体里的电子波

晶体里的不同波的传播具有共性，电子波也不例外。

- X-射线
  - 不满足 Bragg 散射条件时，X-射线基本不受散射，直接透过晶体。
  - 满足 Bragg 条件时，受到强烈的散射。
- 电子
  - 不满足 Bragg 散射条件，电子基本不受散射，和自由电子类似。
  - 满足 Bragg 条件时，受到强烈的散射，偏离自由电子行为。

☞ 从晶体外入射的电子受到晶体散射，波矢从纯粹的 $\boldsymbol{k}$ 变为 $\{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m\}$ 的混合。这种混合使得自由电子变成了 Bloch 电子。

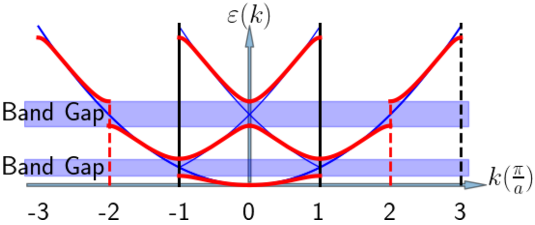
☞ 当 $\boldsymbol{k}$ 远离 BZ 边界时，受到散射很小，Bloch 电子几乎和自由电子没有区别。

☞ 当 $\boldsymbol{k}$ 靠近 BZ 边界时，受到强烈的散射，Bloch 电子和自由电子有很大不同，从行进波变为了驻波。

能带结构

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 Brillouin 区区心和边界处，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。



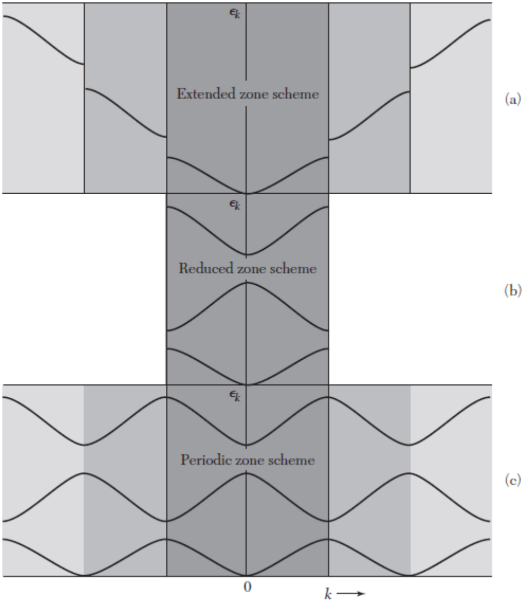
近自由电子近似下晶体电子的能级区分成为电子可以占据的能带以及禁带。

能量处于禁带内的电子不能晶体里不能传播。以这些能量入射的电子会被强烈地反射。

布里渊区和能带

在 k 空间中，电子能量 $\varepsilon_n(k)$ 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。

这种表示的好处是和自由电子比较接近，保持了自由电子的部分图像。缺点是一个能带被分成好几块。

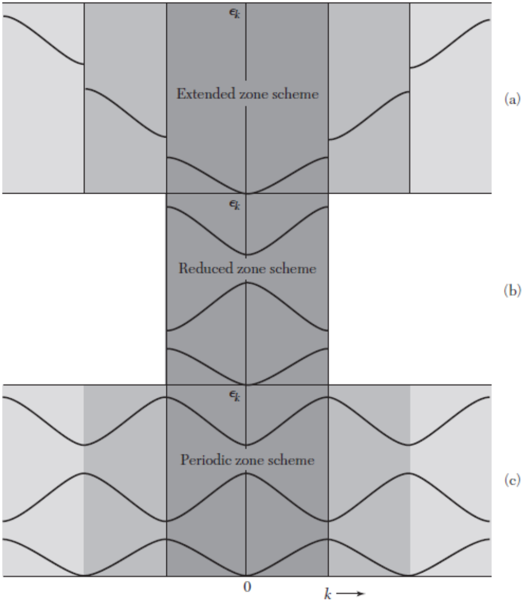


Kittel, Fig. 7.4

布里渊区和能带

若将波矢量 $\boldsymbol{k}$ 限制在简约区中，由于 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m$ 所对应的平移算符本征值相同，也就是说，$\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m$ 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 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m$ 是等价的。因此，可以将 $\boldsymbol{k}$ 限制在简约区中。

$\varepsilon_n(\boldsymbol{k})$ 的这种表示法称为简约布里渊区图象。优点是一个波矢对应于一个平移算符本征值。这是我们最常用的一种表示方式。

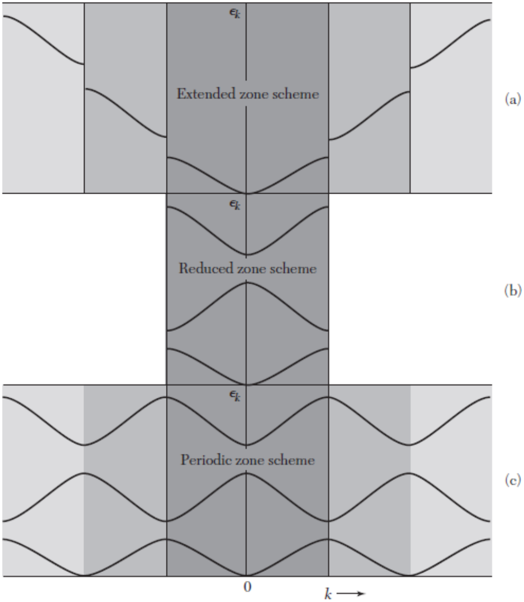


Kittel, Fig. 7.4

布里渊区和能带

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 $\varepsilon_n(\boldsymbol{k})$。对于给定的能带 n，$\varepsilon_n(\boldsymbol{k})$ 是 k 的连续函数。

因为我们认为 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m$ 等价，所以 $\varepsilon_n(\boldsymbol{k})$ 的简约布里渊区图象中的第 n 个能带可以看成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 $\boldsymbol{G}_m$ 而得来的。



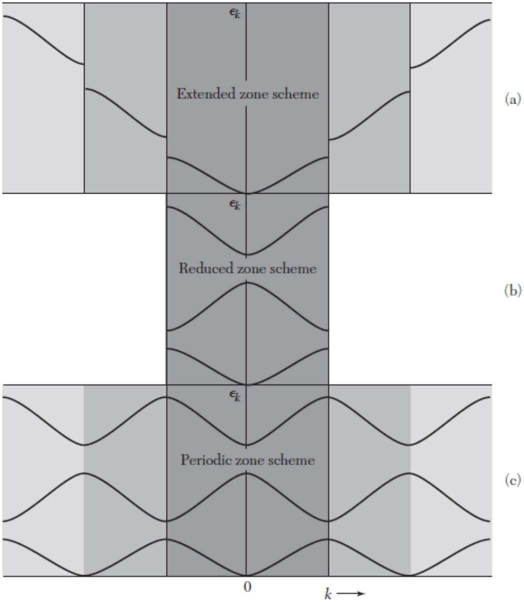
Kittel, Fig. 7.4

布里渊区和能带

由于认为 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m$ 等价，因而可以认为能量 $\varepsilon_n(\boldsymbol{k})$ 和波函数 $\psi_{n\boldsymbol{k}}$ 是 $\boldsymbol{k}$ 空间中以倒格矢 $\boldsymbol{G}_m$ 为周期的周期函数，

即 $\varepsilon_n(\boldsymbol{k})=\varepsilon_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m)$，以及 $\psi_{n\boldsymbol{k}}=\psi_{n\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m}$。

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：$\varepsilon_n(\boldsymbol{k})=\varepsilon_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m)$。这种表示法称为周期布里渊区图象。



Kittel, Fig. 7.4

周期布里渊区的拓扑性

- 1D
  周期线段： $ka = [-\pi, \pi)$
  $\Leftrightarrow$ 圆圈： $\theta = ka = [-\pi, \pi)$
- 2D
  周期正方形
  $\Leftrightarrow$ 游泳圈： $\theta_x = k_x a = [-\pi, \pi), \theta_y = k_y b = [-\pi, \pi)$
- 3D
  高维游泳圈