

能带论 — 近自由电子

赵瑾（主讲） 郑奇靖（辅助）

中国科学技术大学，物理系

zqj@ustc.edu.cn

2023 年 5 月 24 日

1 空格子模型

2 近自由电子

3 Kronig-Penney 模型

✿ 我们假设**周期势场为零** $V(\mathbf{r}) = 0$ ，但同时又要求解满足晶体的平移对称性：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1)$$

这种模型我们称之为**空格子模型** (*empty lattice model*)。

☞ 显然，式(1)的解就是平面波：

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (2)$$

平面波的能量为：

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} \quad (3)$$

☞ 同时， $V(\mathbf{r}) = 0$ 显然也是一个周期性势场。根据布洛赫定理，式(2)可以写成布洛赫波的形式。我们知道，任意的平面波波矢 \mathbf{q} 都可以写成：

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}; \quad (\mathbf{k} \in 1^{st} \text{ BZ}) \quad (4)$$

则式(2)可以写成

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (5)$$

空格子模型的色散关系

✿ 在空格子模型下，能量可以写成

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} \quad (6)$$

☞ 布里渊区边界和中心会发生能量简并的情况！

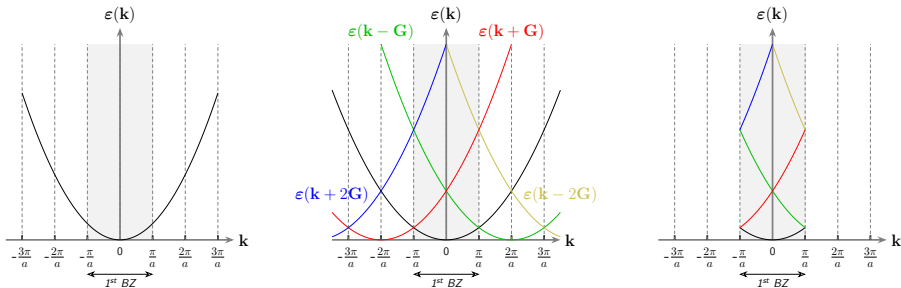


图 - 空格子模型的色散关系：扩展布里渊区（左）、周期布里渊区（中）以及简约布里渊区图像（右）。

1 空格子模型

2 近自由电子

3 Kronig-Penney 模型

微扰论的一些结论

- ✿ 假设哈密顿量可以写成两部分之和： $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ ，其中 \hat{V} 可以视作微扰， \hat{H}_0 的本征值和本征向量分别为 ε_n^0 和 $|n^0\rangle$ ，即

$$\hat{H}_0 |n^0\rangle = \varepsilon_n^0 |n^0\rangle \quad (7)$$

求 \hat{H} 的本征值和本征向量

$$\hat{H} |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle \quad (8)$$

- ✿ **非简并微扰论** 给出 \hat{H} 的本征值的二阶近似

$$\varepsilon_n = \varepsilon_n^0 + \varepsilon_n^1 + \varepsilon_n^2 \quad (9)$$

其中，本征值一阶和二阶修正为：

$$\varepsilon_n^1 = \langle n^0 | \hat{V} | n^0 \rangle \quad (10)$$

$$\varepsilon_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | \hat{V} | n^0 \rangle \langle n^0 | \hat{V} | m^0 \rangle}{\varepsilon_n^0 - \varepsilon_m^0} \quad (11)$$

波函数的一阶修正为

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | \hat{V} | n^0 \rangle}{\varepsilon_n^0 - \varepsilon_m^0} |m^0\rangle \quad (12)$$

- ✿ 假设 $|n^0\rangle$ 处有 M 重简并，记为 $|n_j^0\rangle$ ($j = 1, \dots, M$)

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \ddots & & & \\ & \langle n_i^0 | \hat{V} | n_j^0 \rangle & & \\ & & \ddots & \\ & & & \ddots \end{bmatrix}}_{M \times M} \quad (13)$$

简并微扰论 给出 \hat{H} 本征值的一阶近似为以上 $M \times M$ 矩阵的本征值。**非简并可以看成 1×1 简并特殊情况。**

周期性函数的傅里叶变换

✿ 我们知道，周期性函数的傅里叶变换只有波矢等于倒格矢 \mathbf{G} 的分量不为零，即

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{V}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \iff$$

$$\begin{aligned} \tilde{V}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{V} \int_{\text{all space}} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N_c \Omega} \sum_{\mathbf{R}_L} \int_{\text{unit cell}} V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L)} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\text{unit cell}} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \iff \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{R}_L} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_L} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{G}} \end{aligned} \quad (14)$$

✿ 由此，我们可以得到如下结论

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle &= \frac{1}{V} \int_{\text{all space}} e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} \left[\sum_{\mathbf{G}} \tilde{V}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \tilde{V}(\mathbf{G}) \left[\frac{1}{V} \int_{\text{all space}} e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right] = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{V}(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q},\mathbf{G}} \end{aligned} \quad (15)$$

☞ 周期场中只有 $|\mathbf{q}\rangle$ 和 $|\mathbf{q} + \mathbf{G}\rangle$ 之间才有耦合。

☞ 当 $\mathbf{q} = \mathbf{q}'$ 时， $\langle \mathbf{q} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle = \tilde{V}(\mathbf{G} = 0)$ ， $\tilde{V}(0)$ 就是 $V(\mathbf{r})$ 在单胞内的平均值。

近自由电子模型

- 近自由电子模型 (*nearly-free electron*) 以空格子中的自由电子为**零级近似**，把周期性势场 $V(\mathbf{r})$ 当成**微扰**，即

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (16)$$

- 空格子模型下的波函数和本征值

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (17)$$

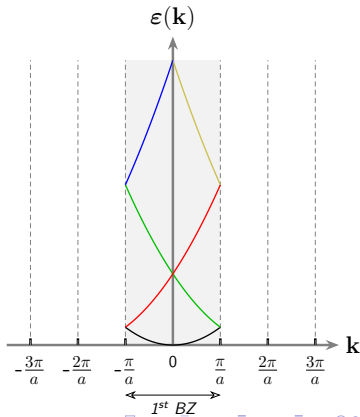
$$\epsilon_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m} \quad (18)$$

其中， \mathbf{k} 属于第一布里渊区。

- 在布里渊区的边界和中心附近，存在能量非常接近的态，这些地方需要用到简并微扰论。

比如， $\mathbf{k} = \frac{\pi}{a}$

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2}{2m} \quad (19)$$



❁ 我们首先考虑**非简并**的情况，此时微扰论给出能量的**二级近似**为：

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\mathbf{k}} &= \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{q} \neq \mathbf{k}} \frac{\langle \mathbf{q} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{q}}^0} \\ &= \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \tilde{V}(0) + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\tilde{V}(\mathbf{G}) \tilde{V}(-\mathbf{G})}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^0}\end{aligned}\quad (20)$$

❁ 波函数的一级近似：

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \sum_{\mathbf{q} \neq \mathbf{k}} \frac{\langle \mathbf{q} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{q}}^0} |\mathbf{k}\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\tilde{V}(\mathbf{G})}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^0} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \quad (21)$$

可以看到，波函数(21)的形式满足布洛赫波的形式：

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\tilde{V}(\mathbf{G})}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^0} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \quad (22)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \left[1 + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\tilde{V}(\mathbf{G})}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^0} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \right] \quad (23)$$

1 空格子模型

2 近自由电子

3 Kronig-Penney 模型

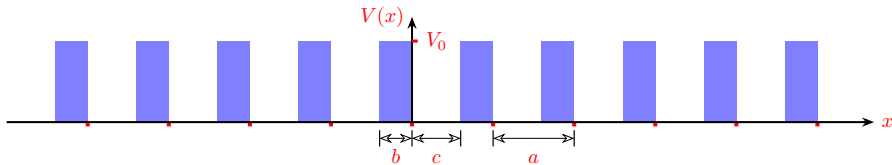


图 - Kronig-Penney 模型示意图：一维周期方势阱，周期为 a ，方势阱宽度为 b ，势阱深度为 V_0 。

✿ 在 $x \in [0, c]$ 区域，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x) \quad \Rightarrow \quad \psi(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx} \quad (K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}) \quad (24)$$

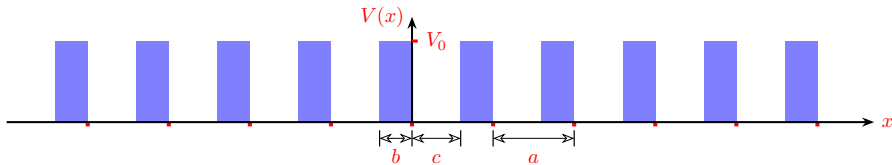


图 - Kronig-Penney 模型示意图：一维周期方势阱，周期为 a ，方势阱宽度为 b ，势阱深度为 V_0 。

✿ 在 $x \in [0, c]$ 区域，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x) \Rightarrow \psi(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx} \quad (K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}) \quad (24)$$

✿ 在 $x \in [-b, 0]$ 区域，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V_0\psi(x) = E\psi(x) \Rightarrow \psi(x) = Ce^{iQx} + De^{-iQx} \quad (Q = \sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}}) \quad (25)$$

当 $E < V_0$ 时， $Q = i\sqrt{2m|E - V_0|/\hbar^2}$ 。

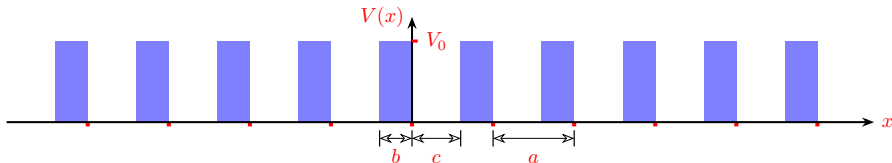


图 – Kronig-Penney 模型示意图：一维周期方势阱，周期为 a ，方势阱宽度为 b ，势阱深度为 V_0 。

- ✿ 式(24)和(25)中的系数 A, B, C, D 是待定系数，由边界条件确定：我们要求波函数在边界处连续且平滑，即

$$\psi(0^-) = \psi(0^+) \quad (26)$$

$$\psi'(0^-) = \psi'(0^+)$$

同时，根据布洛赫定理 $\psi(x+a) = e^{ika}\psi(x)$ ，我们又要求

$$\psi(c^-) = e^{ika}\psi(-b^+) \quad (27)$$

$$\psi'(c^-) = e^{ika}\psi'(-b^+)$$

✿ 根据边界条件(26)我们可以得到

$$\begin{aligned} & \xrightarrow{\text{inverse}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ iK & -iK \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ iQ & -iQ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} \\ \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -\frac{i}{K} \\ 1 & \frac{i}{K} \end{bmatrix} & \Rightarrow \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \underbrace{\frac{1}{2K} \begin{bmatrix} K+Q & K-Q \\ K-Q & K+Q \end{bmatrix}}_{\text{记为 } T} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (28)$$

✿ 根据边界条件(27)我们可以得到

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ iK & -iK \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{iKc} & 0 \\ 0 & e^{-iKc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = e^{ika} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ iQ & -iQ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-iQb} & 0 \\ 0 & e^{iQb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} \\ \Rightarrow \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} & = \underbrace{\begin{bmatrix} e^{-iKc} & 0 \\ 0 & e^{iKc} \end{bmatrix} \frac{e^{ika}}{2K} \begin{bmatrix} K+Q & K-Q \\ K-Q & K+Q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-iQb} & 0 \\ 0 & e^{iQb} \end{bmatrix}}_{\text{记为 } T_p} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (29)$$

✿ A, B, C, D 有解的条件是 $\det(T_p - T)$ 为 0。

✿ 化简之后, T_p 矩阵写成:

$$T_p = \frac{e^{ika}}{2K} \begin{bmatrix} (K+Q)[e^{-i(Kc+Qb)}] & (K-Q)[e^{-i(Kc-Qb)}] \\ (K-Q)[e^{i(Kc-Qb)}] & (K+Q)[e^{i(Kc+Qb)}] \end{bmatrix} \quad (30)$$

✿ 因此 $U = e^{-ika}(T_p - T)$ 矩阵可以写成:

$$U = \frac{1}{2K} \begin{bmatrix} (K+Q)[e^{-i(Kc+Qb)} - e^{-ika}] & (K-Q)[e^{-i(Kc-Qb)} - e^{-ika}] \\ (K-Q)[e^{i(Kc-Qb)} - e^{-ika}] & (K+Q)[e^{i(Kc+Qb)} - e^{-ika}] \end{bmatrix} \quad (31)$$

✿ 由行列式 $\det(U) = 0$ 可以得到

$$\begin{aligned} \det(U) = & (K+Q)^2 \left[1 - 2e^{-ika} \cos(Kc+Qb) + e^{-2ika} \right] \\ & - (K-Q)^2 \left[1 - 2e^{-ika} \cos(Kc-Qb) + e^{-2ika} \right] = 0 \end{aligned} \quad (32)$$

上式两边同乘 e^{ika}

$$\begin{aligned} (K+Q)^2 [2 \cos(ka) - 2 \cos(Kc+Qb)] &= (K-Q)^2 [2 \cos(ka) - 2 \cos(Kc-Qb)] \\ \Rightarrow 4KQ \cos(ka) &= 4KQ \cos(Kc) \cos(Qb) - 2(K^2 + Q^2) \sin(Kc) \sin(Qb) \end{aligned} \quad (33)$$

✿ 于是，我们得到如下关系：

$$\cos(ka) = \cos(Qb) \cos(Kc) - \frac{K^2 + Q^2}{2KQ} \sin(Qb) \sin(Kc) \quad (E > V_0) \quad (34)$$

$$\cos(ka) = \cosh(Qb) \cos(Kc) - \frac{K^2 - Q^2}{2KQ} \sinh(Qb) \sin(Kc) \quad (E < V_0) \quad (35)$$

其中

$$K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}, \quad Q = \sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}} \quad (36)$$

从式(34)到(35)利用了

$$\cos(iQb) = \frac{e^{i(iQb)} + e^{-i(iQb)}}{2} = \cosh(Qb) \quad (37)$$

$$\sin(iQb) = \frac{e^{i(iQb)} - e^{-i(iQb)}}{2i} = i \times \sinh(Qb) \quad (38)$$

式(34)和 (35)给出了 Kronig-Penney 模型的本征能量 E (K 和 Q) 和 k 的关系，即色散关系！

Kronig-Penney 模型色散关系

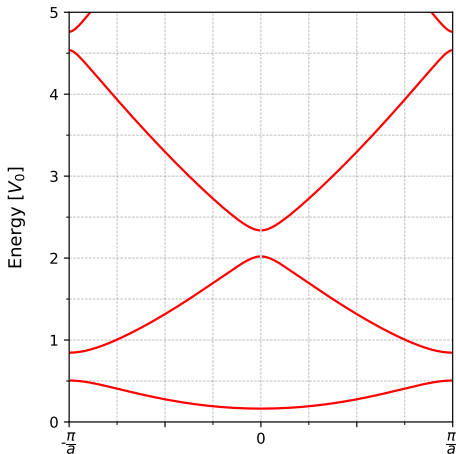


图 - Kronig-Penney 模型色散曲线, 其中 $a = 1.0$, $b = 0.2$, $V_0 = 10$, 参数单位采用原子单位制¹, 即 $m_e = \hbar = e = 1$, 在此单位制下, 能量单位为哈特里 (Hartree, 记为 E_h , $1 E_h \approx 27.2 \text{ eV}$), 长度单位为玻尔 (Bohr, 记为 a_0 , $1 a_0 \approx 0.529 \text{ \AA}$)。

¹https://en.wikipedia.org/wiki/Hartree_atomic_units

- ✿ 一般情况下，式(34)和(35)的求解比较复杂，不能解析求解，只能数值计算得到。我们考虑 $b \rightarrow 0$ 极限，即 δ -势的情况：

$$b \rightarrow 0 (c \rightarrow a), \quad V_0 \rightarrow \infty, \quad V_0 b = \text{const}$$

$$Qb = b\sqrt{2m|E - V_0|/\hbar^2} \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \sin(Qb)/\sinh(Qb) & \rightarrow Qb \\ \cos(Qb)/\cosh(Qb) & \rightarrow 1 \end{cases}$$

$$K^2 b = b \times 2mE/\hbar^2 \rightarrow 0$$

- ✿ 式(34)和(35)变成：

$$\begin{aligned} \cos(ka) &= \begin{cases} \cos(Ka) - \frac{K^2 + Q^2}{2KQ} (Qb) \sin(Ka) & (E > V_0) \\ \cos(Ka) - \frac{K^2 - Q^2}{2KQ} (Qb) \sin(Ka) & (E < V_0) \end{cases} \\ &= \begin{cases} \cos(Ka) - \frac{Q^2 ab}{2} \frac{\sin(Ka)}{Ka} & (E > V_0) \\ \cos(Ka) + \frac{Q^2 ab}{2} \frac{\sin(Ka)}{Ka} & (E < V_0) \end{cases} = F(Ka) \end{aligned} \quad (39)$$

- ✿ 显然，上式有解的条件是 $|F(Ka)| \leq 1$ 。由于 $V_0 \rightarrow \infty$ ，实际上我们只需要关系 $E < V_0$ 的情况即可。

- 在图中阴影区, $|F(Ka)| \geq 1$, 不能满足式(39), 这也意味着允许的能量 $E = \hbar^2 K^2/2m$ 呈**带状结构**, 且**存在能隙**。能隙位于 $k = \pm \frac{\pi}{a}$ (注意不是 K), 即第一布里渊区边界处。
- 当 $E < V_0$ 时, $K=0$ 附近的 $F(Ka) > 1$, 这也意味着 $E = \hbar^2 K^2/2m > 0$, 这与一维方势阱最低能量不为 0 相符。

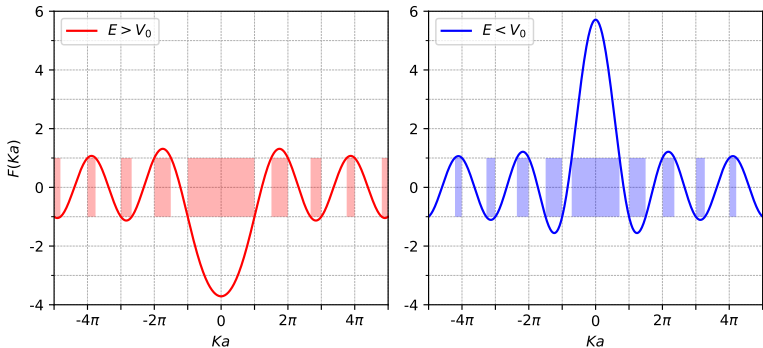


图 - δ -势 Kronig-Penney 模型 $F(Ka)$ 曲线, 其中 $P = \frac{Q^2 ab}{2} = \frac{3}{2}\pi$, 图中阴影区 $|F(Ka)| \geq 1$ 。

Kronig-Penney 模型 — δ 势

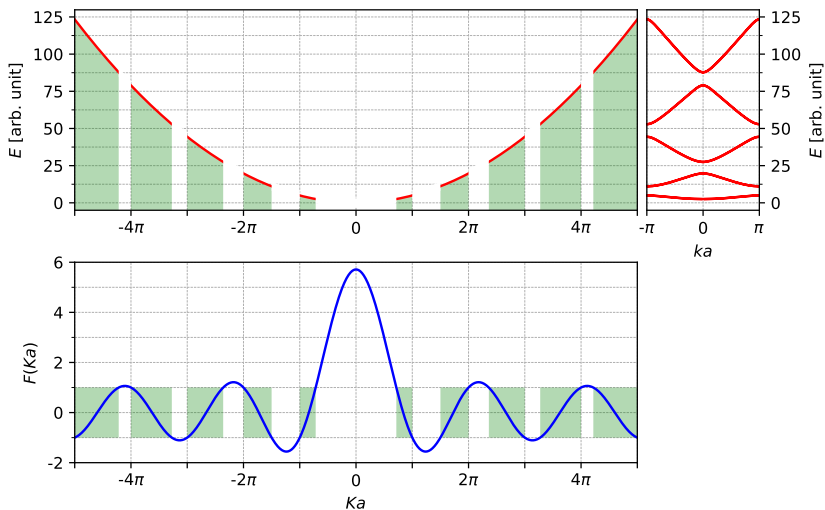


图 - δ -势 Kronig-Penney 模型能带和能隙形成示意图, 其中 $E = \hbar^2 K^2 / 2m$ 。图中绿色阴影区 $\cos(ka) = F(Ka)$ 关系式成立, 允许的 k 的取值范围是 $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$

δ 势 Kronig-Penney 模型 — 色散关系

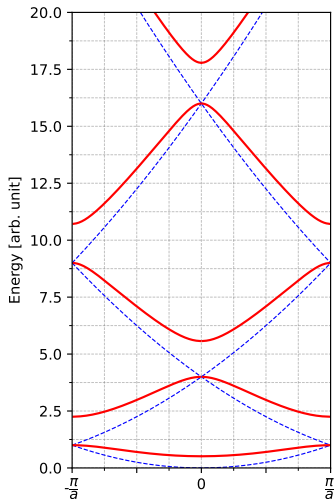


图 — δ 势 Kronig-Penney 模型 (红色实线, $P = \frac{3}{2}\pi$) 以及空格子模型 (蓝色虚线, $P = 0$) 色散关系。

✿ 当 $E < V_0$:

$$\cos(ka) = \cos(Ka) + \frac{Q^2 ab}{2} \frac{\sin(Ka)}{Ka} \quad (40)$$

☞ $P = 0$ 时, 式(40)变成

$$\cos(ka) = \cos Ka \quad (41)$$

即空格子模型、自由电子。

☞ $P = \frac{Q^2 ab}{2} = \frac{3}{2}\pi$ 时, 色散关系如左图红线所示。

☞ Kronig-Penney 模型提出的目的是为了验证布洛赫定理。这个模型体现了能带理论的最重要的特征: 即电子允许能级呈现带状结构, 带于带之间存在带隙。虽然它对当时固体物理理论的发展并没有太大的作用, 但是这个模型简单易解, 整个计算复杂度不超过本科生的量子力学程度, 因此后来很多教科书都把它当成一个能带计算的例子。

谢谢!