

# 第二章 半导体中的电子状态 (能带结构)

主要参考文献:

《半导体物理基础》，黄昆，第二章：2.1；

《固体物理》，黄昆，第四章：4.1；4.2

《量子物理》，赵凯华，罗薇茵，4.1

《Introduction to solid state physics》，C. Kittel, Ch 7

.....

# Outline

- 单个自由电子的运动
- 原子中的电子状态 --- Bohr模型描述
- 原子中的电子状态 --- 量子力学描述
- 晶体中的电子状态---能带形成的定性理论
- 晶体中的Bloch波---能带形成的量子理论

# 电子的状态（量子态和能级）

电子运动的两种基本形式：

1. 电子做稳恒的运动，具有完全确定的能量。稳恒的运动状态称为量子态；量子态相应的能量称为能级。
2. 在一定条件下，电子可以在不同量子态之间转换，称为量子跃迁。

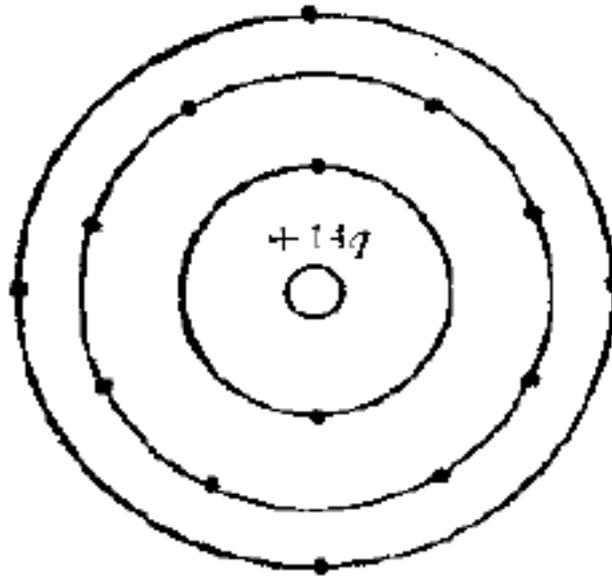


图 2.1

# 一、自由电子的运动

在势场恒定为零的自由空间中运动的，质量为 $m$ 的电子被称为自由电子。若自由电子的运动速度为 $v$ ，则其动量和能量为：

$$P = mv$$
$$E = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} \quad (1.1)$$

de Broglie指出：上述电子可以用沿 $x$ 方向传播的，频率为 $\nu$ ，波长为 $\lambda$ 的平面波表示：

$$\psi(x, t) = Ae^{i(2\pi kx - \nu t)} \quad k = |\vec{k}| = \frac{1}{\lambda} \quad (1.2)$$

其中， $k$ 为平面波的波数，代表在波的传播方向，单位长度内波长的数目。矢量 $k$ 称为波矢，用来描述波的传播方向。 $\psi(x, t)$  称为自由电子的波函数。

微观粒子具有波粒二象性，因此有：

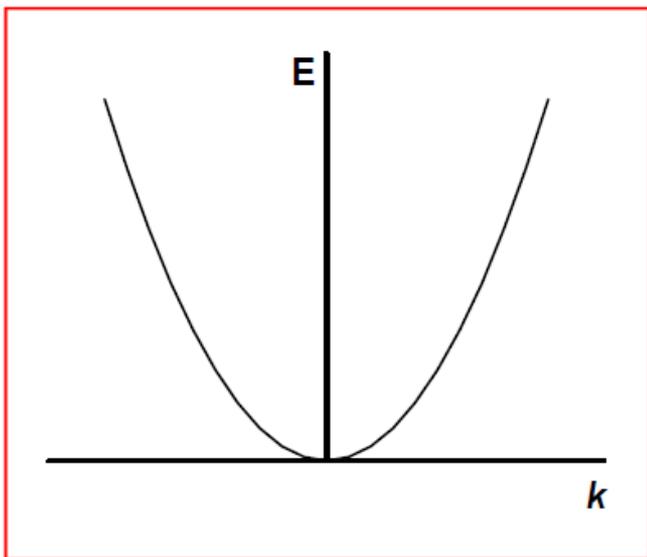
$$E = h\nu$$
$$P = hk \quad (1.3)$$

将(1.3)代入(1.1)有:

$$v = \frac{h\mathbf{k}}{m} \quad (1.4)$$

$$E = \frac{1}{2} \frac{h^2 k^2}{m}$$

由式(1.4)可见，波矢 $k$ 具有量子数的作用，可描述自由电子运动的状态。波数确定，则 $E$ 、 $P$ 、 $v$ 都能确定。



自由电子的E-k图：由于波数 $k$ 可连续取值，随着波数 $k$ 的变化（从0至无穷）所有能量都是允许的，说明自由电子的能量是连续的。

(没有能隙形成)

## 二. 电子在单个原子中的运动 (Bohr轨道经验模型)

1. 定态假设——原子系统只存在一系列不连续的能量状态，其电子只能在一些特殊的圆轨道中运动，在这些轨道中运动时不辐射电磁波。这些状态称为定态，相应的能量取不连续的量值  $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ 、 $\dots$ 。

2. 频率假设——原子从一个定态跃迁到另一定态时，将辐射电磁波，电磁波的频率由下式决定：

$$h\nu_{kn} = |E_n - E_k|$$

3. 角动量量子化假设——电子作圆轨道运动时，角动量只能取分立值：

$$L = n\hbar \quad n=1, 2, 3, \dots$$

## (1) 角动量量子化

在Bohr模型中假设，电子波是围绕原子核的驻波，因此其圆周或轨道必须是波长的整数倍，即：

$$2\pi r = n\lambda \quad (1.6)$$

根据de Broglie假设，

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.7)$$

将式(1.7)代入(1.6)，得到：

$$2\pi r = \frac{nh}{mv} \Rightarrow mvr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad (1.8)$$

其中  $n=1, 2, 3, \dots$

分立的角动量

## (2) 轨道分立

带正电的原子核与带负电的轨道电子之间的作用可表示为：

库伦力=向心力  $\Rightarrow$  
$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1.9)$$

根据(1.8)和(1.9), 
$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{me^2} \quad \text{其中 } n = 1, 2, 3 \dots \dots (1.10)$$

根据式(1.10)可知，电子轨道半径是一系列的分立值，即电子处于一系列分立的轨道上，这些轨道称为稳定轨道或无辐射轨道。

最小的轨道半径为：
$$r_B = 0.53 \text{ \AA}$$

Bohr 半径

### (3) 能量分立

将 $r$ 从原子核处到整个空间对势能函数 $V(r)$ 积分有:

$$\int_{\infty}^r dV(r) = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{dr}{r^2} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

利用式(1.10)给出的Bohr量子化轨道半径,可得到距原子核 $r_n$ 处的电子势能为:

$$V(r_n) = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$

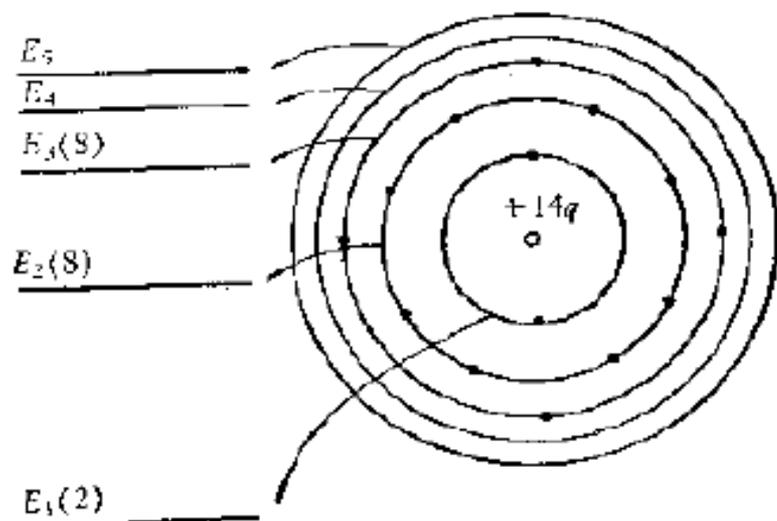
电子的动能可以表示为:

$$T(r_n) = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$

将动能和势能相加得**电子总能量**为:  $E = T + V = -\frac{13.6}{n^2} eV$

核外电子能量分立

# 小结



轨道角动量:  $mvr = \frac{nn}{2\pi} = n\hbar$

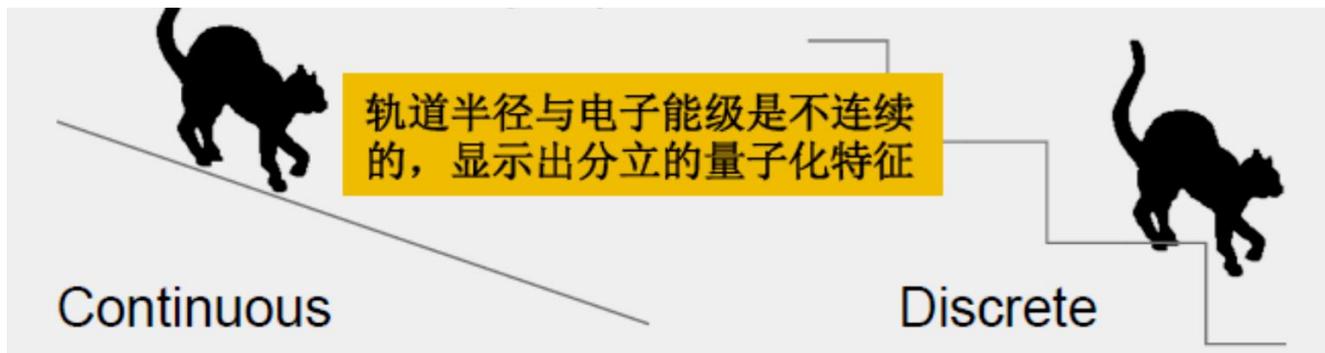
Bohr radius:  $r_n = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2 n^2}{m_e e^2}$

$r_1 = 0.529 \text{ \AA}$

Binding (ionisation) energy:

A diagram showing a potential well represented by two curved lines that narrow towards the bottom. Inside the well, three horizontal lines represent energy levels labeled  $E_3$ ,  $E_2$ , and  $E_1$  from top to bottom. To the right of the well, the energy level formula is given as  $E_n = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$ . Below this formula, the ground state energy is specified as  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ .

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$
$$E_1 = -13.6 \text{ eV}$$



## Bohr Model-局限性:

(1) 只是把能量 $E$ 的不连续性归结为角动量的不连续性。至于角动量量子化的本质，玻尔量子论未给予任何阐述。(2) 防止原子坍缩的机制，定态的概念都是作为基本假设引入的。严格说来，它是理论的输入而不是输出。(3) 特别应该指出的是，它仍然保留着经典力学中的轨道概念，把经典力学规律强加于微观粒子。

# 三、原子中电子的量子力学描述

## 为什么微观粒子需要波动力学？

根据德布罗意 (de Broglie) 的波粒二象性：

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$p = \hbar k$$

由于普朗克常数 $h$ 是个很小的量，因此，一般实物粒子的德布罗意波长很短。设自由粒子的能量 $E=p^2/2m$ 。由上式得出德布罗意波长满足：

$$\lambda = h / p = h / \sqrt{2mE}$$

假定我们讨论的是电子，经 $V$ 伏特电势差的加速后，电子能量为 $E=eV$ ，相应的德布罗意波长为：

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \approx \frac{1.225}{\sqrt{V}} \text{ nm}$$

当 $V=150 \text{ V}$ 时, $\lambda \approx 0.1 \text{ nm}$ ;当 $V=10^4 \text{ V}$ 时, $\lambda \approx 0.0122 \text{ nm}$ ，相应的 $\lambda$ 都很短。在光学中我们知道，当光波波长与客体尺度可相比拟时，波动性重要，几何光学必须被波动光学代替。在微观世界中，例如对于原子，其线度约为 $10^{-1} \text{ nm}$ ，与相应的德布罗意波长相比拟，波动性显著。处理这样的微观粒子，不能用经典力学，而只能用波动力学。

- 在量子力学的理论范围，描述微观粒子有波粒二象性状态的波函数一般是空间和时间的函数，即  $\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$

薛定谔方程（1926年）：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

动能部分

势能部分

$$H = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right]$$

**Hamilton**算符(核心问题:求解算符方程的问题)

## 波函数的物理意义： $|\psi(r,t)|^2$

由微观粒子的波粒二象性，可以导致量子力学的一个重要观念：在描述粒子运动中的**几率幅**和**几率**观念。**波函数模的平方**则描述的是在空间某处 $r$ 附近的单位体积内找到粒子的**几率大小**。

玻恩 (M. Born) 的统计解释（哥本哈根解释）：粒子在衍射或干涉实验中所揭示的波动性质，既可以看成是**大量粒子在同一个实验中的统计结果**，也可以认为是**单个粒子在许多次相同实验中显示的统计结果**。波函数在某一时刻在空间中某一点的强度，即其振幅绝对值的平方和在这一点中找到粒子的几率成正比，和粒子相联系的波是概率波。

# 求解电子在原子中的薛定谔方程：

利用球坐标，薛定谔方程可以表示为：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r,\theta,\varphi)+V(r)\psi(r,\theta,\varphi)=E\psi(r,\theta,\varphi)$$

利用球坐标重写  
薛定谔方程

$$\text{其中, } \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right]$$

利用分离变量法，假设电子波函数可以表示为：

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

利用上式去除薛定谔方程，得到三个对应于  $R(r), \Theta(\theta), \Phi(\varphi)$  的微分方程：

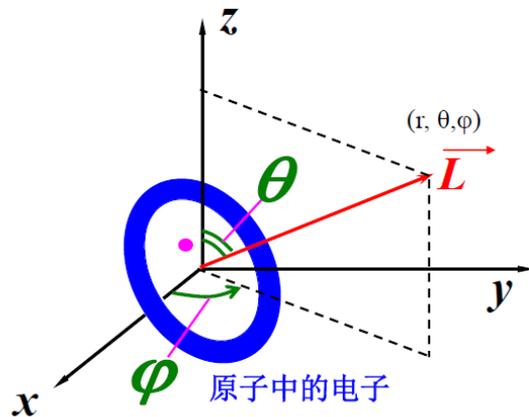
1. 极向波方程：
$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m_L\Phi \quad m_L = -L, \dots, -1, 0, 1, \dots, +L$$

其中， $m_L$  称为磁量子数，它反应磁场对电子的作用，当氢原子在磁场中时，它确定了电子的能量。

2. 方位波方程：
$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[ \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right] + \frac{m^2\Theta}{\sin^2 \theta} = L(L+1)\Theta$$

$$L = 0, 1, \dots, (n-1); \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

其中， $L$  称为轨道量子数或角动量量子数； $n$  是主量子数。



3. 径向波方程: 
$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dR}{dr} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] R = L(L+1) \frac{R}{r^2}$$

而且, 其中,  $E$  必须满足下式,  $E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2 n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{ eV}$   $R(r)$  才有解。

**小结:** 1) 电子的允许能量是量子化的或分立的; 2) 波函数束缚于原子核, 即波函数由原子核开始随距离的增加而指数衰减, 这种局域性也是电子在真空中能量为负值的反映; 3)  $n$ =主量子数,  $L$ =轨道角量子数,  $m_L$ =磁量子数。

**轨道:** 原子核附近的电子波函数被称为轨道, 表示为  $\psi_{100}(r, \theta, \phi) \equiv \psi_{1s}$ , 其中, 当  $L=0, 1, 2, \dots$ , 轨道被称为  $s, p, d, \dots$  轨道, 例如:  $\psi_{nLm}(r, \theta, \phi)$ 。

**例如:** 氢原子中的  $1s, 2s, 3s$  轨道的归一化电子波函数

$$\begin{aligned} \psi_{1s} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \\ \psi_{2s} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \\ \psi_{3s} &= \frac{2}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - \frac{18Zr}{a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \end{aligned}$$

只是径向  $r$  的函数

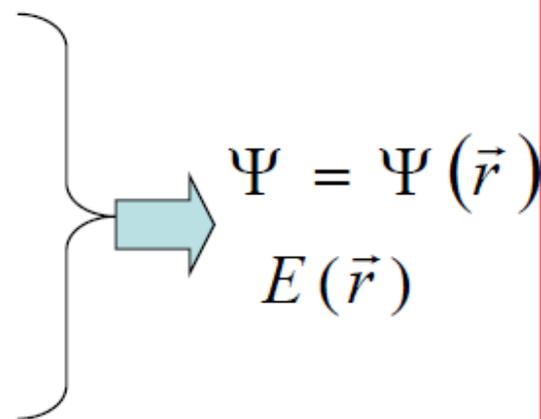


都是球对称函数

理论和实验已经证实，原子中的电子只能处于一系列特定的运动状态中，并可用四个量子数来描绘电子所处的运动状态。（电子所处的运动状态称为量子态）

描述原子中电子量子态的4个基本量子数： $n, L, m_L, m_s$

- 主量子数  $n$ : 1, 2, 3...
- 角量子数  $L$ : 0, 1, 2, ... ( $n-1$ )
- 磁量子数  $m_L$ : 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ , ...  $\pm L$
- 自旋量子数  $m_s$ :  $\pm 1/2$



**主量子数 $n$** ：决定电子在原子核势场中能量的最主要因素，确定了电子的主量子轨道。习惯把 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 轨道称为K, L, M, N  $\dots$ 壳层。应指出：原子中电子的轨道不是经典运动中具有确定的轨道，应理解为量子化的轨道，代表原子中的电子在距核一系列壳层中有最大的出现几率。

**角(轨道)量子数 $L$** ：具有同一主量子数的电子可以有不同的轨道角动量。所以每一壳层可以划分为几个支壳层并可用角量子数 $L$ 来确定电子运动的角动量。对于主量子数 $n$ ， $L$ 可能的取值为 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ 。对应的支壳层由s, p, d, f  $\dots$ 表示。

**轨道方向(磁)量子数 $m_l$** ：电子运动的轨道角动量在空间的取向也是量子化的，轨道方向量子数(磁量子数) $m_l$ 代表轨道在空间的可能取向，或者说它是代表轨道角动量在某一特殊方向(例如磁场方向)的分量。对于某一角量子数 $L$ ， $m_l$ 可能的取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$ ，共有 $2L+1$ 个不同的值。

**自旋量子数 $m_s$** ：代表电子自旋角动量在空间取向的量子数 $m_s$ 只能有两个取值， $m_s = 1/2, -1/2$ 。

**能级简并度**：在计入自旋的情况下，主量子数为 $n$ 所确定的能级共有 $2n^2$ 个量子态与之对应，即每个能级的简并度为 $2n^2$ 。

各壳层容许的最多电子数：

主壳层, $n$	1		2			3			4			5				
最多电子数, $2n^2$	2		8			18			32			50				
支壳层, $L$	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	
最多电子数, $2(2L+1)$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	

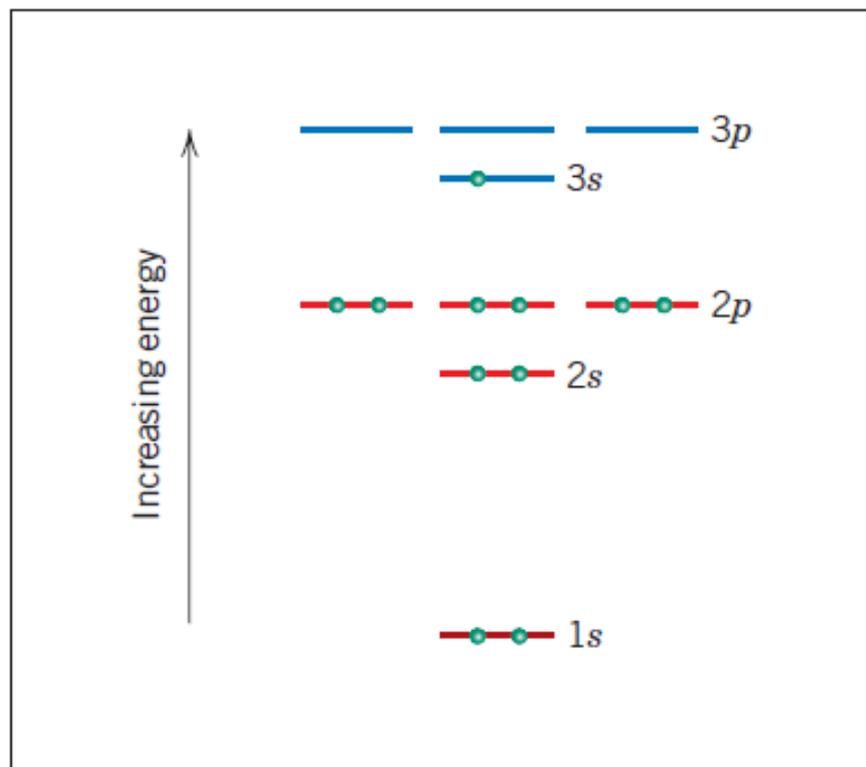
# 电子填充原子中量子态的基本规律

能量最小原理（电子尽可能占据最小能量的状态）

泡利不相容原理（不存在相同状态的电子）



## 例子：Na (11) 核外电子排布



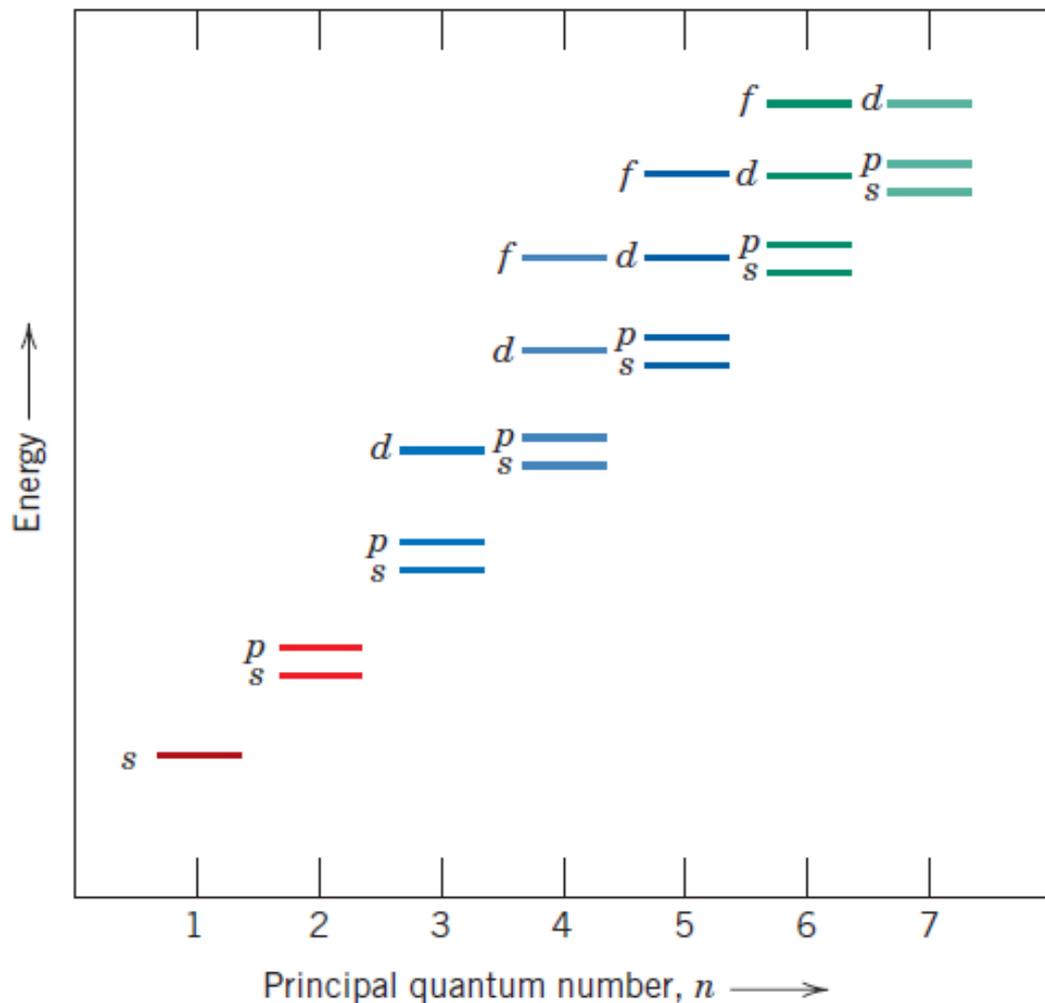
**Figure 2.5** Schematic representation of the filled and lowest unfilled energy states for a sodium atom.

Si的基态电子结构:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Ge的基态电子结构:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

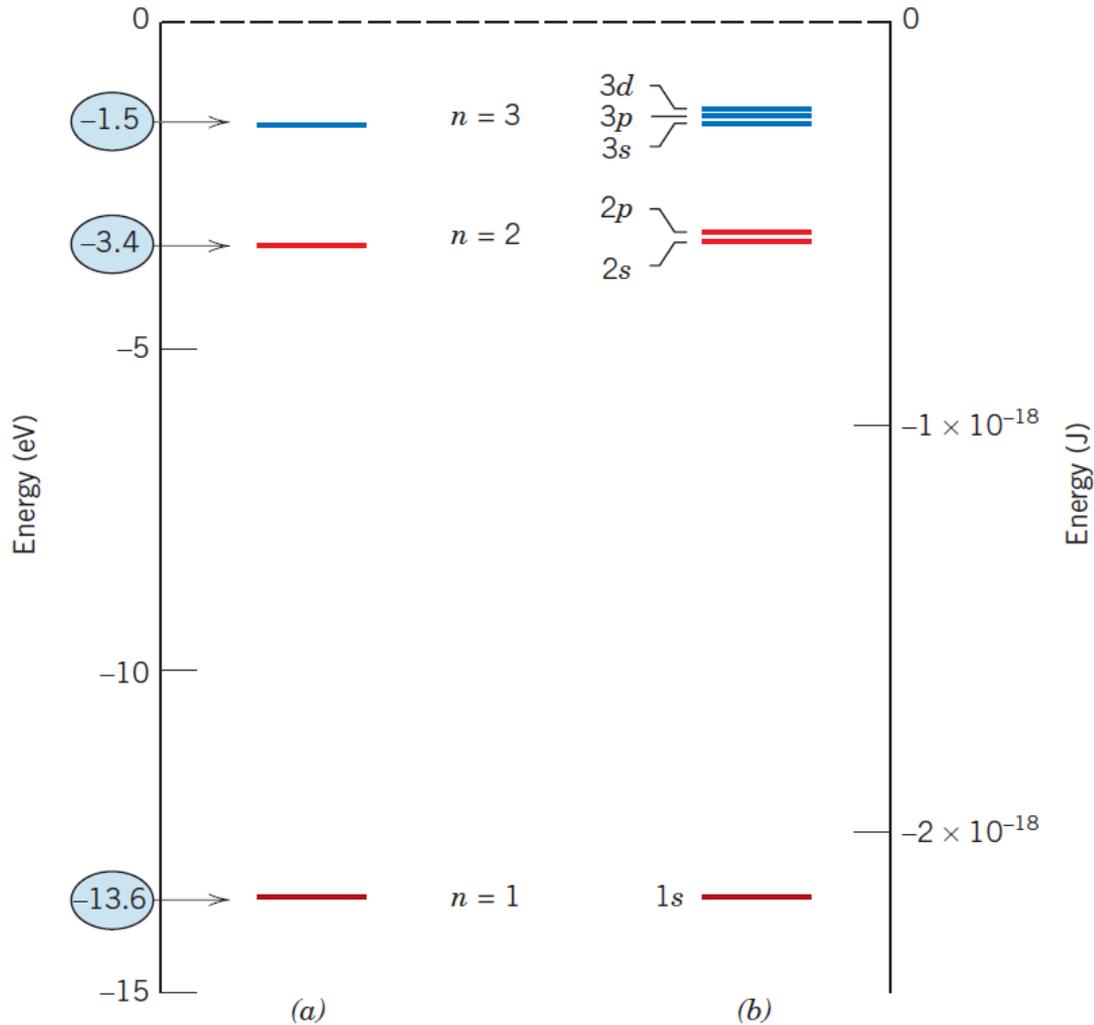
Si、Ge均为4个价电子的四价元素半导体

# 主量子数不同的各个支壳层能量大小



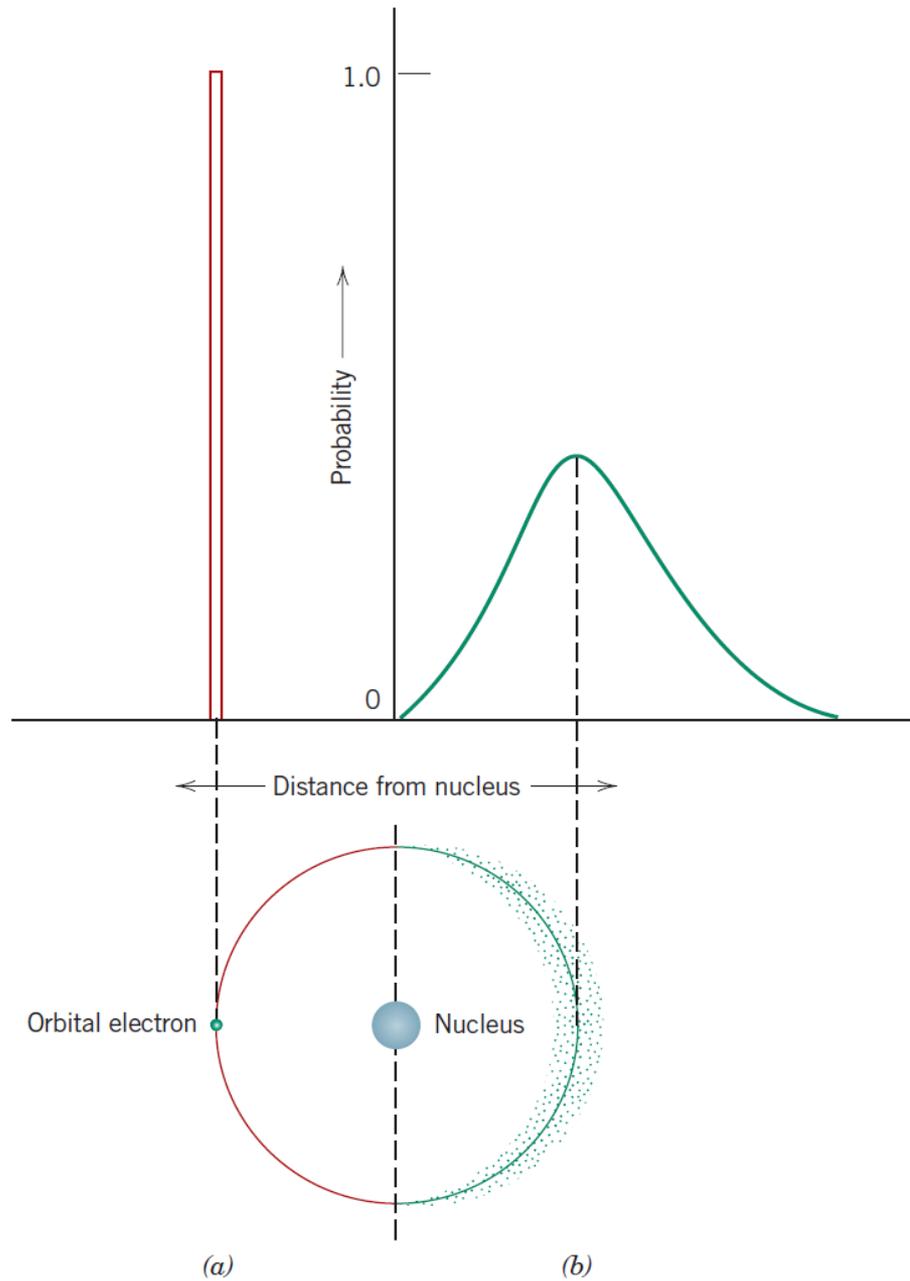
**Figure 2.4** Schematic representation of the relative energies of the electrons for the various shells and subshells. (From K. M. Ralls, T. H. Courtney, and J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 22. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

# 两种模型的能级对比



**Figure 2.2** (a) The first three electron energy states for the Bohr hydrogen atom. (b) Electron energy states for the first three shells of the wave-mechanical hydrogen atom.

# 两种模型的轨道对比

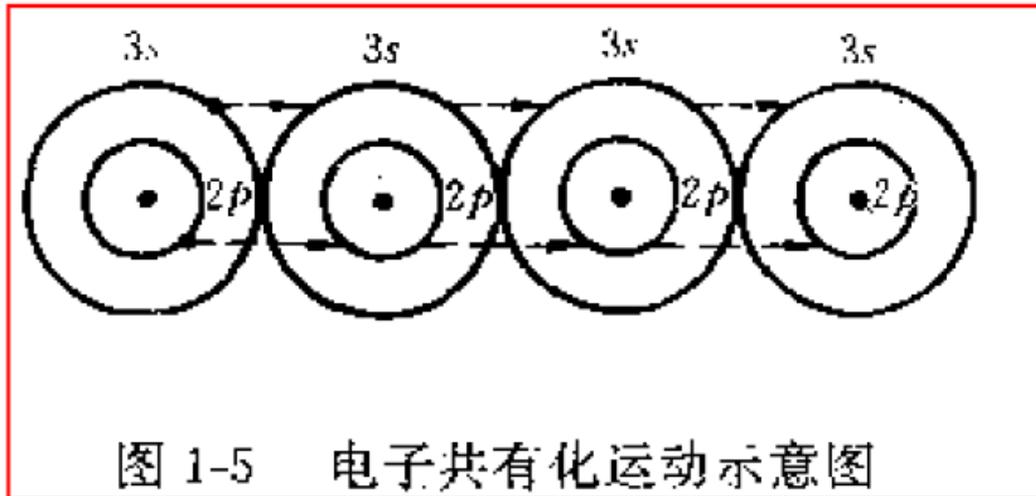


**Figure 2.3** Comparison of the (a) Bohr and (b) wave-mechanical atom models in terms of electron distribution. (Adapted from Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3rd edition, p. 4. Copyright © 1987 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

### 三. 从原子能级到晶体能带的形成（定性理论）

#### (1) 电子的共有化运动

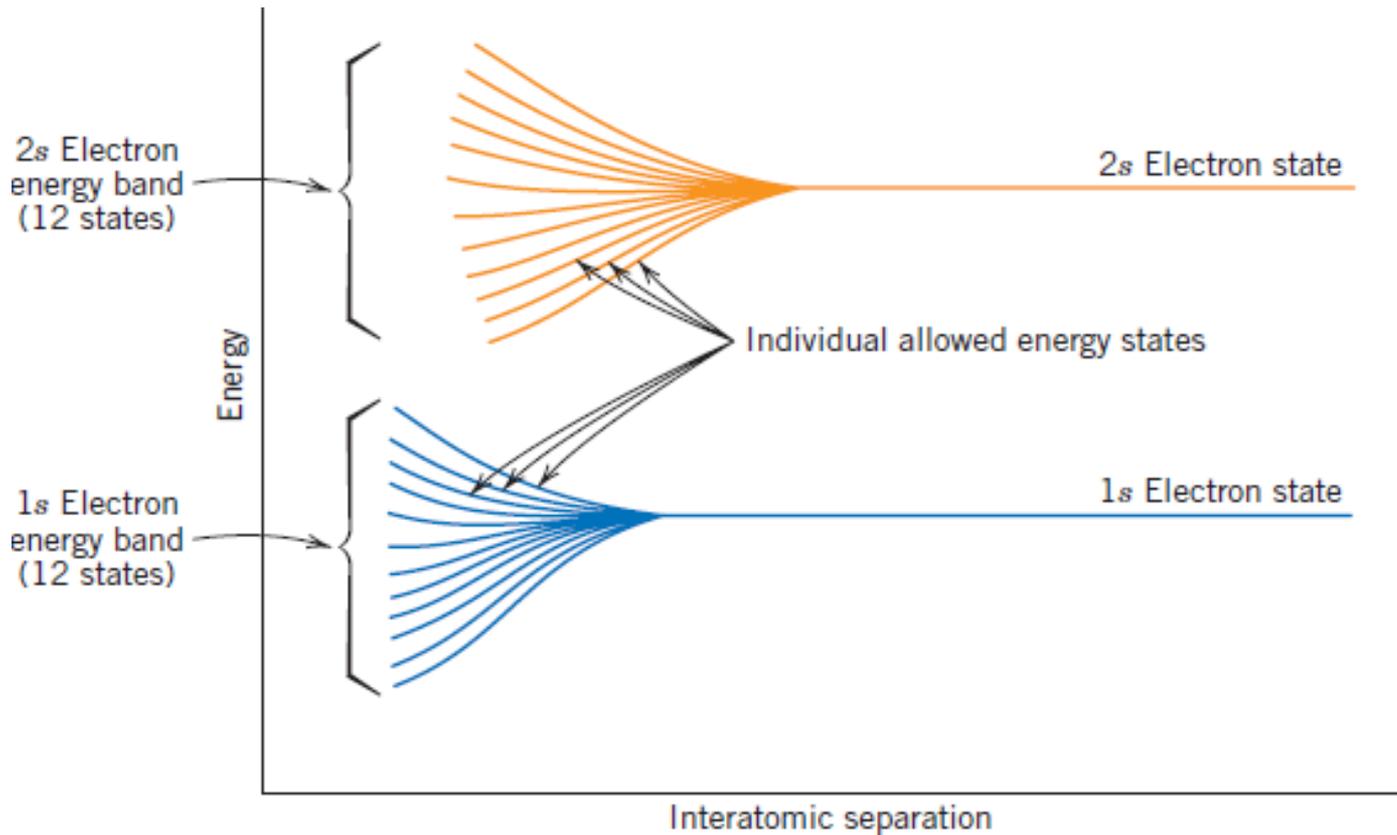
在晶体中，由于原子间的相互结合，存在“特殊”的通道，电子可以在整个晶体中作共有化运动。



#### 电子的共有化运动

- 相邻原子间的电子轨道发生交迭，电子可以从一个原子转移到相邻的原子上去；
- 原子结合形成晶体：电子的量子态发生本质的变化，可在整个晶体中运动。
- 电子只能在能量相似的量子态之间转移；
- 共有化的量子态与原子能级之间存在对应关系。

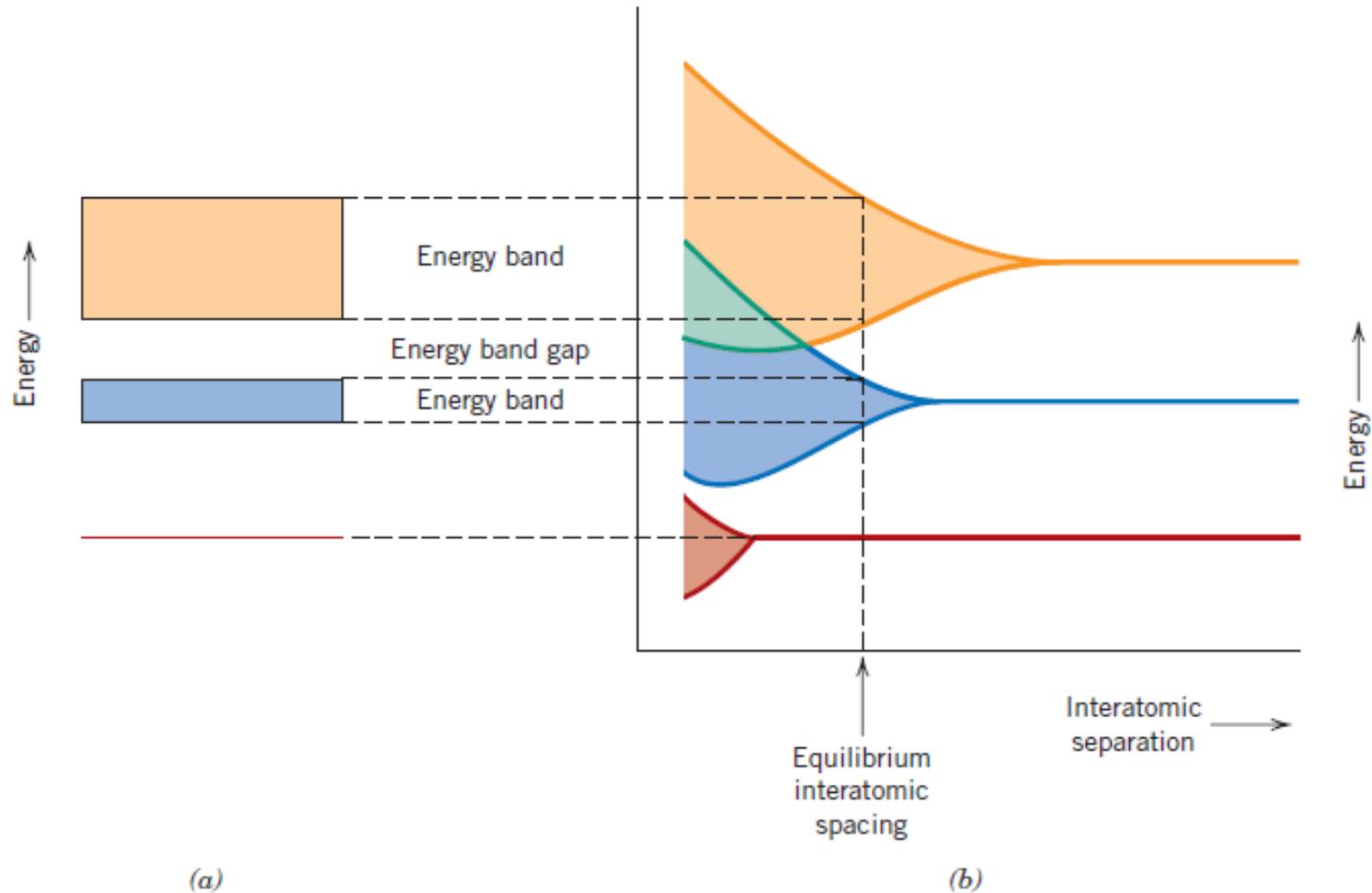
# 12个原子中电子的量子态



**Figure 18.2**  
Schematic plot of electron energy versus interatomic separation for an aggregate of 12 atoms ( $N = 12$ ).

Upon close approach, each of the 1s and 2s atomic states splits to form an electron energy band consisting of 12 states.

# 固体中 ( $10^{23}/\text{cm}^3$ 个原子) 电子的量子态



**Figure 18.3** (a) The conventional representation of the electron energy band structure for a solid material at the equilibrium interatomic separation. (b) Electron energy versus interatomic separation for an aggregate of atoms, illustrating how the energy band structure at the equilibrium separation in (a) is generated. (From Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3rd edition. Copyright © 1987 by John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

# 三. 能带的形成的量子理论

## -- 从Bloch波到能带

### 能带论的基本出发点:

- ❖ 固体中的电子不再是完全被束缚在某个原子周围，而是可以在整个固体中运动，称为**共有化电子**。
- ❖ 电子在运动过程中并不像自由电子那样完全不受任何力的作用，**电子在运动过程中受到晶格中(周期性)原子势场的作用**。

## 能带论的两个基本假设：

- ❖ **Born—Oppenheimer绝热近似：**所有原子核都周期性地静止排列在其格点位置上，因而忽略了电子与声子的碰撞。
- ❖ **Hatree—Fock平均场近似：**忽略电子与电子间的相互作用细节，用平均场代替电子与电子间的相互作用。

能带论是单电子近似的理论。用这种方法求出的电子能量状态将不再是分立的能级，而是由能量的允带和禁带相间组成的能带，所以这种理论称为能带论。

# Bloch定理

## 一、周期场模型

考虑一理想完整晶体，所有的原子实都周期性地静止排列在其平衡位置上，每一个电子都处在除其自身外其他电子的**平均势场**和**原子实的周期场**中运动，这样的模型称为**周期场模型**。

## 二、Bloch定理（1928年）

在周期场中，描述电子运动的Schrödinger方程为

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

$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}_\ell)$  为周期性势场， $\vec{R}_\ell = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2 + \ell_3 \vec{a}_3$  为格矢

方程的解为：

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{—— Bloch函数}$$

且  $u_{\vec{k}}(\mathbf{r}) = u_{\vec{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$  是以格矢  $\mathbf{R}_l$  为周期的周期函数。

或者：满足Schrödinger方程的每一个本征解，存在一个波矢  $\mathbf{K}$ ，使得

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_\ell) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_\ell} \psi(\vec{r})$$

证明：

定义一个平移算符  $T_\alpha$ ，使得对于任意函数  $f(\mathbf{r})$  有

$$T_\alpha f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{a}_\alpha)$$

$\vec{a}_\alpha$  ( $\alpha=1, 2, 3$ ) : 晶格的三个基矢

$$\begin{aligned}
 T_\alpha T_\beta f(\vec{r}) &= T_\alpha f(\vec{r} + \vec{a}_\beta) = f(\vec{r} + \vec{a}_\beta + \vec{a}_\alpha) \\
 &= f(\vec{r} + \vec{a}_\alpha + \vec{a}_\beta) = T_\beta T_\alpha f(\vec{r})
 \end{aligned}$$

因为 $f(r)$ 是任意函数，所以， $T_\alpha T_\beta - T_\beta T_\alpha = 0$ ，

即 $T_\alpha$ 和 $T_\beta$ 可对易。

$$\begin{aligned}
 T_\alpha H f(\vec{r}) &= T_\alpha \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + U(\vec{r}) \right] f(\vec{r}) \\
 &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r} + \vec{a}_\alpha}^2 + U(\vec{r} + \vec{a}_\alpha) \right] f(\vec{r} + \vec{a}_\alpha) \\
 &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + U(\vec{r}) \right] T_\alpha f(\vec{r}) = H T_\alpha f(\vec{r})
 \end{aligned}$$

因为 $f(\mathbf{r})$ 是任意函数，所以， $\mathbf{T}_\alpha$ 与 $\mathbf{H}$ 也可对易。

$\implies \mathbf{T}_\alpha$ 和 $\mathbf{H}$ 有共同本征态

设 $\psi(\mathbf{r})$ 为 $\mathbf{T}_\alpha$ 和 $\mathbf{H}$ 的共同本征态

$$\implies \begin{cases} H\psi(\vec{\mathbf{r}}) = E\psi(\vec{\mathbf{r}}) & \text{(设为非简并)} \\ T_\alpha\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \psi(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{a}}_\alpha) = \lambda_\alpha\psi(\vec{\mathbf{r}}) & \alpha=1, 2, 3 \end{cases}$$

$\lambda_\alpha$ : 平移算符 $\mathbf{T}_\alpha$ 的本征值。

引入周期性边界条件:

设 $\mathbf{N}_\alpha$ 是晶体沿基矢 $\mathbf{a}_\alpha$  ( $\alpha=1, 2, 3$ ) 方向的原胞数,

$\implies$  晶体的总原胞数:  $\mathbf{N} = \mathbf{N}_1\mathbf{N}_2\mathbf{N}_3$

周期性边界条件:  $\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_\alpha \vec{a}_\alpha)$

$$\psi(\vec{r} + N_\alpha \vec{a}_\alpha) = T_\alpha^{N_\alpha} \psi(\vec{r}) = \lambda_\alpha^{N_\alpha} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r})$$

$$\implies \lambda_\alpha^{N_\alpha} = 1 \equiv e^{i2\pi h_\alpha} \quad h_\alpha = \text{整数}, \quad \alpha = 1, 2, 3$$

$$\therefore \lambda_\alpha = \exp\left(i \frac{2\pi h_\alpha}{N_\alpha}\right)$$

引入矢量  $\vec{k} = \frac{h_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \vec{b}_3$

$$\vec{a}_\alpha \cdot \vec{b}_\beta = 2\pi \delta_{\alpha\beta}$$

$$\implies \lambda_\alpha = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_\alpha}$$

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r} + \vec{R}_\ell) &= \psi(\vec{r} + \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2 + \ell_3 \vec{a}_3) \\ &= T_1^{\ell_1} T_2^{\ell_2} T_3^{\ell_3} \psi(\vec{r}) = \lambda_1^{\ell_1} \lambda_2^{\ell_2} \lambda_3^{\ell_3} \psi(\vec{r}) \\ &= \exp\left[ i\vec{k} \cdot (\ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2 + \ell_3 \vec{a}_3) \right] \psi(\vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\ell} \psi(\vec{r})\end{aligned}$$

$$\therefore \psi(\vec{r} + \vec{R}_\ell) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\ell} \psi(\vec{r}) \quad \text{证毕}$$

## 二、几点讨论

### 1. 在电子Bloch波性质基础上理解能带的形成

**Bloch函数:** 
$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

- ❖ 行进波因子  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  表明电子可以在整个晶体中运动的，称为共有化电子，它的运动具有类似行进平面波的形式。
- ❖ 周期函数  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  的作用则是对这个波的振幅进行调制，使它从一个原胞到下一个原胞作周期性振荡，但这并不影响态函数具有行进波的特性。

晶体中电子:  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$

自由电子:  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$   $A = \text{const.}$

孤立原子:  $\psi(\vec{r}) = C u(\vec{r})$   $C = \text{const.}$

在晶体中运动电子的波函数介于自由电子与孤立原子之间，是两者的组合。

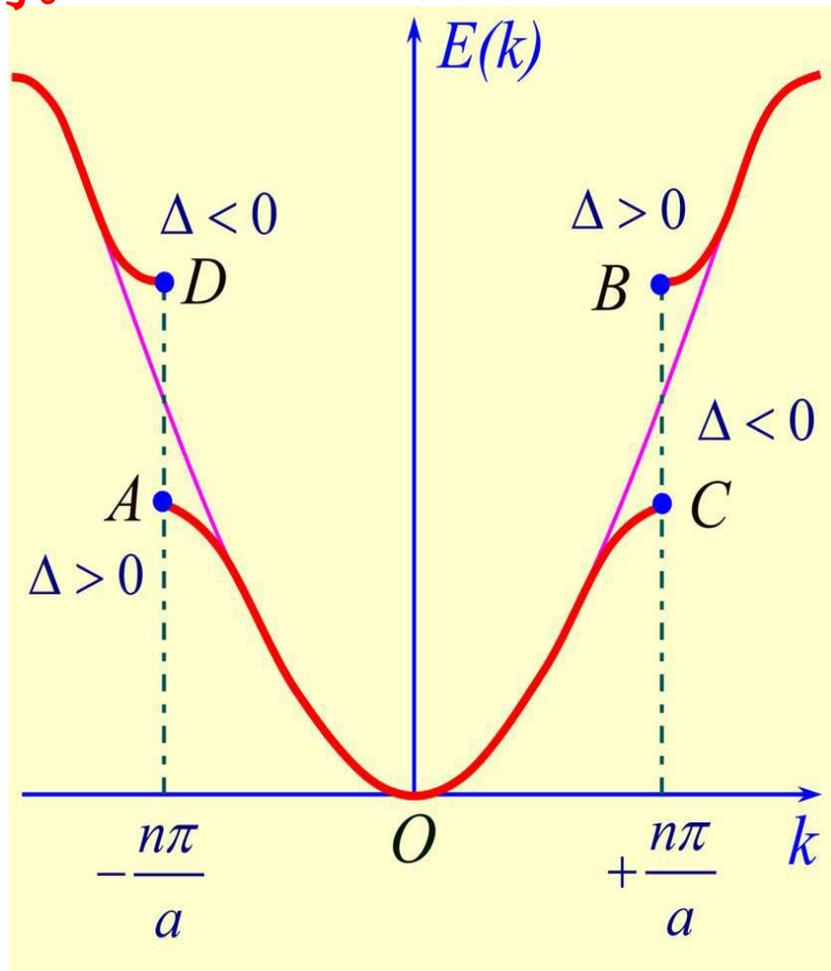
- 如果晶体中电子的运动完全自由， $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = A = \text{const.}$
- 若电子完全被束缚在某个原子周围， $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = C = \text{const.}$

由于晶体中的电子既不是完全自由的，也不是完全被束缚在某个原子周围，因此，其波函数就具有  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$  的形式。周期函数  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  反映了电子与晶格相互作用的强弱。

Bloch函数中，行进波因子  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  描述晶体中电子的共有化运动，即电子可以在整个晶体中运动；而周期函数因子  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  则描述电子的原子内运动，取决于原子内电子的势场。

- ❖ 如果电子只有原子内运动（孤立原子情况），电子的能量取分立的能级；
- ❖ 若电子只有共有化运动（自由电子情况），电子的能量连续取值。

❖ 晶体中的电子既有共有化运动也有原子内运动，因此，电子的能量取值就表现为由能量的允带和禁带相间组成的能带结构。



由于周期场的微扰， $E(k)$ 函数在布里渊区边界 $k=\pm n\pi/a$ 处出现不连续，能量的突变为：

$$E_g = E_+ - E_- = 2|U_n|$$

称为能隙，即禁带宽度，这是周期场作用的结果

第一布里渊区

(1) 需要指出的是，在固体物理中，能带论是从周期性势场中推导出来的。但是，周期性势场并不是电子具有能带结构的必要条件，在非晶固体中，电子同样有能带结构。

(2) 电子能带的形成是由于当原子与原子结合成固体时，原子之间存在相互作用的结果，而并不取决于原子聚集在一起是晶态还是非晶态，即原子的排列是否具有平移对称性并不是形成能带的必要条件。