

ENERGY BAND
THEORY OF SOLIDS

固体能带 理论

谢希德 陆 栋 主编



复旦大学出版社

固体能带理论

(Energy Band Theory of Solids)

谢希德 陆 栋 主编

复旦大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

固体能带理论/谢希德,陆栋主编. —上海:复旦大学出版社,1998.12(2000.4重印)
ISBN 7-309-02028-6

I. 固… II. ①谢…②陆… III. 固体-能带理论
IV. 0481.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 20326 号

出版发行 复旦大学出版社

上海市国权路 579 号 200433

86-21-65102941(发行部) 86-21-65642892(编辑部)

fupnet@fudanpress.com <http://www.fudanpress.com>

经销 新华书店上海发行所

印刷 复旦大学印刷厂

开本 787×1092 1/16

印张 23.5

字数 570 千

版次 1998 年 12 月第一版 2000 年 4 月第二次印刷

印数 1 501—3 000

定价 30.00 元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社发行部调换。

版权所有 侵权必究

内 容 提 要

固体能带理论是凝聚态物理学的重要组成部分。本书在密度泛函理论基础之上,对固体能带理论 70 年来的发展作了系统的论述和分析,并阐述了固体能带计算各种方法的物理原理及其典型应用。涉及的固体有半导体、金属、磁性金属、金属超导体,也包括半导体超晶格、固体表面和界面、 C_{60} 固体、高 T_c 氧化物超导体、重电子金属等新材料。对有效质量理论及应用、整数和分数量子霍尔效应都有系统评述。同时,综述了计入多体关联效应后能带理论的新成就,介绍了将密度泛函理论和分子动力学相结合的新方法——Car-Parrinello 方法及其应用。本书力求突出物理图像,物理原理和具体材料相结合,理论和实验相结合,以便读者理解和掌握。

本书可作为高等学校物理系师生的教学用书和相关专业的研究生、研究人员的参考书。



DV 69 / 26

序

固体物理是一门重要的基础学科,是当代重要技术的源泉和基础;也是材料科学、化学物理、生物物理、高分子物理等学科的基础。固体物理和这些学科的交叉已开拓了许多新的研究领域。自量子力学发展以来,固体能带理论又成为深入研究固体物理的理论基础,对学科和技术的发展都起了很大的推动作用。20年来,固体能带理论已成为国内许多院校凝聚态物理专业研究生必读的内容。由于固体物理的发展迅速,新材料和新现象层出不穷。与此同时,能带理论在方法上,相应地也有不少的进展;再加上计算机技术的日新月异,方法上的创新,得以在计算中实现。能带理论的计算结果,不仅能阐明一些新的现象,而且也可以预测新的材料和有关的物理性质。因此,能带理论已成为计算物理的一个重要组成部分。

《固体能带理论》一书现在的内容是作者们在将近20年的研究生教学实践中经过多次修改、删减和补充而形成的。本书面向已具有固体物理、量子力学和群论的基础知识的读者。作者们力求介绍一些新的计算方法,但由于要保持教材的特点,也注意到方法发展的连续性,在介绍时,尽量使读者对发展过程有所了解。例如,在介绍局域密度泛函近似之前,首先介绍了哈特利-福克近似;在介绍目前已广泛应用的赝势方法之前,也介绍了目前已应用甚少的正交化平面波法;在原子球近似的总的框架下,先介绍缀加平面波法,以格林函数为基础的KKR法(或变分法)和Muffin-tin轨道法,然后再引入线性化缀加平面波法(LAPW)和线性化Muffin-tin势法(LMTO)的要点。最后,针对密度泛函近似的不足,介绍了相对论密度泛函理论,单粒子格林函数和自能的GW近似,还介绍了能比较有效的决定结构的Car-Parrinello方法。应该指出,所有这些方法和近似仍在根据研究体系的不同,不断地在完善之中;只能在教材里作基本的叙述。

本书的作者们也力求介绍一些20年来固体物理发展中的一些新成就。例如,由于超高真空技术和计算技术的发展,人们对表面和界面的认识不断深入,由于金属-氧化物-半导体界面质量的提高,对二维电子气中载流子有了广泛而系统的研究,这些都提出一些新的课题;分子束外延技术的发展,使能带工程成为现实;半导体超晶格异质结和各种小系统,不仅开辟了新的技术应用的前景,而且也出现了量子霍尔效应、分数量子霍尔效应等新的现象,有待理论去解决。此外,诸如重电子金属(重费密子)、导电聚合物、高 T_c 超导体、 C_{60} 和纳米碳管、量子线和量子点、巨磁电阻(GMR)和超巨磁电阻(CMR)等引人注目的新材料的出现,都给固体能带理论带来了新的课题和挑战。本书限于篇幅,只能反映这些新进展中的一小部分内容,大部分只好割爱。作者们期望读者能在掌握本书提供的基础知识后,去研究未涉及的课题时,已具备了克服困难与创新的能力。

在当前基础理论的书籍比较贫乏的时候,希望本书的出版能受到广大研究生和从事固

体物理基础研究的科研人员的欢迎。

谢希德

中国科学院院士

1998年5月

目 录

第一章 密度泛函理论

§ 1.1 绝热近似	1
1.1.1 多粒子系统的薛定谔方程	1
1.1.2 电子运动与离子运动分离	2
§ 1.2 哈特利-福克近似	4
1.2.1 哈特利方程	4
1.2.2 福克近似	5
1.2.3 Koopmans 定理	8
§ 1.3 Hohenberg-Kohn 定理	8
1.3.1 定理一	9
1.3.2 定理二	10
§ 1.4 Kohn-Sham 方程	11
1.4.1 单电子方程	11
1.4.2 准粒子激发能	12
§ 1.5 交换关联泛函的简化	13
1.5.1 交换关联能分成两部分	13
1.5.2 几种常用的交换关联近似	14
1.5.3 局域密度泛函理论的局限及准粒子近似简介	17
§ 1.6 布洛赫定理	18
1.6.1 定理	18
1.6.2 重要推论	20
§ 1.7 晶体总能量和结合能	20
§ 1.8 晶体的力学性质	23
1.8.1 结构参数	23
1.8.2 Hellmann-Feynman 力	24
1.8.3 应力	25
参考文献	26

第二章 原子轨道线性组合

§ 2.1 紧束缚方法	27
§ 2.2 有效质量和态密度	28
2.2.1 电子和空穴的有效质量	28
2.2.2 态密度	29
2.2.3 Van Hove 奇点	30
§ 2.3 Slater-Koster 参量方法	31
2.3.1 原子轨道和 Slater-Koster 参量	31
2.3.2 IV 族和 III-V 族半导体的能带	34
§ 2.4 键轨道模型	38
2.4.1 sp^3 杂化轨道	38
2.4.2 成键轨道和反键轨道	39
2.4.3 半导体能带的键轨道描述	41
§ 2.5 原子轨道正交化线性组合方法	44
2.5.1 方法概述	44
2.5.2 Cu_2O 的能带	46
§ 2.6 自旋-轨道相互作用	47
参考文献	50

第三章 正交化平面波方法和赝势方法

§ 3.1 正交化平面波方法	52
3.1.1 平面波展开	52
3.1.2 正交化手续和久期方程	53
3.1.3 Ge 和 Si 的能带	55
3.1.4 正交化平面波方法的局限	57
§ 3.2 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 微扰方法	58
3.2.1 微扰方法	58
3.2.2 非简并情况的有效质量	59
3.2.3 简并情况的有效质量方程	60
3.2.4 同时包含自旋-轨道耦合	62
§ 3.3 赝势方法	66
3.3.1 赝势的导出	66
3.3.2 赝势的基本性质	68
3.3.3 经验赝势方法	68
§ 3.4 模型赝势和模守恒赝势	69
3.4.1 离子赝势	70
3.4.2 模型赝势	70
3.4.3 模守恒赝势	71

3.4.4 模守恒势的解析形式	73
§ 3.5 带间光跃迁	75
3.5.1 理论基础	75
3.5.2 直接跃迁	76
3.5.3 间接跃迁	78
§ 3.6 金属费密面	80
3.6.1 布里渊区	80
3.6.2 自由电子费密面	81
3.6.3 费密面的畸变	83
参考文献	85

第四章 原子球近似

§ 4.1 势场及波函数的选取	87
4.1.1 Muffin-tin 势	87
4.1.2 缀加平面波	90
§ 4.2 APW 方法和 Nb_3Sn 的能带	92
4.2.1 久期方程	92
4.2.2 APW 矩阵元	94
4.2.3 计算对数导数	97
4.2.4 Nb_3Sn 的能带	100
§ 4.3 格林函数方法	103
4.3.1 久期方程	103
4.3.2 矩阵元的表示式	104
4.3.3 散射相移	107
4.3.4 Cu 的能带结构	109
§ 4.4 过渡金属的能带和结合能	110
4.4.1 平面波-共振态表象中的久期方程	110
4.4.2 磁性金属的能带及总能	113
§ 4.5 线性化的缀加平面波方法	119
4.5.1 引言	119
4.5.2 LAPW 基函数	119
4.5.3 LAPW 方法的久期方程	121
4.5.4 误差的估算和 Cu 的能带结果	122
4.5.5 添加非 Muffin-tin 势的修正和 FLAPW 方法	124
§ 4.6 Muffin-tin 轨道	125
4.6.1 势场近似和单个 Muffin-tin 分波	125
4.6.2 Muffin-tin 轨道设计	128
§ 4.7 LMTO 方法	133
4.7.1 单中心展式和结构常数	133

4.7.2 久期方程和矩阵元	134
4.7.3 LMTO 矩阵元	135
参 考 文 献	137

第五章 有效质量理论及应用

§ 5.1 有效质量理论	140
5.1.1 Wannier 表象	140
5.1.2 缓变微扰和单带模型	141
5.1.3 Ge 和 Si 价带空穴的有效质量理论	144
5.1.4 III-V 族化合物半导体的有效质量方程	145
§ 5.2 半导体中的浅杂质能级	149
5.2.1 浅能级杂质的类氢模型	149
5.2.2 施主杂质的类氢有效质量理论	151
5.2.3 受主杂质的类氢有效质量理论	153
5.2.4 推广的有效质量理论	155
§ 5.3 量子阱和超晶格的子能带结构	160
5.3.1 概 述	160
5.3.2 Kronig-Penney 模型和子能带	161
5.3.3 GaAs/Al _x Ga _{1-x} As 超晶格的子能带	166
5.3.4 InAs/GaSb 超晶格的子能带	173
§ 5.4 半导体和半导体量子阱中的松束缚激子	174
5.4.1 半导体中的松束缚激子	174
5.4.2 直接能隙半导体的激子态	175
5.4.3 I 型量子阱中的激子态	179
5.4.4 II 型量子阱中的激子态	181
§ 5.5 Si-MOS 反型层中的二维电子气	182
5.5.1 n 沟 Si-MOS 反型层中电子的有效质量方程	183
5.5.2 Si-MOS 反型层中电子态的近似解和自洽解	186
5.5.3 p 沟 Si-MOS 反型层中的二维空穴气	189
§ 5.6 量子霍尔效应	190
5.6.1 实 验 现 象	190
5.6.2 兰 道 能 级	191
5.6.3 二维电子气的霍尔电阻率	194
5.6.4 局域态的作用	196
参 考 文 献	197

第六章 金属和半导体的表面态和界面态

§ 6.1 金属的功函数和表面能	199
6.1.1 凝胶模型	199

6.1.2 金属的功函数	201
6.1.3 简单金属的表面能	202
6.1.4 Rh 和 Pd 的功函数和表面能	203
§ 6.2 表面电子态	204
6.2.1 表面能级	204
6.2.2 局域状态密度	206
6.2.3 表面电子态研究的发展	207
§ 6.3 格林函数与表面电子态密度	209
6.3.1 格林函数和状态密度	209
6.3.2 戴逊方程	210
6.3.3 理想表面的电子表面态密度	212
§ 6.4 金属表面电子态	215
6.4.1 层晶模型的 LAPW 计算	215
6.4.2 W(0 0 1) 表面	217
6.4.3 Cu(1 1 1) 表面	219
§ 6.5 III-V 族化合物半导体的表面电子态	222
6.5.1 III-V 族化合物(1 1 0)表面结构	222
6.5.2 自洽有效势	223
6.5.3 表面态的色散关系	224
6.5.4 GaAs(1 0 0)表面准粒子能带	226
§ 6.6 Si(1 1 1)表面电子态	227
6.6.1 Si(1 1 1)- 2×1 表面	227
6.6.2 Si(1 1 1)- 7×7 表面	229
6.6.3 7×7 DAS 模型的总能量计算	231
6.6.4 Si(1 1 1)- 7×7 表面电子态	233
§ 6.7 半导体异质结界面的价带台阶	236
6.7.1 Harrison 模型	237
6.7.2 Tersoff 理论	239
6.7.3 自洽界面的赝势计算	240
6.7.4 自洽 LMTO 和 SCD 的价带台阶	241
§ 6.8 金属/半导体的界面势垒	243
6.8.1 肖特基势垒	243
6.8.2 金属诱生能隙态	245
6.8.3 统一缺陷模型	248
6.8.4 NiSi ₂ /Si(1 1 1)界面的电子特性	249
§ 6.9 分数量子霍尔效应	253
6.9.1 实验现象	253
6.9.2 Laughlin 波函数	257
6.9.3 FQHE 态的准粒子	260

6.9.4 FQHE 态的分级结构	262
6.9.5 复合费密子模型	264
6.9.6 FQHE 的规范场描述	267
§ 6.10 反式聚乙炔链畴界的孤子	271
6.10.1 反式聚乙炔的结构和特异性质	271
6.10.2 反式聚乙炔中的畴壁	273
6.10.3 孤子中的电子结构	274
参 考 文 献	280

第七章 新方法和新材料的电子态

§ 7.1 相对论密度泛函和能带计算	284
7.1.1 相对论密度泛函理论	285
7.1.2 自旋极化系统	287
7.1.3 低能极限	288
7.1.4 相对论缀加平面波(RAPW)方法	290
§ 7.2 金属和半导体能带结构的相对论效应	294
7.2.1 Re 的相对论能带结构	294
7.2.2 PbTe 能带结构的相对论效应	297
§ 7.3 单粒子格林函数和自能的 GW 近似	298
7.3.1 单粒子格林函数	299
7.3.2 自能的 GW 近似	301
7.3.3 准粒子方程	304
§ 7.4 半导体电子能谱中的多体效应	305
7.4.1 半导体的准粒子能带	306
7.4.2 半导体表面准粒子能带和界面价带台阶	309
7.4.3 二维电子气的兰道能级展宽	310
§ 7.5 典型铁磁体和反铁磁体的准粒子能带	313
7.5.1 铁磁体 Ni 的准粒子能带	314
7.5.2 过渡金属氧化物的能带	316
§ 7.6 重电子金属的准粒子能谱	319
7.6.1 重电子金属的特异性质	319
7.6.2 UPt_3 的电子结构	321
7.6.3 UPt_3 中的多电子关联效应	323
§ 7.7 高 T_c 超导体的能带结构	326
7.7.1 概 述	326
7.7.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的能带结构	327
§ 7.8 高 T_c 超导体中序参量的对称性	331
7.8.1 传统超导体中库柏对状态的对称性	331
7.8.2 高 T_c 铜氧化物超导序参量的对称性	332

7.8.3	支持 $d_{x^2-y^2}$ 配对的典型实验	334
7.8.4	$d_{x^2-y^2}$ 配对的物理机制探索	337
§ 7.9	Car-Parrinello 方法	338
7.9.1	方法概述	339
7.9.2	运动方程积分	340
7.9.3	晶态硅的静态和动力学性质	341
7.9.4	计算运动方程方法的改进	344
7.9.5	Si(1 1 1)-2×1 再构表面的研究	345
§ 7.10	C ₆₀ 分子和有关固体的物理特性	347
7.10.1	C ₆₀ 分子结构	347
7.10.2	C ₆₀ 分子的振动态	349
7.10.3	C ₆₀ 分子的电子态	350
7.10.4	C ₆₀ 分子晶体和 AC ₆₀ 固体的物理性质	353
参 考 文 献		356
后 记		361

第一章

密度泛函理论

固体能带理论无疑是凝聚态物理中最成功的理论之一,是固体电子论的支柱。固体的许多基本物理性质,如振动谱、磁有序、电导率、热导率、光学介电函数等,原则上都可由固体的能带理论阐明和解释,或需要对具体材料的能带结构有所了解。固体能带理论的主要任务是确定固体电子能级,也就是能带。对固体这样一个每立方米中有 10^{29} 数量级的原子核和电子的多粒子系统,必须采用一些近似和简化:通过绝热近似将原子核的运动与电子的运动分开;通过哈特利-福克自洽场方法将多电子问题简化为单电子问题,以及这一问题的更严格、更精确的描述——密度泛函理论;通过将固体抽象为具有平移周期性的理想晶体,将能带问题归结为单电子在周期性势场中的运动。

本章的主要任务就是介绍这些近似、简化的基本思路、理论依据和具体步骤。

§ 1.1 绝热近似

1.1.1 多粒子系统的薛定谔方程

要确定固体电子能级,其出发点便是组成固体的多粒子系统的薛定谔方程:

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1.1)$$

以后用 $\mathbf{r}$ 表示所有电子坐标 $\{\mathbf{r}_i\}$ 的集合;用 $\mathbf{R}$ 表示所有原子核坐标 $\{\mathbf{R}_j\}$ 的集合。如不考虑其他外场的作用,哈密顿量应包括组成固体的所有粒子(原子核和电子)的动能和这些粒子之间的相互作用能,形式上写成

$$H = H_e + H_N + H_{e-N} \quad (1.1.2)$$

这里

$$H_e(\mathbf{r}) = T_e(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,i'}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (1.1.3)$$

其中第一项为电子的动能;第二项为电子与电子间库仑相互作用能(CGS制),若用SI制此项应乘以因子 $(4\pi\epsilon_0)^{-1}$ (ϵ_0 为真空介电常数),求和遍及除 $i = i'$ 外的所有电子; m 是电子质量。而

$$H_N(\mathbf{R}) = T_N(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 + \frac{1}{2} \sum_{j,j'}' V_N(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) \quad (1.1.4)$$

这里第一项为核的动能,第二项为核与核的相互作用能,求和遍及除 $j = j'$ 外的所有原子

核, M_j 是第 j 个核的质量。我们没有给出核与核的相互作用能的具体形式, 只是假定它与两核之间的位矢差 $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}$ 有关。电子和核的相互作用能形式上给出为

$$H_{e-N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{i,j} V_{e-N}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) \quad (1.1.5)$$

式(1.1.1)~(1.1.5)构成了固体的非相对论量子力学描述的基础。注意到在每立方米中对 i 和 j 的求和是 10^{29} 数量级, 显然, 直接求解是不现实的。必须针对特定的、所关心的物理问题作合理的简化和近似。

1.1.2 电子运动与离子运动分离

在 H_e 中, 只出现电子坐标 $\mathbf{r}$; 而在 H_N 中, 只出现原子核坐标 $\mathbf{R}$; 只有在电子和原子核相互作用项 H_{e-N} 中, 电子坐标和原子核坐标才同时出现。简单地略去该项是不合理的, 因为它与其他相互作用是同一数量级的。但是, 还是有可能将原子核的运动和电子的运动分开考虑, 其理由便是核的质量比电子的质量大得多。原子核的质量 M_j 大约是电子质量 m 的一千倍, 因此速度比电子的小得多。电子处于高速运动中, 而原子核只是在它们的平衡位置附近振动; 电子能绝热于核的运动, 而原子核只能缓慢地跟上电子分布的变化。因此, 有可能将整个问题分成两部分考虑: 考虑电子运动时原子核是处在它们的瞬时位置上, 而考虑核的运动时则不考虑电子在空间的具体分布。这就是玻恩(M. Born)和奥本海默(J. E. Oppenheimer)提出的绝热近似或称玻恩-奥本海默近似^[1]。

对多粒子系统的薛定谔方程(1.1.1), 其解可写为

$$\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1.6)$$

其中 $\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 为多电子哈密顿量

$$H_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_e(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{R}) + H_{e-N}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1.7)$$

所确定的薛定谔方程

$$H_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1.8)$$

的解。这里 n 是电子态量子数, 原子核坐标的瞬时位置 $\mathbf{R}$ 在电子波函数中只作为参数出现。

为表示核动能算符 $T_N(\mathbf{R})$ 对电子哈密顿量 H_e 的微扰程度, 引入一个表示微扰程度的小量 κ :

$$\kappa = (m/M_0)^{1/4} \quad (1.1.9)$$

其中 M_0 为任一原子核的质量或平均质量, 并用 $\kappa \mathbf{u} = \mathbf{R} - \mathbf{R}^0$ 表示原子核相对于其平衡位置 $\mathbf{R}^0$ 的位移, 这样可将核的动能算符 $T_N(\mathbf{R}) = - \sum_j (\hbar^2/2M_j) \nabla_{\mathbf{R}_j}^2$ 用对 $\mathbf{u}_j$ 的导数和表示微扰程度的小量 κ 表示成

$$T_N(\mathbf{R}) = - \kappa^2 \sum_j (M_0/M_j) (\hbar^2/2m) \nabla_{\mathbf{u}_j}^2 \quad (1.1.10)$$

此外,将 $\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 也展开成 $\mathbf{u}$ 的级数:

$$\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}^0 + \kappa \mathbf{u}) = \Phi_n^{(0)} + \kappa \Phi_n^{(1)} + \kappa^2 \Phi_n^{(2)} + \kappa^3 \Phi_n^{(3)} + \dots \quad (1.1.11)$$

其中 $\Phi_n^{(\nu)}$ 是 $\mathbf{u}$ 的 ν 次导数。

现在将式(1.1.6)代入式(1.1.1),左乘 $\Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 后对 $\mathbf{r}$ 积分,可得

$$[T_N(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R}) + C_n(\mathbf{u})]\chi_n(\mathbf{R}) + \sum_{n'(\neq n)} C_{nn'}(\mathbf{u})\chi_{n'}(\mathbf{R}) = E^H \chi_n(\mathbf{R}) \quad (1.1.12)$$

其中算符 $C_{nn'}(\mathbf{u})$ 为

$$C_{nn'}(\mathbf{u}) = -\kappa^2 \sum_i (M_0/M_i) (\hbar^2/2m) \int d\mathbf{r} \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{u}) [\nabla_{u_i} \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \nabla_{u_i} + \nabla_{u_i}^2 \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{u})] \quad (1.1.13)$$

而 $C_n(\mathbf{u})$ 为

$$C_n(\mathbf{u}) = -\kappa^2 \sum_i (M_0/M_i) (\hbar^2/2m) \int d\mathbf{r} \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \nabla_{u_i}^2 \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \quad (1.1.14)$$

因为 $\Phi^{(\nu)}$ 是 $\mathbf{u}$ 的 ν 次导数,所以算符 $C_{nn'}(\mathbf{u})$ 的前一项是 κ 的三阶小量,后一项及 $C_n(\mathbf{u})$ 是 κ 的四阶小量,而 T_N 为 κ 的二阶小量。用微扰方法,可先令算符 $C_{nn'}(\mathbf{u})$ 为零,这样方程(1.1.12)成为

$$[T_N(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R}) + C_n(\mathbf{u})]\chi_{n\mu}(\mathbf{R}) = E_{n\mu}^H \chi_{n\mu}(\mathbf{R}) \quad (1.1.15)$$

其中 $E_{n\mu}^H$ 和 $\chi_{n\mu}(\mathbf{R})$ 即为其解, μ 为振动态量子数。描写原子核运动的波函数 $\chi_{n\mu}(\mathbf{R})$ 只与电子系统的第 n 个量子态有关,而原子核运动对电子运动没有影响。对应本征能量 $E_{n\mu}^H$ 的系统波函数为

$$\Psi_{n\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_{n\mu}(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1.16)$$

上式表示的就是绝热近似:第一个因子 $\chi(\mathbf{R})$ 描写原子核的运动,原子核就像是在一 $E_n(\mathbf{R}) + C_n(\mathbf{R})$ 的势阱中运动;第二个因子 $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 描写电子的运动,电子运动时原子核是固定在其瞬时位置的。核的运动不影响电子的运动,即电子是绝热于核的运动。显然,算符 $C_{nn'}(\mathbf{u})$ 是一个将原子核运动和电子运动耦合在一起的算符,即非绝热算符。

现在简单估计一下绝热近似下的能量和波函数的精度,详情可参见文献[1]。

将非绝热算符 $C_{nn'}(\mathbf{u})$ 作为微扰, $\chi_{n\mu}(\mathbf{R})$ 作为零级波函数,将 $\chi_n(\mathbf{R})$ 作展开:

$$\chi_n(\mathbf{R}) = \sum_{\mu} a_{n\mu} \chi_{n\mu}(\mathbf{R}) \quad (1.1.17)$$

用微扰方法可得

$$\sum_{n''(\neq n'), \mu''} \left\{ \sum_{n'(\neq n), \mu'} \frac{\langle n\mu | C_{nn'} | n' \mu' \rangle \langle n' \mu' | C_{n'n} | n'' \mu'' \rangle}{E_{n'' \mu''}^H - E_{n' \mu'}^H} + [E_{n\mu}^H - E^{II}] \delta_{n\mu, n'' \mu''} \right\} a_{n'' \mu''} = 0 \quad (1.1.18)$$

有解的条件是其系数行列式为零:

$$\det \left| \sum_{n'(\neq n), \mu'} \frac{\langle n\mu | C_{nn'} | n'\mu' \rangle \langle n'\mu' | C_{n'n} | n''\mu'' \rangle}{E_{n'\mu'}^H - E_{n\mu}^H} + [E_{n\mu}^H - E^H] \delta_{n\mu n''\mu''} \right| = 0 \quad (1.1.19)$$

如只保留对角项的贡献,即只保留 $n''\mu'' = n\mu$ 的项,可得

$$E^H = E_{n\mu}^H + \sum_{n'(\neq n), \mu'} \frac{\langle n\mu | C_{nn'} | n'\mu' \rangle \langle n'\mu' | C_{n'n} | n\mu \rangle}{E_{n\mu}^H - E_{n'\mu'}^H} \quad (1.1.20)$$

$C_{nn'}$ 为 $o(\kappa^3)$ 的小量,所以上式第二项为 κ^6 阶的小量。相应的波函数展开系数 ($n' \neq n$)

$$a_{n\mu} = \frac{\langle n\mu | C_{nn'} | n'\mu' \rangle}{E_{n\mu}^H - E_{n'\mu'}^H} \quad (1.1.21)$$

是 $o(\kappa^3)$ 的小量。因此,在绝热近似下,即晶体波函数可用式(1.1.16)表示,由此得到的波函数的误差为 $o(\kappa^2)$ 数量级,能级的误差为 $o(\kappa^5)$ 数量级。对大多数半导体和金属来说,这是足够好的近似^[1]。

§ 1.2 哈特利-福克近似

1.2.1 哈特利方程

通过绝热近似,把电子的运动与原子核的运动分开,得到了多电子薛定谔方程:

$$\left[- \sum_i \nabla_{r_i}^2 + \sum_i V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,i'}' \frac{1}{|r_i - r_{i'}|} \right] \phi = \left[\sum_i H_i + \sum_{i,i'} H_{ii'} \right] \phi = E \phi \quad (1.2.1)$$

已采用原子单位: $e^2 = 1$, $\hbar = 1$, $2m = 1$ 。为方便起见,上式写成单粒子算符 H_i 和双粒子算符 $H_{ii'}$ 的形式。解这个方程的困难在于电子之间的相互作用项 $H_{ii'}$ 。假定没有该项,那么多电子问题就可变为单电子问题,即可用互不相关的单个电子在给定势场中的运动来描述。这时多电子薛定谔方程简化为

$$\sum_i H_i \phi = E \phi \quad (1.2.2)$$

它的波函数是每个电子波函数 $\varphi_i(r_i)$ 连乘积:

$$\phi(\mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_n(\mathbf{r}_n) \quad (1.2.3)$$

这种形式的波函数被称为哈特利(Hartree)波函数。代入式(1.2.2)后分离变量,并令 $E = \sum_i E_i$ 后就可得到单电子方程:

$$H_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.2.4)$$

由于在式(1.2.1)中存在双粒子算符 $H_{ii'}$,这显然是不可能的。尽管如此,单电子波函数乘积式(1.2.3)仍是多电子薛定谔方程(1.2.1)的近似解。这种近似称为哈特利近似。现用波函数式(1.2.3)计算能量期待值 $E = \langle \phi | H | \phi \rangle$ 。假定 φ_i 正交归一化,即 $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$,就有