

H. 琼斯

晶体中的
布里渊区和
电子态理论

科学出版社

53.817
598

晶体中的布里渊区和电子态理论

H. 琼斯 著

朱 兰 楊順华 译

科学出版社

1963.9.24

H. Jones
THE THEORY OF BRILLOUIN ZONES AND
ELECTRONIC STATES IN CRYSTALS

North-Holland, 1960

內 容 簡 介

本书阐述了与晶体中电子态相关的布里渊区理論,比較詳尽严谨地論述了固体单电子理論的对称分析問題。本书也簡洁地介紹了最必要的群表示論的知識,用一些在实际上重要的晶体結構作实例,清晰地闡明了理論的应用,并且系統地包括了广延 k 空間的理論、近似方法以及自旋-軌道耦合效应的理論。

本书可供固体理論、半导体物理、金属物理等专业大学生、研究生、教师及有关研究工作人員閱讀参考。

晶体中的布里渊区和电子态理论

〔英〕H. 琼斯 著

朱 兰 楊順华 译

*

科学出版社出版

北京朝陽門內大街117号

北京市书刊出版业营业許可証出字第061号

商务印书館上海厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1965年8月第一版

开本: 850×1168 1/32

1965年8月第一次印刷

印張: 8 1/8

印数: 0001—2,900

字数: 204,000

統一书号: 13031·2106

本社书号: 3222·13—3

定价: [科七] 1.40元

序 言

自从 1928 年把波动力学应用于金属理論以来,人們关于晶体中电子态特性的知識就在稳步地增长. 早期的工作大多是以微扰論为基础,它們要么是从自由电子态的概念出发,要么是从自由原子的局域化状态出发;而且所得到的許多結果,現在知道是具有普遍性的,在当时都似乎帶有和微扰論的种种近似法分不开的不确定性. 布里渊区概念本身最初就是这样引入的. 自此以后,逐步由普遍原理推出电子在周期場中所处状态的主要特点;到現在,这一理論和这些状态的分类在精确程度上已經可以与原子系統中电子态的理論相比拟. 在理論基础获得改进的同时,对各种类型晶体中电子波函数及其本征值也进行了細致的計算. 在目前,关于所謂能帶論方面的工作,已經积累了大量的文献.

本书的目的就是对这个理論加以論述,主要就是給出求解某种薛定諤方程的数学方法,在这种方程中势能函数具有晶体学空間群的一些对称性. 我們并不試圖評述許多細致計算的結果以及近来的实验数据,这是因为在这方面已經有了不少优秀的总结性文献.

对于我們的学科說来,困难之一是如何選擇一套恰当的記号的問題,在这門学科的发展过程中这个困难一直存在. 此項困难不仅在于如何選擇用来标志状态本身的一套符号,同时也在于如何表示那些用来确定状态的对称操作的一套符号. Bouckaert、Smoluchowski 和 Wigner (1936) 所引入的一套記号今日已被广泛采用,本书凡是可能的地方都采用这套符号系統. 如果遇見上述作者所沒有处理过的晶体結構类型,我們尽量使用与他們相近

的記号。

每章之末都附有一些文献，我們希望它們对讀者可能有些用处；不过并没有试图給出一个完整的文献目录。讀者可以在若干綜述性論文所附的文献索引中得到这种目录，例如本序言末所附的 Reitz(1955), Slater(1956), Koster(1957), 或 Woodruff(1957) 等人的論文。

H. 琼斯

1959 年 7 月于倫敦

参 考 文 献

- Koster, G. F. (1957), Solid State Physics, **5**, 174.
Reitz, J. R. (1955), Solid State Physics, **1**, 1.
Slater, J. C. (1955), Handbuch der Physik, **19**, 1.
Woodruff, T. O. (1957), Solid State Physics, **4**, 367.

20180

目 录

序言	iii
导論	1
§ 1. 布里渊区概念的起源	1
§ 2. 单电子模型	2
第一章 一維周期势	4
§ 3. 薛定諤方程的解	4
§ 4. 本征值与波数之間的关系	7
§ 5. 本征值及波函数的普遍性质	9
§ 6. Kronig-Penney 模型	11
§ 7. 边界条件和态的計数	16
§ 8. 可用于三維情况的另一处理方法	17
§ 9. 对称性质	21
§ 10. 特殊情况: 近自由电子	22
§ 11. $V(x)$ 作为实函数对 $\varepsilon(k)$ 的对称性所起的作用	25
第二章 布里渊区	27
§ 12. 布拉菲点陣和平移群	27
§ 13. 倒易点陣	30
§ 14. 布洛赫波函数	32
§ 15. 布里渊区中 $\varepsilon(k)$ 的对称性	35
§ 16. 布里渊区中 $\varepsilon(k)$ 的連續性	37
§ 17. 等能面的性质, 費米面	40
§ 18. 参考于能量的态密度	46
§ 19. 三角点陣的布里渊区	51
第三章 电子态的分类, 点群及其表示	56
§ 20. 点群的对称操作	57

§ 21. 极射赤面投影	61
§ 22. 标志点群的 Hermann-Mauguin 記号	65
§ 23. 乘法表和群的类	68
23.1 类的乘积	71
§ 24. 正则表示	72
§ 25. 正则表示的約化。群特征标	73
§ 26. 特征表的計算	76
26.1 包含反演的点群	81
§ 27. 若干主要点群的特征表	82
27.1 立方晶系, 全对称点群 $m\bar{3}m$	84
27.2 立方晶系, 点群 432 和 $\bar{4}3m$	87
27.3 三角晶系, 全对称点群 $\bar{3}m$	89
27.4 正交晶系, 全对称点群 mmm	91
27.5 四角晶系, 全对称点群 $\frac{4}{m}mm$	92
27.6 六角晶系, 点群 $\bar{6}m2$	94
§ 28. 布里渊区中高对称点上态的分类	95
28.1 简单立方点陣	97
§ 29. 相容性关系	101
§ 30. 自由电子的能带	105
30.1 简单立方点陣	106
30.2 体心立方点陣	110
30.3 能带和对称化自由电子波函数	112
30.4 面心立方点陣	115
30.5 对称点 L	115
30.6 对称点 W	117
30.7 能带和对称化波函数	117
第四章 空間群中含有滑移反映和螺旋位移操作的晶体的 电子态	121
§ 31. 空間群記号	122
§ 32. 空間群和波矢群	126
§ 33. 密集六角結構	129
33.1 波矢群和特征表	129
33.2 A 点和 Γ 点的波矢群	132
33.3 M 点和 L 点的波矢群	135

33.4	Σ 的波矢群	136
33.5	自由电子波函数与能带	136
§ 34.	金刚石结构	142
34.1	X 点的波矢群	147
34.2	X 点的对称化自由电子波函数	150
34.3	L 点的波矢群	152
34.4	Δ 轴上的态	153
§ 35.	α 铈的电子态	154
35.1	波矢群和特征表	156
35.2	能带和对称化自由电子波函数	159
§ 36.	体心立方点阵作为氯化铯结构的极限情况	163
第五章	广延 k 空间, 大能区	167
§ 37.	势能的富里哀系数	168
§ 38.	近自由电子近似	174
§ 39.	二級近似下简并化的消除	177
§ 40.	结构因子	179
§ 41.	二維正方点阵 k 空间的約化	180
§ 42.	三維大能区的約化	184
42.1	密集六角结构	184
42.2	金刚石结构的大能区	186
42.3	金属铋结构的大能区	190
§ 43.	对称化平面波的一級能量	193
§ 44.	合金相的大能区	198
44.1	大能区的几何性质	199
44.2	γ 黄銅结构	200
44.3	γ 黄銅结构的波矢群	203
44.4	状态密度	204
第六章	波函数及能量的定量計算	207
§ 45.	原子軌道綫性組合法(LCAO 法)	208
45.1	基于原子 s 态的能带	210
45.2	基于原子 p 态的能带	211
45.3	具不同对称性原子軌道的迭加	216
§ 46.	正交化平面波方法	220
46.1	正交化平面波方法中的困难	223

§ 47. 元胞法	224
47.1 边界条件的另一形式	225
47.2 实际计算中的近似	229
47.3 借助于一个面积分修正本征值	231
第七章 自旋-轨道耦合效应	236
§ 48. 双群	236
§ 49. 晶体中电子能级的自旋-轨道精细结构	244
§ 50. 布里渊区中一般点上的自旋-轨道效应	251

导 論

§ 1. 布里渊区概念的起源

二十世紀 20 年代之末及 30 年代之初，將波动力学应用于 Drude-Lorentz 金属电子論，曾導致了几个显著的成就。一个特別令人感到兴趣的进展就是所得到的关于电子在空間周期力場中的量子态的知識。正如为了某些特殊目的而发展了一个成功的理論时所往往遇見的那樣，已經表明，可以把新理論的某些基本概念追溯到純粹数学的文献。确定电子在周期場中的定态的理論基本上是一个关于二阶綫性微分方程的理論，在这方程中因变数的系数是坐标的周期性函数。1868 年首次研究过的 Mathieu 方程，就具有这种性质。当时最大的兴趣是集中于那些与方程的系数具有相同周期的解式。在金属理論中，这些解式构成能带边的波函数。后来，在 1883 年，Floquet 考虑了具有周期性系数的方程的通解。他所获得的那种形式的解式今天我們认为就是一維的布洛赫 (Bloch) 函数。

在波动力学发现以后，关于电子在空間周期場中运动的薛定諤方程的性质曾由好几位作者研究过。M. J. O. Strutt (1928) 首先注意到能带的存在。几乎同时，出現了布洛赫的重要論文 (1928)，为继后的許多进展奠定了基础。Peierls (1930) 給出了应用微扰論的处理。接着布里渊 (Brillouin) (1930) 相当細致地討論了二維和三維的方程，并設立了动量空間中的一些区域，从那时起它們就被称为布里渊区。

將布里渊区理論应用于晶体中电子态的問題上，这理論的中

心問題并不在于能区本身如何构成，这可以由关于晶体结构的布拉菲点陣 (Bravais lattice) 的知識直接推出，而是在于如何确定动量空間中能区内每一点上的能量与波函数。曾經設計了許多近似方法，来对上述問題至少提供部分的解答。最早采用的方法之一就是自由电子状态出发的微扰論方法，这工作的很多部分到今天还是有价值的。布洛赫在上面提到的那篇論文中应用了今日常称为紧束縛近似中的原子波函数的綫性組合。Wigner 和 Seitz (1933) 引入元胞法，作了值得注意的进一步进展。这个方法首先可以应用到位于能区中心的最低能量态。早期的工作曾經期望把这种方法推广至能区中的任意一点上，这个企图遭到严重困难，沒有得出滿意的結果。

1936 年，Bouckaert, Smoluchowski 和 Wigner 发表了一篇論文，論述晶体中波函数的对称性，作出了一步实质性的进展。这个分析以及继后的发展使人們能够对晶体中的电子态加以分类，可以和把原子軌函数区分为若干为人們所熟知的光譜項的分类相比拟。在今天，这个理論几乎已經成为所有关于确定晶体中电子态的研究工作的基础。它最早的应用之一就是 Von der Lage 和 Bethe (1947) 的工作，他們表明这个理論如何可以用来大大改进应用元胞法来确定布里淵区中許多高对称点上的不同电子态。

布里淵区的概念也在固体电子論以外的若干領域中得到应用：凡是人們考虑晶体材料中的波的性质时，就出現布里淵区的概念。例如，在原子点陣振动理論中就会遇到这个概念。在这种情况下，人們所注意的是頻率与波矢間的函数关系。点陣波的波矢与电子理論中的电子动量矢量相当，它們两者都延扩在同一个区域，即布里淵区之内；布里淵区的形状和範圍仅为晶体点陣結構所决定。

§ 2. 单电子模型

本书的目的是发展与晶体中电子态相关的布里淵区理論。因

为这个理論处理单个电子的定态，所以首先有必要說明为什么这个模型可以用来描述真实金属和半导体的性质。所謂单电子模型就意味着这样的模型，在其中对任一电子都假定存在着一系列定态，并进一步假設所有电子在这些态之間的分布都遵照費米-狄拉克統計律。各別的状态自然都要按照 Hartree 意义下的自洽方式选定，以使得可以与所有电子的最后分布相协调。因此，就是在这个单电子模型中也以平均的方式来說明电子之間的相互作用。从而，这个模型和大家所熟知的玻尔原子模型甚为相似，在后面这个模型中电子也是分布在一系列定态之間，这些态是由与氢原子的状态类比而导出的。这两个模型没有一个是精确的。在原子理論中，必須考虑交换作用和組态作用。在金属中也必須考虑这两种物理效应，以期得出比較精确的图象。在金属理論中，相应的效应一般称为交换相互作用和关联相互作用。

单电子理論虽然具有这些缺点，可是在解釋許多金属、合金和半导体的物理性质方面却获得了很大的成功。这本书全部都是用来说明单电子模型理論，这就意味着，在事实上，就是研究这样的薛定諤方程，其中势能函数具有各种晶体学空間群的周期对称性质。这个理論的很多部分，即态的分类，是精确的。不过，波函数及能量的数值計算当然只能是近似的。这些近似結果虽然在許多情况下非常不肯定，可是它們却提供了一个物理图象，用了这个图象正在成功地解釋許多实验結果。

第一章 一維周期势

§ 3. 薛定諤方程的解

在本章中要研究下面这种类型薛定諤方程的本征值及波函数的普遍性质,在此方程中势能对于单个自变数 x 而言具有周期性. 这方程是

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (\varepsilon - V(x))\psi = 0, \quad (1.1)$$

式中 ε 代表本征值, 而势能函数 $V(x)$ 具有周期 a , 即是当 n 取所有整数值时, 有

$$V(x+na) = V(x). \quad (1.2)$$

有待确定的那些性质并不依赖于方程形式的细节, 因此为了简化记号和代数运算, 微分方程可以写作

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + f(x)\psi = 0, \quad (1.3)$$

式中 $f(x+na) = f(x)$.

方程(1.3)既然是一个二阶线性微分方程, 它具有两个线性无关解 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$, 而通解可以表示为它们的线性组合, 其中含有两个任意常数. 由方程(1.3)推知:

$$\psi_1\psi_2'' + f\psi_1\psi_2 = 0, \quad (1.4)$$

及

$$\psi_2\psi_1'' + f\psi_2\psi_1 = 0. \quad (1.5)$$

这样, 二式相减, 即得

$$\psi_1\psi_2'' - \psi_2\psi_1'' = 0, \quad (1.6)$$

因此, 积分之后, 可知

$$W = \begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 \\ \psi'_1 & \psi'_2 \end{vmatrix}, \quad (1.7)$$

它是一个不依赖于 x 的常数, 称为朗斯基行列式 (Wronskian).

$f(x)$ 的周期性是主要的特点, 现在按照以下方式引入. 如果 $\psi(x)$ 是方程 (1.3) 的解, 那么 $\psi(x+a)$ 也满足同一方程; 而且由于任一个解都可以表示为 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 的綫性組合, 因此

$$\psi_1(x+a) = A\psi_1(x) + B\psi_2(x), \quad (1.8)$$

$$\psi_2(x+a) = C\psi_1(x) + D\psi_2(x), \quad (1.9)$$

式中 A, B, C, D 是常数, 决定于选择綫性无关解 $\psi_1(x)$ 和 $\psi_2(x)$ 的方式.

如果計算 W 在 $x+a$ 点上的数值, 可得

$$W = \begin{vmatrix} A\psi_1 + B\psi_2 & C\psi_1 + D\psi_2 \\ A\psi'_1 + B\psi'_2 & C\psi'_1 + D\psi'_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 \\ \psi'_1 & \psi'_2 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} A & C \\ B & D \end{vmatrix}, \quad (1.10)$$

但由于朗斯基行列式是一个常数, 它在 x 和 $x+a$ 两点均有同一数值, 因此

$$AD - BC = 1. \quad (1.11)$$

現在的問題就是: 是否可以選擇下面这种特殊的綫性无关解 ψ_1 和 ψ_2 , 使 $\psi_1(x+a) = \lambda\psi_1(x)$, 以及 $\psi_2(x+a) = \lambda'\psi_2(x)$, 而式中 λ 及 λ' 是常数. 在 $f(x)$ 等于常数 (譬如命 $f=p^2$) 的这个特殊情况下, 这显然是可能的, 因为此时綫性无关解可以取为 e^{ipx} 和 e^{-ipx} , 而取 $\lambda = e^{ipa}$ 及 $\lambda' = e^{-ipa}$ 便可满足上面的条件. 但是綫性无关解如果取为 $\cos px$ 和 $\sin px$ 就不具有上述的性质.

为了求出一般情况下适当的綫性无关解, 可以应用 (1.8) 和 (1.9) 这两个条件, 写出

$$A\psi_1 + B\psi_2 = \lambda\psi_1, \quad (1.12)$$

$$C\psi_1 + D\psi_2 = \lambda\psi_2. \quad (1.13)$$

由此, 消去 ψ_1 和 ψ_2 , 可以得出下面关于 λ 的二次方程:

$$\begin{vmatrix} A-\lambda & B \\ C & D-\lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (1.14)$$

注意到方程(1.11), 得出

$$\lambda^2 - (A+D)\lambda + 1 = 0. \quad (1.15)$$

命 $\lambda = e^\alpha$, 則方程(1.15)变为

$$\cosh \alpha = \frac{1}{2}(A+D),$$

可以看出, 如果 $\frac{1}{2}(A+D) > 1$, 則 α 是实数, 而綫性无关解就是

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(x+a) &= e^\alpha \psi_1(x), \\ \psi_2(x+a) &= e^{-\alpha} \psi_2(x). \end{aligned} \right\} \quad (1.16)$$

另一方面, 如果 $\frac{1}{2}(A+D) < 1$, α 就是純虛数, 写 $\alpha = ika$, 此处 k 是实数, 解的形式变为

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(x+a) &= e^{ika} \psi_1(x), \\ \psi_2(x+a) &= e^{-ika} \psi_2(x). \end{aligned} \right\} \quad (1.17)$$

为了看出这些結果的重要性, 考虑 $f = \text{常数}$ 的情况是有益的. 例如, 取 $f = p^2$, 这里 p 是实数. 于是解可以取作 e^{ipx} 和 e^{-ipx} , 显然属于(1.17)的类型. 不过, 如果取 $f = -p^2$, 解就是 e^{p^2x} 和 e^{-p^2x} , 属于(1.16)的类型. 在 $f = \text{常数}$ 的这个特殊情况下, 可以看出解式可以区分为两类: 一类是对于 x 所有的值都是有限的, 另一类是当 x 取大的正值或負值时它发散. 上面的分析表明: 在 f 不为常数而是一个周期函数的普遍情况下, 上述特征仍然存在. 此外, 可以看出: 实际上究竟出現哪一种类型的解有賴于 f 所取的值. 在波动力学的应用中, f 是 $\frac{2m}{\hbar^2}(\varepsilon - V(x))$ 的簡写; 因此, 如果 V 已經給定, 而又允許 ε 的数值改变, 那么对于 ε 所取的某些数值會出現一种类型的解, 而相应于 ε 的另一些数值會出現另一种类型的解.

为了使薛定諤方程的解可以作为波函数, 它必須对独立变量 x 所取的所有数值而言都是有限的. 因此只有(1.17)类型的解才

能被认为是具有物理意义的波函数。关系式(1.17)可以改写为下面这个等价的形式：

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(x) &= e^{ikx} u_1(x), \\ \psi_2(x) &= e^{-ikx} u_2(x), \end{aligned} \right\} \quad (1.18)$$

式中 $u_1(x)$ 和 $u_2(x)$ 是周期函数，即 $u_1(x+na) = u_1(x)$ 。对 $u_2(x)$ 也有类似关系。

因此可以得出结论：一个粒子在无限广延的周期场中，所有的态均具有形如(1.18)的波函数，而对于 ε 的某些数值不存在相应的态。后面这些 ε 值就是使解式具有(1.16)的函数形式的数值。常数 k 确定了波函数的性质，一般称为波数，因为它是波长倒数的 2π 倍。

§ 4. 本征值与波数之间的关系

我们假定綫型点陣具有一个对称中心，这就是：可以选择一个原点，使 $V(-x) = V(x)$ ，而函数 $V(x)$ 可以表示为图1中的形式。在这种情况下，可以把薛定谔方程的解表示为 x 的一个对称函数或是反对称函数。因为，如果 $f(x)$ 是一个解，那么， $f(-x)$ 也是相应于同样 ε 值的一个解。因此，这两个解的和或差可以分别给出对称的和反对称的波函数。

令 $y_1(x)$ 表示实对称解， $y_2(x)$ 表示实反对称解。它们显然是

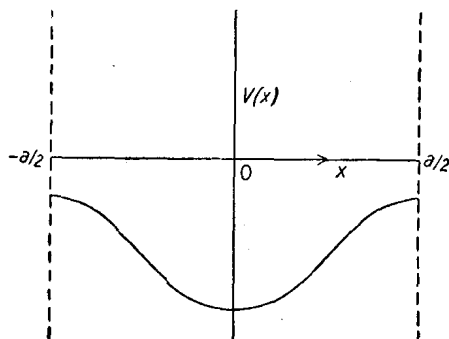


图1. 势能的示意图

两个正交的綫性无关的函数。因此通解可以写作

$$\psi(x) = Ay_1(x) + By_2(x). \quad (1.19)$$

这一函数必須适合普遍关系 (1.17), 才能代表粒子的一个可以实现的状态。因此, 在 $x = \pm \frac{a}{2}$ 时必须滿足以下的边界条件:

$$\psi\left(\frac{a}{2}\right) = e^{ika} \psi\left(-\frac{a}{2}\right), \quad (1.20)$$

$$\psi'\left(\frac{a}{2}\right) = e^{ika} \psi'\left(-\frac{a}{2}\right). \quad (1.21)$$

把这些条件应用于由 (1.19) 式所給出的 $\psi(x)$ 及 $\psi'(x)$, 并消去 A 及 B , 可得

$$(1 - e^{ika})^2 y_1\left(\frac{a}{2}\right) y_2'\left(\frac{a}{2}\right) = (1 + e^{ika})^2 y_2\left(\frac{a}{2}\right) y_1'\left(\frac{a}{2}\right). \quad (1.22)$$

应用函数 y_1 和 y_2 的朗斯基行列式, 可得

$$\cos ka = 1 + \frac{2}{W} y_2\left(\frac{a}{2}\right) y_1'\left(\frac{a}{2}\right) = -1 + \frac{2}{W} y_1\left(\frac{a}{2}\right) y_2'\left(\frac{a}{2}\right). \quad (1.23)$$

方程 (1.23) 右端的每一个量都是 ε 的已知函数, 由微分方程

$$y'' + \frac{2m}{\hbar^2} (\varepsilon - V(x)) y = 0 \quad (1.24)$$

所确定。例如, 考虑 $V(x)$ 是連續函数的情况, 因为它是一个偶函数, 因此可以展为下面的形式:

$$V(x) = V_0 + \left(\frac{d^2 V}{dx^2}\right)_0 \frac{x^2}{2!} + \dots, \quad (1.25)$$

而当 x 取小数值时, 对称和反对称函数必然具有如下形式:

$$y_1(x) = 1 + \frac{1}{2} bx^2 + \dots, \quad (1.26)$$

$$y_2(x) = x + \frac{1}{3!} cx^3 + \dots. \quad (1.27)$$

而由 (1.24) 可得

$$b = c = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - \varepsilon), \quad (1.28)$$