

571
2

高等学校教学用书



固体物理引论

GUTI WULI YINGLUN

下册

C. 基特耳 著
万紆民 万寿民 译
萧静斋 李明荣

人民教育出版社

第十一章 固体的能带理论; 布里渊区

前章所阐述的金属的自由电子模型, 使我们对于金属的某些物理性质有了很深的了解, 然而对于了解其他一些性质来说, 自由电子模型是十分不适宜的。它不能帮助我们了解: 为什么有些化学元素结晶成为电的良导体, 而其他一些元素则形成绝缘体; 为什么还有一些元素是半导体, 其电的性质随温度而显著地变化。再者, 导体(超导电性除外)的电阻率与绝缘体的电阻率之间的差别也是很明显的: 如果注意使样品表面干燥, 则低温时纯金属的电阻率约为 10^{-8} 欧姆·厘米, 而优良绝缘体的电阻率则高达 10^{22} 欧姆·厘米左右。有人^①已经指出: 所观察到的电阻率的这种 10^{30} 的变化范围, 可能是物质的任何共同物理性质的最为广阔的变化范围。

只有当自由电子模型引伸到考虑电子与固体的周期性点阵的相互作用时, 对绝缘体和导体之间的差异的实质才能有所了解。晶体中的电子具有的一些极为奇特的性质: 我们将看到, 这些电子对外施的电场或磁场可能有所感应, 好象它们具有有效质量 m^* , 此质量可能大于或小于自由电子的质量, 甚至可能为负值。再者, 还有一些这样的情况, 在其中, 宜将一个正电荷 $+|e|$ 归属于晶体中的荷电子(charge carrier); 此荷电子称为空穴, 与具有正常的负电荷 $-|e|$ 的电子大不相同。对不熟悉量子理论诸概念的学生来说, 学习本章将会有些困难。在玻恩的“原子物理学”中, 已经阐述了必需的基本知识。

根据自由电子模型, 容许能量的值似连续地从零分布到无限大。在前章中, 我们已经知道

① E. M. McMillan, 私人通讯。

$$E = (\hbar^2/2m) (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2),$$

式中, 对边长为 L 的立方体來說,

$$k_x, k_y, k_z = (2\pi/L) (0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots).$$

自由电子的波函数的形式为:

$$\psi \sim e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

按德布罗意关系, 这些波函数表示动量 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ 的行波。

在前面討論 X 射綫及彈性波在晶体中傳播时, 我們已經看出, 布喇格反射是波在周期性結構中傳播时的一个重要的特性。电子波在晶体中也产生布喇格反射。戴維孙及革末关于电子的波动实質的觀察, 就是觀察电子束从晶体表面的布喇格反射。对于我們現在的討論來說, 布喇格反射的极其重要的后果, 就是它导出傳导电子的能态分布中有能量間隙存在。这就是說, 可能有一个这样重要的能量区域, 在其中波动方程的解不存在。这种能量間隙或所謂禁戒能帶, 在确定一种固体是絕緣体抑或导体时, 具有决定性的意义。如果禁帶以下的所有能級均为电子所占滿, 而禁帶以上的所有能級都是空的, 这种固体就將是一种絕緣体。

为了解禁帶存在的物理原因, 我們試从单原子的一維点陣的簡單課題来看一看。图 11.1 中定性地表示了低能部分的能帶結構, 其中 (a) 是对完全自由的电子來說的; 而 (b) 是对这样一些电子來說的, 即它們几乎是自由的, 但在 $k = \pm\pi/a$ 处有一个能量不連續区, 因而产生了禁戒能帶。在一維空間中布喇格方程式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 变为

$$k = n\pi/a. \quad (11.1)$$

第一級反射在 $k = \pm\pi/a$ 时出現, 第一个能量間隙也是在這些点出現。其它諸能量間隙出現在 n 为其它的正負整数之处。因为从第 $(p \pm 1)$ 个原子反射出来的波与第 p 个原子的原始波发生相互增强性的干涉, 而对于 $k = \pm\pi/a$ 这些特殊值來說, 其相角差剛好是 $\pm 2\pi$, 故在 $k = \pm\pi/a$ 处发生反射。在这种情况下 k 空間的 $-\pi/a$ 到 π/a 的区域属于第一布

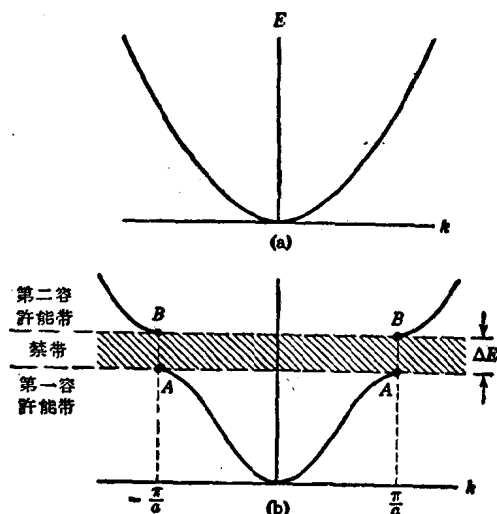


图 11.1. (a) 一个自由电子的能量与波矢量的关系图。(b) 点阵常数为 a 的原子线性点阵的能量与波矢量的关系图。所示的能量间隙与 $k = \pm\pi/a$ 时的第一级布喇格反射相关联。

里渊区。在一个布里渊区内部，能量是似连续的；而在一个区的边界上，能量可能是不连续的。在一个区的内部，能量为似连续的，而不是连续的，其原因乃是边界条件对此问题所产生的影响。

对于自由电子模型来说，在 $k = \pm\pi/a$ 时定态波函数不是行波，但是在这些特殊的 k 值处的解是均匀地向左和向右进行的波所组成的，这些波就是驻波。实际上明显得很，当布喇格条件满足时，解的形式不可能为行波的形式，因为向某一个方向进行的波立即发生布喇格反射，于是就向相反的方向进行。其次的布喇格反射又使波进行的方向反过来。只有定态才是用驻波来表示的。在最低级次的近似法中，当 $k = \pm\pi/a$ 时，有两个独立的驻波解：

$$\begin{aligned}\psi_1 &\approx \sin \pi x/a \approx (e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a})/2; \\ \psi_2 &\approx \cos \pi x/a \approx (e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a})/2.\end{aligned}\quad (11.2)$$

这些解在 $k = +\pi/a$ 及 $k = -\pi/a$ 处都是适用的。从右边的形式可以看出：这些解都是由向右($e^{i\pi x/a}$)和向左($e^{-i\pi x/a}$)进行的、数量相等的波所组成的[参看习题 10.3]。

現在我們必須証明：即使这些函数的波矢量相同，这两个解 ψ_1 、 ψ_2 所对应的能量也是不相同的。在图 11.2(a) 中，我們已經表示出一个传导电子在一单原子綫性点陣的正离子核心場中静电势能变化的一般性質。我們可以認為离子核心帶正电，因为在形成金属时每个原子失去了一个或更多的价电子。在(b)中，我們概略地描繪了对应于駐波 ψ_1 及 ψ_2 的电荷密度的分布，以及对应于一个平面行波的分布。我們要注意：如图所示，行波 $\sim e^{ikx}$ 把电子的电荷均匀地分布在通过原点的綫

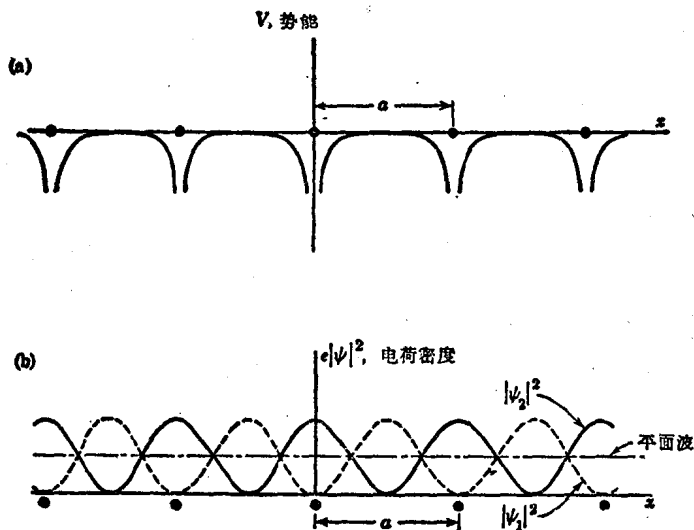


图 11.2. (a) 一传导电子在一单原子綫性点陣的正离子核心場中势能的变化。(b) 点陣中几率密度 $|\psi_1|^2 \approx \sin^2 \pi x/a$ 、 $|\psi_2|^2 \approx \cos^2 \pi x/a$ 的分布以及一个平面行波的分布。

以上, 驻波 $\psi_1 \approx \sin \pi x/a$ 把电荷主要分布在各离子核心间的中点部分; 而驻波 $\psi_2 \approx \cos \pi x/a$ 则把电荷主要分布在离子核心上, 在此核心处的势能最小。根据对这三种电荷分布的势能的平均值所进行的计算, 预计可以发现 ψ_2 的势能小于一个平面波的势能, 而 ψ_1 的势能大于平面波的势能。如果 ψ_1 与 ψ_2 的势能差为 ΔE , 则根据图 11.1(b) 我们有一个宽度为 ΔE 的能量间隙。在 A 点的波函数为 ψ_2 , 而在能量间隙以上 B 点处的波函数则为 ψ_1 。

让我们扼要地综述一下禁带是如何发生的。如果当 k 的值离布里渊区边界 $\pm\pi/a$ 远时, 其波函数可以用平面波 e^{ikx} 来表示的话, 则当趋近于边界时以及布拉格反射即将出现时, 在组成波动方程的一个解的时候, e^{ikx} 波就逐渐被一个增加的混合波 $e^{i(k-(2\pi/a))x}$ 所补充, 直到区的边界 $k = \pm\pi/a$ 上, 其解成为 $e^{i\pi x/a} \pm e^{-i\pi x/a}$ 时为止。驻波解的推演在附录 I 中详细地叙述了。目前重要的一点是: $k = \pm\pi/a$ 时的解组合成为能量不同的驻波, 这些能量的不同并非由于动能那一项, 而是由于与离子核心相互作用时的势能项。这两种波函数, 使电子的电荷相对于正离子核心场的分布的方式, 截然不同。势能之差引起 $k = \pm\pi/a$ 处的能带分裂。

用另外一个方式来考查容许能带和禁带能带的形成也是有益处的; 这个方式就是从分开的中性原子的能级出发, 并仔细观察当原子聚集成为金属时, 由于相邻原子的电荷分布相互重叠而引起的能级变化。从对两个其电子均处于 $1s$ (基态) 状态下^① 的氢原子聚集的情况来考查, 我们就可以了解原子聚集时自由原子的能级分裂成为能带的根源。这两个原子分开时的波函数 ψ_A 、 ψ_B 示于图 11.3(a) 中。当原子聚集得较近, 且其波函数相重叠时, 就必须考虑 $\psi_A \pm \psi_B$ 这两种组合。每一

① 关于氢分子离子结合能的详细处理参阅 L. Pauling and E. B. Wilson, *Introduction to quantum mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1935, Chapter XII.

組合都保存有电子在两质子間的分布性質，但是在 $\psi_A + \psi_B$ 的状态时有一个电子的能量比在 $\psi_A - \psi_B$ 时的能量稍低。在前一状态（示于图 11.3(b)中）下，电子在两个质子間的中心区域内耗費了部分時間，同时在此区域内电子立即受两个质子的吸引电势的作用，因而增加了結合能。在 $\psi_A - \psi_B$ 的状态（示于图 11.3(c)）中，几率密度在两个原子核間的中点处为零，故对結合能沒有額外的貢獻。因此，当两原子聚集时，孤立原子系統的每一能級就形成两个分离的能級。对于 N 个原子來說，孤立原子系統的每一能級就形成 N 个能級，同时这 N 个能級将与一个能带或更多个能带相关联。

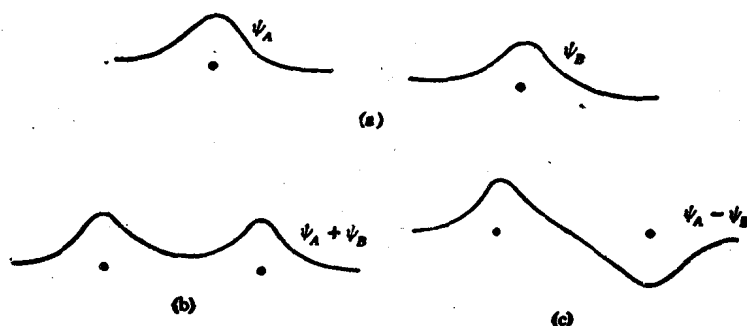


图 11.3. (a)两个氢原子相距很远时的电子波函数。

(b)相距較近时的基本組合态。(c)受激組合态。

图 11.4 中概略地描繪了六个氢原子在一条直綫上的結果。当自由电子聚集时，原子核心与电子分布的重迭部分間的庫侖式相互作用，使組合系統的能級分裂成为能带。自由原子的每一能級 ns 在金屬中就分散成为一个能带。这里 n 表示主量子数，而 s 表示为零的軌角动量。能带的宽度与处在 ns 状态下的邻接原子間的相互作用的强度或相互迭加的强度成比例。从自由原子的 $p, d, \dots$ 等等状态 ($l=1, 2, \dots$)

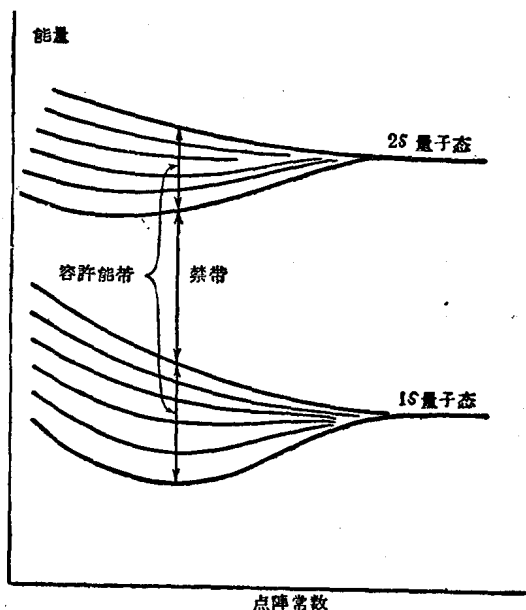


图 11.4. 六个汞原子排成一条直线时, 其能级与点阵常数间的依存关系, 表明了容许能带和禁带初始形成的情况。当原子运动得愈加相近时, 原子间的耦合增加, 使能级分裂成为图中所表示的情况。这个问题与一条直线上耦合的电振子或机械振子的问题是相似的。

也可以形成能带。自由原子中简并的 $(2l+1)$ 个能级的每一能级将形成一个能带; 而每一能带的能量, 在波矢量的任何主要范围内, 一般都不会与任何其它能带的能量相同。在布里渊区内某些特殊的地方, 可能有两个或更多的能带的能量是相重合的。图 11.5 中表示由一个 p 能级而形成的诸能带。

从自由原子的波函数出发的近似法称为紧密束缚近似法; 在附录 J 中举了一个简单例子来说明它的用途。紧密束缚近似法, 对原子的内电子来说, 一般认为是很好的, 但对传导电子本身来说, 通常多半不

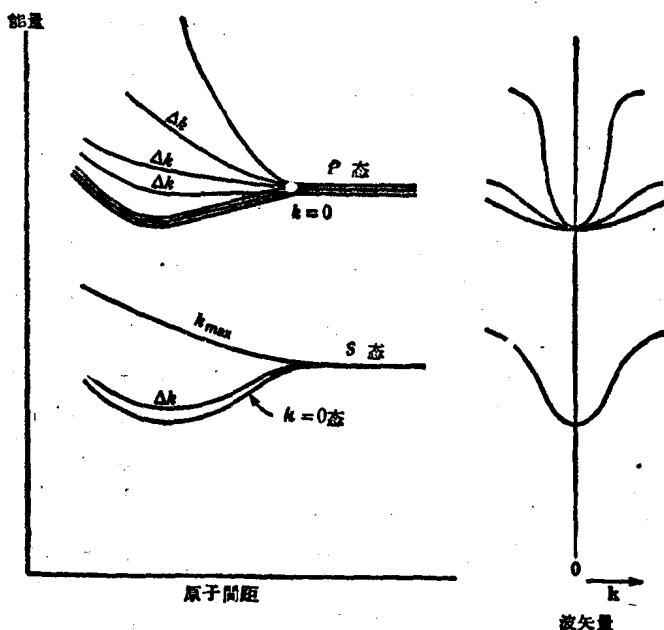


图 11.5. 軌道簡并对能帶結構的影响。

是一个良好的描述方法。此方法常用来近似地描述对过渡金属的 d 能带。紧密束缚近似法能清楚地表明原子数目与能带中能态的数目間的相互关系。

我們將知道：出現能量不連續处的特殊的 k 值与計算波函数或能量时所用的特殊的近似法无关，而是晶体结构的空間群的一个普遍的性质。現在我們如果再来考虑一个单原子的綫性点陣，我們就想起第一容許能带的伸展范围是 $-\left(\frac{\pi}{a}\right) \leq k \leq \left(\frac{\pi}{a}\right)$ 。在此范围内 k 的值可以为 $(2\pi/L)[0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm (L/2a)]$ 。 L/a 刚好等于原子的数目，因为

α 是点阵常数, L 为应用周期性边界条件的区域的长度。如果回想到 $k = +\pi/a$ 处的状态不是与 $k = -\pi/a$ 处的状态无关, 而是与其相同, 则可知共有 L/a 个独立的 k 值。再者, 对于每一个 k 值又有两个自旋量子数 m_s 。

因此, 我們得到一个重要的結果, 即: 由 L/a 个原子所形成的能带包含有 $2L/a$ 个能态。如果每个原子把一个价电子贡献給能带, 則此能带的一半將被填满, 而此固体就將具有金属的特性。如果每个原子贡献出两个价电子, 則在其他諸能带的能量不与其迭加的情况下, 此能带將被完全占满。如果没有迭加的能带, 則我們感兴趣的那个能带对电导率就沒有贡献。在此能带中所有的能态都是被占满的, 外电场不能使此能带中的电子改变它們的状态, 因而不能加速它們。故从一个原子的填满的内电子壳层而形成的能带, 通常不引起电导率。由于分离的諸原子的内电子波函数在金属中的迭加并不很多, 故这些能带是狭窄的。位于下部的狭窄的諸能带的能量不与外部的空能带或部分占满的能带相迭加。因为密閉壳层中所包含的电子始終是偶数个, 故相应的能带被占满。

当固体是一个絕緣体时, 其每个原子或每个晶胞中所包含的电子数必为偶数; 同时, 含有电子的最上部的能带, 在有关的温度下必与其它上部諸能带相距一个 $\gg kT$ 的能量間隙。碱土金属虽然是二价的, 但不是絕緣体, 因为如图 11.6 中所示, 其能带相互交迭。在这种情形下, 无交迭时而可以完全被占满的能带沒有完全被占满, 而无交迭时可以是空的能带也被占了一部分。碱金属和貴重金属是良导体, 因为它们为单价的而导带(传导能带)只有一半被占据。金剛石是絕緣体, 因为它有四个价电子, 且有关諸能带相距約 5 电子伏特。硅和鍺的价数及晶体結構与金剛石的相同, 但它們都是半导体: 其能带間的距离約 1 电子伏特。氯化鈉是一种絕緣体; 与每一个陣点相联系的氯化鈉群具有 28 个电子, 这是偶数。在这种情况下, 絕緣体和金属导体間的根本

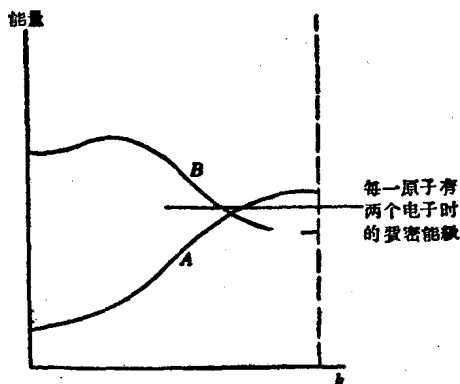


图 11.6. 图中概略地表示了能带 A 和 B 如何交迭, 这能够说明二价元素晶体的金属导电性。如图所示, 费密能级被填满到费密能级, 故 A 几乎被占满, 而 B 只稍被占据。两个能带在 k 空间中的交迭不必在同一个方向。

区别可能归结于价的不同, 有时也可能归结于各能带间能量关系上的不同。

周期点阵中的波函数

布洛赫^①曾证明过这样一条重要的定理, 即具有周期性势能的薛定谔方程的诸解的形式为:

$$\psi_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (11.3)$$

式中 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 一般来说是依赖于波矢量 $\mathbf{k}$ 的一个函数, 而且是 x, y, z 的周期性函数, 其周期性势能的周期性相同, 即与点阵的周期相同。我们看到: 平面波 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 已被调制, 并有点阵的周期。公式(11.3)所示的解称为布洛赫函数。

① F. Bloch, Z. Physik, 52, 555(1928); 此项结果过去的数学家称为弗洛克特定理。

布洛赫结果的一个标准的证明在莫特与琼斯合著的一书第 57 页到 59 页中已经叙述了。布洛赫^① 根据初等群论作了更为满意的证明。对于此项论证, 在此我们只是约略地、不完全地加以叙述。我们考虑长度为 Na 的一个环上的 N 个阵点, 同时假定势能是周期性的, 其周期为 a , 则

$$V(x) = V(x + ga), \quad (11.4)$$

式中 g 为整数。由于环的对称性, 我们寻找这样一些本征函数 ψ , 使

$$\psi(x+a) = C\psi(x), \quad (11.5)$$

式中 C 为一常数。于是

$$\psi(x+ga) = C^g \psi(x); \quad (11.6)$$

同时, 如果本征函数是单值的,

$$\psi(x+Na) = \psi(x) = C^N \psi(x), \quad (11.7)$$

则 C 为 N 个单值根中的一个根, 或

$$C = e^{i2\pi g/N}; \quad g=0, 1, 2, \dots, N-1. \quad (11.8)$$

于是我们有

$$\psi(x) = e^{i2\pi xg/Na} u_g(x) \quad (11.9)$$

这是一个较好的解, 在此 $u_g(x)$ 的周期为 a 。令

$$k = 2\pi g/Na, \quad (11.10)$$

我们有

$$\psi_k = e^{ikx} u_k(x), \quad (11.11)$$

此即布洛赫结果。

克罗尼格-彭内模型

我们假设一个一维的周期性方形势阱的结构^②(图 11.7), 并用来

① F. Bloch, Z. Physik, 52, 555(1928); 此项结果过去的数学家称为弗洛克特定理。

② R. de L. Kronig and W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. (London) A130, 499 (1931); 也可参阅 D. S. Saxon and R. A. Hutner, Philips Research Repts. 4, 81 (1949); J. M. Luttinger, Philips Research Repts. 6, 303(1951).

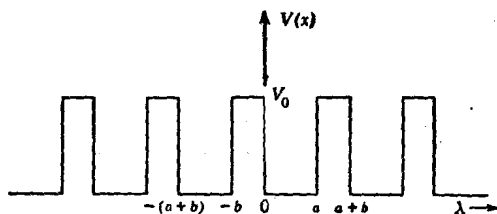


图 11.7. 克罗尼格-彭内的一维的周期性势能。

說明电子在晶体中傳播的某些特性。此种势阱乃是一个高度人为的模型，但是只需应用初等的函数，就可清楚地对其进行处理。此問題的波动方程是：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0. \quad (11.12)$$

其行波解的形式将是一个調制了的平面波的形式，且此平面波具有点陣的周期性。应用公式(11.11)我們得到形式如

$$\psi = u_k(x) e^{ikx} \quad (11.13)$$

的諸解，式中 $u(x)$ 为 x 的周期性函数，其周期为 $(a+b)$ ，同时由公式(11.13)代入方程式(11.12)来确定，即：

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_k - V)u = 0, \quad (11.14)$$

式中 $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m_0$ 。

在 $0 < x < a$ 的区域内，此方程的解为

$$u = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x}, \quad (11.15)$$

如果

$$\alpha = (2mE/\hbar^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (11.16)$$

的話。在 $a < x < a+b$ 的区域内，其解为

$$u = Ce^{(\beta-i k)x} + De^{-(\beta+i k)x}, \quad (11.17)$$

如果

$$\beta = [2m(V_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}. \quad (11.18)$$

的话。

常数 A, B, C, D 必须这样来选择, 使 u 和 du/dx 在 $x=0$ 及 $x=a$ 处都是连续的, 同时由于 $u(x)$ 所要求的周期性, 它们在 $x=a$ 处的值必等于在 $x=-b$ 处的值。故我们得到四个线性齐次方程:

$$\begin{aligned} A+B &= C+D; \\ i(\alpha-k)A - i(\alpha+k)B &= (\beta-ik)C - (\beta+ik)D; \\ Ae^{i(\alpha-k)a} + Be^{-i(\alpha+k)a} &= Ce^{-(\beta-ik)b} + De^{(\beta+ik)b}; \\ i(\alpha-k)Ae^{i(\alpha-k)a} - i(\alpha+k)Be^{-i(\alpha+k)a} &= \\ &= (\beta-ik)Ce^{-(\beta-ik)b} - (\beta+ik)De^{(\beta+ik)b}. \end{aligned}$$

只有当系数的行列式为零时或^①

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh\beta b \sin\alpha a + \cosh\beta b \cos\alpha a = \cos k(a+b) \quad (11.19)$$

时, 这些方程才有一个解。为了得到一个较为便利的方程, 我们用一个周期性的 δ 函数来表示势能, 此函数在通过极限 $b=0$ 和 $V_0=\infty$ 时, 使 $\beta^2 b$ 保持一个有限的值。令

$$\lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ \beta \rightarrow \infty}} \frac{\beta^2 ab}{2} = P, \quad (11.20)$$

故条件(11.19)变为:

$$P \frac{\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a = \cos ka. \quad (11.21)$$

此超越方程对 α 来说必有一个解, 以便使公式(11.13)那样形式的波函数存在。

在图 11.8 中, 对于任意值 $P=3\pi/2$ 的情况, 我们把公式(11.21)的左边作为 αa 的函数而绘成图形。因为右边中的余弦项的值只能在 $+1$ 和 -1 之间, 故 αa 只有这样一些值才是容许的, 即它们使公式

① 读者在证明这点以前应参看下节中的另一种推导法。

(11.21)的左边位于此范围之内。 αa 的容許範圍在图中用粗綫来表示,同时通过 $\alpha = [2mE/\hbar^2]^{1/2}$ 的关系, αa 的这些范围就对应着能量 E 的容許範圍。 αa 容許範圍的諸边界对应着 $k = n\pi/a$ 的諸值。图 11.9 中描繪了 E 对 k 的关系。

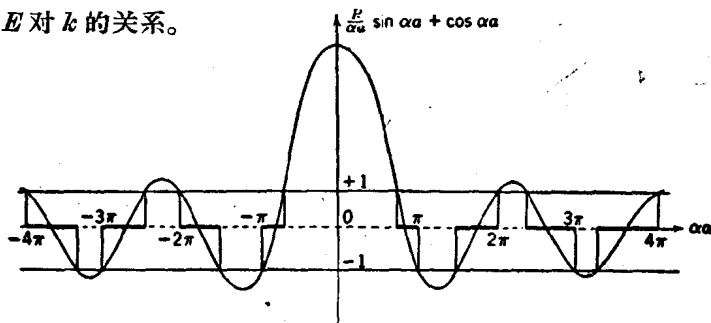


图 11.8. $P=3\pi/2$ 时, 函数 $P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a$ 的图形。能量 E 的容許值由 $\alpha = [2mE/\hbar^2]^{1/2}$ 的那些容許範圍來給定, 这些范围使函数位于 $+1$ 和 -1 之間。

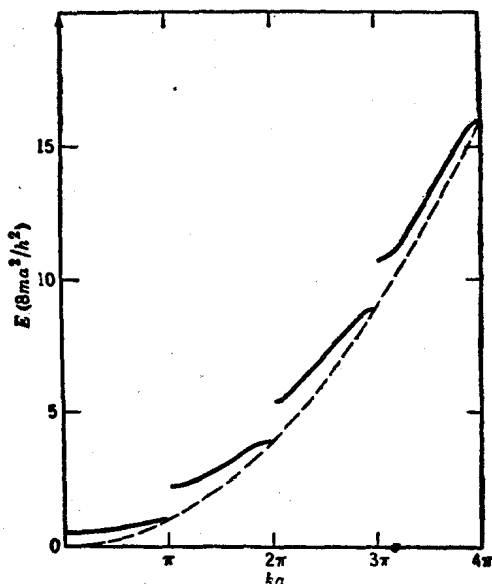


图 11.9. 对于克罗尼格-彭内势能及 $P=3\pi/2$ 时能量与波数的关系图。
(取自索末菲及貝特的工作)

若 P 小, 則禁戒范围消失。 $P \rightarrow \infty$, 則 αa 的容許范围化为諸点 $n\pi (n = \pm 1, \pm 2, \dots)$ 。能譜变为不連續的, 同时本征值

$$E = n^2 \hbar^2 / 8ma^2$$

就是在边长为 a 的一个方盒内一电子的本征值。

克罗尼格-彭内結果的另一种推导法

在此我們將用直接的方法来推求对于 δ 势陣函数的結果 [公式 (11. 21)], 以避免公式 (11. 19) 所引起的那样巨大的辛苦。我們首先注意到: 在 δ 函数下的区域内, $\beta \gg k$, 故 d^2u/dx^2 在此区域内比 du/dx 大很多。这时我們的边界条件是: 在一个 δ 势函数的极限内, u 的值在整个势能中都是連續的; 或者是采用周期性条件,

$$A + B \approx Ae^{i(\alpha-k)a} + Be^{-i(\alpha+k)a}; \quad (11. 22)$$

再者, 諸导数間的联系, 如下式所示, 即:

$$\begin{aligned} (du/dx)_a &\approx (du/dx)_0 - (d^2/dx^2)_0 b \approx (du/dx)_0 - b\beta^2 u(0) = \\ &= (du/dx)_0 - (2P/a)u(0), \end{aligned} \quad (11. 23)$$

式中 P 由公式 (11. 20) 来确定。故

$$\begin{aligned} [i(\alpha-k) - (2P/a)]A - [i(\alpha+k) + (2P/a)]B = \\ = i(\alpha-k)Ae^{i(\alpha-k)a} - i(\alpha+k)e^{-i(\alpha+k)a}B. \end{aligned} \quad (11. 24)$$

方程式 (11. 22) 及 (11. 24) 有一个解时的行列式方程为

$$\begin{vmatrix} 1 - e^{i(\alpha-k)a} & 1 - e^{-i(\alpha+k)a} \\ i(\alpha-k)(1 - e^{i(\alpha-k)a}) - (2P/a) & -i(\alpha+k)(1 - e^{-i(\alpha+k)a}) - (2P/a) \end{vmatrix} = 0.$$

此式易于乘算出来, 并給出公式 (11. 21) 的結果。

波矢量为零的波函数

在前章中我們曾着重指出自由电子模型在单价金属中的用处, 而在本章中我們又着重指出孤立原子的状态的重要性以及傳导电子与离子核心間的相互作用。讀者对这两章的討論可能会感到其間存在着某种矛盾。幸而我們結果弄清楚了: 在单价金属中, 这种矛盾有时只是表

面上的。在一个能带中的能量与波矢量間的依存关系，可能与一个自由电子的能量同波矢量之間的依存关系相近似；然而其时波函数可能完全不象平面波，但在正离子核心上聚积的电荷之多，可能与在孤离原子的情况下相同。

在前章中自由电子模型的重要結果就是关系式

$$E_{\mathbf{k}} = (\hbar^2/2m)k^2. \quad (11.25)$$

此結果的真正重要的部分，就是能量取决于波矢量的二次方。从此关系来考虑，我們能够把所处理的范围扩大。用

$$E_{\mathbf{k}} = (\hbar^2/2m^*)k^2, \quad (11.26)$$

即使比例常数改变，我們也能概括所有結果；式中 m^* 叫做有效质量。对于費密能、热容量、磁化率、尤其是电导率等的表示式中，我們可以简单地用 m^* 来代替 m 。

讓我們先看一看： $E_{\mathbf{k}} \approx (\hbar^2/2m)k^2$ ，而波函数又不象平面波的这种情况要怎样才能发生。設我們已解出在周期性势能及 $\mathbf{k}=0$ 的情况下的波动方程，并求得解 $\psi = u_0(\mathbf{r})$ ；此 $u_0(\mathbf{r})$ 具有点陣的周期性，且其形式自然地反应出离子核心附近势能的变化。其次，我們构成函数

$$\psi = u_0(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (11.27)$$

此函数是布洛赫形式[公式(11.3)]的函数，但一般來說并不是波动方程的准确解，因为我們已經刪去了 u 取决于 $\mathbf{k}$ 的关系。然而很明显：此函数比起一个平面波來說，多半是更接近于真正的波函数。即使 $u_0(\mathbf{r})$ 所表示的調制可能很强，但正象在平面波的情况下一样，近似解的能量依然取决于 $\mathbf{k}$ ，且为 $(\hbar^2/2m)k^2$ 。我們將按照下述方法来計算能量的平均值。按照量子力学中取平均值的习惯，我們有

$$\bar{E} = \int u_0^*(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_0(\mathbf{r}) d\tau. \quad (11.28)$$

今有

$$\nabla e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_0(\mathbf{r}) = i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_0(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla u_0(\mathbf{r});$$