常见的布拉维格子： 1. 简立方 (simple cubic)，其 WS 原胞也是立方体
格点配位数为 6

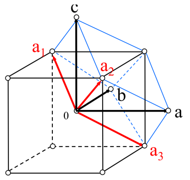
2. 体心立方 (body-centered cubic, bcc)

$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}(-\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}) = \frac{a}{2}(-\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$

$\vec{a}_2 = \cdots = \frac{a}{2}(\hat{x}-\hat{y}+\hat{z})$

$\vec{a}_3 = \cdots = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z})$

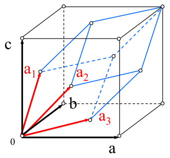
WS 原胞为截角八面体
格点配位数为 8



3. 面心立方 (face-centered cubic, fcc)

$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z})$ $\quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z}+\hat{x})$ $\quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y})$

WS 原胞为正十二面体，格点配位数为 12



4. 简单六角

$$\begin{cases}\vec{a}_1 = a\cdot\hat{x}\\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\cdot\hat{x}+\frac{\sqrt{3}a}{2}\cdot\hat{y}\\ \vec{a}_3 = c\cdot\hat{z}\end{cases} \qquad \begin{cases}\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0\right)\\ \vec{b}_2 = \left(0, \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, 0\right)\\ \vec{b}_3 = \left(0, 0, \frac{2\pi}{c}\right)\end{cases}$$

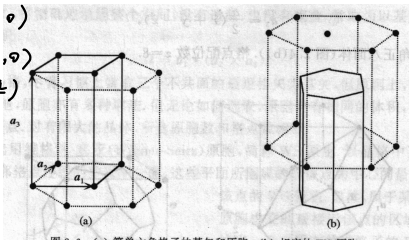


图 2.6 (a) 简单六角格子的基矢和原胞；(b) 相应的 WS 原胞

WS 原胞为六角棱柱，格点在 x-y 平面内
配位数为 6

晶向的表示 $l_1\vec{a}_1+l_2\vec{a}_2+l_3\vec{a}_3 \rightarrow [l_1 l_2 l_3]$

晶面指数：在三个轴上截距为 $x_1\ x_2\ x_3$，$\frac{1}{x_1}:\frac{1}{x_2}:\frac{1}{x_3} = h\,k\,l$，则 $\{hkl\}$ 为晶面指数

复式晶格：CsCl 各自简立方，对角线移动 $\frac{1}{2}$
NaCl 各自面心立方，沿棱移动 $\frac{1}{2}$
金刚石，闪锌矿，两个 fcc 沿对角线错开 $\frac{1}{4}$
S: $(000)(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$
Zn: $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$

具有面心立方点阵结构的元素晶体很多，有：Cu,Ag,Au,Al,Ca,Pb,Pt, 金刚石,Si,Ge,Sn等化合物晶体也很多，代表性的有：碱金属和卤族元素的化合物，如NaCl， KBr 等

$$\vec{b}_1 = 2\pi\frac{\vec{a}_2\times\vec{a}_3}{\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)} \qquad \vec{b}_2 = 2\pi\frac{\vec{a}_3\times\vec{a}_1}{\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)} \qquad \vec{b}_3 = 2\pi\frac{\vec{a}_1\times\vec{a}_2}{\vec{a}_1\cdot(\vec{a}_2\times\vec{a}_3)}$$

$\vec{a}_i\cdot\vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$

$\Omega^* = \vec{b}_1\cdot(\vec{b}_2\times\vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$

$\vec{G}_{h_1h_2h_3}$ 与晶面系 $(h_1h_2h_3)$ 正交

面间距 $d_{h_1h_2h_3} = \frac{\vec{a}_1}{h_1}\cdot\frac{\vec{G}_{h_1h_2h_3}}{|\vec{G}_{h_1h_2h_3}|} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{h_1h_2h_3}|}$

立方晶系：$d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{H^2+K^2+L^2}}$ $\quad a = b = c$

四方晶系：$d_{HKL} = \frac{1}{\sqrt{\frac{H^2+K^2}{a^2}+\frac{L^2}{c^2}}}$

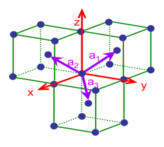
六角晶系：$d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(H^2+HK+K^2)+\left(\frac{a}{c}\right)^2L^2}}, a = b \neq c$

习题1.12

正交晶系：$d_{HKL} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{H}{a}\right)^2+\left(\frac{K}{b}\right)^2+\left(\frac{L}{c}\right)^2}}, a \neq b \neq c$

体心立方点阵的倒格子为面心立方点阵

Reciprocal Lattice to BCC Lattice

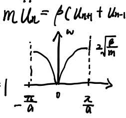


Crystal lattice
Primitive translation vectors :
$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-x+y+z)$;
$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(x-y+z)$;
$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(x+y-z)$
Volume = $a^3/2$

Reciprocal lattice
Primitive translation vectors :
$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(y+z)$; $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(z+x)$; $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(x+y)$
FCC lattice

晶格振动：一维原子链：$m\ddot{u}_n = \beta(u_{n+1}+u_{n-1}-2u_n)$，试探解 $u_{nq} = Ae^{i(\omega t-naq)}$

得到 $\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\frac{1}{2}aq\right|$



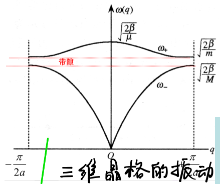
q 限制在第一布里渊区内 ($\lambda > 2a$)

周期性边界：$u_{N+n} = u_n \Rightarrow e^{-iNaq} = 1$

$\Rightarrow q = \frac{2\pi}{Na}\cdot n, \ -\frac{N}{2} \leq n < \frac{N}{2}$ $\qquad \rho(q) = \frac{Na}{2\pi} = \frac{L}{2\pi}$

长波极限：$v_g = v_p = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}$，$q\to 0, \omega\to 0$ 的色散曲线称为声学支，每個 (ω, q) 称为声学模

一维双原子链：晶格常数 $2a$ $\quad \begin{cases} M\ddot{u}_{2n} = \beta(u_{2n+1}+u_{2n-1}-2u_{2n})\\ m\ddot{u}_{2n+1} = \beta(u_{2n+2}+u_{2n}-2u_{2n+1})\end{cases}$ 试解 $\begin{cases} u_{2n} = Ae^{i(\omega t-2naq)}\\ u_{2n+1} = Be^{i(\omega t-2naq)}\end{cases} \Rightarrow \begin{vmatrix} M\omega^2-2\beta & 2\beta\cos aq\\ 2\beta\cos(aq) & m\omega^2-2\beta\end{vmatrix}$



在第一布里渊区边界，$q = \frac{\pi}{2a}$，$\left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_-} = 0$，即 $B = 0$；长波极限下：$\omega_-^2 \approx \frac{2\beta}{M+m}(aq)^2$ $\quad \omega_+^2 \approx \frac{2\beta}{\mu}$

$\left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_+} = -\frac{M\omega_+^2-2\beta}{2\beta\cos qa} < 0$，振动相反，$q = \frac{\pi}{2a}$ 时，$\left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_+} = -\infty \Rightarrow A = 0$

实际晶体长光学波能引起远红外光 $\omega = \omega_+$ 附近吸收

周期性边界条件：$u_{2(n+N)} = u_{2n} \Rightarrow e^{-i2Naq} = 1$ $\quad q = \frac{\pi}{Na}\cdot n$ $\quad -\frac{N}{2} \leq n < \frac{N}{2}$

三维晶格的振动

N个原胞每个原胞有**n个原子**的三维晶体，
晶体中格波的**支数** ＝ 原胞内的自由度数：**3n**
其中 **3 支为声学支**（1支纵波、2支横波）
3n−3支为光学支（也有纵波、横波之分）
晶格振动的**波矢数** ＝ 晶体的**原胞数 N**
晶格振动的**模式数** ＝ 晶体的**自由度数 3nN**

态密度 $g(\omega) = \frac{dn}{d\omega}$，$\rho(q) = \frac{V}{(2\pi)^3}$

$dn = \rho(q)\,dV_q = \rho(q)\iint dS_q\cdot dq_n$ $\quad q_n$为等ω面法向

$d\omega = |\nabla\omega(q)|\,dq_n \Rightarrow dV_q = \iint\frac{dS_q}{|\nabla\omega(q)|}d\omega$

则 $dn = \frac{V}{(2\pi)^3}\iint_{S_\omega}\frac{dS_q}{|\nabla_q\omega(q)|}d\omega$

$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\iint_{S_\omega}\frac{dS_q}{|\nabla_q\omega(q)|}$ $\qquad \nabla\omega(q) = 0$ 范霍夫奇点

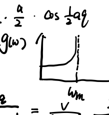
◆ **一种格波即一种振动模式称为一种声子**，对于由N个原胞（每个原胞有n个原子）组成的三维晶体，有 3nN 种格波，即有 3nN种声子。当一种振动模式处于其能量本征态时，称这种振动模有n_i 个声子。

声子的态密度：

一维情况下：$\rho(q) = \frac{L}{2\pi}$，$dn = \frac{L}{2\pi}dq$，$g(\omega)d\omega = \frac{L}{2\pi}dq \Rightarrow g(\omega) = \frac{L}{2\pi}\frac{dq}{d\omega}$

$\frac{dq}{d\omega} < 0$ 时的 $g(\omega)$ 应为绝对值，总 $g(\omega)$ 应 $\times 2$：$g(\omega) = \frac{L}{\pi}\frac{dq}{d\omega}$ ★

一维单原子链：$\omega = \omega_m\left|\sin\frac{1}{2}aq\right|$ $\qquad \frac{d\omega}{dq} = \omega_m\cdot\frac{a}{2}\cdot\cos\frac{1}{2}aq \Rightarrow g(\omega) = \frac{2N}{\pi}\frac{1}{\sqrt{\omega_m^2-\omega^2}}$



一维弹性波：$\omega = v_s\cdot q$，$g(\omega) = \frac{L}{\pi\cdot v_s}$

三维长声学波/弹性波：$\omega = v_s\cdot q$，$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\iint_{S_\omega}\frac{dS_q}{|\nabla_q\omega(q)|} = \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{S_q}{v_s} \xrightarrow{4\pi q^2} \frac{V}{2\pi^2}\frac{q^2}{v_s} = \frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_s^3}$

每个原胞有 n 个原子的态密度 $g(\omega) = \sum_{j=1}^{3n}g_j(\omega)$

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/k_BT}-1}$$

$$\varepsilon_i = \frac{\hbar\omega_i}{2}+\frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_BT}-1}$$

声子：$H = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{3N}(p_j^2+\omega_j^2q_j^2) \Rightarrow \varepsilon_j = (n_j+\frac{1}{2})\hbar\omega_j$

声子能量是 $\hbar\omega_j$，准动量是 $\hbar q$，光子与晶体：$\begin{cases}\vec{k}'-\vec{k} = \pm\vec{q}+\vec{K}_h\\ E'-E = \pm\hbar\omega_s(q)\end{cases}$

固体热容：Dulong-Petit：$\bar{E} = 3N_Ak_BT$，$C_V = \left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_V = 3N_Ak_B$ (1mol 物质)

Einstein：所有原子都以 ω_E 振动，$\bar{E} = \sum_{l=1}^{3N}\frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1} = 3N\frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1}$

$$C_V = \frac{\partial\bar{E}}{\partial T} = 3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)^2\cdot\frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)-1\right]^2}$$

Einstein 温度 $T_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$ $\qquad C_V = 3Nk_B\left(\frac{T_E}{T}\right)^2\frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T}-1)^2} = 3Nk_Bf_E\left(\frac{T_E}{T}\right)$ 爱因斯坦热容函数

每个原胞有 n 个原子：$C_v = n\cdot C_v$，高温 $f_E(\frac{T_E}{T})\sim 1$，$C_v\sim 3Nk_B$，低温 $C_v\sim 3Nk_B\left(\frac{T_E}{T}\right)^2e^{-\frac{T_E}{T}}$

Debye：$\int_0^{\omega_D}g(\omega)d\omega = 3N$，弹性波 $g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2v_s^3} \Rightarrow \omega_D = \left(\frac{6N\pi^2v_s^3}{V}\right)^{\frac{1}{3}} = (6\pi^2n)^{\frac{1}{3}}v_s$ $\quad (n = \frac{N}{V})$

$\bar{E} = \int_0^{\omega_D}g(\omega)\frac{\hbar\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT})-1}d\omega$，令 $x = \frac{\hbar\omega}{k_BT}$ $\Rightarrow \bar{E} = \frac{3V}{2\pi^2v_s^3}\frac{(k_BT)^4}{\hbar^3}\int_0^{\frac{T_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}dx = 9Nk_BT\left(\frac{T}{T_D}\right)^3\int_0^{\frac{T_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}dx$

$C_V = \left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_V = 9Nk_B\left(\frac{T}{T_D}\right)^3\int_0^{\frac{T_D}{T}}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}dx$，高温：$\bar{E}\sim 3Nk_BT$，$C_V\sim 3Nk_B$ 低温：$\int_0^{\frac{T_D}{T}}\frac{x^3}{e^x-1}dx\sim\int_0^\infty\frac{x^3}{e^x-1}dx = \frac{\pi^4}{15}$

$\bar{E}\sim\frac{3}{5}\pi^4Nk_B\frac{T^4}{T_D^3}$ $\qquad C_V\sim\frac{12}{5}\pi^4Nk_B\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 = 1941\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 J\cdot mol^{-1}$

当波长短到足以与原子间距相比较时，德拜近似就失效了

从 T_D 可以估算振动频率 $f = \frac{k_BT}{2\pi\hbar}\sim 10^{13}s^{-1}$

$$\omega_\pm^2 = \frac{\beta}{Mm}\left[(M+m)\pm\sqrt{(M+m)^2-4Mm\sin^2aq}\right]$$

$$= \frac{\beta(M+m)}{Mm}\left\{1\pm\left[1-\frac{4Mm}{(M+m)^2}\sin^2aq\right]^{\frac{1}{2}}\right\} \text{ ------ ④}$$

$$= \beta\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right)\pm\beta\sqrt{\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right)^2-\frac{4\sin^2qa}{mM}} \text{ ------ ⑤}$$

$$= \frac{\beta}{mM}\left[(m+M)\pm\left(m^2+M^2+2mM\cos 2qa\right)^{\frac{1}{2}}\right] \text{ ------ ⑥}$$

几何结构因子：

$F_{HKL} = \frac{A_b}{A_e} = \sum_{j=1}^{N}f_je^{i\varphi_j} = \sum_{j=1}^{N}f_je^{i(\vec{G}_{HKL}\cdot\vec{r}_j)}$

立方格子：$\vec{G}_{HKL} = \frac{2\pi}{a}(H\hat{x}+K\hat{y}+L\hat{z})$

$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{n}f_j\exp\left(i\frac{2\pi}{a}(Hx_j+Ky_j+Lz_j)\right)$

简立方：1个原子 (0,0,0)，$F_{HKL} = f_a$，均能衍射

体心立方：2个原子 (0,0,0)，$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$

$F_{HKL} = f_a(1+\cos\pi[H+K+L])$

H+K+L 为奇数时 消光

密勒指数 hkl 下的面间距：$d_{hkl} = \frac{1}{\alpha}\frac{2\pi}{|G_{hkl}|}$ $\quad$ 对于 bcc：$\alpha = \begin{cases}1, & h+k+l = 偶\\ 2, & other\end{cases}$ $\quad$ 对于 fcc：$\alpha = \begin{cases}1 & hkl 均为奇/偶\\ 2 & other\end{cases}$

面心立方：$(0,0,0)$ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$

$F_{HKL} = f_a(\cos 0+\cos[\pi(H+K)]+\cos[\pi(H+L)]+\cos[\pi(L+K)])$

HLK 全奇/全偶 $\quad F_{HKL} = 4f_a$，其余 $F_{HKL} = 0$

晶体结合：$U(r) = -\frac{a}{r^m}+\frac{b}{r^n}$ $\quad (n > m)$ 更符合斥力势变化：$be^{-\frac{r}{a}}$

压缩系数 η 与体弹性模量 K：$\eta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ $\quad K = \frac{1}{\eta} = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$

又 $p = -\frac{\partial U}{\partial V}$ $\Rightarrow$ $K = V\left(\frac{\partial^2U}{\partial V^2}\right)_T$，自然平衡时，大气压 $p_0\approx 0$，$\frac{\partial U}{\partial V}\approx 0$

不考虑热学效应

抗张强度：$f(r) = -\frac{\partial U}{\partial r}$，最大吸引力处 $\frac{\partial f(r)}{\partial r} = -\frac{\partial^2U}{\partial r^2} = 0$ 得到 r_m, V_m

$P_m = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\Big|_{V=V_m}$

影响平均自由程的主要因素：
和声子平均数目成反比：声子数目越大，碰撞几率越高。

$T >> T_D, \bar{n}(q) = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_BT})-1}\approx\frac{k_BT}{\hbar\omega}$，高温下 λ 和温度成反比。

$T << T_D, \bar{n}\propto e^{-\frac{T_D}{\alpha T}}$ $\qquad$ 低温下 λ 随T下降指数增长

$\alpha = 2-3$ 之间的数字

低温下平均自由程迅速增长的原因是因为U过程决定着 λ，但能参与U 过程的高q 声子随温度下降迅速减少所致。

当 λ 增大至 ~ a 时，λ 由样品边界决定

D 非简谐效应：$U(a_0+\delta) = \frac{1}{2}\beta_0\delta^2+\frac{1}{6}g_0\delta^3$ $\quad (g_0 < 0)$

$\bar{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\delta e^{-\frac{U}{kT}}d\delta}{\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{U}{kT}}d\delta} = -\frac{1}{2}\frac{g_0}{\beta_0^2}k_BT$ $\qquad$ 线膨胀系数此时为常数 $\frac{1}{a_0}\frac{d\delta}{dT} = -\frac{g_0k_B}{2\beta_0^2a_0}$

热导率：$\xleftarrow{\Delta Q}$ $\quad x+v\tau \quad x \quad x-v\tau$ $\quad j^\varepsilon = \frac{1}{2}nv\left(\varepsilon(T(x-v\tau))-\varepsilon(T(x+v\tau))\right)\sim nv^2\tau\frac{d\varepsilon}{dT}\cdot\frac{-dT}{dx}$

三维时：$n\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{N}{V}\frac{d\varepsilon}{dT} = C_v$，$\langle v_i^2\rangle = \frac{1}{3}\langle v^2\rangle$，$\frac{-dT}{dx}\sim -\nabla T(x) \Rightarrow j^\varepsilon = \frac{1}{3}C_Vv\cdot l(-\nabla T)$

$\Rightarrow K = \frac{1}{3}C_V\cdot v\cdot l$，$v$：群速度 $\quad l$：平均自由程 $\qquad$ 声子之间的碰撞服从能量守恒、准动量守恒

$\begin{cases}\hbar\omega_1+\hbar\omega_2 = \hbar\omega_3\\ \hbar\vec{q}_1+\hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3 = \hbar\vec{q}_3^*+\hbar\vec{G}_l\end{cases}$ $\quad |\vec{q}_1+\vec{q}_2|$ 超出第一布里渊区则会形成倒逆过程。

两个声子要产生倒逆过程，q 应在 $\pm\frac{1}{2}q_D$ 附近，$\bar{n} = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\frac{1}{2}\omega_D}{k_BT})-1}$

$T >> T_D$ 时，$\bar{n}\sim\frac{2T}{T_D}\propto T$，因此，高温时，声子的碰撞主要是倒逆过程。

$T << T_D$ 时，$\bar{n}\propto e^{-\frac{T_D}{2T}}$，很小，几乎不发生倒逆过程

综上所述：绝缘体的热导率随温度变化：
1）高温部分主要取决于声子随温度的变化，$T\downarrow, n\downarrow, \lambda\uparrow, \kappa\uparrow$
λ 的增大受限于晶体尺寸，这时温度下降带来的声子数目变化不再影响热导率 K 的提高。
2）低温部分热容随温度急剧下降决定了热导率随温度明显下降。

弹性波，横波 v_t，纵波 v_l

态密度 $G(\omega) = 2\cdot\frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_t^3}+1\cdot\frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_l^3}$

自由电子论：$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ $\quad K = \frac{1}{3}C_Vmv^2$ $\quad$ 则 $\frac{K}{\sigma} = \frac{3}{2}\left(\frac{k}{e}\right)^2T$

对于金属：$n\sim 10^{22}, 10^{23}cm^{-3}$，$E_F^0\sim eV$，$U = \int EN(E)dE = \frac{3}{5}nE_F^0$

量子自由电子，利用周期边界 $\psi(x+L,y,z) = \psi(x,y,z)$ 可得 $K_i = \frac{2\pi}{L}n_i$ $(i = 1,2,3)$ $\quad$ 能态密度 $N(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ $\quad K_F = (3\pi^2n)^{\frac{1}{3}}$，$N(E_F^0) = \frac{3}{2}\frac{n}{E_F^0}$ $\quad$ (0K T)

Sommerfeld 展开：$I = \int_0^\infty I(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^\mu I(\varepsilon)d\varepsilon+\int_\mu^{+\infty}I(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon-\int_0^\mu I(\varepsilon)(1-f(\varepsilon))d\varepsilon = I_0+\int_0^{+\infty}\frac{I(\mu+\varepsilon)-I(\mu-\varepsilon)}{e^{\beta\varepsilon}+1}d\varepsilon+\int_\mu^{+\infty}\frac{I(\mu-\varepsilon)}{e^{\beta\varepsilon}+1}\sim 0$

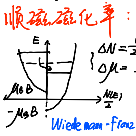
$\sim I_0+\frac{\pi^2}{6}(kT)^2I'(\mu)+\cdots$

利用 Sommerfeld 展开可以得到：$N = \int_0^{E_F^0}g(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^\mu g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon \Rightarrow N\sim N+g(E_F^0)(\mu-E_F^0)+\frac{\pi^2}{6}(kT)^2g'(E_F^0)$ $\quad \Delta\mu = \mu-E_F^0 = -\frac{\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{E_F^0}$

$U = \int_0^\mu\varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon+\frac{\pi^2}{6}(kT)^2(\varepsilon g(\varepsilon))' = U_0+\varepsilon_Fg(\varepsilon_F)\Delta\mu+\frac{\pi^2}{6}(kT)^2(g'(\varepsilon_F)\varepsilon_F+g(\varepsilon_F)) = \frac{\pi^2}{6}(kT)^2g(\varepsilon_F)$，$C_e = \frac{\partial\Delta U}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3}g(\varepsilon_F)k^2T = \frac{\pi^2}{2}Nk_B\frac{T}{T_F}$ 电子热容

上面有声子热容，当 $C_p = C_e$ 时，$T_c = \sqrt{\frac{Z\ 5\ T_D^3}{24\pi^2T_F}}\sim 1K$

顺磁磁化率：$\chi = N(E_F^0)\mu_0\mu_B^2 = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2E_F^0}$



$\begin{cases}\Delta N = \frac{1}{2}N(E_F^0)\cdot\mu_BB\\ \Delta\mu = 2\mu_B\end{cases}$

$M = N(E_F^0)\mu_B^2\mu_0H$

Wiedemann-Franz 定律

$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2T$

与 n, m 无关

金属的电导率

$-e\mathcal{E} = \hbar\frac{dk}{dt}$

$k(t) = k(0)-\frac{e\mathcal{E}t}{\hbar}$

$t\to\tau$，$v = \frac{\hbar}{m}\Delta k = -\frac{e\tau}{m}\mathcal{E}$

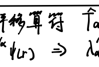
$\Rightarrow \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$

金属的热导率

$K_e = \frac{1}{3}C_ev_F\bar{l}$ $\quad E_F^0 = \frac{1}{2}mv_F^2$

$K_e = \frac{\pi^2nk_B^2T\tau_F}{3m}$

金属的热电子发射



$W = E(\infty)-E_F\sim n'\text{TeV}$

热电子发射的电流密度为

$j = AT^2\,\text{Exp}\left[-\frac{W}{kT}\right]$

$j = -\int ev_xdn = -\frac{2\rho(k)}{V}\int v_xf(v)\frac{m^3}{\hbar^3}d^3v = -\frac{m^3e}{4\pi^3\hbar^3}\iint_{-\infty}^{+\infty}dv_ydv_z\int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{+\infty}v_xf(\vec{v})dv_x = -\frac{me(kT)^2}{2\pi^2\hbar^3}\exp\left(-\frac{V_0-E_F^0}{kT}\right)$

接触电势

设 $E_F^A > E_F^B$，接触时 μ 相等

电子从 A→B，A带正电，B带负电

$V_{AB} = \frac{1}{e}(W_B-W_A)$

能带论 $\quad$ Bloch 定理：平移算符 $\hat{T}_a = e^{i\hat{p}a/\hbar}$，$\hat{p}$ 表象下，$\hat{T}_a\psi(x) = \psi(x+a)$

$\psi(\vec{r}+N_\alpha\vec{a}_\alpha) = \hat{T}_\alpha^{N_\alpha}\psi(r) = \lambda_\alpha^{N_\alpha}\psi(r) \Rightarrow \lambda_\alpha^{N_\alpha} = 1 \Rightarrow \lambda_\alpha = \exp\left(i\cdot\frac{2\pi n_\alpha}{N_\alpha}\right)$，令 $\vec{k} = \sum\frac{n_i}{N_i}\vec{b}_i$

则 $\lambda_\alpha = \exp(i\cdot\vec{k}\cdot\vec{a}_\alpha)$，则 $\psi(r+\vec{R}_l) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}\psi(r)$，令 $u_k(r) = \psi_k(r)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$，$u_k(r+R_l) = u_k(r)$

则可以得到 Bloch 定理：$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r})$，$u$ 为 $\vec{R}_l$ 的周期函数，由上面定义的 $\vec{k}$

可见，K 只能在 1st BZ 取 $N = N_1N_2N_3$ 个值，每个能带只能容纳 2N 个电子

近自由电子近似

空格子模型：势能为 0 但系统仍满足晶体平移对称性 $\psi_k(r)=u_k(r)e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$，$u_k(r)$ 是 r 的周期函数，展开 $u_k(r)=\sum_{K_h} a_K(\vec{K}_h)e^{i\vec{K}_h\cdot\vec{r}}$，则 $\psi_k(r)=\sum_{K_h} a(\vec{K}_h)e^{i(\vec{k}+\vec{K}_h)\cdot\vec{r}}$

$a(\vec{K}_h)=\int u_k(r)e^{-i\vec{K}_h\cdot\vec{r}}dr=\int \psi_k(r)e^{-i(\vec{k}+\vec{K}_h)\cdot\vec{r}}dr=a(\vec{k}+\vec{K}_h)$

所谓近自由电子近似就是：$\psi_k^0(r)=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$，$E_k^0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$，$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{V}$，$\psi_k(r)=\psi_k^{(0)}+\psi_k^{(1)}+\psi_k^{(2)}\cdots$

非简并微扰：$\hat{H}_0|\psi_k^1\rangle+\hat{V}|\psi_k^0\rangle=E_k^0|\psi_k^1\rangle+E_k^1|\psi_k^0\rangle$，$E_k^1=\langle\psi_k^0|\hat{H}_0|\psi_k^1\rangle+\langle\psi_k^0|\hat{V}|\psi_k^0\rangle=0$ ⇐ 左乘 $\langle\psi_k^0|$

同理有 $E_k^2=\sum_{k'\neq k}\frac{|V_{kk'}|^2}{E_k^0-E_{k'}^0}$ ⇒ $E(k)\approx\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\sum_{k'\neq k}\frac{|V_{kk'}|^2}{E_k^0-E_{k'}^0}$，$|\psi_k^1\rangle=\sum_{k'\neq k}\frac{V_{k'k}}{E_k^0-E_{k'}^0}|\psi_{k'}^0\rangle$，$|\psi_k\rangle\approx|\psi_k^0\rangle+\sum_{k'}\frac{1}{E_k^0-E_{k'}^0}V_{k'k}|\psi_{k'}^0\rangle$

一维：$\psi_k(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\left[1+\sum_{n\neq0}\frac{2mV_n^*\exp\left(\frac{i2\pi nx}{a}\right)}{\hbar^2k^2-\hbar^2(k+\frac{2\pi n}{a})^2}\right]$

简并微扰：$K^2=(K+\frac{2\pi n}{a})^2$ 时，$K=\frac{-\pi n}{a}$，在 BZ 边界，设 $K=-\frac{n\pi}{a}(1-\Delta)$，$K'=\frac{n\pi}{a}(1+\Delta)$

$\psi_k(r)=A\cdot e^{ikr}+Be^{ik'r}$

Schrödinger：$(\hat{H}_0+\hat{V})|\psi_k\rangle=E|\psi_k\rangle$ 且 $\hat{H}_0|\psi_k^0\rangle=E_k^0|\psi_k^0\rangle$，$\hat{H}_0|\psi_{k'}^0\rangle=E_{k'}^0|\psi_{k'}^0\rangle$ ⇒ $A(E-E_k^0-\hat{V})|\psi_k^0\rangle+B(E-E_{k'}^0-\hat{V})|\psi_{k'}^0\rangle=0$ ⇒ $\mathrm{Det}\begin{bmatrix}E-E_k^0 & -V_{kk'}\\ -V_{k'k} & E-E_{k'}^0\end{bmatrix}=0$ ⇒ $E_\pm=\frac{1}{2}\left\{E_k^0+E_{k'}^0\pm\sqrt{(E_k^0-E_{k'}^0)^2+4|V_n|^2}\right\}$

$E_k^{(0)}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2(1-\Delta)^2$，$E_{k'}^{(0)}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2(1+\Delta)^2$ ⇒ $E_\pm\approx T_n\pm|V_n|\pm\Delta^2T_n\left(\frac{2T_n}{|V_n|}\pm1\right)$ 带隙 $E_g=2|V_n|$

当 $E_k^0\approx E_{k'}^0$ 时。

波函数与 A, B 有关，$E=E_+$ 时，$\frac{A}{B}=\frac{|U_n|}{U_n}$ ⇒ $A=Be^{i2\theta}$，$\psi_+^0=\frac{2Ae^{i\theta}}{\sqrt{L}}\cos\left(\frac{n\pi}{a}-\theta\right)$ 同理 $\psi_-^0=\frac{2Ae^{i\theta}}{\sqrt{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}-\theta\right)$

若选取原点使 $U(x)=U(-x)$，则 $\theta=\frac{\pi}{2}$，$\rho_+(x)=\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}\right)$，$\rho_-(x)=\cos^2\left(\frac{n\pi}{a}\right)$ 张三原子势 叠加

紧束缚近似

Wannier 函数：$\psi_k(r)$ 亦是 K 的周期函数，$\psi_k(r)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{R_l}a_n(R_l,r)e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}$

其中 $a_n(R_l,r)=\int\psi_k(r)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}dk=\int e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R}_l)}u_k(r-R_l)dk=a(r-R_l)$，则 $\psi_k(r)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{R_l}a_n(r-R_l)e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}$

紧束缚近似就是取 Wannier 函数 $a_n(r-R_l)=\varphi_n(r-R_l)$，令 $V(r)=\sum_{R_l}U(r-R_l)$

满足 $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(r-R_l)\right)\varphi_n(r-R_l)=E_n\varphi_n(r-R_l)$

同时 $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)-E\right)\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{R_l}\varphi_n(r-R_l)e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}\right)=0$ ⇒ $\sum_{R_l'}\left(E_n-E+V(r)-U(r-R_l')\right)\frac{1}{\sqrt{N}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l'}\varphi_n(r-R_l')=0$

左乘 $\langle\varphi_n(r-R_l)|$ ⇒ $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}(E-E_n)+\sum_{R_s}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l'}\int\varphi_n^*(r-R_l)\left[V(r)-U(r-R_l')\right]\varphi_n(r-R_l')dr=0$，$J(R_l-R_l')=J(R_s)$

⇒ $E=E_n-\sum_{R_s}J(R_s)e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$

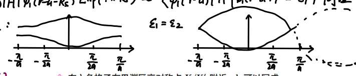
单胞中有两个原子：Bloch态可以写成：$\psi_k(r)=C_1\psi_1(k,r)+C_2\psi_2(k,r)$ ⇒ $\hat{H}(C_1\psi_1+C_2\psi_2)=E_k(C_1\psi_1+C_2\psi_2)$，$\psi_i(k,r)=\frac{1}{\sqrt{N}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l}\phi_i(r-\vec{R}_l-\vec{\tau}_i)$

Matrix form：$\begin{pmatrix}H_{11} & H_{12}\\ H_{21} & H_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}C_1\\C_2\end{pmatrix}=E_k\begin{pmatrix}C_1\\C_2\end{pmatrix}$，$H_{11}=\langle\psi_1|\hat{H}|\psi_1\rangle=\sum_{R_l R_m}\frac{1}{N}\langle\phi_1(r-\tau_1-R_l)|\hat{H}|\phi_1(r-\tau_1-R_m)\rangle e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$，平移对称，写成 $R_s=R_m-R_l$ 的求和 $H_{11}=\sum_{R_s}\langle\phi_1(r-\tau_1)|\hat{H}|\phi_1(r-\tau_1-R_s)\rangle\exp(i\vec{k}\cdot\vec{R}_s)\approx\langle\phi_1(r-\tau_1)|\hat{H}|\phi_1(r-\tau_1)\rangle=\varepsilon_1$，同理 $H_{22}=\varepsilon_2$

$H_{12}=\sum_{R_s}\langle\phi_1(r-\tau_1)|\hat{H}|\phi_2(r-\tau_2-R_s)\rangle e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}=t\sum_{最近邻}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$

一维单带双原子：$\begin{bmatrix}\varepsilon_1-\varepsilon_k & t(1+e^{-ika})\\ t(1+e^{ika}) & \varepsilon_2-\varepsilon_k\end{bmatrix}\begin{bmatrix}C_1\\C_2\end{bmatrix}=0$ ⇒ $\varepsilon_\pm=\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2}\pm\frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)^2+8t^2(1+\cos(ka))}$

$\varepsilon_1\neq\varepsilon_2$，$\varepsilon_1=\varepsilon_2$



蜂巢格子：$\begin{bmatrix}\varepsilon_1-\varepsilon_k & t(1+e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}+e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2})\\ t(1+e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1}+e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}) & \varepsilon_2-\varepsilon_k\end{bmatrix}C=0$，$\varepsilon_1=\varepsilon_2=\varepsilon_0$ ⇒ $\varepsilon_\pm(k)=\varepsilon_0\pm t\sqrt{3+2\cos(\vec{k}\cdot\vec{a}_1)+2\cos(\vec{k}\cdot\vec{a}_2)+2\cos(\vec{k}\cdot(\vec{a}_1-\vec{a}_2))}$

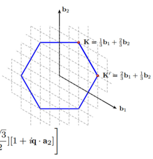
$\vec{a}_1=a\cdot(\frac{3}{2},\frac{\sqrt{3}}{2})$，$\vec{a}_2=a\cdot(\frac{3}{2},-\frac{\sqrt{3}}{2})$

$\varepsilon_\pm(k)=\varepsilon_0\pm t\sqrt{3+2\cos(\sqrt{3}k_ya)+4\cos(\frac{\sqrt{3}}{2}k_ya)\cos(\frac{3}{2}k_xa)}$

$\varepsilon_1\neq\varepsilon_2$ 则 $\varepsilon_\pm(k)=\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2}\pm\sqrt{\frac{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)^2}{4}+4t^2\left[\cos\left(\frac{3k_xa}{2}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_ya}{2}\right)+\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_ya\right)+\frac{1}{4}\right]}$

在六角格子布里渊区高对称点 K/K′ 附近，k 可以写成

$k=K+q$ $\quad$ $\begin{cases}K=\frac{1}{3}b_1+\frac{2}{3}b_2\\ K'=\frac{2}{3}b_1+\frac{1}{3}b_2\end{cases}$



因此，在 K 附近 ($|q|\approx0$) $H_{12}(k)$ 可以写成

$H_{12}(k)=t\left[1+e^{-i(K+q)\cdot a_1}+e^{-i(K+q)\cdot a_2}\right]$

$=t\left[1+e^{-i\frac{2}{3}\pi}e^{-iq\cdot a_1}+e^{-i\frac{4}{3}\pi}e^{-iq\cdot a_2}\right]$

$\approx t\left[1+[-\frac{1}{2}-i\frac{\sqrt{3}}{2}][1+iq\cdot a_1]+[-\frac{1}{2}+i\frac{\sqrt{3}}{2}][1+iq\cdot a_2]\right]$

$=\frac{\sqrt{3}}{2}at(-iq_x-q_y)=H_{21}(k)^*$ (50)

于是，在 K/K′ 附近，色散关系 $\epsilon(q)$ 变成：

$\epsilon(q)=\pm|H_{12}(q)|=\pm\frac{\sqrt{3}}{2}at\cdot|q|$ (51)

即在 K 附近，色散关系是线性的，因此态密度 $\rho(\epsilon)\propto\epsilon$，也是线性的。

Bloch 电子的运动

含时 Bloch 波：$\psi_k(x,t)=e^{i(kx-\omega t)}u_{nk}(x)$，$\hbar\omega(k)=E(k)$，波包：$\psi(x,t)=\int_{k_0-\frac{1}{2}\Delta k}^{k_0+\frac{1}{2}\Delta k}e^{i(kx-\omega t)}u_{nk}(x)dk\approx u_{k_0}(x)e^{i(k_0x-\omega_0t)}\int_{-\frac{1}{2}\Delta k}^{\frac{1}{2}\Delta k}\exp\left[i\left(x-\frac{d\omega}{dk}\Big|_{k_0}t\right)\xi\right]d\xi=\psi_{k_0}^{(x,t)}\frac{\sin(\frac{\Delta k}{2}W)}{\frac{\Delta k}{2}W}$，令 $k=k_0+\xi$，$\omega=\omega_0+\frac{d\omega}{dk}\cdot\xi$，$W=x-\omega t$

波包中心为 $W=0$，则表明运动速度为 $V(k_0)=\frac{dx}{dt}=\frac{1}{\hbar}\left(\frac{dE}{dk}\right)_{k_0}$ ⇒ 3D：$\vec{v}=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E$

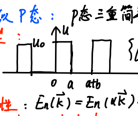
此外，利用 F 算符的演化可以得到：$F=\hbar\frac{dk}{dt}$ 有效质量：利用 Bloch 电子的 $\vec{v}$ 表达式与动力方程可以得到 $\frac{dv_\alpha}{dt}=\frac{1}{\hbar^2}\sum_\beta\frac{\partial^2E}{\partial k_\alpha\partial k_\beta}F_\beta$，则 $\frac{1}{m^*}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2E}{\partial k_\alpha\partial k_\beta}$

例：SC 的 Tight Binding $E(\vec{k})=E_s-J_0-2J_1(\cos k_xa+\cos k_ya+\cos k_za)$ ⇒ $m_{xx}^*=\frac{\hbar^2}{2a^2J_1}(\cos k_xa)^{-1}$

在恒定电场 E 中：$\frac{dk}{dt}=\frac{eE}{\hbar}$ ⇒ $k=k_0+\frac{eE}{\hbar}t$，由于 $k+\frac{2\pi}{a}\to k$，则 k 运动的周期为 $T=\frac{2\pi/a}{eE/\hbar}=\frac{h}{aeE}$，振荡要求 $T\sim\tau$（自由时间），能观测到电子的电子遇到能隙时，穿透几率 $\propto\exp\left[-\frac{\pi}{\hbar}\left(\frac{E_g}{eE}\right)\sqrt{2mE_g}\right]$

紧束缚近似 P 态：p 态三重简并，$E^P(\vec{k})=\varepsilon_p-J_0-2J_1\cos k_xa-2J_2(\cos k_ya+\cos k_za)$，P 态奇宇称，$\varphi_n(-x)=-\varphi_n(x)$，所以 $J_1<0$，$J_2>0$

K-P 模型



$c=a+b$，$(0,a)$：$\psi(x)=Ae^{i\alpha x}+Be^{-i\alpha x}$，$\alpha=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$，Bloch 定理：$\psi(x+a+b)=e^{ik(a+b)}\psi(x)$

$U_{max}=U_0$，$(a,a+b)$：$\psi(x)=Ce^{\beta x}+De^{-\beta x}$，$\beta=\sqrt{\frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}}$，$x=0$，$x=a$ 处，ψ，ψ' 连续 ⇒ $\frac{\beta^2-\alpha^2}{2\alpha\beta}\sinh(\beta b)\sin(\alpha a)+\cosh(\beta b)\cos(\alpha a)=\cos(ka+kb)$

对 $\psi_{nk}(\vec{r}+\vec{R}_m)$ 操作：$\psi_{nk}(\alpha(\vec{r}+\vec{R}_m))=e^{i\vec{k}\cdot\alpha\vec{R}_m}\psi_{nk}(\alpha r)=e^{i\alpha^{-1}\vec{k}\cdot\vec{R}_m}\psi(r)$ ⇒ φ 的波矢为 $\alpha^{-1}k$，则 $\hat{H}\phi_{n\alpha^{-1}k}(r)=E_n(\alpha^{-1}k)\phi_{n\alpha^{-1}k}(r)$ ⇒ $E_n(k)=E_n(\alpha^{-1}k)$

点群对称性：$E_n(\vec{k})=E_n(\alpha\vec{k})$

恒定磁场中的 Bloch 电子：$\vec{F}=-e\vec{v}(k)\times\vec{B}=\hbar\frac{d\vec{k}}{dt}$，$\vec{v}(k)=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(k)$

$\frac{dk}{dt}\perp\vec{B}$ 说明沿磁场方向的 k 分量不随时间而变，$\vec{F}\perp\vec{v}$ 说明 E 不变，电子在等 E 面上运动，周期 $T=\oint dt=\oint\frac{dk}{|dk/dt|}=\frac{\hbar}{eB}\oint\frac{dk}{|v_\perp|}$

$\Delta t=\frac{\hbar^2}{eB}\int_{k_1}^{k_2}\frac{dk}{|\delta\varepsilon_k|}=\frac{\hbar^2}{eB}\frac{1}{\partial E}\int_{k_1}^{k_2}\delta k_\perp dk=\frac{\hbar^2}{eB}\frac{\partial S_k}{\partial E}$，$S_k$ 是随 E 增加 ∂E，k_1 到 k_2 间的一段轨道扫过的面积，对于闭合轨道，$T=\frac{\hbar^2}{eB}\frac{\partial S(E,k_z)}{\partial E}$，由此定义回旋有效质量 $m_c^*=\frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{\partial A(E,k_z)}{\partial E}$，$\omega_c=\frac{eB}{m_c^*}$

例：自由电子气：$A(E,k_z)=\pi\left(\frac{2mE}{\hbar^2}-k_z^2\right)$，$\omega_c=\frac{eB}{\hbar^2}\left(\frac{2\pi m}{\hbar^2}\right)\cdot\frac{1}{2\pi}=\frac{eB}{m}$

对于一般轨道，不同截面有不同的 ω_c，总效果是 ω_c 叠加，等能面面积为极值的轨道起主导，只考虑极值轨道的贡献。

椭球等能面上最大截面：$\frac{\hbar^2k_x^2}{2m_x}+\frac{\hbar^2k_y^2}{2m_y}+\frac{\hbar^2k_z^2}{2m_z}=E$

椭球 $\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}+\frac{z^2}{c^2}=1$ 被平面 $Ax+By+Cz+D=0$ 截得的面积为 $S=\frac{\pi abc\sqrt{A^2a^2+B^2b^2+C^2c^2-D^2}}{(a^2A^2+b^2B^2+c^2C^2)^{3/2}}$，$T=a^2A^2+b^2B^2+c^2C^2-D^2$

$B=(\alpha,\beta,\gamma)B_0$，$S=\frac{2\pi}{\hbar^2}\frac{E}{\sqrt{\frac{\alpha^2}{m_ym_z}+\frac{\beta^2}{m_xm_z}+\frac{\gamma^2}{m_xm_y}}}$，则 $\frac{1}{m_c^*}=\frac{\sqrt{m_x\alpha^2+m_y\beta^2+m_z\gamma^2}}{m_xm_ym_z}$

轨道量子化：$\hat{H}=\frac{1}{2m}(\hat{p}+eA)^2$，若 $B=B_0\hat{z}$，则 A 可取为 $(-By,0,0)$，$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left[(p_x-eBy)^2+p_y^2+p_z^2\right]$，$\hat{p}_x,\hat{p}_z$ 与 $\hat{H}$ 对易，$\psi(r)=\mathrm{Exp}[i(k_xx+k_zz)]\varphi(y)$，$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2}+\frac{1}{2}m\omega_0^2(y-y_0)^2\right]\varphi(y)=\varepsilon\varphi(y)$，$\omega_0=\frac{eB}{m}$，$y_0=\frac{\hbar k_x}{eB}$，$\varepsilon=E-\frac{\hbar^2k_z^2}{2m}$ ⇒ $\varepsilon_n=(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$，$E(k_z)=\frac{\hbar^2k_z^2}{2m}+(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$

这种量子化后的能级被称为朗道能级

2-D 平面上：$2\cdot\frac{L^2}{4\pi^2}\cdot2\pi k\cdot dk=N(E)\cdot dE$，$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$ ⇒ $N(E)=\frac{mL^2}{\pi\hbar^2}$，Landau 能级简并度为 $D=N(E)\cdot\hbar\omega_c=\frac{L^2e}{\pi\hbar}\cdot B$

de Hass-van Alphen Effect：$\lambda D_1=(\lambda+1)D_2=N$ ⇒ $\Delta\left(\frac{1}{B}\right)=\frac{L^2e}{\pi\hbar N}=\frac{2\pi e}{\hbar S_F}$，极值轨道对应 A_F

Hall 效应：$E_H=v_xB=-\frac{j_x}{ne}B$（假设电流沿 x 方向），$R_H=-\frac{1}{ne}$ 定义为霍尔系数，当导体中存在两种导电载流子时，$R_H=\frac{R_1\sigma_1^2+R_2\sigma_2^2}{(\sigma_1+\sigma_2)^2}$

运动方程：$m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)\vec{v}=-e(\vec{E}+\vec{v}\times\vec{B})$，稳态 $\frac{d\vec{v}}{dt}=0$，令 $\omega_c=\frac{eB}{m}$，$\sigma_0=\frac{ne^2\tau}{m}$，$\vec{j}=-ne\vec{v}$，则有 $\begin{bmatrix}J_x\\J_y\end{bmatrix}=\frac{\sigma_0}{1+(\omega_c\tau)^2}\begin{bmatrix}1 & -\omega_c\tau\\ \omega_c\tau & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}E_x\\E_y\end{bmatrix}$ ⟺ $\begin{bmatrix}E_x\\E_y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\frac{1}{\sigma_0} & \frac{\omega_c\tau}{\sigma_0}\\ -\frac{\omega_c\tau}{\sigma_0} & \frac{1}{\sigma_0}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}J_x\\J_y\end{bmatrix}$ 则 $R_H=\frac{E_y}{BJ_x}=-\frac{1}{ne}$

有两种载流子：$\begin{bmatrix}J_x\\J_y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\frac{\sigma_1}{1+(\omega_1\tau_1)^2}+\frac{\sigma_2}{1+(\omega_2\tau_2)^2} & -\frac{\sigma_1\omega_1\tau_1}{1+(\omega_1\tau_1)^2}-\frac{\sigma_2\omega_2\tau_2}{1+(\omega_2\tau_2)^2}\\ \frac{\sigma_1\omega_1\tau_1}{1+(\omega_1\tau_1)^2}+\frac{\sigma_2\omega_2\tau_2}{1+(\omega_2\tau_2)^2} & \frac{\sigma_1}{1+(\omega_1\tau_1)^2}+\frac{\sigma_2}{1+(\omega_2\tau_2)^2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}E_x\\E_y\end{bmatrix}$，B 很小时，$J_x=(\sigma_1+\sigma_2)E_x-(\sigma_1\omega_1\tau_1+\sigma_2\omega_2\tau_2)E_y$，$J_y=(\sigma_1\omega_1\tau_1+\sigma_2\omega_2\tau_2)E_x+(\sigma_1+\sigma_2)E_y=0$ ⇒ $R_H=\frac{E_y}{BJ_x}=-\frac{\sigma_1\omega_1\tau_1+\sigma_2\omega_2\tau_2}{B(\sigma_1+\sigma_2)^2}=\frac{\sigma_1^2R_1+\sigma_2^2R_2}{(\sigma_1+\sigma_2)^2}$

B 很大时，分母的 $1+(\omega_i\tau_i)^2\approx(\omega_i\tau_i)^2$ 则 $R_H=-\frac{1}{(n_1+n_2)e}$，令 $\mu=\frac{e\tau}{m}$ 可以得到磁致电阻：令 $\rho_0=\frac{1}{\sigma_1+\sigma_2}$，$\frac{\Delta\rho}{\rho_0}=\frac{\sigma_1\sigma_2(\mu_2-\mu_1)^2B^2}{(\sigma_1+\sigma_2)^2+(\mu_1\sigma_1+\mu_2\sigma_2)^2B^2}$

$n=\frac{2}{a^3}$ ⇒ $k_F=\left(3\pi^2\frac{2}{a^3}\right)^{\frac{1}{3}}=1.241\frac{\pi}{a}\approx0.877k_{min}$，$1^{st}$ BZ 为截角八面体

费米面与态密度：bcc 结构的一价金属（如碱金属等），其 K 空间为 fcc 结构，1^{st} BZ 为正 12 面体，从布里渊区中心到边界的最短距离在 [110] 方向上，$K_{min}=\frac{2\pi}{a}\left[(\frac{1}{2})^2+(\frac{1}{2})^2+0\right]^{\frac{1}{2}}=\sqrt{2}\frac{\pi}{a}$ 具有 fcc 结构的一价金属（贵金属）$K_{min}=\frac{2\pi}{a}\sqrt{3\times(\frac{1}{2})^2}=\sqrt{3}\pi/a$ [111]，$K_F=\left(3\pi^2\frac{4}{a^3}\right)^{\frac{1}{3}}=1.563\frac{\pi}{a}=0.9k_{min}$

习题与其他知识点：在磁场中运动的 Bloch 电子，K 空间的轨道面积与 r 空间的轨道面积之比为 $S_r=\left(\frac{\hbar}{qB}\right)^2S_k$

椭球等能面 $E(k)=\frac{\hbar^2k_1^2}{2m_1}+\frac{\hbar^2k_2^2}{2m_2}+\frac{\hbar^2k_3^2}{2m_3}$，$m_1\frac{dv_1}{dt}=W_2V_3-W_3V_2$，$m_2\frac{dv_2}{dt}=W_3V_1-W_1V_3\cdots$ 令 $V_i=V_{i0}e^{i\omega t}$

$\begin{pmatrix}i\omega m_1 & W_3 & -W_2\\ -W_3 & i\omega m_2 & W_1\\ W_2 & -W_1 & i\omega m_3\end{pmatrix}V=0$ ⇒ $\omega^2=\frac{m_1W_1^2+m_2W_2^2+m_3W_3^2}{m_1m_2m_3}$ $(W_i=qB\cos\theta_i)$ ⇒ $m^*=\frac{qB}{\omega}=\left(\frac{m_1\alpha^2+m_2\beta^2+m_3\gamma^2}{m_1m_2m_3}\right)^{-\frac{1}{2}}$，$N(E)=\frac{4\pi V}{h^3}(8m_1m_2m_3)^{\frac{1}{2}}E^{\frac{1}{2}}$

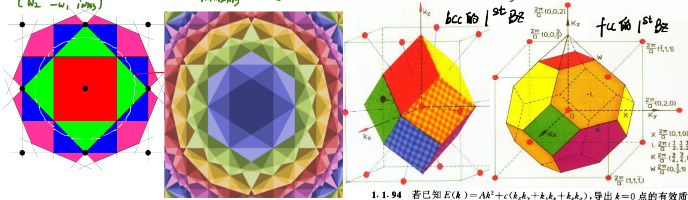
二维晶格 Debye 近似下算热容：单支格波 $g(\omega)=\frac{S\omega}{2\pi V^2}$，$G(\omega)=\frac{S\omega}{2\pi}\left(\frac{1}{V_L^2}+\frac{1}{V_T^2}\right)$，$\int_0^{\omega_D}G(\omega)d\omega=2N$ ⇒ $\omega_D=\left(4\pi\frac{N}{S}\right)^{1/2}\bar{c}$ $\left(\frac{1}{\bar{c}^2}=\frac{1}{V_L^2}+\frac{1}{V_T^2}\right)$

$\bar{E}=\int_0^{\omega_D}\hbar\omega\,G(\omega)n(\omega)\,d\omega=\int_0^{\omega_D}\frac{S\hbar\omega^2d\omega}{\pi\bar{c}^2(\exp(\hbar\omega/kT)-1)}$，$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=\frac{Sk_B}{\pi\bar{c}^2}\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^2\int_0^{T_D/T}\frac{e^xx^3dx}{(e^x-1)^2}$

一维单原子链，间距 a，总长度 Na，(1) 紧束缚求 S 态 $E(\vec{k})$ (2) $N(E)$ (3) 每个原子 S 态一个电子，求 T=0K 的 E_F^0 与 $N(E_F^0)$

$E(\vec{k})=\varepsilon_s-J_0-J_1(e^{-ika}+e^{ika})=\varepsilon_s-J_0-2J_1\cos ka$ (2) $2\cdot\frac{Na}{2\pi}\cdot2dk=N(E)\cdot dE$ ⇒ $N(E)=\frac{2N}{\pi}\left(4J_1^2-(E-\varepsilon_s+J_0)^2\right)^{-\frac{1}{2}}$

先求 k_F^0：$N=\int_0^{k_F^0}2\cdot\frac{Na}{2\pi}\cdot2\,dk$ ⇒ $k_F^0=\frac{\pi}{2a}$，$E_F^0=E(k_F^0)$，$N(E_F^0)$ 易得



bcc 的 1^{st} BZ　　fcc 的 1^{st} BZ

$$V(\boldsymbol{r})=\sum_G V_G e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}$$

其中展开系数

$$V_G=\frac{1}{v}\int_{原胞}V(\boldsymbol{r})e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}$$

v 为原胞体积．令原胞中含 n 个同种原子，其位置为 $\boldsymbol{d}_1,\boldsymbol{d}_2,\cdots,\boldsymbol{d}_j,\cdots,\boldsymbol{d}_n$，则周期场可表示为

$$V(\boldsymbol{r})=\sum_R\sum_{j=1}^N\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}-\boldsymbol{d}_j)$$

其中 $\boldsymbol{R}$ 为格点位置．所以

$$V_G=\frac{1}{v}\int_{原胞}e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}\sum_R\sum_{j=1}^N\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}-\boldsymbol{d}_j)d\boldsymbol{r}$$
$$=\frac{1}{v}\sum_{j=1}^N\sum_R\int_{原胞}e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}-\boldsymbol{d}_j)d\boldsymbol{r}$$
$$=\frac{1}{v}\sum_{j=1}^N\int_{全空间}e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}\phi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{d}_j)d\boldsymbol{r}$$
$$=\frac{1}{v}\int_{全空间}e^{-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}\phi(\boldsymbol{r})\left(\sum_{j=1}^N e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{d}_j}\right)d\boldsymbol{r}$$

实际上，$\sum_{j=1}^N e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{d}_j}$ 正是几何结构因子．

1.1.94　若已知 $E(\boldsymbol{k})=Ak^2+c(k_xk_y+k_yk_z+k_zk_x)$，导出 $k=0$ 点的有效质量张量，并找出主轴方向．

解　先求倒逆有效质量张量如下

$$P=\begin{pmatrix}2A & C & C\\ C & 2A & C\\ C & C & 2A\end{pmatrix}$$

$\lambda_1=2A-C$，$\lambda_2=2A-C$，$\lambda_3=2A+2C$

$$T=\begin{bmatrix}-\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}}\\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}}\\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}}\end{bmatrix}\quad T^{-1}PT=\begin{bmatrix}2A-C & & \\ & 2A-C & \\ & & 2A+2C\end{bmatrix}$$

Mott 相变

当原子间距较小时， 不同原子的电子波函数相互交叠， 将无法分清哪个电子属于哪个原子的， 即形成共有化电子。 我们很容易想到可能存在一个临界原子间距， 或临界电子数密度，随着电子（ 原子）数密度的增大， 或晶体体积的减小， 当晶体中原子间距小于这一临界间距时， 晶体将出现金属性质。

5.3、试证在磁场中运动的布洛赫电子，在k空间中的轨迹面积和在r空间中的轨迹面积之间的关系。 $A_n=(\frac{\hbar}{qB})^2S_n$

$\hbar\frac{dk}{dt}=-q(v\times B)=-q(\frac{dr}{dt}\times B)$ 两边对时间积分，$\hbar k=-q(r\times B)$

令B=(0,0,B)，则有 $\begin{cases}\hbar k_x=-qBy\\ \hbar k_y=-qBx\end{cases}$ 则 $\Delta r=\frac{\hbar}{qB}\Delta k$ 即 $A_n=(\frac{\hbar}{qB})^2S_n$

4.2、写出一维近自由电子近似，第n个能带（n=1，2，3）中，简约波数 $\frac{a}{2\pi}$ 的零级波函数

$\psi_k^0(x)=e^{ikx}=e^{i\bar{k}x}[\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i\frac{2\pi}{a}mx}]$ $\quad k=\bar{k}+\frac{2\pi}{a}m=\frac{\pi}{2a}+\frac{2\pi}{a}m=\frac{2\pi}{a}[m+\frac{1}{4}$

对于第一个能带，可令m=0 $\psi_{1k}^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i\frac{\pi}{2a}x}$

对于第二个能带，可令m=-1 $\psi_{2k}^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{-i\frac{3\pi}{2a}x}$

对于第三个能带，可令m=+1 $\psi_{3k}^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{-i\frac{5\pi}{2a}x}$

5.3 若把银看成具有球形费米面的单价金属，计算以下各量:
(1) 费米能和费米温度
(2) 费米球半径
(3) 费米速度
(4) 费米球面的横截面积
(5) 在室温及低温时电子的平均自由程

银的密度为 $10.5\,g\cdot cm^{-3}$, 相对原子质量为 107.87, 电阻率为 $1.61\times10^{-6}\,\Omega\cdot cm$ (在 295 K), $0.038\times10^{-6}\,\Omega\cdot cm$ (在 20 K)

解答:

单个银原子的质量为 $M=107.87\times1.67\times10^{-24}\,g$. 银原子的数密度 (电子浓度) 为

$$n=\frac{N}{V}=\frac{\rho}{M}=\frac{10.5}{107.87\times1.67\times10^{-24}}cm^{-3}=5.83\times10^{22}cm^{-3}=5.83\times10^{28}m^{-3}$$

(1) 费米能:

$$E_F=\frac{\hbar^2}{2m}(3n\pi^2)^{2/3}=\frac{(1.05\times10^{-34})^2}{2\times9.1\times10^{-31}}\times(3\times5.86\times10^{28}\times3.14^2)^{2/3}\,J=8.71\times10^{-19}\,J=5.44\,eV$$

(4) 费米球面的横截面积 S:

$$S=\pi k_F^2\sin^2\theta=3.14\times(1.2\times10^{10})^2\sin^2\theta\,m^{-2}=4.52\times10^{20}\sin^2\theta\,m^{-2}$$

θ 为 $\boldsymbol{k}_F$ 与 z 轴夹角。

(5) 在室温及低温时电子的平均自由程

(5) 在金属自由电子论下, 电导率 $\sigma=\frac{1}{\rho}=\frac{ne^2\tau}{m}$, 因此 $\tau=\frac{1}{\rho}\frac{m}{ne^2}$。

在 295 K 下,

$$\bar{\lambda}=v_F\tau=1.38\times10^6\times\frac{1}{1.61\times10^{-8}}\times\frac{9.1\times10^{-31}}{5.86\times10^{28}\times(1.6\times10^{-19})^2}\,m=5.20\times10^{-8}\,m$$

在 20 K 下,

$$\bar{\lambda}=v_F\tau=1.38\times10^6\times\frac{1}{0.038\times10^{-8}}\times\frac{9.1\times10^{-31}}{5.86\times10^{28}\times(1.6\times10^{-19})^2}\,m=2.20\times10^{-6}\,m$$

1.1.96　某一维晶体满带中电子能量关系

$$E(k)=\frac{\hbar^2k_1^2}{6m}-\frac{3\hbar^2k^2}{m}$$

式中 m 为电子质量，$k_1=\frac{1}{8a}$，晶格常数 $a=3.14\times10^{-10}$m．这时若从 k_1 处的态中移去一个电子，而其他所有态均被电子占据，k_1 处出现了一个准粒子——空穴．试计算
(1) 空穴的波矢 k_h；
(2) 空穴的有效质量 m_h^*；
(3) 空穴的速度 v_h；
(4) 空穴的动量；
(5) 空穴的能量 E_h；
(6) 如果该满带中有相当部分电子被激发走，试画出该空穴带($E\sim k_h$)，并标出 k_1 处所出现的空穴．

注意，每一个答案都必须标明符号或方向．

解　(1) $k_h=-k_1=-\frac{1}{8a}=-\frac{1}{8\times3.14\times10^{-10}}=-3.98\times10^8(m^{-1})$

(2) 满带中电子的有效质量只有一个

$$m_e^*=\frac{\hbar^2}{\frac{d^2E(k)}{dk^2}}=\frac{\hbar^2}{\left(-\frac{6\hbar^2}{m}\right)}=-\frac{m}{6}=-\frac{9.11\times10^{-31}}{6}=-1.52\times10^{-31}(kg)$$

$$m_h^*=-m_e^*=1.52\times10^{-31}kg=0.17m_0$$

(3) 满带 k_1 处电子速度

$$v_e=\frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}\Big|_{k=k_1}=\frac{1}{\hbar}(-1)\frac{3\hbar^2}{m}\times2k_1=-\frac{6\hbar k_1}{m}=-\frac{6\times1.055\times10^{-34}\times3.98\times10^8}{9.1\times10^{-31}}=-2.77\times10^5(m/s)$$

所以 k_1 处空穴的速度

$$v_h=v_e=-2.77\times10^5m/s$$

(4) 空穴动量

$$P_h=\hbar k_h=-1.055\times10^{-34}\times3.98\times10^8=-4.20\times10^{-26}(Ns)$$
$$P_h=m^*v_h=1.52\times10^{-31}\times(-2.77)\times10^5=-4.20\times10^{-26}(Ns)$$

(5) 由极值条件

$$\frac{dE(k)}{dk}=-\frac{6\hbar^2}{m}k=0$$

该晶体满带顶在 $k=0$，满带顶电子能量

$$E(k=0)=\frac{\hbar^2k_1^2}{6m}=\frac{(1.055\times10^{-34})^2\times(3.98\times10^8)^2}{6\times9.11\times10^{-31}}=3.195\times10^{-22}(J)=1.994\times10^{-3}(eV)$$

现在计算 k_1 处出现空穴的能量

$$E_h=-E(k_1)=-\left(\frac{\hbar^2k_1^2}{6m}-\frac{3\hbar^2k^2}{m}\right)=\frac{17\hbar^2k_1^2}{6m}=\frac{17\times(1.055\times10^{-34})^2\times(3.98\times10^8)^2}{6\times9.11\times10^{-31}}=5.489\times10^{-21}(J)=0.034(eV)$$

(6) 空穴若出现在满带顶，其能量

$$E(k_h=0)=-E(k=0)=-1.994\times10^{-3}eV$$

所以晶体空穴带如 1.1.70 所示

$E(k_h)=-E(k_e)$ 表明，电子能级越高，电子能量越大，但空穴能量却越小，所以空穴总出现在带顶．

参阅林鸿生，"从经典物理角度看半导体中的电子和空穴"，物理，1982，11(2)，119

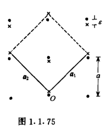


图 1.1.75

其一原子为原点 O，原胞内原子位置

$$\boldsymbol{r}_1=0\boldsymbol{i}+0\boldsymbol{j},\quad 即(0,0)$$
$$\boldsymbol{r}_2=0\boldsymbol{i}+(a-2\varepsilon)\boldsymbol{j},\quad 即(0,a-2\varepsilon)$$

按定义 $\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}$，新相二维格子的倒格矢

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}),\quad\boldsymbol{b}_2=\frac{\pi}{a}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})$$

倒格子仍为正方格子．倒格矢长度

$$|\boldsymbol{b}_1|=|\boldsymbol{b}_2|=b'=\frac{2\pi}{\sqrt{2}a}=\frac{\sqrt{2}}{a}\pi$$

结构因子

$$S=\sum_i e^{i\boldsymbol{G}_h\cdot\boldsymbol{r}_i}$$

式中 $\boldsymbol{G}_h$ 为新相倒格矢，$\boldsymbol{G}_h=h\boldsymbol{b}_1+k\boldsymbol{b}_2$，$h,k$ 取整数，故

$$S=\sum_i e^{i\boldsymbol{G}_h\cdot\boldsymbol{r}_i}=1+e^{i\frac{\pi}{a}[h(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})+k(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})]\cdot(a-2\varepsilon)\boldsymbol{j}}$$

4.5　用 $|n\rangle$ 表示一维晶格第 n 个格点的 s 态, 在只计入近邻相互作用的紧束缚近似下, 写出矩阵元 $\langle m|\hat{H}|n\rangle$ 的表达式。

解答:

用 $V(x-na)$ 表示第 n 个格点原子的势场, 原子波函数 $|n\rangle$ 满足的波动方程为

$$\hat{H}_0|n\rangle=\varepsilon_s|n\rangle \quad (1)$$

其中 $\hat{H}_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x-na)$

电子波函数满足的波动方程为

$$H|k,x\rangle=E|k,x\rangle \quad (2)$$

其中 $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+U(x)$, $U(x)$ 为晶体势场。

矩阵元为

$$\langle m|\hat{H}|n\rangle=\langle m|(\hat{H}_0+U(x)-V(x-na))|n\rangle=\langle m|\hat{H}_0|n\rangle+\langle m|(U(x)-V(x-na))|n\rangle=E_s\delta_{m,n}+\langle m|(U(x)-V(x-na))|n\rangle$$

上式中右边第二项为重叠积分, 在最近邻近似下, (R_n-R_m) 有三个取值, 即 $m=n$ 或 $m=n\pm1$, 因此

$$\langle m|\hat{H}|n\rangle=\varepsilon_s\delta_{m,n}-J_0\delta_{m,n}-J_1\delta_{m,n\pm1} \quad (3)$$