三、微扰计算：考虑长度L=Na的一维晶体

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}}\frac{d^2y}{dx^2}+\mathrm{U(x)}\right]\psi(x)=\mathrm{E}\psi(x)$$

周期性势场： U(x)=U(x+ a) a为晶格常数

因其周期性，可作Fourier展开：

$$\mathrm{U(x)}=\mathrm{U_0}+\sum_{n\neq 0}U_n\mathrm{exp(i}\frac{2\pi nx}{a})$$

其中$\mathrm{U_0}=\frac{1}{L}\int_0^L U(\mathrm{x})\mathrm{dx}=\bar{\mathrm{U}}$ 势能平均值$\bar{\mathrm{U}}$视为常数

$$\mathrm{U_0}=\frac{1}{L}\int_0^L U(\mathrm{x})\mathrm{exp(-i}\frac{2\pi nx}{a})\mathrm{dx}$$

根据近自由电子模型，U_n为微小量。电子势能为实数，U(x)=U*(x)，得Un*=U_{-n}。

1.非简并微扰　$\mathrm{H}\psi_k = \mathrm{E(k)}\psi_k$

这里，单电子哈密顿量为：

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}}\frac{d^2}{dx^2} + \mathrm{U(x)}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}}\frac{d^2}{dx^2} + \mathrm{U_0} + \sum_{n\neq 0} U_n \exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi nx}{a}\right) = \mathrm{H_0} + \mathrm{H'}$$

零级近似

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}}\frac{d^2}{dx^2} + \mathrm{U_0}$$

代表周期势场的起伏作为微扰项处理

$$H' = \sum_{n\neq 0} U_n \exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi nx}{a}\right)$$

分别对电子能量 E(k) 和波函数ψ(k) 展开

$$\mathrm{E(k)} = \mathrm{E}_k^{(0)} + \mathrm{E}_k^{(1)} + \mathrm{E}_k^{(2)} + \cdots$$

$$\psi(\mathrm{k}) = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} + \psi_k^{(2)} + \cdots$$

将以上各展开式代入Schrödinger方程中，得

零级近似

$$H_0\psi_k^{(0)} = \mathrm{E}_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$$

一级近似

$$H_0\psi_k^{(1)} + H'\psi_k^{(0)} = \mathrm{E}_k^{(0)}\psi_k^{(1)} + \mathrm{E}_k^{(1)}\psi_k^{(0)}$$

二级近似

$$H_0\psi_k^{(2)} + H'\psi_k^{(1)} = \mathrm{E}_k^{(0)}\psi_k^{(2)} + \mathrm{E}_k^{(1)}\psi_k^{(1)} + \mathrm{E}_k^{(2)}\psi_k^{(0)}$$

零级近似方程

$$H_0\psi_k^{(0)} = \mathrm{E}_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$$

能量本征值：(令U_0=0)

$$\mathrm{E}_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mathrm{m}} + \mathrm{U}_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mathrm{m}}$$

一级近似

相应的波函数：

$$\psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$$

正交归一性

$$\int_0^L \psi_{k'}^{(0)*} \psi_k^{(0)} \mathrm{dx} = \langle k' | k \rangle = \delta_{k'\mathrm{k}}$$

一级微扰方程

$$H_0 \psi_k^{(1)} + H' \psi_k^{(0)} = \mathrm{E}_k^{(0)} \psi_k^{(1)} + \mathrm{E}_k^{(1)} \psi_k^{(0)}$$

令

$$\psi_k^{(1)} = \sum_l a_l^{(1)} \psi_l^{(0)}$$

代入上式

$$\sum_l a_l^{(1)} E_l^{(0)} \psi_l^{(0)} + \mathrm{H}' \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \sum_l a_l^{(1)} \psi_l^{(0)} + E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}$$

两边同左乘$\Psi_{k'}^{(0)*}$并利用本征函数正交归一性积分得

$$a_{k'}^{(1)} E_{k'}^{(0)} + \mathrm{H}'_{\mathrm{k'k}} = E_k^{(0)} a_{k'}^{(1)} + E_k^{(1)} \delta_{\mathrm{k'k}}$$

其中

$$\mathrm{H}'_{\mathrm{k'k}} = \int_0^L \psi_{k'}^{(0)*} H' \psi_k^{(0)} \mathrm{dx} = \langle k | H' | k \rangle$$

$$a_{k'}^{(1)}E_{k'}^{(0)}+\mathrm{H}'_{\mathrm{k'k}}=E_k^{(0)}a_{k'}^{(1)}+E_k^{(1)}\delta_{\mathrm{k'k}}$$

当 k’ = k 时

$$\mathrm{E}_k^{(1)}=\mathrm{H}'_{\mathrm{kk}}=\int_0^L\psi_k^{(0)*}H'\psi_k^{(0)}\mathrm{dx}=\langle k|H'|k\rangle$$

$$\mathrm{E}_k^{(1)}=\frac{1}{\mathrm{L}}\int_0^L e^{-\mathrm{ikx}}\left[\sum_{n\neq 0}U_n\exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi nx}{a}\right)\right]e^{\mathrm{ikx}}\mathrm{dx}=0$$

或者

$$\mathrm{E}_k^{(1)}=\frac{1}{\mathrm{L}}\int_0^L e^{-\mathrm{ikx}}(\mathrm{U}-\mathrm{U}_0)e^{\mathrm{ikx}}\mathrm{dx}=\frac{1}{\mathrm{L}}\int_0^L\mathrm{Udx}-\mathrm{U}_0$$

$$=\overline{\mathrm{U}}-\mathrm{U}_0=0$$

即：能量的一级近似为0

$$a_{k'}^{(1)}E_{k'}^{(0)}+\mathrm{H}'_{\mathrm{k'k}}=E_k^{(0)}a_{k'}^{(1)}+E_k^{(1)}\delta_{\mathrm{k'k}}$$

当 k’≠k时,

$$\mathrm{a}_{k'}^{(1)}=\frac{\mathrm{H}'_{\mathrm{k'k}}}{E_k^{(0)}-E_{k'}^{(0)}}$$

$$\psi_k^{(1)}=\sum_{k'}\frac{\mathrm{H}'_{\mathrm{k'k}}}{E_k^{(0)}-E_{k'}^{(0)}}\psi_{k'}^{(0)}$$

由于一级微扰能量 $E_k^{(1)}=0$，所以还需用二级微扰方程来求出二级微扰能量，方法同上。

补充：按照量子力学一般微扰理论的结果，本征值的一、二级修正项为：

$$\mathrm{E}_{\mathrm{k}}^{(1)} = \langle k|\Delta U|k\rangle$$

$$\mathrm{E}_{\mathrm{k}}^{(2)} = \sum_{k'\neq \mathrm{k}} \frac{|\langle k'|\Delta U|k\rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}}$$

波函数的一级修正为：

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k'} \frac{\langle k'|\Delta U|k\rangle}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)}$$

二级近似
令

$$\psi_k^{(2)} = \sum_l a_l^{(2)} \psi_l^{(0)}$$

代入二级微扰方程中可求得二级微扰能量：

$$E_k^{(2)} = \sum_{k\prime \neq \mathrm{k}} \frac{|H'_{k\prime \mathrm{k}}|^2}{E_k^{(0)} - E_{k\prime}^{(0)}}$$

这里

$$H'_{k\prime \mathrm{k}}$$

$$= \int_0^L \psi_{k'}^{(0)*} H' \psi_k^{(0)} dx = \langle \mathrm{k}' | H' | \mathrm{k} \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-\mathrm{i}\mathrm{k}\prime \mathrm{x}} \left[\sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(\mathrm{i} \frac{2\pi n x}{a} \right) \right] e^{ikx} dx$$

$$= \frac{1}{L} \int_0^L \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left[-\mathrm{i} \left(\mathrm{k}' - \mathrm{k} - \frac{2\pi n}{a} \right) \mathrm{x} \right] dx$$

$$= \begin{cases} Un & \text{当} \mathrm{k}' = \mathrm{k} + 2\pi \mathrm{n}/\mathrm{a} \\ 0 & \text{当} \mathrm{k}' \neq \mathrm{k} + 2\pi \mathrm{n}/\mathrm{a} \end{cases}$$

当k’ = k + 2πn/a，于是求得电子能量为，

$$\mathrm{E}_k = \mathrm{E}_k^{(0)} + \mathrm{E}_k^{(2)} = \frac{\left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2 k^2}{2\mathrm{m}} + \sum_{k' \neq \mathrm{k}} \frac{|H_{k'\mathrm{k}}{}'|^2}{E_k^{(0)} - \mathrm{E}_{k'}^{(0)}}$$

$$= \frac{\left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2 k^2}{2\mathrm{m}} + \sum_{n \neq 0} \frac{2m|Un|^2}{\left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2 k^2 - \left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2 (k + 2\pi\mathrm{n/a})^2}$$

电子波函数为

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} = \psi_k^{(0)} + \sum_{k' \neq \mathrm{k}} \frac{H_{k'\mathrm{k}}{}'}{E_k^{(0)} - \mathrm{E}_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left[1 + \sum_{n \neq 0} \frac{2mU_n \exp(i2\pi\mathrm{nx/a})}{\left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2 k^2 - \left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2 (k + 2\pi\mathrm{n/a})^2} \right]$$

$$\psi_k = \mathrm{e}^{ikx} u_k(x)$$

其中

$$u_k(x) \frac{1}{\sqrt{L}} \left[1 + \sum_{n \neq 0} \frac{2mU_n \exp(i2\pi \mathrm{nx/a})}{\left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2 k^2 - \left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2 (k + 2\pi\mathrm{n/a})^2} \right]$$

容易证明 $u_k(x)= u_k(x+a)$，是以a 为周期的周期函数。可见，将势能随位置变化的部分当作微扰而求出的近似波函数的确满足Bloch定理。这种波函数由两部分组成：

第一部分是波数为k的行进平面波

$$\frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$$

第二部分是该平面波受周期场的影响而产生的散射波。

因子

$$\frac{1}{\sqrt{L}} \frac{2mU_n}{\left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2 k^2 - \left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2 (k + 2\pi\mathrm{n/a})^2}$$

是波数为k’＝k+2πn/a的散射波的振幅。

在一般情况下，由各原子产生的散射波的位相各不相同，因而彼此相互抵消，周期场对行进平面波的影响不大，散射波中各成分的振幅均较小，可以用微扰法处理。

但是，如果由相邻原子所产生的散射波（即反射波）成分有相同的位相，如行进平面波的波长 $\lambda=2\pi/|k|$ 正好满足条件$2a=n\lambda$时，相邻两原子的反射波就会有相同的位相，它们将相互加强，从而使行进的平面波受到很大干涉。这时，周期场的影响就不能当作微扰了

当

$$E_k^{(0)} = E_{k'}^{(0)} = E_{k+2\pi n/a}^{(0)}$$

即

$$\frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 k^2}{2m} = \frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 (k + 2\pi n/a)^2}{2m}$$

散射波中，这种成分的振幅变得无限大，一级修正项太大，非简并微扰不适用了。由上式可求得

$$k = -\frac{n\pi}{a} \text{ 或 } \quad n\lambda = 2a$$

这实际上是 Bragg 反射条件 $2a\sin\theta=n\lambda$ 在正入射情况（ $\sin\theta=1$ ）的结果。

2. 简并微扰

当

$$E_{k}^{(0)} = E_{k'}^{(0)} = E_{k+2\pi n/a}^{(0)}$$

非简并微扰已不适用。

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k + 2\pi n/a)^2}{2m}$$

$$k^2 = (k + 2\pi n/a)^2 = (k + G_n)^2$$

这正是布里渊区边界方程。也就是说，在布里渊区边界上

$$\mathrm{k}' = \frac{\mathrm{n}\pi}{\mathrm{a}} \qquad k = \mathrm{k}' - \frac{2\mathrm{n}\pi}{\mathrm{a}} = -\frac{\mathrm{n}\pi}{\mathrm{a}}$$

这时，这两个态的能量相等，为简并态。必须用简并微扰来处理。可以认为

$$\psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$$

$$\psi_{k'}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x}$$

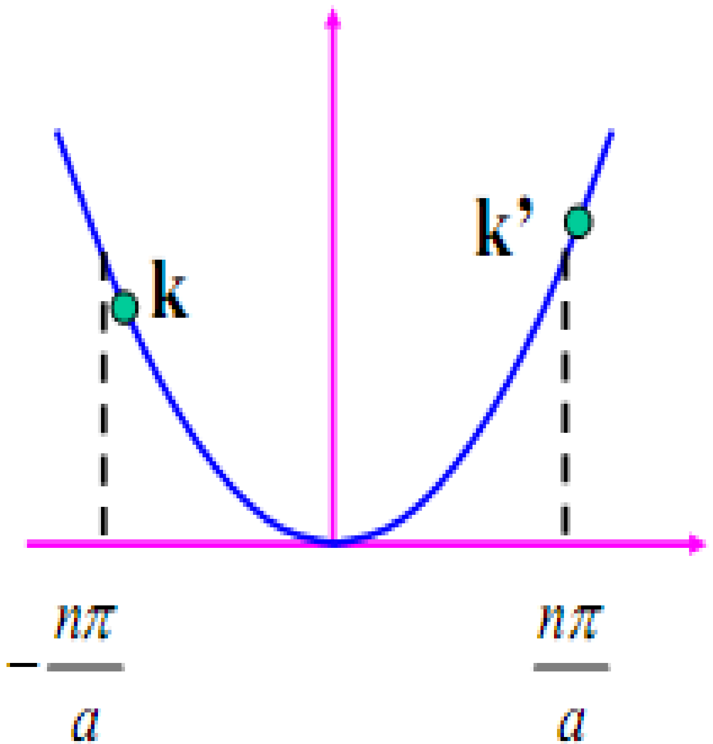
互为行进波和反射波，因此零级近似的波函数是这两个波的线性组合。实际上，在 k和 k'接近布里渊区边界时，即

$$\begin{cases} k = -\dfrac{\mathrm{n}\pi}{\mathrm{a}}(1-\Delta) \\ k' = \dfrac{n\pi}{\mathrm{a}}(1+\Delta) \end{cases}$$

$|\Delta| \ll 1$时，散射波已经相当强了，因此，零级近似的波函数也必须写成

必须写成

$$\psi^{(0)} = \mathrm{A}\psi_k^{(0)} + \mathrm{B}\psi_{k'}^{(0)} = \mathrm{A}\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx} + \mathrm{B}\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik'x}$$



代入Schrödinger方程

$$(\mathrm{H}_0 + \mathrm{H}')\psi^{(0)} = \mathrm{E}\psi^{(0)}$$

$$(\mathrm{H}_0 + \mathrm{H}')\left[\mathrm{A}\psi_k^{(0)} + \mathrm{B}\psi_{k'}^{(0)}\right] = \mathrm{E}\left[\mathrm{A}\psi_k^{(0)} + \mathrm{B}\psi_{k'}^{(0)}\right]$$

利用

$\mathrm{H}_0\psi_k^{(0)} = \mathrm{E}_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$，$\mathrm{H}_0\psi_{k'}^{(0)} = \mathrm{E}_{k'}^{(0)}\psi_{k'}^{(0)}$

得

$$\mathrm{A}\left[\mathrm{E} - \mathrm{E}_k^{(0)} - \mathrm{H}'\right]\psi_k^{(0)} + \mathrm{B}\left[\mathrm{E} - \mathrm{E}_{k'}^{(0)} - \mathrm{H}'\right]\psi_{k'}^{(0)} = 0$$

上式分别左乘$\psi_k^{(0)*}$或$\psi_{k'}^{(0)*}$，并利用本征函数的正交归一性，积分得

$$\begin{cases} \left[E-\mathrm{E}_k^{(0)}\right]\mathrm{A}-\mathrm{H'}_{kk'}B=0 \\ -\mathrm{H'}_{k'k}A+\left[E-\mathrm{E}_{k'}^{(0)}\right]B=0 \end{cases}$$

由于

$$\mathrm{H'}_{k'k}=\langle \mathrm{k'}|H'|\mathrm{k}\rangle=\mathrm{Un}$$

当

$$\mathrm{k'}=\mathrm{k}+\frac{2\pi}{\mathrm{a}}n\text{时}$$

$$\mathrm{H'}_{kk'}=\langle \mathrm{k}|H'|\mathrm{k'}\rangle=\langle \mathrm{k'}|H'|\mathrm{k}\rangle^*=\mathrm{Un}^*$$

$$\begin{cases} \left[E-\mathrm{E}_k^{(0)}\right]\mathrm{A}-\mathrm{U}_n^*B=0 \\ -\mathrm{U}_nA+\left[E-\mathrm{E}_{k'}^{(0)}\right]B=0 \end{cases}$$

方程组由非零解的条件，即久期方程为

$$\begin{vmatrix} E-\mathrm{E}_k^{(0)} & -\mathrm{U}_n^* \\ -\mathrm{U}_n & E-\mathrm{E}_{k'}^{(0)} \end{vmatrix}=0$$

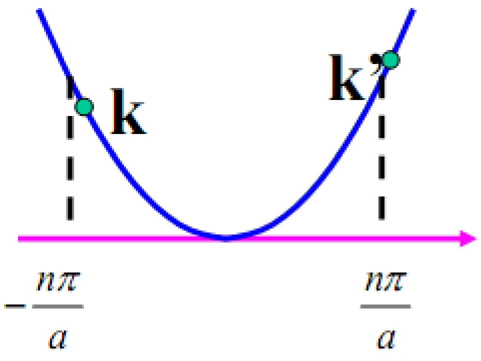
解得

$$\mathrm{E}_\pm=\frac{1}{2}\left\{\mathrm{E}_k^{(0)}+\mathrm{E}_{k'}^{(0)}\pm\sqrt{\left[\mathrm{E}_{k'}^{(0)}-\mathrm{E}_k^{(0)}\right]^2+4|Un|^2}\right\}$$

这里

$$\mathrm{E}_k^{(0)}=\frac{\left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2k^2}{2\mathrm{m}}=\frac{\left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2}{2\mathrm{m}}\left(\frac{\mathrm{n}\pi}{\mathrm{a}}\right)^2(1-\varDelta)^2$$

$$\mathrm{E}_{k'}^{(0)}=\frac{\left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2k'^2}{2\mathrm{m}}=\frac{\left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2}{2\mathrm{m}}\left(\frac{\mathrm{n}\pi}{\mathrm{a}}\right)^2(1+\varDelta)^2$$



(1) $\left|E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}\right| \gg |Un|$

这表示k和k′离布里渊区边界还较远，因而k 态和 k′态的能量还有较大的差别，这时将上式作Taylor展开得：(设$\Delta > 0$)

$$\begin{cases} E_+ \approx E_{k'}^{(0)} + \dfrac{|Un|^2}{E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ E_- \approx E_k^{(0)} - \dfrac{|Un|^2}{E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}} \end{cases}$$

对应于$E_k^{(0)} < E_{k'}^{(0)}$的情况，上式的结果与前面所讨论的非简并微扰计算的结果相似，只不过当行进波为 k 态时，在所产生的散射波中只保留了k′态的影响；而当行进波为k′态时，只保留了 k 态的影响。即只考虑k 和k′在微扰中的相互影响，而将影响小的其他散射波忽略不计了。影响的结果是使原来能量较高的 k′态能量升高，而能量较低的 k 态的能量降低，即微扰的结果使 k 态和 k′态的能量差进一步加大（能级间的排斥作用）。

(2)$\left|E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}\right| \ll |Un|$

这表示 k 和 k’很接近布里渊区边界的情况，将$E_{\pm}$展开得

$$E_{\pm} \approx \frac{1}{2}\left\{E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)} \pm \left[2|Un| + \frac{\left(E_{k'}^{(0)} - E_k^{(0)}\right)^2}{4|Un|}\right]\right\}$$

由

$$E_k^{(0)} = \frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 (1-\Delta)^2 = Tn(1-\Delta)^2$$

$$E_{k'}^{(0)} = \frac{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 (1+\Delta)^2 = Tn(1+\Delta)^2$$

其中

$$\mathrm{Tn}=\frac{\left(\frac{\mathrm{h}}{2\pi}\right)^2}{2\mathrm{m}}\left(\frac{\mathrm{n}\pi}{\mathrm{a}}\right)^2$$

为在布里渊区边界处$\mathrm{k}'=\frac{\mathrm{n}\pi}{\mathrm{a}}$自由电子的动能。得

$$\begin{cases} E_{+}=\mathrm{Tn}+|Un|+\Delta^2 Tn\left(\frac{2Tn}{|Un|}+1\right) \\ E_{-}=\mathrm{Tn}-|Un|-\Delta^2 Tn\left(\frac{2Tn}{|Un|}-1\right) \end{cases}$$

以上的结果表明，两个相互影响的态k 和k’，微扰后的能量分别为E＋和 E－，当$\Delta>0$时， k’态的能量比k 态高，微扰后使k’态的能量升高，而k 态的能量降低。当$\Delta\to 0$时，E±分别以抛物线的方式趋于Tn±$|\mathrm{Un}|$。

对于Δ< 0， k 态的能量比 k'态高，微扰的结果使k态的能量升高，而k'态的能量降低。从以上的分析说明，由于周期场的微扰，E(k)函数将在布里渊区边界k=±nπ/a 处出现不连续，能量的突变为

$$\mathrm{Eg} = \mathrm{E}_{+} - \mathrm{E}_{-} = 2|Un|$$

这个能量突变称为能隙，即禁带宽度，这是周期场作用的结果。而在离布里渊区边界较远处，电子的能量近似等于自由电子的能量，且是k 的连续函数，这时周期场对电子运动的影响很小，电子的运动性质与自由电子基本相同。