第五章　能带理论

5.1　Bloch 定理

5.2　近自由电子（Nearly Free Electron）

5.3　Kronig-Penney model

5.4　二、三维能带结构

5.5　紧束缚近似（Tight Binding Approximation）

5.6　Bloch 定理中的近似

5.7　能带计算方法

5.8　晶体能带的对称性

5.9　Fermi 面和态密度

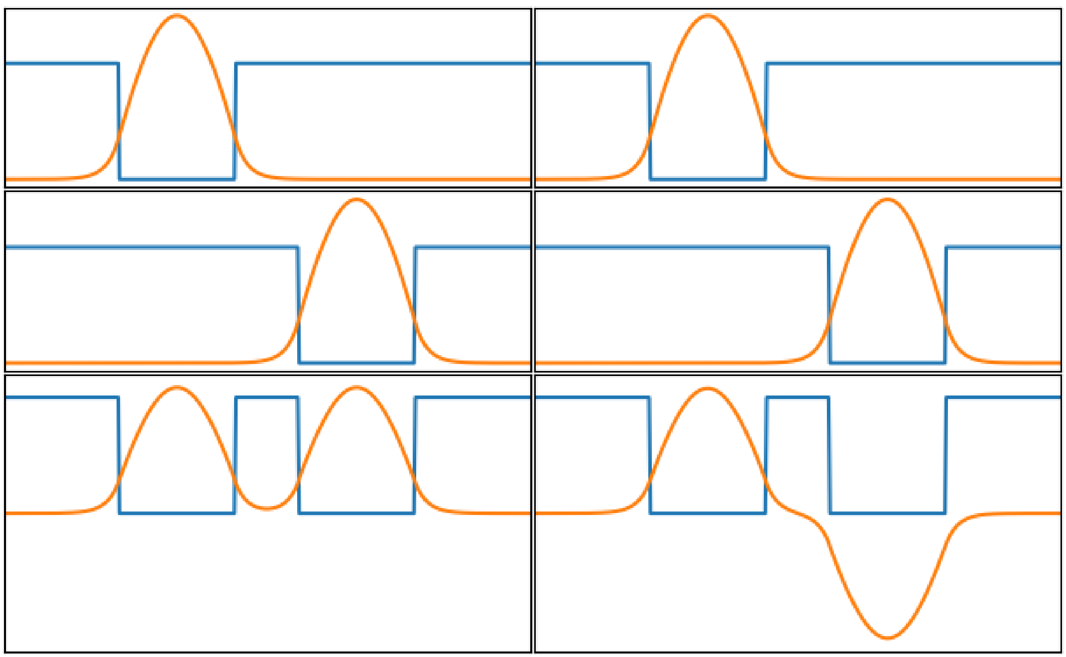
5.1 Bloch 定理

- 为什么电子很少受到散射?
  - Drude-Lorentz 模型中电子受到离子实的散射
    ☞ 平均自由程应该很短，和晶格常数相同量级 $l \sim a \sim 1\text{Å}$
  - 实验上 $l \sim 100\text{Å}$
- 1929 年 Bloch 发现周期势不会散射电子

双量子阱中的“共振行走”（Resonant wandering）

1928, Heisenberg and Hund

- 单个量子阱
  低能粒子被束缚到量子阱中。
- 双量子阱
  存在两个等价的量子阱时，即使势垒很高，粒子也不会被约束于单个量子阱，而是在两个量子阱里均匀分布。



面对相同的条件，粒子产生“选择困难”

双量子阱中的“共振行走”（Resonant wandering）

- 如果一开始粒子处在某个量子阱里，粒子会在两个阱里来回的跑动，不受任何阻碍 ☞ “共振行走”
- Heisenberg and Hunt：共价键，电子被不同离子共享
- 如果存在很多地位完全相同的量子阱的话，粒子是否会有同样行为？粒子是否还是均匀分布于不同阱里，且可以在不同阱之间无阻运动？

Bloch 的主要结果

- 全同的多量子阱里的粒子运动是晶体中电子运动的简化
  - 量子阱 ☞ 离子对电子的吸引
  - 多个地位完全等价 ☞ Bravais 格子
  - 这个模型实际上就是后来的紧束缚模型
- 利用微扰理论，得到的一维多量子阱体系的本征波函数是周期调制的平面波
  “By straight Fourier analysis I found to my delight that the wave differed from the plane wave to free electrons only by a periodic modulation.
- 多量子阱中的粒子波函数 = 平面波 × 晶格周期函数
  ☞ “共振行走”对多量子阱（晶格）同样是对的
  - 电子在所有量子阱出现几率相同
  - 平面波的波矢是好量子数，不会改变 ☞ 群速度不改变
  - 电子在周期的多量子阱中运动不会受到任何散射

完美的晶体中电子不受散射

- 解释了金属里电子为何不受离子散射
  "The main problem was to explain how the electrons could sneak by all the ions in a metal ··· By straight Fourier analysis I found to my delight that the wave differed from the plane wave to free electrons only by a periodic modulation. This was so simple that I didn't think it could be much of a discovery, but when I showed it to Heisenberg he said right away: 'That's it!' "
- Houston：单个离子可以散射电子，但是周期排列的离子造成的散射互相抵消。
- Strutt：在正弦函数势场中的粒子可以无阻碍的运动，而且能谱呈带状结构。
- 1883 年 Floquet 定理：
  线性周期性微分方程的解满足如下形式

$$\dot{x} = A(t)x \;\&\&\; A(t) = A(t+T) \qquad ☞ x(t+T) = x(t)e^{\omega T}$$

Floquet 态；时间晶体

Bloch 工作的主要结果

"Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern", Zeitschrift für Physik **52**, 555–600 (1929)

- Bloch 定理
  Bloch 进一步用群论的办法研究一般的周期场里的电子运动，发现其本征态都可以表示为平面波 × 周期函数
- 计算这些本征波函数承载的电流
- 计算多电子体系的基态、激发态能量以及热容
- 研究电子波包在电场下的运动
- 考察电子-声子散射对电阻率的贡献，解释了电阻率对温度的依赖关系

一、Bloch 定理

晶格势场 $V(\boldsymbol{r})$ 是晶格周期的，任意 Bravais 格矢 $\boldsymbol{R}_l = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3$，$V(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)$。

定义平移算符 $T_{\boldsymbol{R}}$，$T_{\boldsymbol{R}}\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r})$。

对任意两个平移算符满足如下性质：

$$
\begin{aligned}
T_{\boldsymbol{R}}T_{\boldsymbol{R}'}\psi(\boldsymbol{r}) &= T_{\boldsymbol{R}}\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}') = \psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}'+\boldsymbol{R}) = \psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}+\boldsymbol{R}') \\
&= T_{\boldsymbol{R}+\boldsymbol{R}'}\psi(\boldsymbol{r}) = T_{\boldsymbol{R}'+\boldsymbol{R}}\psi(\boldsymbol{r}) \\
&= T_{\boldsymbol{R}'}T_{\boldsymbol{R}}\psi(\boldsymbol{r})
\end{aligned}
$$

$$
T_{\boldsymbol{R}}T_{\boldsymbol{R}'} = T_{\boldsymbol{R}'}T_{\boldsymbol{R}} = T_{\boldsymbol{R}+\boldsymbol{R}'}
$$

任意平移算符 $T_{\boldsymbol{R}}$ 是对易的 ☞ 所有平移算符具有共同本征态

平移算符的本征值

- 假设 $\psi(\boldsymbol{r})$ 是所有晶格平移算符 $T_{\boldsymbol{R}_l}$ 的共同本征波函数，

$$T_{\boldsymbol{R}_l}\psi = C(\boldsymbol{R}_l)\psi$$

$$T_{\boldsymbol{R}_l}T_{\boldsymbol{R}_m}\psi = C(\boldsymbol{R}_l)C(\boldsymbol{R}_m)\psi$$

$$= T_{\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{R}_m}\psi = C(\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{R}_m)\psi$$

☞ 晶格平移算符的本征值满足 $C(\boldsymbol{R}_l)C(\boldsymbol{R}_m) = C(\boldsymbol{R}_l+\boldsymbol{R}_m)$，具有指数的性质。

☞ $C(\boldsymbol{R}_l) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}$，量子数 $\boldsymbol{k}$ 对所有 $\boldsymbol{R}_l$ 都相同。

$$T_{\boldsymbol{R}_l}\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi(\boldsymbol{r})$$

- $\psi(\boldsymbol{r})$ 具有类似平面波的性质
$T_{\boldsymbol{R}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}+\boldsymbol{r})} = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$

☞ 平面波对是平移任意 $\boldsymbol{R}$ 的平移算符的本征态；晶格中只能平移格矢 $\boldsymbol{R}_l$ 。

晶格中的单粒子本征态

Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \frac{-\hbar^2 \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r})$$

$$T_{\boldsymbol{R}_l}\mathcal{H}\psi(\boldsymbol{r}) = \left[\frac{-\hbar^2 \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)\right]\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)$$

$$= \left[\frac{-\hbar^2 \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l) = \mathcal{H}T_{\boldsymbol{R}_l}\psi(\boldsymbol{r})$$

- $\mathcal{H}$ 和晶格平移算符 $T_{\boldsymbol{R}_l}$ 是对易的 $\Rightarrow$ ☞ 任意晶格平移算符 $T_{\boldsymbol{R}_l}$ 和 $\mathcal{H}$ 有共同本征态
- 引入另一个量子数 n 描述不同的能量本征态，称为能带指标 n。本征态可以用 n 和 $\boldsymbol{k}$ 一起描述，

$$\mathcal{H}\psi_{n\boldsymbol{k}} = \varepsilon_n(\boldsymbol{k})\psi_{n\boldsymbol{k}} \qquad T_{\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

$$\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l) = T_{\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

Bloch 定理

定义一个新函数：$u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$

$$u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l) = e^{-i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)} \boxed{\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})}$$

$$= e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

☞ $u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 是晶格周期函数

☞ Bloch 定理：在晶格周期势场里，单电子的本征波函数为

$$\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

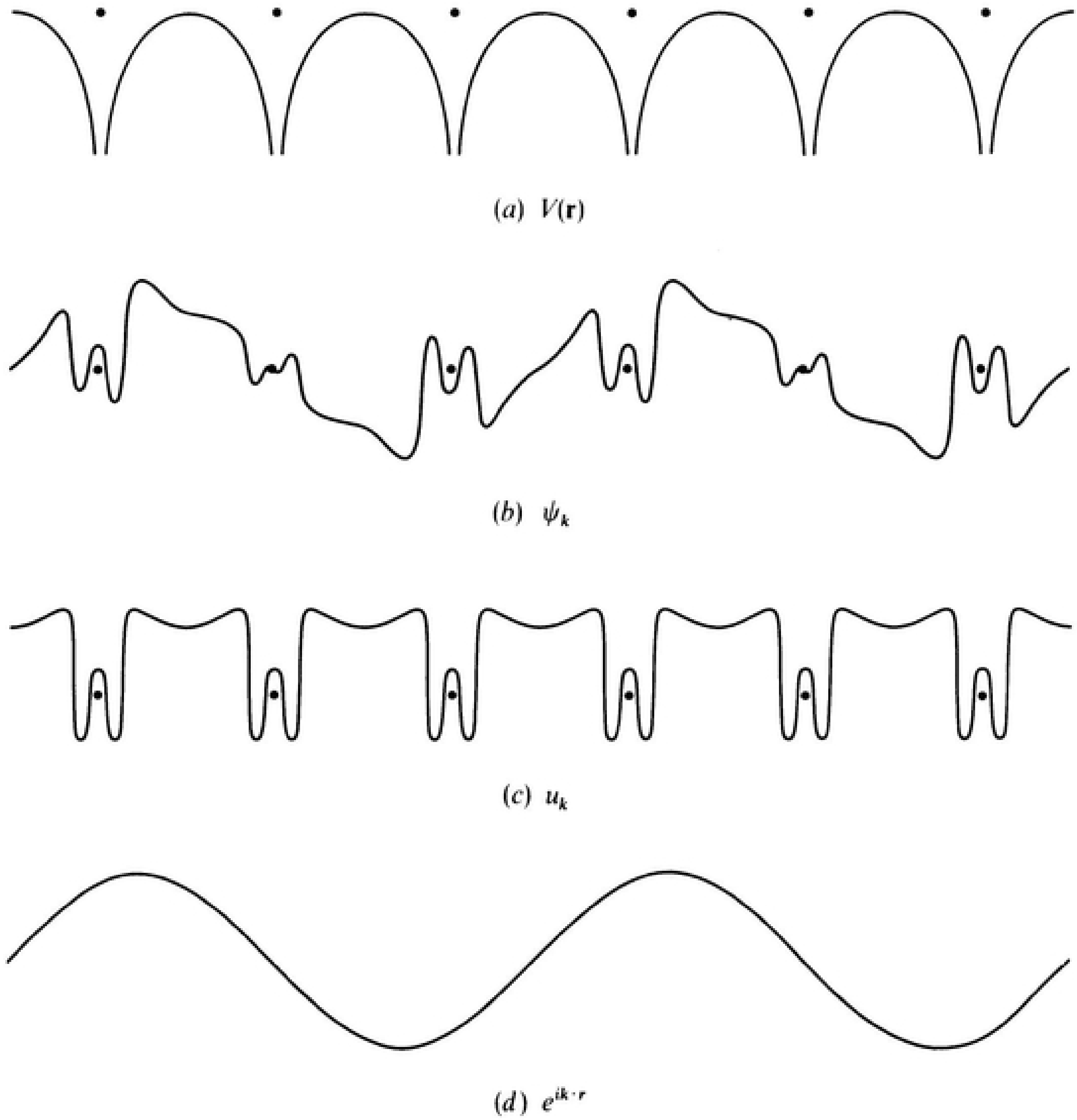
其中 $u_{n\boldsymbol{k}}$ 是晶格周期函数：$u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)$

☞ 在周期势场中运动的单电子的波函数不再是平面波，而是调幅平面波，其振幅也不再是常数，而是按晶体的周期而周期变化。

- 具有这种性质的波函数叫做 Bloch 波函数，描述的电子称为 Bloch 电子。
- Bloch 定理也可以描述为 $\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$。

二、Bloch 波函数

Harrison, Fig2.1



晶格波矢

Bloch 波函数：$\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$

- 波矢量 $\boldsymbol{k}$ 是对应于平移算符本征值的量子数，其物理意义表示不同原胞之间电子波函数的位相变化。

$$T_{\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = C(\boldsymbol{R}_l)\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$$

- 任意倒格矢 $\boldsymbol{G}_m$，$\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m$ 等价 ☞ 和声子一样

$$T_{\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m}(\boldsymbol{r}) = e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m)\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m}(\boldsymbol{r})$$

这两个波矢量 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_m$ 所描述的电子在晶体中的运动状态相同。因此，为了使 $\boldsymbol{k}$ 和平移算符的本征值一一对应，$\boldsymbol{k}$ 必须限制在一定范围内，使之既能概括所有不同的 $C(\boldsymbol{R}_l)$ 的取值，同时又没有两个波矢 $\boldsymbol{k}$ 相差一个倒格矢 $\boldsymbol{G}_m$。与讨论晶格振动的情况相似，通常将 $\boldsymbol{k}$ 取在第一布里渊区中。这种取法称为简约波矢。

☞ 不同简约波矢代表不同的单电子态

晶格波矢

- 可能的 $\boldsymbol{k}$ 取值：周期性边界条件
  $\boldsymbol{k} = \frac{h_1 \boldsymbol{b}_1}{N_1} + \frac{h_2 \boldsymbol{b}_2}{N_2} + \frac{h_3 \boldsymbol{b}_3}{N_3}$，由于 h_i 是整数，$\boldsymbol{k}$ 的取值并不连续。在 $\boldsymbol{k}$ 空间，$\boldsymbol{k}$ 的取值取值构成一个均匀分布的空间点阵，称为态空间点阵。每一个量子态 $\boldsymbol{k}$ 在 $\boldsymbol{k}$ 空间中所占的体积为：

$$\frac{\boldsymbol{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\boldsymbol{b}_2}{N_2} \times \frac{\boldsymbol{b}_3}{N_3} \right) = \frac{\Omega_b}{N}$$

$\Omega_b = \frac{v_a}{(2\pi)^3}$ 是第一布里渊区体积

$\boldsymbol{k}$ 的分布密度

$$\rho(\boldsymbol{k}) = \frac{N}{\Omega_b} = \frac{N v_a}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

v_a 是原胞体积，$V = N v_a$ 是晶体体积

第一布里渊区里，不同 $\boldsymbol{k}$ 的总数为 $\rho(\boldsymbol{k})\Omega_b = N =$ 晶体的原胞数。

假设不同自旋的电子能量简并，那么对于相同 n 和电子自旋，不同量子态的数目就是第一布里渊区里不同 $\boldsymbol{k}$ 的数目。由于 Pauli 不相容原理，这意味着每个能带只能容纳 $2N$ 个电子。

晶格波矢

	Bloch 电子	自由电子
本征态	$\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$	$\psi_{s\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = Ce^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$
正交性	$\langle\psi_{n'\boldsymbol{k}'}\vert\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle = \delta_{n'n}\delta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}$	$\langle\psi_{s'\boldsymbol{k}'}\vert\psi_{s\boldsymbol{k}}\rangle = \delta_{s's}\delta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}$
平移算符	$T_{\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_l}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$	$T_{\boldsymbol{R}}\psi_{s\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\psi_{s\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$
波矢取值（周期边界条件）	$\boldsymbol{k} = \frac{n_1\boldsymbol{b}_1}{N_1} + \frac{n_2\boldsymbol{b}_2}{N_2} + \frac{n_3\boldsymbol{b}_3}{N_3}$ $= \frac{2n_1\pi}{L_1}\hat{x} + \frac{2n_2\pi}{L_2}\hat{y} + \frac{2n_3\pi}{L_3}\hat{z}$ （方格子，$\boldsymbol{b}_i = \hat{e}_i 2\pi/a_i$）	$\boldsymbol{k} = \frac{2n_1\pi}{L_1}\hat{x} + \frac{2n_2\pi}{L_2}\hat{y} + \frac{2n_3\pi}{L_3}\hat{z}$
动量	$\langle\psi_{n\boldsymbol{k}}\vert\boldsymbol{p}\vert\psi_{n\boldsymbol{k}}\rangle = \hbar\boldsymbol{k} + \mathcal{X}_n(\boldsymbol{k})$ = 晶格动量 + 修正项	$\langle\psi_{s\boldsymbol{k}}\vert\boldsymbol{p}\vert\psi_{s\boldsymbol{k}}\rangle = \hbar\boldsymbol{k}$ = 真实动量
波矢范围	$\boldsymbol{k} \Leftrightarrow \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}_m$ 简约波矢，第一布里渊区	没有限制
能量	$\varepsilon_n(\boldsymbol{k}) = ?$	$\varepsilon_s(\boldsymbol{k}) = \hbar^2\boldsymbol{k}^2/(2m)$

Bloch 函数的性质

- 晶体中电子的 Bloch 波函数 $\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$
  - 平面波因子 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$
    平面波因子 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ 表明在晶体中运动的电子已不再局域于某个原子周围，而是可以在整个晶体中运动，这种电子称为共有化电子。它的运动具有类似行进平面波的形式，不同位置具有确定的相位关系。
  - 周期函数 $u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 这部分函数作用则是对这个波的振幅进行调制，在一个原胞里不同位置幅度不同，但是从一个原胞到下一个原胞则是周期性的。这部分并不影响态函数具有行进波的特性。
  - 电子处于 $\boldsymbol{r}$ 点处的几率密度 $\rho(\boldsymbol{r}) = |\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 = |u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 = |\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)|^2 = \rho(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)$。电子出现在不同原胞的对应点上几率是相同的。这是晶体周期性的反映。

Bloch 函数的性质

- 晶体中电子的 Bloch 波函数 $\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$
- 自由空间里的电子波函数：$\psi_{\boldsymbol{k}} = Ce^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$
  电子以平面波形式在整个空间运动，在所有位置幅度相同，且不同位置具有确定的相位关系
- 孤立原子附近的电子波函数：$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_l C_l u_n(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_l)$
  $|C_l| = 0$ 或者 1，电子只能在某个原子附近运动，且不同原子附近的电子相位没有关系。

在晶体中运动电子的波函数介于自由电子与孤立原子之间，是两者的组合。既不是完全自由的，也不是完全被束缚在某个原子周围，因此，其波函数就体现这两种性质，具备了 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ 的形式。其中 $u_{n\boldsymbol{k}}$ 反映了电子与晶格相互作用的强弱。

为了具体了解电子 - 晶格相互作用的影响，我们来看两个极限下的情况：

- 相互作用很弱：近自由电子模型
- 相互作用很强：紧束缚模型