能带论初步

赵瑾（主讲）　　郑奇靖（辅助）

中国科学技术大学，物理系

zqj@ustc.edu.cn

2023 年 5 月 5 日

目录

1 能带论中的近似

2 布洛赫定理

固体物理中的“万有理论”

- 固体物理中的“万有理论”（*theory of everything*）

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{tot}}\left(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{R}\}\right)\Phi\left(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{R}\}\right)=E\Phi\left(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{R}\}\right)$$

$$\underbrace{\sum_{i}^{N_e}\frac{\hat{\boldsymbol{p}}_i^2}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}}_{\textit{electronic part}}+\underbrace{\sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{R}_I|}}_{\textit{nuclear—electron}}+\underbrace{\sum_{I}^{N_p}\frac{\hat{\boldsymbol{P}}_I^2}{2M_I}+\frac{1}{2}\sum_{I,J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\boldsymbol{R}_I-\boldsymbol{R}_J|}}_{\textit{nuclear part}}$$

- 电子数 N_e 和原子核数 N_p 在阿伏伽德罗常数（*Avogadro constant*）的量级（$\sim 10^{23}$）
- 数值求解上述方程完全不可能：计算量随电子数指数增长！

必须要做一些近似!!!

玻恩—奥本海默近似

- 由于原子核的质量比电子质量大至少三个数量级，[1] 因此在同样的相互作用下，电子运动比原子核的运动快得多，使得电子在每一时刻仿佛运动在静止原子核构成的势场中，而原子核则感受不到电子的具体位置，而只能受到平均作用力，这就是玻恩—奥本海默近似（*Born-Oppenheimer approximation*）的基本思想。[2]

Max Born

J. Robert Oppenheimer

[1] 质子质量和电子质量的比值：$m_p/m_e \approx 1836$。

[2] 也有人把它叫做绝热近似（*adiabatic approximation*），实际上 BO 近似在绝热近似的基础上进一步忽略了电子态之间耦合的对角项。详情参见 "*Ab Initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*", Dominik Marx and Jürg Hutter

玻恩—奥本海默近似

Max Born

J. Robert Oppenheimer

- 由于原子核的质量比电子质量大至少三个数量级，[1] 因此在同样的相互作用下，电子运动比原子核的运动快得多，使得电子在每一时刻仿佛运动在静止原子核构成的势场中，而原子核则感受不到电子的具体位置，而只能受到平均作用力，这就是玻恩—奥本海默近似（*Born-Oppenheimer approximation*）的基本思想。[2]

- 处理电子时，可以认为原子核固定不动，即电子体系哈密顿量为

$$\mathcal{H}_e(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}) = \sum_i^{N_e} \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} + \sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_I|} + \frac{1}{2}\sum_{I,J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\boldsymbol{R}_I - \boldsymbol{R}_J|} \quad (1)$$

由此，我们可以得到一系列的电子态及其能量，即

$$\mathcal{H}_e(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\})\Psi_n(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}) = E_n(\{\mathbf{R}\})\Psi_n(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}) \quad (2)$$

这里的 $E_n(\{\mathbf{R}\})$ 就是我们之前提到的势能面（*potential energy surface, PES*），包含了晶体中相互作用的总势能。

- 玻恩—奥本海默近似成立的条件就是不同势能面之间的能量差 ΔE 足够大!
- 通常，我们只关系基态的势能面!

[1] 质子质量和电子质量的比值：$m_p/m_e \approx 1836$。

[2] 也有人把它叫做绝热近似（*adiabatic approximation*），实际上 BO 近似在绝热近似的基础上进一步忽略了电子态之间耦合的对角项。详情参见 "*Ab Initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*", Dominik Marx and Jürg Hutter

玻恩—奥本海默近似

- 在玻恩奥本海默近似下，整个系统的波函数可以写成 [3]

$$\Phi(\{\mathbf{r}\},\{\mathbf{R}\};t) = \Psi_n(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}) \cdot \Xi(\{\mathbf{R}\};t) \tag{3}$$

Total WFC　Electronic WFC　Nuclear WFC

- 其中，原子核波函数 $\Xi(\{\mathbf{R}\};t)$ 满足薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Xi(\{\mathbf{R}\};t) = \left[\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2 + E_n(\{\mathbf{R}\})\right]\Xi(\{\mathbf{R}\};t) \tag{4}$$

- 更进一步，把原子核当成经典粒子，即所谓的经典近似（*classical approximation*）：

$$M_I\ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E_n(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} \tag{5}$$

[3] "*Ab Initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*", Dominik Marx and Jürg Hutter

- 电子体系的哈密顿量仍然非常复杂，所有电子之间都互相关联：

$$\mathcal{H}_e(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}) = \sum_i^{N_e} \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|} + \sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{R}_I|} + \frac{1}{2}\sum_{I,J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\boldsymbol{R}_I-\boldsymbol{R}_J|} \tag{6}$$

- 平均场近似（*mean-field approximation*）把其余电子对一个电子的相互作用等价为一个不随时间变化的平均场

$$\mathcal{H}_e^{mean}(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}) = \sum_i^{N_e} \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_i^2}{2m} + \sum_i^{N_e} V(\mathbf{r}_i) \tag{7}$$

因此，可以用分离变量法，求解单电子的薛定谔方程，单电子的哈密顿量为

$$\mathcal{H}_e^{single}(\mathbf{r};\{\mathbf{R}\}) = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \tag{8}$$

这个近似也叫做独立电子近似（*independent-electron approximation*）。

- 周期场近似（*periodic potential approximation*）假设 $V(\mathbf{r})$ 又是晶格的周期性函数，即

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L) = V(\mathbf{r}), \qquad \mathbf{R}_L = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3 \ (l_i \in \mathbb{N}) \tag{9}$$

冻核心近似（Frozen-core approximation）

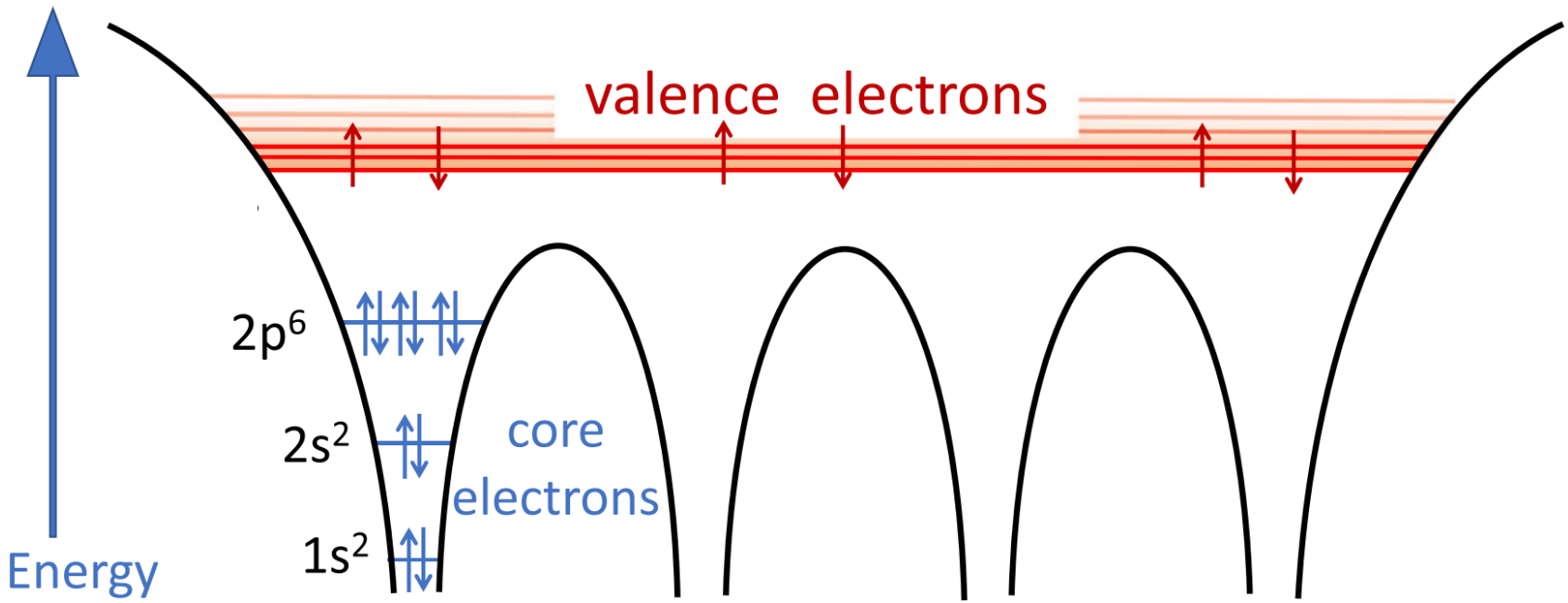


图 – 冻核心近似：芯能级处于能量比较深的位置，基本跟自由原子的情况一样，因此计算时只考虑价电子。

能带论中的近似

- 以上我们做了三个近似：
  1. 玻恩—奥本海默近似：把电子和原子核分开处理；
  2. 平均场近似：把多电子的多体问题当成单电子处理；
  3. 周期场近似：每个电子都在完全相同的周期性势场中运动

  基于以上近似，我们得到单电子薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\,\psi(\mathbf{r}) \tag{10}$$

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L) = V(\mathbf{r}) \tag{11}$$

- 解单电子的薛定谔方程之后，所有电子将填充到相应的能级上。用这种方法求出的电子能量状态将不再是分立的能级，而是由能量上可以填充的部分（允带）和禁止填充的部分（禁带）相间组成的能带，所以这种理论称为能带论。

目录

1 能带论中的近似

2 布洛赫定理

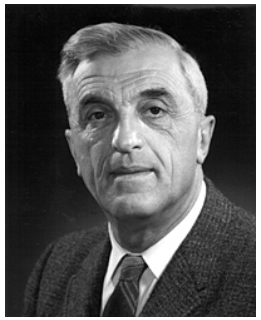
布洛赫定理

❀ 假设有一周期性势场 $V(\mathbf{r})$

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L)=V(\mathbf{r}),\qquad \mathbf{R}_L=l_1\mathbf{a}_1+l_2\mathbf{a}_2+l_3\mathbf{a}_3\ (l_i\in\mathbb{N}) \tag{12}$$

该势场下的单电子薛定谔方程（Schrödinger equation）为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r})=\varepsilon\,\psi(\mathbf{r}) \tag{13}$$



Felix Bloch
(1905–1983)

布洛赫定理（*Bloch's Theorem*）

❀ 布洛赫定理（*Bloch's theorem*）表明满足式(13)的波函数具有如下形式

$$\psi(\mathbf{r})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}) \tag{14}$$

或者

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L)=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_L}\psi(\mathbf{r}) \tag{15}$$

其中，$u(\mathbf{r})$ 是跟 $V(\mathbf{r})$ 具有同周期的周期性函数，即

$$u(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L)=u(\mathbf{r}),\qquad \mathbf{R}_L=l_1\mathbf{a}_1+l_2\mathbf{a}_2+l_3\mathbf{a}_3\ (l_i\in\mathbb{N}) \tag{16}$$

☞ 式(14)和(15)称为布洛赫函数（*Bloch function*）或布洛赫态（*Bloch state*），布洛赫函数描述的电子称为布洛赫电子。

布洛赫定理

When I started to think about, I feld that the main problem was to explain how the electrons could sneak by all the ions in a metal so as to avoid a mean free path of the order of atomic distances. Such a distance was much too short to explain the observed resistances, which even demanded that the mean free path become longer and longer with decreasing temperature ...By straight Fourier analysis I found to my delight that the wave differed from the plane wave of 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 [4] he said right away: "That's it!" Well, that wasn't quite it yet, and my calculations were only completed in the summer when I wrote my thesis on "The Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices."

— Felix Bloch

[4] Bloch became Heisenberg's *first graduate student*, and gained his doctorate in 1928.

布洛赫函数

- 布洛赫定理表明，不管周期性势场的具体形式如何，在周期性势场中运动的单电子波函数不再是平面波，而是调幅平面波，即其振幅不再是常数，而是按照晶格的周期而变化。

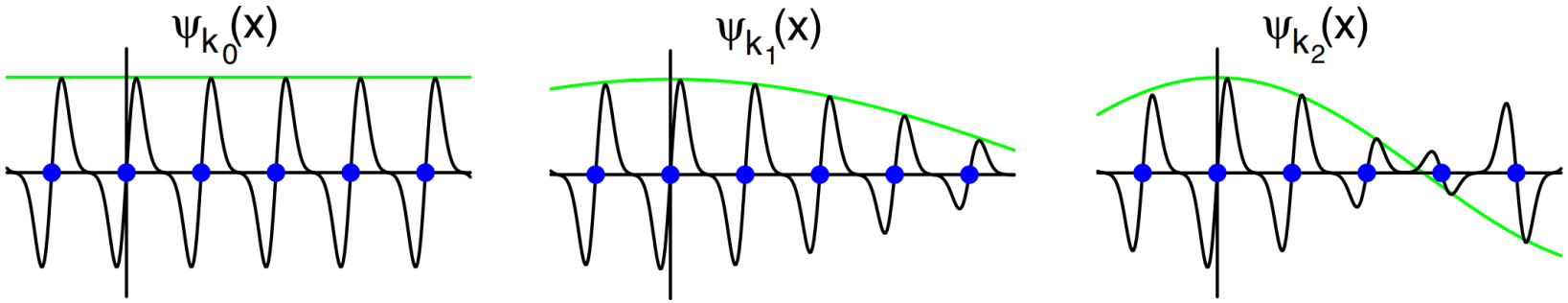


图 – 布洛赫函数示意图。

- 电子出现在不同原胞的几率是相同的，即电子密度也是周期性函数

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L) &= \psi^*(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L)\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L) \\ &= u^*(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L)u(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L) = u^*(\mathbf{r})u(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})\end{aligned}$$

- 布洛赫定理不仅适用于晶体中的电子，事实上周期势场中的波都具有布洛赫波的形式，比如晶格振动

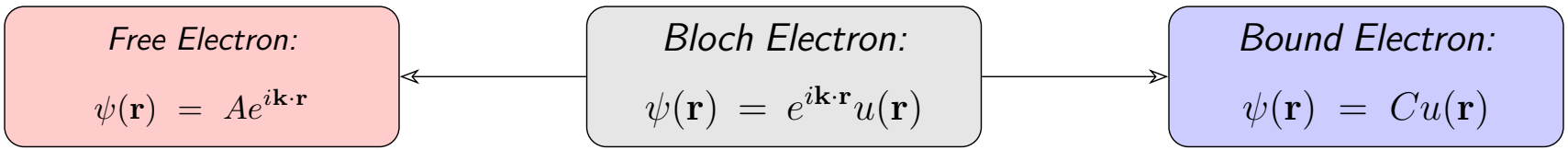
$$\mathbf{u}_s^L = \boldsymbol{\epsilon}_s e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_L} \tag{17}$$

其中，极化矢量 $\boldsymbol{\epsilon}_s$ 不依赖与单胞位置 $\mathbf{R}_L$。

布洛赫函数

- 布洛赫函数中的平面波因子 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 表明布洛赫电子不是局域在某个原子周围，而是分布在整个晶体中，为所有的原子所共有。

- 周期函数 $u(\mathbf{r})$ 的作用是对这个波的振幅进行调制，使它在相邻单胞之间作周期性振荡。



- 布洛赫电子的波函数介于自由电子和束缚电子之间，是两者的组合，周期函数 $u(\mathbf{r})$ 的性质就反映了电子与晶格相互作用的强弱。

布洛赫函数

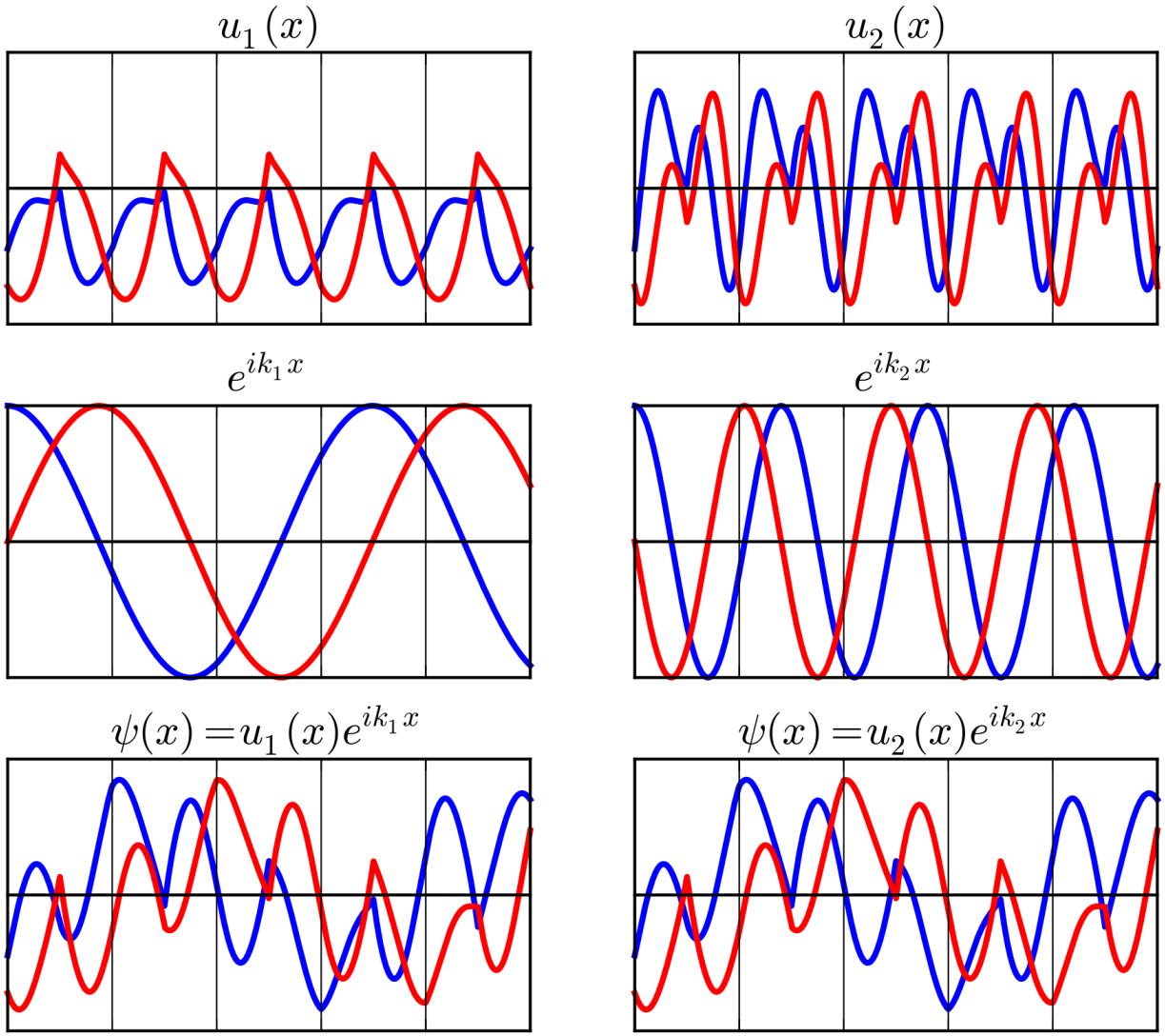


图 – 两个一维布洛赫函数示意图，红色和蓝色分别代表波函数实部和虚部。

布洛赫函数的归一化

- 对于固定的 $\mathbf{k}$，单电子薛定谔方程可以有很多解，我们在波函数和本征值下标增加 n 来标识：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}}\,\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{18}$$

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{19}$$

V 是晶体的体积，$V^{-\frac{1}{2}}$ 是归一化因子，保证布洛赫波函数在整个晶体的积分是归一的。

- 不同的布洛赫波函数之间是相互正交的：

$$\langle\psi_{n\mathbf{k}}|\psi_{m\mathbf{q}}\rangle = \int_{\text{all space}} \psi^*_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,\psi_{m\mathbf{q}}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \delta_{nm}\,\delta_{\mathbf{kq}} \tag{20}$$

$$= \frac{1}{N_c\Omega}\int_{\text{all space}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,u^*_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\,u_{m\mathbf{q}}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{21}$$

N_c：单胞数目
Ω：单胞体积

$$= \frac{1}{N_c\Omega}\sum_L \int_{L\text{-th cell}} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L)}\,u^*_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L)\,e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L)}\,u_{m\mathbf{q}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}_L)\,\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{22}$$

$$= \frac{1}{N_c\Omega}\underbrace{\left[\sum_L e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}_L}\right]}_{N_c\delta_{\mathbf{kq}}}\underbrace{\left[N_c\int_{\text{unit cell}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}\,u^*_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,u_{m\mathbf{q}}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r}\right]}_{\langle u_{n\mathbf{k}}|u_{m\mathbf{k}}\rangle=\delta_{nm}} \tag{23}$$

布洛赫函数的归一化

- 对于固定的 $\mathbf{k}$，单电子薛定谔方程可以有很多解，我们在波函数和本征值下标增加 n 来标识：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}}\,\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{18}$$

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{19}$$

V 是晶体的体积，$V^{-\frac{1}{2}}$ 是归一化因子，保证布洛赫波函数在整个晶体的积分是归一的。

- 不同的布洛赫波函数之间是相互正交的：

$$\underbrace{\langle\psi_{n\mathbf{k}}|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle}_{\text{integrate over all space}} = N_c \qquad \underbrace{\langle u_{n\mathbf{k}}|u_{m\mathbf{k}}\rangle}_{\text{integrate over one unit cell}} = N_c\delta_{nm} \tag{24}$$

- 若要求布洛赫波函数 $\psi_{n\mathbf{k}}$ 在整个晶体上是归一的，则周期函数 $u_{nk}(\mathbf{r})$ 的在单胞中的积分

$$\langle u_{n\mathbf{k}}|u_{m\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\Omega}\int_{\text{unit cell}} u^*_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,u_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_c} \tag{25}$$

周期性函数的本征值方程

- 分布在整个晶体的布洛赫波函数 $\psi_{n\mathbf{k}}$ 的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}}\,\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{26}$$

周期性函数的本征值方程

- 分布在整个晶体的布洛赫波函数 $\psi_{n\mathbf{k}}$ 的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}}\,\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{26}$$

利用公式

$$\begin{aligned}\nabla^2 fg = \nabla\cdot[f\nabla g + (\nabla f)g] &= \nabla f\cdot\nabla g + f\nabla^2 g + (\nabla^2 f)g + \nabla f\cdot\nabla g \\ &= f\nabla^2 g + 2\nabla f\cdot\nabla g + g\nabla^2 f\end{aligned} \tag{27}$$

$$\nabla e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \qquad \nabla^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = -\mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{28}$$

周期性函数的本征值方程

- 分布在整个晶体的布洛赫波函数 $\psi_{n\mathbf{k}}$ 的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}}\,\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{26}$$

我们可以得到

$$\nabla^2\left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\right] = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla^2 u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + 2i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{29}$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\left[\nabla^2 + 2i\mathbf{k} - \mathbf{k}^2\right]u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{30}$$

周期性函数的本征值方程

❀ 分布在整个晶体的布洛赫波函数 $\psi_{n\mathbf{k}}$ 的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}}\,\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{26}$$

☞ 于是，式(26)单电子薛定谔方程变成了一个单胞内周期性函数 $u_{n\mathbf{k}}$ 的方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\nabla^2 + 2i\mathbf{k} - \mathbf{k}^2\right]u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}}\,u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{31}$$

或者写成

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla + \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})\right]u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}}\,u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{32}$$

☞ 求解10^{23} 个原子的方程(26)变成了求解一个单胞内几个原子的方程(32)!

布洛赫定理证明

- 对每一个格矢 $\mathbf{R}$，定义一个平移算符 $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$，其满足运算

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \tag{33}$$

因为单电子哈密顿量是周期性的，我们有

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}} \cdot \mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{H}(\mathbf{r}+\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \mathcal{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \mathcal{H}(\mathbf{r}) \cdot \mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \tag{34}$$

上式对任意函数成立，因此 $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$ 和 $\mathcal{H}$ 是对易的，即

$$\mathcal{H}\mathcal{T}_{\mathbf{R}} = \mathcal{T}_{\mathbf{R}}\mathcal{H} \tag{35}$$

此外，对于任意两个平移操作 $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$ 和 $\mathcal{T}_{\mathbf{R}'}$，我们有

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}+\mathbf{R}') \tag{36}$$

因此，我们可以得到

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\mathcal{T}_{\mathbf{R}'} = \mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\mathcal{T}_{\mathbf{R}} = \mathcal{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}} \tag{37}$$

- 式(37)和(35)表明 $\mathcal{H}$ 和所有平移算符$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$ 具有共同本征态，即

$$\mathcal{H}\psi = \varepsilon\psi \tag{38}$$

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi = C(\mathbf{R})\psi \tag{39}$$

布洛赫定理证明

❀ 根据式(36)，我们可以得到

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \left.\begin{aligned} C(\mathbf{R})\mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) &= C(\mathbf{R})C(\mathbf{R}')\psi(\mathbf{r}) \\ \mathcal{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) &= C(\mathbf{R}+\mathbf{R}')\psi(\mathbf{r}) \end{aligned}\right\} \quad \Rightarrow \quad C(\mathbf{R}+\mathbf{R}') = C(\mathbf{R})C(\mathbf{R}') \tag{40}$$

于是，我们可以得到

$$C(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \tag{41}$$

根据玻恩–冯·卡门周期性边界条件，$\mathbf{k}$ 的取值：$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^{3} \frac{m_i}{N_i}\mathbf{b}_i$

☞ 于是我们可以得到布洛赫定理：

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = C(\mathbf{R})\psi(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \tag{42}$$

☞ 定义 $u(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r})$，则可以证明 $u(\mathbf{r})$ 是一个周期性函数：

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}u(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \tag{43}$$

- 由于平移对称性，电荷密度应该是晶格的周期性函数，即

$$\rho(\mathbf{r}+\mathbf{R})=\rho(\mathbf{r}) \qquad \Rightarrow \qquad |\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})|^2=|\psi(\mathbf{r})|^2 \tag{44}$$

因此，不同单胞的电子波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 应该只差一相位，即

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})=e^{i\phi(\mathbf{R})}\psi(\mathbf{r}) \tag{45}$$

- 利用玻恩–冯·卡门周期性边界条件，我们可以得到

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{r}+N_1\mathbf{a}_1)&=e^{iN_1\phi(\mathbf{a}_1)}\psi(\mathbf{r}) & & e^{iN_1\phi(\mathbf{a}_1)}=1\\
\psi(\mathbf{r}+N_2\mathbf{a}_2)&=e^{iN_2\phi(\mathbf{a}_2)}\psi(\mathbf{r}) \quad \Rightarrow & & e^{iN_2\phi(\mathbf{a}_2)}=1\\
\psi(\mathbf{r}+N_3\mathbf{a}_3)&=e^{iN_3\phi(\mathbf{a}_3)}\psi(\mathbf{r}) & & e^{iN_3\phi(\mathbf{a}_3)}=1
\end{aligned} \tag{46}$$

于是，我们可以得到

$$\phi(\mathbf{R})=\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}=\left[\frac{m_1}{N_1}\mathbf{b}_1+\frac{m_2}{N_2}\mathbf{b}_2+\frac{m_3}{N_3}\mathbf{b}_3\right]\cdot\mathbf{R} \tag{47}$$

布洛赫波矢 $\mathbf{k}$

- 布洛赫定理引入了一个波矢 $\mathbf{k}$，对应于平移算符的本征值的量子数，其物理意义表示不同原胞之间电子波函数的位相变化。

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \tag{48}$$

- $\mathbf{k}$ 的取值可以限制在第一布里渊区中：

$$e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \qquad (\mathbf{k} \in 1^{st}\ BZ) \tag{49}$$

- 在自由电子的情形，波矢 $\mathbf{k}$ 具有明确的物理意义，$\hbar\mathbf{k}$ 就是自由电子的动量。然而，布洛赫函数并不是动量算符的本征函数：

$$-i\hbar\nabla\psi(\mathbf{k}) = -i\hbar\nabla[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\ u(\mathbf{k})] = \hbar\mathbf{k}\psi(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}[-i\hbar\nabla u(\mathbf{r})] \tag{50}$$

- 因此，$\hbar\mathbf{k}$ 并不是布洛赫电子的真实动量！

- 同时，$\hbar\mathbf{k}$ 又具有动量的量纲，在考虑电子在外场中的运动以及它同声子、光子的相互作用时，$\hbar\mathbf{k}$ 又起着动量的作用，因此 $\hbar\mathbf{k}$ 又被称为电子的“准动量”（*quasimomentum*）或者“晶格动量”（*crystal momentum*）。[5]

[5] 同样的，$\hbar\mathbf{q}$ 也不是声子的真实动量，声子（$\mathbf{q} = 0$ 的声学支除外）只是原子的相对运动。

谢谢！