# 能带论初步

# 郑音靖

中国科学技术大学,物理系

zqj@ustc.edu.cn

<http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/teaching/>

2025年6月30日

[Ver. 20250630100900]

added a delated a date





布洛赫定理 ● Kronig-Penney 模型

ADD ELASTICADO

### 固体物理中的"万有理论"

❀ 固体物理中的"万有理论"(theory of everything)

 $\hat{\mathcal{H}}_{\text{tot}}\left(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{R}\}\right) \left| \Phi_{\text{tot}}\left(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{R}\}\right) \right\rangle = E_{\text{tot}} \left| \Phi_{\text{tot}}\left(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{R}\}\right) \right\rangle$ 

$$\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,l} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} + \sum_{I=1}^{N_p} \frac{\hat{P}_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I,j} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_j|}$$

electronic part

nuclear—electron

nuclear part

第 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 (~ 10<sup>23</sup>)
 金 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!!!

3 bad

#### 玻恩—奥本海默近似

第由于原子核的质量比电子质量大至少三个数量级<sup>1</sup>,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,这就是玻恩一奥本海默近似(Born-Oppenheimer approximation)的基本思想。<sup>2</sup>







Max Born J. Robert Oppenheimer

图 - 玻恩一奥本海默近似基本思想示意图:灵活的苍蝇(电子)总是能随时跟上笨拙的大象(原子核)的状态;同样,苍蝇也会影响大象的行进路线。

<sup>1</sup>质子和电子质量比:  $m_p/m_e \approx 1836$ , 史上最短的文章之一 [Phys. Rev., 82, 554 (1951)] 中提到这个比值跟 6 $\pi^5$  很接近。 <sup>2</sup>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  $\Xi \sim 0$  Q @

#### 玻恩—奥本海默近似

玻恩——奥本海默近似将原子核和电子的运动分离开来,使之各自独立满足不同的运动方程。为 \* 此,把系统的总哈密顿量拆分成两部分:

 $\hat{\mathcal{H}}_{tot}({\mathbf{r}}, {\mathbf{R}}) = \sum_{I}^{N_{p}} \frac{{\mathbf{P}}_{I}^{2}}{2M_{I}} \quad \Leftarrow \quad \text{Nuclear Kinetic Term}$ 

$$+\underbrace{\frac{1}{2}\sum_{I,J}\frac{Z_{I}Z_{J}e^{2}}{|\mathbf{R}_{I}-\mathbf{R}_{J}|} - \sum_{i,I}\frac{Z_{I}e^{2}}{|\mathbf{r}_{i}-\mathbf{R}_{I}|} + \sum_{i}^{N_{e}}\frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{i}-\mathbf{r}_{j}|}}_{\mathbf{r}_{i}-\mathbf{r}_{j}}}_{(1)}$$

 $\hat{\mathcal{H}}_{elec}(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\})$ 

式(1)中红色项为原子核动能项,蓝色部分为电子哈密顿量 $\hat{\mathcal{H}}_{elec}(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\})$ 

Dominik Marx & Jürg Hutter, Cambridge University Press Co.

"Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods"

#### 玻恩—奥本海默近似 & 经典近似

❀ E<sub>n</sub>({R}) 称为势能面(Potential Energy Surface, PES),包含了晶体中相互作用的总势能。

NUCLEAR SCHRÖDINGER EQUATION

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\chi_k(\{\mathbf{R}\}) = \left[\sum_{I}^{N_p} \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} + E_k(\{\mathbf{R}\})\right]\chi_k(\{\mathbf{R}\})$$

TIME-DEPENDENT SCHRÖDINGER EQUATION

 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \left| \Phi_{\rm tot}(\{{\bf r}\},\{{\bf R}\}) \right\rangle = \mathcal{H}_{\rm tot}(\{{\bf r}\},\{{\bf R}\}) \left| \Phi_{\rm tot}(\{{\bf r}\},\{{\bf R}\}) \right\rangle$ 

#### TOTAL WFC

 $\Phi_{\mathsf{tot}}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}; t) \approx \chi_k(\{\mathbf{R}\}; t) \cdot \Psi_k(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$ 

ELECTRONIC SCHRÖDINGER EQUATION

 $\mathcal{H}_{\mathsf{elec}}(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}) |\Psi_n(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\})\rangle = E_n(\{\mathbf{R}\}) |\Psi_n(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\})\rangle$ 

#### 图 - 玻恩—奥本海默近似相关运动方程。

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

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

中国科学技术大学

(2)

글

# 电子薛定谔方程的复杂性

即使做了 BO 近似之后, 电子体系的哈密顿量仍然非常复杂:

$$\hat{\mathcal{H}}_{e}(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}) = \sum_{i}^{N_{e}} \frac{\hat{p}_{i}^{2}}{2m} + \sum_{i} \sum_{I} \frac{-Z_{I}e^{2}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{I}|} + \underbrace{\underbrace{1}_{2} \sum_{I,j} \frac{Z_{I}Z_{J}e^{2}}{|\mathbf{R}_{I} - \mathbf{R}_{J}|}}_{= \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}}$$

$$(3)$$

❀ 由于电子之间相互作用项 Vee, 我们必须求解电子体系多体薛定谔方程

$$\hat{\mathcal{H}}_e(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}) |\Psi_n(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)\rangle = E_n |\Psi_n(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)\rangle \qquad (5)$$

□ 假设描述一个电子需要 M 个参数,则 N-电子多体波函数  $\Psi_n$  需要  $M^N$  参数! 而实际的晶体中. 电子数目  $N \sim 10^{23}$ . 假设取 M = 10. 则需要  $10^{10^{23}}$  个参数。<sup>3</sup>

### 需要做进一步的简化和近似!!!

❀ 事实上在写出式(5)时,我们已经做了一个近似: 忽略相对论效应,只考虑低能、低速的情况。

<sup>3</sup>可观测宇宙的总的粒子数  $\sim 10^{80}$ 

#### 平均场近似(Mean-field Approximation)

 ※ 平均场近似(Mean-field Approximation): 假设对第 i 个电子, 感受到其 他电子的平均作用场 V<sub>eff</sub>(**r**<sub>i</sub>), 总的哈密顿量

$$\hat{\mathcal{H}}_{e}^{\text{mean}}(\{\mathbf{r}\},\{\mathbf{R}\}) = \sum_{i=1}^{N_{e}} \left[ -\frac{\hbar^{2}}{2m} \nabla_{i}^{2} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_{i}) \right]$$
(6)

\* 1928 年, Hartree 将多体电子波函数写成

 $\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)=\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\ldots\phi_3(\mathbf{r}_N)$ 

但是,这个波函数形式不满足费米子交换反对称性:

 $\Psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_i,\ldots,\mathbf{r}_j,\ldots,\mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_j,\ldots,\mathbf{r}_i,\ldots,\mathbf{r}_N)$ (8)

寒 1930 年, Fock 和 Slater 将多体电子波函数写成 Slater 行列式的形式

$$\Psi(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2},\ldots,\mathbf{r}_{N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{1}(\mathbf{r}_{1}) & \phi_{2}(\mathbf{r}_{1}) & \ldots & \phi_{N}(\mathbf{r}_{1}) \\ \phi_{1}(\mathbf{r}_{2}) & \phi_{2}(\mathbf{r}_{2}) & \ldots & \phi_{N}(\mathbf{r}_{2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{1}(\mathbf{r}_{N}) & \phi_{2}(\mathbf{r}_{N}) & \ldots & \phi_{N}(\mathbf{r}_{N}) \end{vmatrix}$$
(9) Via

固体物理

通过自洽的方法求解  $\phi_i(\mathbf{r})$ 

(7)

5 Load



Douglas Hartree



Vladimir Fock

# 平均场和周期场近似

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

$$\mathcal{H}_{e}^{mean}(\{\mathbf{r}\};\{\mathbf{R}\}) = \sum_{i}^{N_{e}} \frac{\hat{\mathbf{p}}_{i}^{2}}{2m} + \sum_{i}^{N_{e}} V(\mathbf{r}_{i})$$
(10)

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

$$\mathcal{H}_{e}^{single}(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}\}) = \frac{\hat{p}^{2}}{2m} + V(\mathbf{r})$$
(11)

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(r) 又是晶格的周期性函数,即

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

∢∕□★ ★@\> /a 為

3

电子关联

❀ 对于两个独立的电子 a 和 b:

$$\rho(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) \sim \rho(\mathbf{r}_a) \rho(\mathbf{r}_b)$$

□  $\rho(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$  是电子 a/b 处在  $\mathbf{r}_{a/b}$  的概率密度

※ 实际上,电子并不是独立的:

□ 由于泡利排斥,不同自旋的电子相互排斥,这个称为费米关联 (Fermi correlation) □ 由于库伦排斥, 一个电子也禁止其他电子靠近, 这称为库伦关联 (Coulomb correlation) (13)

# 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:

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;

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:

$$\begin{bmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \,\psi(\mathbf{r}) \tag{14}$$
$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L) = V(\mathbf{r}) \tag{15}$$

🛞 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。







#### 布洛赫定理

即使把电子薛定谔方程简化为周期势场下的单电子薛定谔方程,不同的晶体中周期势场形式和 强弱也不一样,因此具体的求解仍然非常困难。布洛赫首先研究了周期场下单电子波函数应具 备的一般特征,这对于理解晶体中的电子、求解问题具有指导意义。

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 <sup>4</sup>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 (1905–1983)

— Felix Bloch

<sup>4</sup>Bloch became Heisenberg's *first graduate student*, and gained his doctorate in 1928

布洛赫定理

## Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern.

Von Felix Bloch in Leipzig.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1928.)

Die Bewegung eines Elektrons im Gitter wird untersucht, indem wir uns dieses durch ein zunächst streng dreifach periodisches Kraftfeld schematisieren. Unter Hinzunahme der Fermischen Statistik auf die Elektronen gestattet unser Modell Aussagen über den von ihnen herrührenden Anteil der spezifischen Wärme des Kristalls. Ferner wird gezeigt, daß die Berücksichtigung der thermischen Gitterschwingungen Größenordnung und Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt.

图 - 这是 1928 年 Felix Bloch 发表在德国物理学报上的、其主要结论被后人归结为"布洛赫定 理"的论文 [Zeitschrift Physik, A52, 555 (1928)]。那一年,他年仅 23 岁。1952 年, Felix Bloch 因为"开发了核磁精密测量的新方法以及与之相关的发现"而被授予诺贝尔物理学奖。

### 布洛赫定理

❀ 假设有一周期性势场 V(r)

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

该势场下的单电子薛定谔方程(single-particle Schrödinger equation)为

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

布洛赫定理(Bloch's Theorem)

\* 布洛赫定理(Bloch's theorem)表明满足式(17)的波函数具有如下形式

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}) \tag{18}$$

或者

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_L}\psi(\mathbf{r}) \tag{19}$$

其中, $\mathbf{k}$  由<mark>边界条件</mark>决定,而  $u(\mathbf{r})$  是跟  $V(\mathbf{r})$  具有同周期的<mark>周期性函数</mark>,即

 $u(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L) = u(\mathbf{r}), \qquad \mathbf{R}_L = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \ (l_i \in \mathbb{N})$  (20)

☞ 式(18)和(19)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。

中国科学技术大学

(17)

#### 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。



🏾 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

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L) = \psi^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L)\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L)$$

 $= u^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L)u(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L) = u^*(\mathbf{r})u(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ 

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

$$\mathbf{u}_{s}^{L} = \epsilon_{s} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{L}} \tag{21}$$

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

### 布洛赫函数

- 第 布洛赫函数中的平面波因子 e<sup>ik-r</sup>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。
- 第周期函数 u(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。

Free Electron:
 Bloch Electron:

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

第 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(r)的性质就反映了电子与晶格相互作用的强弱。

大同したま

布洛赫函数



中国科学技术大学

固体物理, 郑奇靖

2025 年 6 月 30 日

A State A State A State

19/40

글

# 布洛赫定理证明

🐮 对每一个格矢 R,定义一个平移算符 T<sub>R</sub>,其满足运算

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}} F(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \qquad (\mathbf{R} = \sum n_i \mathbf{a}_i)$$
(22)

🐮 平移算符作用在单电子薛定谔方程左侧

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\left[\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\right] = \mathcal{T}_{\mathbf{R}}\left[\left(-\frac{\hbar^{2}}{2m}\nabla^{2} + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r})\right]$$
(23)
$$= \mathcal{T}_{\mathbf{R}}\left[\left(-\frac{\hbar^{2}}{2m}\nabla^{2}\right)\psi(\mathbf{r})\right] + \underbrace{V(\mathbf{r}+\mathbf{R})}_{=V(\mathbf{r})}\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})$$
(24)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2[\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})] + V(\mathbf{r})[\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})] = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r})\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$$
(25)

其中, 平移算符作用在拉普拉斯算符的结果, 以 x 分量为例

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(\mathbf{r})\right] = \left[\frac{\partial^2}{\partial (x+R_x)^2}\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})\right] = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R})\right] = \frac{\partial^2}{\partial x^2}[\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})]$$
(26)

上式对任意波函数成立,因此  $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$  和  $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r})$  是对易的,即  $\mathcal{H}\mathcal{T}_{\mathbf{R}} = \mathcal{T}_{\mathbf{R}}\mathcal{H}$ 

# 布洛赫定理证明

❀此外,对于任意两个平移操作 T<sub>R</sub>和 T<sub>R</sub>,我们有

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}')$$
(27)

因此,我们可以得到

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\mathcal{T}_{\mathbf{R}'} = \mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\mathcal{T}_{\mathbf{R}} = \mathcal{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}} \tag{28}$$

<sup>III</sup> 式(28)表明  $\hat{\mathcal{H}}$ 和所有平移算符 $\mathcal{T}_{\mathbf{R}}$ 具有共同本征态,即  $\begin{cases} \hat{\mathcal{H}}\psi = \varepsilon\psi \\ \mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi = C(\mathbf{R})\psi \end{cases}$ 

🕷 根据式(27),我们可以得到

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\mathcal{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} C(\mathbf{R})\mathcal{T}_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = C(\mathbf{R})C(\mathbf{R}')\psi(\mathbf{r}) \\ \\ \mathcal{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = C(\mathbf{R}+\mathbf{R}')\psi(\mathbf{r}) \end{cases}$$
(29)

$$\Rightarrow \qquad C(\mathbf{R} + \mathbf{R}') = C(\mathbf{R})C(\mathbf{R}')$$

(30)

#### 布洛赫定理证明

🔋 由于 T<sub>R</sub> 只是平移算符,不会影响波函数的归一化条件:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | T_{\mathbf{R}}^{\dagger} T_{\mathbf{R}} | \psi \rangle = |C(\mathbf{R})|^2 \langle \psi | \psi \rangle$$
(31)

即,  $C(\mathbf{R})$  只能是<mark>模为1 的复数</mark>。又因为  $C(\mathbf{R} + \mathbf{R}') = C(\mathbf{R})C(\mathbf{R}')$ , 因此我们可以取

$$C(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \tag{32}$$

其中, k 的取值由边界条件(如玻恩—冯·卡门周期性边界条件)决定。 『 于是我们可以得到布洛赫定理:

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

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$$
(33)

☞ 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:

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}} u(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})$$
(34)

3.

## 玻恩-冯·卡门边界条件及 k 的取值

🐮 三维情况,布洛赫波函数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r})$$

第 在三维情况下, 玻恩-冯·卡门(周期性)边界条件要求:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \qquad (i = 1, 2, 3)$$
(36)

其中 a<sub>i</sub> 为正格子基矢, N<sub>i</sub> 是基矢 a<sub>i</sub> 方向单胞的数目。联合式(35)和式(36), 我们可以得到

$$\underbrace{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+N_{i}\mathbf{a}_{i})}_{q\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}+N_{i}\mathbf{a}_{i}]}\underbrace{u(\mathbf{r}+N_{i}\mathbf{a}_{i})}_{q\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}e^{i\mathbf{k}\cdot N_{i}\mathbf{a}_{i}}\underbrace{u(\mathbf{r})}_{q\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}=\underbrace{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r})}_{q\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$
(37)

$$\Rightarrow e^{i\mathbf{k}\cdot N_i\mathbf{a}_i} = 1 \quad \Rightarrow \qquad \mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\mathbf{b}_3 \quad (n_i \in \mathbb{N})$$
(38)

其中,  $\mathbf{b}_i$  是正格矢  $\mathbf{a}_i$  对应的倒格子基矢。

□ 后面可以看到,由于布洛赫波函数在倒空间也是周期函数,因此我们可以限定 k ∈ 1<sup>st</sup> BZ。

(35)

# 布洛赫定理简易证明

🐮 由于平移对称性,电荷密度应该是晶格的周期性函数,即

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r}) \implies |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$$
(39)

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

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\phi(\mathbf{R})}\psi(\mathbf{r}) \tag{40}$$

🐮 利用玻恩-冯·卡门周期性边界条件,我们可以得到

$$\psi(\mathbf{r} + N_1 \mathbf{a}_1) = e^{iN_1 \phi(\mathbf{a}_1)} \psi(\mathbf{r}) \qquad e^{iN_1 \phi(\mathbf{a}_1)} = 1$$
  

$$\psi(\mathbf{r} + N_2 \mathbf{a}_2) = e^{iN_2 \phi(\mathbf{a}_2)} \psi(\mathbf{r}) \implies e^{iN_2 \phi(\mathbf{a}_2)} = 1$$
  

$$\psi(\mathbf{r} + N_3 \mathbf{a}_3) = e^{iN_3 \phi(\mathbf{a}_3)} \psi(\mathbf{r}) \qquad e^{iN_3 \phi(\mathbf{a}_3)} = 1$$
(41)

于是,我们可以得到

$$\phi(\mathbf{R}) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = \left[\frac{m_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3}\mathbf{b}_3\right] \cdot \mathbf{R}$$
(42)

#### 晶格动量 ħk

第 布洛赫定理引入了一个波矢 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相位变化。



金自由电子的情形,波矢 k 具有明确的物理意义, ħk 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:

$$-i\hbar\nabla e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \hbar\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{43}$$

 $-i\hbar\nabla\psi(\mathbf{k}) = -i\hbar\nabla[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,u(\mathbf{k})] = \hbar\mathbf{k}\psi(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}[-i\hbar\nabla u(\mathbf{r})] \tag{44}$ 

- 📧 因此, fik 并不是布洛赫电子的真实动量!
- 同时, tk 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, tk 又起着动量的作用,因此 tk 又被称为电子的"准动量"(quasimomentum)或者"晶格动量"(crystal momentum)。<sup>5</sup>

 ${}^5$ 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。 d regional <math>d

中国科学技术大学

3 Load

# 布洛赫波的平面波展开

\* 我们知道,单胞内周期的函数可以的平面波开只有波矢等于倒格矢 G 的分量不为零,即

$$\tilde{V}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int_{all \ space} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \, \mathrm{d}\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N_c \Omega} \sum_{\mathbf{R}_L \ unit \ cell} \int_{all \ space} V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L) e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L)} \, \mathrm{d}\mathbf{r}$$
(45)
(46)

$$\frac{1}{\Omega} \int_{unit \ cell} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \, \mathrm{d}\mathbf{r} \quad \Leftarrow \quad \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{R}_L} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_L} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{G}}$$
(47)

\* 于是布洛赫波  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  的周期性部分  $u(\mathbf{r})$  可以用平面波展开

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} C_{\mathbf{G}}$$
(48)

🐮 而布洛赫波  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  可以写成

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}C_{\mathbf{G}} = \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}C_{\mathbf{G}} \implies \mathbf{g} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$$
(49)

🗠 显然,布洛赫波可以看成不同平面波的叠加,因此<mark>布洛赫波不是动量算符本征态</mark>。

# 布洛赫函数的归一化

对于固定的 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:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \bigg] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \,\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$
(50)

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$
(51)

V 是晶体的体积, V<sup>-2</sup> 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:

$$\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \psi_{m\mathbf{q}} \rangle = \int_{all \ space} \psi_{n\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r}) \ \psi_{m\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \ d\mathbf{r} = \frac{1}{N_{c}\Omega} \int_{all \ space} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r}) \ e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} u_{m\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \ d\mathbf{r}$$
(52)  

$$= \frac{1}{N_{c}\Omega} \sum_{L} \int_{L-th \ cell} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R}_{L})} u_{n\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r}+\mathbf{R}_{L}) \ e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R}_{L})} u_{m\mathbf{q}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}_{L}) \ d\mathbf{r}$$
(53)  

$$= \frac{1}{N_{c}} \sum_{L} \frac{e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}_{L}}}{\sum_{L-th \ cell}} \underbrace{\left[\frac{1}{\Omega} \int_{unit \ cell} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r}) \ u_{m\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \ d\mathbf{r}\right]}_{\langle u_{n\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}} \rangle = \delta_{nm}}$$
(54)

27 / 40

# 布洛赫函数的归一化

对于固定的 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:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \bigg[ \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \,\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$
(50)

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$
(51)

V 是晶体的体积, V<sup>-2</sup> 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:

$$\underbrace{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \psi_{m\mathbf{q}} \rangle}_{\text{ntegrate over all space}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \underbrace{\langle u_{n\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{q}} \rangle}_{\text{integrate over one unit cell}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \, \delta_{nm} \tag{55}$$

其中,上式 ψ<sub>nk</sub>的内积是在整个晶体上进行,而 u<sub>nk</sub>的内积则只在单胞。也就是说布洛赫波函数 ψ<sub>nk</sub> 在整个晶体上是归一的,则周期函数 u<sub>nk</sub>(r)的则在单胞中归一,即

$$\langle u_{n\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{unit \ cell} u_{n\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r}) \ u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 1$$
(56)

中国科学技术大学

固体物理, 郑奇靖

\* 分布在整个晶体的布洛赫波函数  $\psi_{nk}$  的薛定谔方程

$$\left[-rac{\hbar^2}{2m}
abla^2 + V(\mathbf{r})
ight]\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = arepsilon_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

(57)

added and a state of the

\* 分布在整个晶体的布洛赫波函数  $\psi_{nk}$  的薛定谔方程

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

利用公式

$$\nabla^2 fg = \nabla \cdot [f\nabla g + (\nabla f)g] = \nabla f \cdot \nabla g + f\nabla^2 g + (\nabla^2 f)g + \nabla f \cdot \nabla g$$
$$= f\nabla^2 g + 2\nabla f \cdot \nabla g + g\nabla^2 f$$
(58)

$$\nabla e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \qquad \nabla^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = -\mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{59}$$

э

(57)

\* 分布在整个晶体的布洛赫波函数  $\psi_{nk}$  的薛定谔方程

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

我们可以得到

$$\nabla^{2} \left[ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla^{2} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + 2i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \mathbf{k}^{2}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$
(60)  
$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[ \nabla^{2} + 2i\mathbf{k}\cdot\nabla - \mathbf{k}^{2} \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$
(61)

э

28 / 40

(57)

\* 分布在整个晶体的布洛赫波函数  $\psi_{nk}$  的薛定谔方程

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

☞ 于是,式(57)单电子薛定谔方程变成了一个单胞内周期性函数 *u<sub>nk</sub>*的方程

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \nabla^2 + 2i\mathbf{k} - \mathbf{k}^2 \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$
(62)

或者写成

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

(63)

(57)

🖙 求解10<sup>23</sup> 个原子的方程(57)变成了求解一个单胞内几个原子的方程(63)! 大大降低了计算量!

大同したま

ы

# 布洛赫电子 v.s. 自由电子

	Sommerfeld Electron	BLOCH ELECTRON
Quantum Number	${f k},$ and $\hbar {f k}$ is the real momentum	$n, {f k},$ where $n$ is the band index and $\hbar {f k}$ is the crystal momentum
Range of Quantum Numbers	k consistent with BvK boundary condition	$\mathbf{k} \in BZ$ consistent with BvK boundary condition, $n$ infinite series of discrete values
Energy	$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$	No general simple formula for $\epsilon_n({f k}),$ only that $\epsilon_n({f k}+{f G})=\epsilon_n({f k})$
MEAN VELOCITY	$\mathbf{v} = rac{\hbar \mathbf{k}}{m} = \hbar^{-1} \partial_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k})$	$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = rac{1}{\hbar} \partial_{\mathbf{k}} \epsilon_n(\mathbf{k})$
WAVEFUNCTION	$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = rac{1}{V_c} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$	$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

图 - 布洛赫电子和自由电子对比。









图 – Kronig-Penney 模型示意图:一维周期方势阱,周期为a,方势阱宽度为b,势阱深度为 $V_0$ 。

1 and 1 and 1

= bad



图 – Kronig-Penney 模型示意图:一维周期方势阱,周期为a,方势阱宽度为b,势阱深度为 $V_0$ 。

參在 x ∈ [0, c] 区域,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x) \quad \Rightarrow \quad \psi(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx} \quad (K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}) \tag{64}$$

ы



图 – Kronig-Penney 模型示意图:一维周期方势阱,周期为a,方势阱宽度为b,势阱深度为 $V_0$ 。

\* 在 $x \in [0, c]$ 区域,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x) \quad \Rightarrow \quad \psi(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx} \quad (K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}) \tag{64}$$

❀ 在 x ∈ [-b,0] 区域,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V_0\psi(x) = E\psi(x) \quad \Rightarrow \quad \psi(x) = Ce^{iQx} + De^{-iQx} \quad (Q = \sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}})$$
(65)

其中, 当  $E < V_0$ 时,  $Q = i \sqrt{2m|E - V_0|/\hbar^2}$ 

э



图 – Kronig-Penney 模型示意图:一维周期方势阱,周期为 a,方势阱宽度为 b,势阱深度为  $V_0$ 。

❀ 式(64)和(65)中的系数 A, B, C, D 是待定系数, 由边界条件确定: 我们要求波函数在边界处连续且平滑, 即

 $\psi(0^-) = \psi(0^+)$ 

(66)

$$\psi'(0^-) = \psi'(0^+)$$

同时,根据布洛赫定理  $\psi(x+a) = e^{ika}\psi(x)$ ,我们又要求

$$\psi(c^-) = e^{ika} \,\psi(-b^+)$$

$$\psi'(c^-) = e^{ika} \, \psi'(-b^+$$

中国科学技术大学

(67)

# Kronig-Penney 模型—边界条件

❀ 根据边界条件(66)我们可以得到

$$\begin{array}{c}
 \text{inverse} \\
 1 \\
 2 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{bmatrix}
 1 & 1 \\
 iK & -iK
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 A \\
 B
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 1 & 1 \\
 iQ & -iQ
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 C \\
 D
 \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow
 \begin{bmatrix}
 A \\
 B
 \end{bmatrix}
 =
 \underbrace{\frac{1}{2K} \begin{bmatrix}
 K+Q & K-Q \\
 K-Q & K+Q
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 C \\
 D
 \end{bmatrix}$$
(68)

\* 根据边界条件(67)我们可以得到

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ iK & -iK \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{iKc} & 0 \\ 0 & e^{-iKc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = e^{ika} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ iQ & -iQ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-iQb} & 0 \\ 0 & e^{iQb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} e^{-iKc} & 0 \\ 0 & e^{iKc} \end{bmatrix} \frac{e^{ika}}{2K} \begin{bmatrix} K+Q & K-Q \\ K-Q & K+Q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-iQb} & 0 \\ 0 & e^{iQb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ D \end{bmatrix}$$
(69)

☞ A, B, C, D 有解的条件是 det(T<sub>p</sub> - T) 为 0。<sup>6</sup>

<sup>6</sup>也可以直接把边界条件写成一个 4 × 4 矩阵,有解的条件是该 4 × 4 矩阵行列式为 0。

中国科学技术大学

#### Kronig-Penney 模型—边界条件

❀ 化简之后, T<sub>p</sub> 矩阵写成:

$$T_p = \frac{e^{ika}}{2K} \begin{bmatrix} (K+Q)[e^{-i(Kc+Qb)}] & (K-Q)[e^{-i(Kc-Qb)}] \\ (K-Q)[e^{i(Kc-Qb)}] & (K+Q)[e^{i(Kc+Qb)}] \end{bmatrix}$$
(70)

❀ 因此 U = e<sup>-ika</sup>(T<sub>p</sub> - T) 矩阵可以写成:

$$U = \frac{1}{2K} \begin{bmatrix} (K+Q)[e^{-i(Kc+Qb)} - e^{-ika}] & (K-Q)[e^{-i(Kc-Qb)} - e^{-ika}] \\ (K-Q)[e^{i(Kc-Qb)} - e^{-ika}] & (K+Q)[e^{i(Kc+Qb)} - e^{-ika}] \end{bmatrix}$$
(71)

#### ❀ 由行列式 det(U) = 0 可以得到

$$\det(U) = (K+Q)^2 \left[ 1 - 2e^{-ika}\cos(Kc+Qb) + e^{-2ika} \right] - (K-Q)^2 \left[ 1 - 2e^{-ika}\cos(Kc-Qb) + e^{-2ika} \right] = 0$$
(72)

上式两边同乘 e<sup>ika</sup>

$$(K+Q)^2 \left[2\cos(ka) - 2\cos(Kc+Qb)\right] = (K-Q)^2 \left[2\cos(ka) - 2\cos(Kc-Qb)\right]$$

 $\Rightarrow 4KQ\cos(ka) = 4KQ\cos(Kc)\cos(Qb) - 2(K^2 + Q^2)\sin(Kc)\sin(Qb)$ (73)

## Kronig-Penney 模型色散关系

🐮 于是,我们得到如下关系:

$$\cos(ka) = \cos(Qb)\cos(Kc) - \frac{K^2 + Q^2}{2KQ}\sin(Qb)\sin(Kc) \qquad (E > V_0)$$
(74)

$$\cos(ka) = \cosh(Qb)\cos(Kc) - \frac{K^2 - Q^2}{2KQ}\sinh(Qb)\sin(Kc) \qquad (E < V_0)$$
(75)

其中

$$K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}, \qquad Q = \sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}} \tag{76}$$

从式(74)到(75)利用了

$$\cos(iQb) = \frac{e^{i(iQb)} + e^{-i(iQb)}}{2} = \cosh(Qb)$$

$$\sin(iQb) = \frac{e^{i(iQb)} - e^{-i(iQb)}}{2i} = i \times \sinh(Qb)$$
(78)

☞ 式(74)和 (75)给出了 Kronig-Penney 模型的本征能量 E (K和 Q)和 k 的关系,即色散关系 E(k)!

中国科学技术大学

(77)

#### Kronig-Penney 模型色散关系



图 – Kronig-Penney 模型色散曲线,其中 a = 1.0, b = 0.2,  $V_0 = 10$ ,参数单位采用原子单位制<sup>7</sup>,即  $m_e = \hbar = e = 1$ ,在此单位制下,能量单位为哈特里(Hartree,记为 $E_h$ ,  $1 E_h \approx 27.2 \text{ eV}$ ),长度单位为 玻尔(Bohr,记为 $a_0$ ,  $1 a_0 \approx 0.529 \text{ Å}$ )。

<sup>7</sup>https://en.wikipedia.org/wiki/Hartree\_atomic\_units

ы

🛞 一般情况下,式(74)和(75)的求解比较复杂,不能解析求解,只能数值计算得到。我们考虑  $b \rightarrow 0$  极限, 即 δ-势的情况:

 $b \to 0 \ (c \to a), \quad V_0 \to \infty, \quad V_0 b = \text{const}$ 

$$Qb = b\sqrt{2m|E - V_0|/\hbar^2} \to 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \sin(Qb)/\sinh(Qb) & \to Qb\\ \cos(Qb)/\cosh(Qb) & \to 1 \end{cases}$$

 $K^2 b = b \times 2mE/\hbar^2 \to 0$ 

△ 由于  $V_0 \rightarrow \infty$ , 实际上我们只需要关系  $E < V_0$  的情况即可。于是, 式(75)变成

$$\cos(ka) = \underbrace{\cosh(Qb)}_{1} \underbrace{\cos(Kc)}_{c=a} - \frac{K^2 - Q^2}{2KQ} \underbrace{\sinh(Qb)}_{Qb} \sin(Kc)$$
$$= \cos(Ka) + \frac{Q^2ab}{2} \frac{\sin(Ka)}{Ka} \equiv F(Ka)$$
(79)

△ 由于  $|\cos(ka)| \leq 1$ , 显然, 上式有解的条件是  $|F(Ka)| \leq 1$ 。

Kronig-Penney 模型 —  $\delta$  势

● 在图中阴影区, |F(Ka)| ≥ 1, 不能满足式(79), 这也意味着允许的能量 E =  $\hbar^2 K^2/2m$  呈带状 结构, 且存在能隙。能隙位于 k = ±  $\frac{\pi}{a}$  (注意不是 K), 即第一布里渊区边界处。



图 –  $\delta$ -势 Kronig-Penney 模型 F(Ka) 曲线,其中选取的参数  $\frac{Q^2ab}{2} = \frac{3}{2}\pi$ ,图中阴影区  $|F(Ka)| \ge 1$ 。

▲ 当 E < V<sub>0</sub> 时, K = 0 附近的 F(Ka) > 1, 这也意味着 E = ħ<sup>2</sup>K<sup>2</sup>/2m > 0, 这与一维方势阱 最低能量不为 0 相符。

#### Kronig-Penney 模型 — δ 势



图 –  $\delta$ -势 Kronig-Penney 模型能带和能隙形成示意图,其中  $E = \hbar^2 K^2/2m$ 。图中绿色阴影区  $\cos(ka) = F(Ka)$  关系式成立,允许的 k 的取值范围是  $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ 

中国科学技术大学

2025 年 6 月 30 日

#### $\delta$ 势 Kronig-Penney 模型 — 色散关系

\* 当  $E < V_0$ :  $\cos(ka) = \cos(Ka) + \frac{Q^2ab}{2}\frac{\sin(Ka)}{2}$ (80)☞  $P = \frac{Q^2 ab}{2} = 0$ 时,式(80)变成  $\cos(ka) = \cos Ka$ (81)即空格子模型、自由电子。 ☞  $P = \frac{Q^2 ab}{2} = \frac{3}{2}\pi$ 时, 色散关系如左图红线所示。 △ Kronig-Penney 模型提出的目的是为了验证布洛赫 定理。这个模型体现了能带理论的最重要的特征: 即电子允许能级呈现带状结构,带于带之间存在带 隙。虽然它对当时固体物理理论的发展并没有太大 的作用、但是这个模型简单易解、整个计算复杂度 不超过本科生的量子力学程度,因此后来很多教科 书都把它当成一个能带计算的例子。



中国科学技术大学

固体物理,郑奇靖

L I LOOD

