能带论 — 近自由电子

郑奇靖

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]

目录

- 根据布洛赫定理，对于某一个特定的 $\mathbf{k}$，布洛赫波周期性函数 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 的薛定谔方程为

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla+\mathbf{k})^2+V(\mathbf{r})\right]u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\varepsilon_{n\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{1}$$

- 式(1)在平面波下展开

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla+\mathbf{k})^2+\sum_{\mathbf{G}}U(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\right]\sum_{\mathbf{G}'}C(\mathbf{G}')e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}}=\varepsilon_{n\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{G}'}C(\mathbf{G}')e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}}$$

$$\sum_{\mathbf{G}}\left[\underline{\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{G}+\mathbf{k})^2}-\varepsilon_{n\mathbf{k}}\right]C(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}+\sum_{\mathbf{G}_1}\sum_{\mathbf{G}_2}U(\mathbf{G}_1)\,C(\mathbf{G}_2)\,e^{i(\underline{\mathbf{G}_1+\mathbf{G}_2})\cdot\mathbf{r}}=0$$

denoted by

$$\sum_{\mathbf{G}}\left[\underline{\lambda(\mathbf{k}+\mathbf{G})}-\varepsilon_{n\mathbf{k}}\right]C(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}+\sum_{\mathbf{G}}\sum_{\mathbf{G}'}U(\mathbf{G}-\mathbf{G}')C(\mathbf{G}')e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}=0 \tag{2}$$

- 其中 $U(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$ 可以记为

$$U(\mathbf{G}-\mathbf{G}')=\int_{\text{uc}}e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}}V(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r}=\int_{\text{uc}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}V(\mathbf{r})e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}}\,\mathrm{d}\mathbf{r}=\left\langle\mathbf{G}\middle|V(\mathbf{r})\middle|\mathbf{G}'\right\rangle\equiv U_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \tag{3}$$

- 采用狄拉克符号

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla+\mathbf{k})^2+V(\mathbf{r})\right]|u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle=\varepsilon_{n\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle \tag{4}$$

$$\boxed{\sum_{\mathbf{G}'}|\mathbf{G}'\rangle\langle\mathbf{G}'|=\mathbb{I}} \quad\Rightarrow\quad \sum_{\mathbf{G}'}\mathcal{H}(\mathbf{k})|\mathbf{G}'\rangle\langle\mathbf{G}'|u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle=\sum_{\mathbf{G}'}\varepsilon_{n\mathbf{k}}|\mathbf{G}'\rangle\langle\mathbf{G}'|u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle \tag{5}$$

$$\boxed{\langle\mathbf{G}|} \quad\Rightarrow\quad \sum_{\mathbf{G}'}\langle\mathbf{G}|\mathcal{H}(\mathbf{k})|\mathbf{G}'\rangle\langle\mathbf{G}'|u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle=\sum_{\mathbf{G}'}\varepsilon_{n\mathbf{k}}\langle\mathbf{G}|\mathbf{G}'\rangle\langle\mathbf{G}'|u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle \tag{6}$$

$$\sum_{\mathbf{G}'}H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}C(\mathbf{G}')=\varepsilon_{n\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{G}'}\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}C(\mathbf{G}') \tag{7}$$

- 其中，$H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$ 为哈密顿量 $\hat{\mathcal{H}}$ 在平面波下的矩阵元

$$H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}=\langle\mathbf{G}|\left[\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla+\mathbf{k})^2+V(\mathbf{r})\right]|\mathbf{G}'\rangle=\lambda(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}+U_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \tag{8}$$

❀ 于是我们可以得到如下方程

$$\left[\lambda(\mathbf{k}+\mathbf{G}')-\varepsilon_{n\mathbf{k}}\right]C(\mathbf{G}')\,\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}+\sum_{\mathbf{G}'}U_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}C(\mathbf{G}')=0 \tag{9}$$

式(9)称为**中心方程（*the Central Equation*）**，是**单电子薛定谔**方程在平面波下的展开形式。

❀ 式(9)还可以记为矩阵的形式，以一维情况为例，记 $G_L=\dfrac{2\pi}{a}L$ 为倒格矢[1]

$$\begin{bmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \lambda(\mathbf{k}-G)-\varepsilon_{n\mathbf{k}} & U_{-G,0} & U_{-G,G} & \vdots \\ \vdots & U_{0,-G} & \lambda(\mathbf{k})-\varepsilon_{n\mathbf{k}} & U_{0,G} & \vdots \\ \vdots & U_{G,-G} & U_{G,0} & \lambda(\mathbf{k}+G)-\varepsilon_{n\mathbf{k}} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \vdots \\ C_{-G} \\ C_0 \\ C_G \\ \vdots \end{bmatrix}=0 \tag{10}$$

通过求解上述矩阵的本征值和本征向量，我们可以得到 $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$

[1] 对角项应该包括 $U_{0,0}$，不失普适性，直接设置为 0

❀ 考虑狄拉克函数的 KP 模型，

$$V(x) = aV_0 \sum_n \delta(x - na) \qquad \Leftrightarrow \qquad U_G = \frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2} \mathrm{d}x\, V(x) e^{-iGx} = \frac{V_0 a}{a} = V_0 \tag{11}$$

❀ 根据中心方程，我们可以得到

$$[\lambda(k+G) - \varepsilon]\, C_G + \sum_{G'} V_0 C_{G'} = 0 \qquad (\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m})$$

$$\Rightarrow \quad C_G = -\frac{V_0 \sum_{G'} C_{G'}}{\lambda(k+G) - \varepsilon} \quad \Rightarrow \quad \sum_G C_G = -\sum_G \frac{V_0 \sum_{G'} C_{G'}}{\lambda(k+G) - \varepsilon} \tag{12}$$

$$\Rightarrow \quad 1 = -\sum_G \frac{V_0}{\lambda(k+G) - \varepsilon} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{V_0} = \sum_G \frac{1}{\beta^2 K^2 - \beta^2 (k+G)^2} \quad (\beta^2 = \frac{\hbar^2}{2m}) \tag{13}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\beta^2 2K}{V_0} = \sum_G \left[\frac{1}{K - k - G} + \frac{1}{K + k + G}\right] = \sum_n \left[\frac{1}{K + k + \frac{2n\pi}{a}} - \frac{1}{-K + k + \frac{2n\pi}{a}}\right] \tag{14}$$

❀ **根据中心方程，我们可以得到**

$$\frac{\beta^2 4Ka}{V_0 a^2} = \sum_n \left[\frac{1}{\frac{1}{2}(K+k)a + n\pi} - \frac{1}{\frac{1}{2}(k-K)a + n\pi} \right] \quad \Leftarrow \quad \cot x = \sum_n \frac{1}{n\pi + x} \tag{15}$$

$$= \frac{\cos[\frac{1}{2}(K+k)a]}{\sin[\frac{1}{2}(K+k)a]} - \frac{\cos[\frac{1}{2}(k-K)a]}{\sin[\frac{1}{2}(k-K)a]} = \frac{\sin\theta_2\cos\theta_1 - \sin\theta_1\cos\theta_2}{\sin\theta_1\sin\theta_2} \tag{16}$$

$$= \frac{2\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\cos(\theta_1+\theta_2) - \cos(\theta_1-\theta_2)} \quad \Leftarrow \quad \begin{aligned} \theta_1 &= \frac{1}{2}(K+k)a \\ \theta_2 &= \frac{1}{2}(k-K)a \end{aligned} \tag{17}$$

$$= \frac{2\sin(Ka)}{\cos(ka) - \cos(Ka)} \tag{18}$$

整理之后，最终我们得到

$$\boxed{\cos(ka) = \cos(Ka) + \frac{mV_0 a^2}{\hbar^2}\frac{\sin(Ka)}{Ka}} \tag{19}$$

❀ 自由电子的情形，$V(\mathbf{r})=0$，于是 $U_{G,G'}=0$，本征值方程变成

$$\begin{bmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \lambda(\mathbf{k}-G)-\varepsilon_{n\mathbf{k}} & 0 & 0 & \vdots \\ \vdots & 0 & \lambda(\mathbf{k})-\varepsilon_{n\mathbf{k}} & 0 & \vdots \\ \vdots & 0 & 0 & \lambda(\mathbf{k}+G)-\varepsilon_{n\mathbf{k}} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ C_{-G} \\ C_0 \\ C_G \\ \vdots \end{bmatrix} = 0 \tag{20}$$

✍ 本征波函数和本征能量分别为

$$\begin{aligned} \psi_{n\mathbf{k}} &= e^{i(k+G_n)\cdot x} = e^{ik\cdot x}\, e^{iG_n\cdot x} \\ \varepsilon_{n\mathbf{k}} &= \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}+G_n)^2 \end{aligned} \qquad \left[G_n = n\frac{2\pi}{a}\ (n\in\mathbb{N})\right] \tag{21}$$

✍ 这种周期势场 $V(\mathbf{r})=0$，但同时又要求解满足晶体的平移对称性的模型称之为空格子模型（*empty lattice model*）。

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}+G_n)^2 \qquad \left[G_n = n\frac{2\pi}{a}\ (n \in \mathbb{N})\right] \tag{22}$$

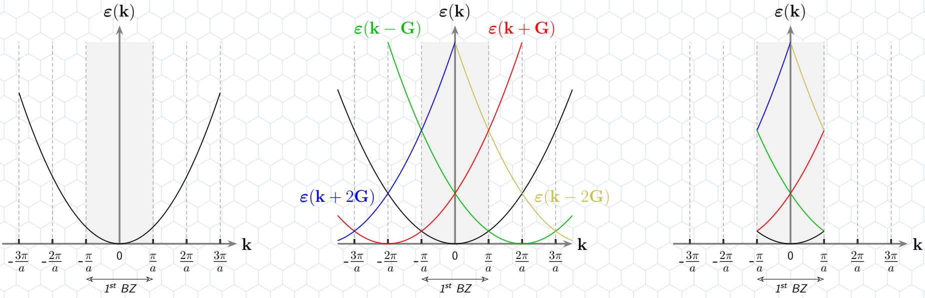


图 – 空格子模型的色散关系：扩展布里渊区（左）、周期布里渊区（中）以及第一布里渊区图像（右）。

- 注意扩展布里渊区图像下，索末菲模型和空格子模型色散关系的区别。
- 在布里渊区**边界和中心**处，出现能量**（二重）简并**的情况。

三维空格子的能带

❀ 三维空格子模型的色散关系：

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}+\mathbf{G}_L)^2 \quad \Leftarrow \quad \begin{cases} \mathbf{k} \in 1^{\text{st}}\ \text{BZ} \\ \mathbf{G}_L = \sum_i m_i \mathbf{b}_i\ (m_i \in \mathbb{N}, i = 1, 2, 3) \end{cases} \tag{23}$$

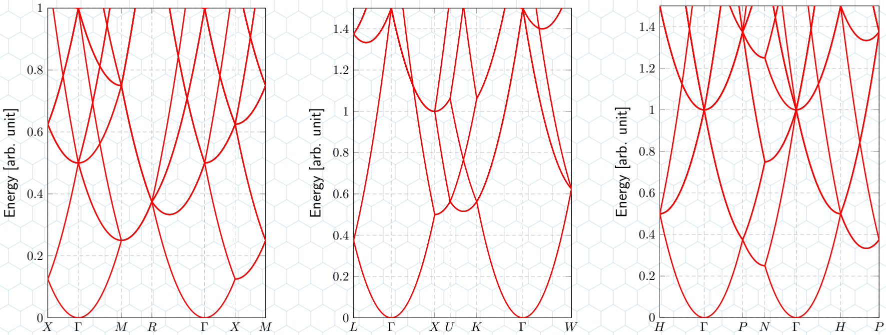


图 – 三维简单立方（左）、面心立方（中）以及体心立方（右）晶格在空格子模型下的能带。

☞ 在布里渊区的某些高对称点上，有 $N > 2$ 重简并！

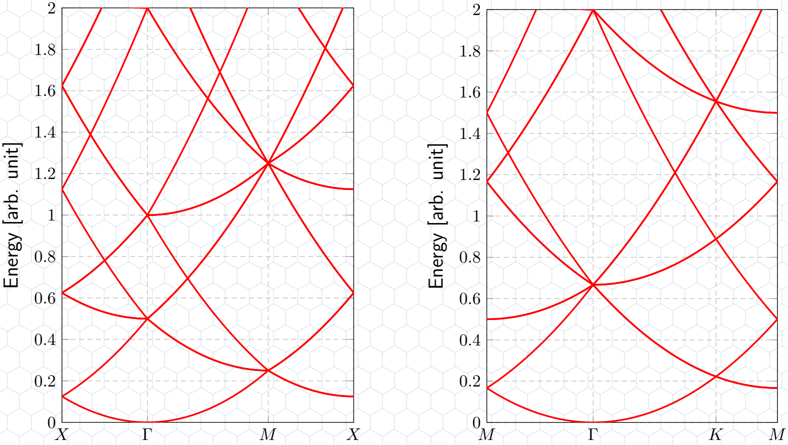


图 – 二维正方（左）、六角（右）晶格在空格子模型下的能带。[2]

[2] http://lampz.tugraz.at/~hadley/ss1/empty/empty.php

目录

❀ 考虑周期势场不为零但很弱，即 $V(\mathbf{r}) \gtrsim 0$的情况

$$\hat{\mathcal{H}} = \boxed{\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2} + \boxed{V(\mathbf{r})} \tag{24}$$

这种情况称为近自由电子模型（*nearly free electron*）。记周期势场的傅里叶变换为

$$U(\mathbf{G}) = \int \mathrm{d}\mathbf{r}\, e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\, V(\mathbf{r}) \tag{25}$$

此时，可以把空格子模型当零级近似，把周期势场当微扰，通过微扰论（*time-indepedent perturbation theory*）的方法来处理。

❀ 以一维为例，对于某一固定的 $\mathbf{k}$，空格子模型的本征值和本征波函数为

$$\psi^0_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_n)\cdot\mathbf{r}} = \langle \mathbf{r}|\mathbf{k}+\mathbf{G}_n\rangle \tag{26}$$

$$\epsilon^0_{n\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 \equiv \lambda(\mathbf{k}+\mathbf{G}_n) \tag{27}$$

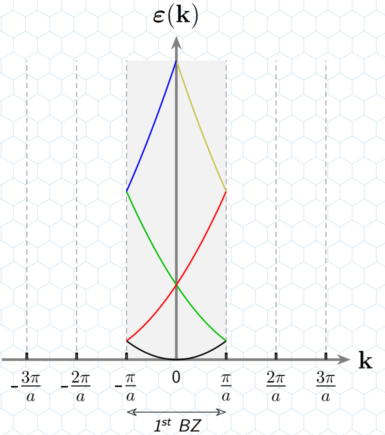


图 – 一维空格子模型在简约布里渊区里的能带。

✍ 在接近布里渊区中心和边界的地方，$\epsilon^0_{n\mathbf{k}}$ 能量相近，需要用简并微扰，其他地方用非简并微扰来处理。

❀ 假设哈密顿量可以写成可以两部分之和：$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}$，其中 $\hat{V}$ 可以视作微扰，$\hat{\mathcal{H}}_0$ 的本征值和本征向量分别为 ε_n^0 和 $\left|n^0\right\rangle$，即

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \left|n^0\right\rangle = \varepsilon_n^0 \left|n^0\right\rangle \tag{28}$$

求 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征值和本征向量

$$\hat{\mathcal{H}} \left|n\right\rangle = \varepsilon_n \left|n\right\rangle \tag{29}$$

☞ **非简并微扰论**给出 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征值的二阶近似

$$\varepsilon_n = \varepsilon_n^0 + \varepsilon_n^1 + \varepsilon_n^2 \tag{30}$$

其中，本征值一阶和二阶修正为：

$$\varepsilon_n^1 = \langle n^0 | \hat{V} | n^0 \rangle \tag{31}$$

$$\varepsilon_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | \hat{V} | n^0 \rangle \langle n^0 | \hat{V} | m^0 \rangle}{\varepsilon_n^0 - \varepsilon_m^0} \tag{32}$$

波函数的一阶修正为

$$|n\rangle = \left|n^0\right\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | \hat{V} | n^0 \rangle}{\varepsilon_n^0 - \varepsilon_m^0} \left|m^0\right\rangle \tag{33}$$

☞ 假设 $\left|n^0\right\rangle$ 处有 M 重简并，记为 $|n_j^0\rangle$ $(j = 1, \ldots, M)$

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \ddots & & \\ & \langle n_i^0 | \hat{\mathcal{H}} | n_j^0 \rangle & \\ & & \ddots \end{bmatrix}}_{M \times M} \tag{34}$$

简并微扰论给出 $\hat{\mathcal{H}}$ 本征值的一阶近似为以上 $M \times M$ 矩阵的本征值。**非简并可以看成 1×1 简并特殊情况**。

❀ 考虑非简并的情况，根据微扰论，二级修正的本征能量

$$\epsilon_{n\mathbf{k}} = \epsilon^0_{n\mathbf{k}} + \langle\psi^0_{n\mathbf{k}}|V(\mathbf{r})|\psi^0_{n\mathbf{k}}\rangle + \sum_{m\neq n}\frac{\langle\psi^0_{m\mathbf{k}}|V(\mathbf{r})|\psi^0_{n\mathbf{k}}\rangle\langle\psi^0_{n\mathbf{k}}|V(\mathbf{r})|\psi^0_{m\mathbf{k}}\rangle}{\epsilon^0_{n\mathbf{k}}-\epsilon^0_{m\mathbf{k}}} \tag{35}$$

$$= \epsilon^0_{n\mathbf{k}} + \langle\mathbf{k}+\mathbf{G}_n|V(\mathbf{r})|\mathbf{k}+\mathbf{G}_n\rangle \tag{36}$$

$$+ \sum_{m\neq n}\frac{\langle\mathbf{k}+\mathbf{G}_m|V(\mathbf{r})|\mathbf{k}+\mathbf{G}_n\rangle\langle\mathbf{k}+\mathbf{G}_n|V(\mathbf{r})|\mathbf{k}+\mathbf{G}_m\rangle}{\epsilon^0_{n\mathbf{k}}-\epsilon^0_{m\mathbf{k}}} \tag{37}$$

$$= \epsilon^0_{n\mathbf{k}} + U(0) + \sum_{m\neq n}\frac{U(G_n-G_m)U(G_m-G_n)}{\epsilon^0_{n\mathbf{k}}-\epsilon^0_{m\mathbf{k}}} \tag{38}$$

❀ 一阶修正的波函数

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi^0_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{m\neq n}\frac{\langle\psi^0_{m\mathbf{k}}|V(\mathbf{r})|\psi^0_{n\mathbf{k}}\rangle}{\epsilon^0_{n\mathbf{k}}-\epsilon^0_{m\mathbf{k}}}\psi^0_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_n)\cdot\mathbf{r}} + \sum_{m\neq n}\frac{U(G_n-G_m)}{\epsilon^0_{n\mathbf{k}}-\epsilon^0_{m\mathbf{k}}}e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_m)\cdot\mathbf{r}}$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\left[e^{i\mathbf{G}_n\cdot\mathbf{r}} + \sum_{m\neq n}\frac{U(G_n-G_m)}{\epsilon^0_{n\mathbf{k}}-\epsilon^0_{m\mathbf{k}}}e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}}\right] = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{39}$$

❀ 考虑微扰之后波函数的周期性部分

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[e^{i\mathbf{G}_n\cdot\mathbf{r}} + \sum_{m\neq n} \frac{U(G_n - G_m)}{\epsilon^0_{n\mathbf{k}} - \epsilon^0_{m\mathbf{k}}} e^{i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}} \right] \tag{40}$$

$$= e^{i\mathbf{G}_n\cdot\mathbf{r}} \left[1 + \sum_{m\neq n} \frac{U(G_n - G_m)}{\epsilon^0_{n\mathbf{k}} - \epsilon^0_{m\mathbf{k}}} e^{i(\mathbf{G}_m-\mathbf{G}_n)\cdot\mathbf{r}} \right] \tag{41}$$

✍ 上式中，第一项可视为从晶体外部入射的波矢 $\mathbf{k}$ 的电子波，第二项表示该波受晶格影响而产生的散射波。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。

❀ 在空格子模型下，能量发生简并的条件为

$$\epsilon^0_{n\mathbf{k}} = \epsilon^0_{m\mathbf{k}} \tag{42}$$

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k + \mathbf{G}_n)^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(k + \mathbf{G}_m)^2 \tag{43}$$

$$\mathbf{q}^2 = (\mathbf{q} - [\mathbf{G}_n - \mathbf{G}_m])^2 \tag{44}$$

$$2\,\mathbf{q}\cdot\mathbf{G}_L = \mathbf{G}_L{}^2 \quad (L \in \mathbb{N}) \tag{45}$$

☞ 式(45)就是布里渊区的边界方程。在式(45)定义的边界附近，根据简并微扰理论，能量本征值由以下方程得到：

$$\det\begin{bmatrix} \epsilon^0_{n\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} & \langle\psi^0_{n\mathbf{k}}|\,V(\mathbf{r})|\psi^0_{m\mathbf{k}}\rangle \\ \langle\psi^0_{m\mathbf{k}}|\,V(\mathbf{r})|\psi^0_{n\mathbf{k}}\rangle & \epsilon^0_{m\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} \end{bmatrix} = 0 \tag{46}$$

$$\Rightarrow \quad \det\begin{bmatrix} \epsilon^0_{n\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} & U(\mathbf{G}_L) \\ U(\mathbf{G}_L)^* & \epsilon^0_{m\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} \end{bmatrix} = 0 \tag{47}$$

上式中忽略微扰的对角项 $\langle\psi^0_{n\mathbf{k}}|\,V(\mathbf{r})|\psi^0_{n\mathbf{k}}\rangle$

❀ 易得考虑微扰之后简并解除，本征能量变成

$$E_{\mathbf{k}}^{\pm} = \frac{\epsilon_{n\mathbf{k}}^0 + \epsilon_{m\mathbf{k}}^0}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{[\epsilon_{n\mathbf{k}}^0 - \epsilon_{m\mathbf{k}}^0]^2 + 4|U(\mathbf{G}_L)|^2} \tag{48}$$

✍ 当 $|\epsilon_{n\mathbf{k}}^0 - \epsilon_{m\mathbf{k}}^0| \gg |U(\mathbf{G}_L)|$，利用 $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x$，式(48)变成

$$E_{\mathbf{k}}^{+} \approx \epsilon_{n\mathbf{k}}^0 + \frac{|U(\mathbf{G}_L)|^2}{\epsilon_{n\mathbf{k}}^0 - \epsilon_{m\mathbf{k}}^0} \tag{49}$$

$$E_{\mathbf{k}}^{-} \approx \epsilon_{m\mathbf{k}}^0 - \frac{|U(\mathbf{G}_L)|^2}{\epsilon_{n\mathbf{k}}^0 - \epsilon_{m\mathbf{k}}^0} \tag{50}$$

和非简并微扰的结论一致：

$$\epsilon_{nk} = \epsilon_{n\mathbf{k}}^0 + U(0) + \sum_{m \neq n} \frac{U(G_n - G_m)U(G_m - G_n)}{\epsilon_{n\mathbf{k}}^0 - \epsilon_{m\mathbf{k}}^0} \tag{51}$$

❀ 易得考虑微扰之后简并解除，本征能量变成

$$E_{\mathbf{k}}^{\pm} = \frac{\epsilon_{n\mathbf{k}}^0 + \epsilon_{m\mathbf{k}}^0}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{[\epsilon_{n\mathbf{k}}^0 - \epsilon_{m\mathbf{k}}^0]^2 + 4|U(\mathbf{G}_L)|^2} \tag{48}$$

✍ 当 $|\epsilon_{n\mathbf{k}}^0 - \epsilon_{m\mathbf{k}}^0| \ll |U(\mathbf{G}_L)|$，利用 $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x$，式(48)变成

$$E_{\mathbf{k}}^{\pm} = \frac{\epsilon_{n\mathbf{k}}^0 + \epsilon_{m\mathbf{k}}^0}{2} \pm \left[|U(\mathbf{G}_L)| + \frac{[\epsilon_{n\mathbf{k}}^0 - \epsilon_{m\mathbf{k}}^0]^2}{8|U(\mathbf{G}_L)|}\right] \tag{52}$$

$$= T_{\mathbf{k}}(1+\Delta^2) \pm \left[|U(\mathbf{G}_L)| + \frac{2T_{\mathbf{k}}^2}{|U(\mathbf{G}_L)|}\Delta^2\right] \Leftarrow \boxed{\begin{aligned} \epsilon_{n\mathbf{k}}^0 &= T_{\mathbf{k}}(1+\Delta)^2 \\ \epsilon_{m\mathbf{k}}^0 &= T_{\mathbf{k}}(1-\Delta)^2 \end{aligned}} \tag{53}$$

$$= T_{\mathbf{k}} \pm |U(\mathbf{G}_L)| \pm \left[\frac{2T_{\mathbf{k}}}{|U(\mathbf{G}_L)|} \pm 1\right] T_{\mathbf{k}}\Delta^2 \tag{54}$$

✍ 在布里渊区边界处 $\Delta = 0$，简并微扰给出

$$E_{\mathbf{k}}^{\pm} = T_{\mathbf{k}} \pm |U(\mathbf{G}_L)| \tag{55}$$

$$E_{\mathbf{k}}^{\pm} = T_{\mathbf{k}} \pm |U(\mathbf{G}_L)| \pm \left[\frac{2T_{\mathbf{k}}}{|U(\mathbf{G}_L)|} \pm 1\right] T_{\mathbf{k}}\Delta^2$$

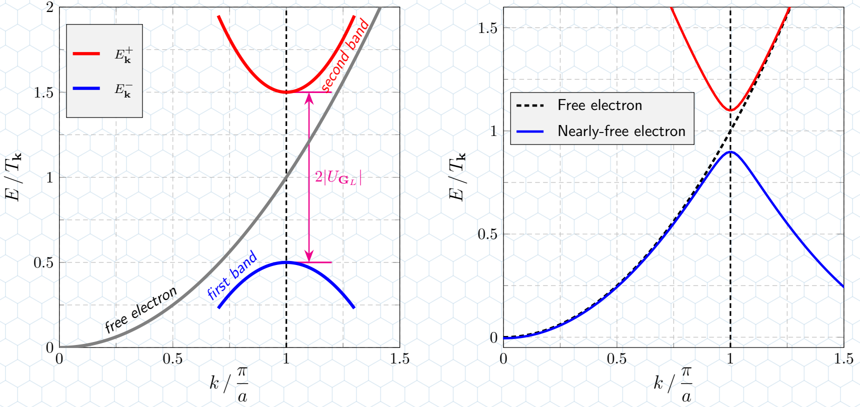


图 – （左）利用微扰论求解近自由电子边界附近考虑微扰之后去简并的情况，其中参数选择为 $T_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\pi}{a}\right]^2 = E_0$，$U_{\mathbf{G}_L} = \frac{1}{2}E_0$。（右）通过求解中心方程得到的近自由电子的能带，其中周期势为 $V(x) = 2v_0\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)$ $(v_0 = \frac{1}{10}E_0)$。

- 考虑布里渊区边界处，根据简并微扰得到的波函数是两个驻波：

$$\psi^{\pm}(x) \propto \left[e^{iGx} \mp e^{-iGx}\right] \tag{56}$$

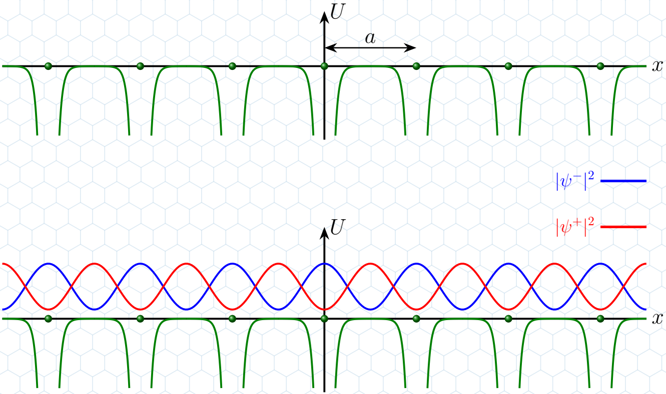


图 – 理解能隙起源示意图：$\psi^-(x)$ 倾向聚集在离子附近，而 ψ^+ 则分布在离子中间，因此 ψ^+ 的势能比 ψ^- 的要高。

❀ 取如下一维周期势

$$V(x) = 2v_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) = v_0 \exp\left[i\frac{2\pi}{a}x\right] + v_0 \exp\left[-i\frac{2\pi}{a}x\right] \tag{57}$$

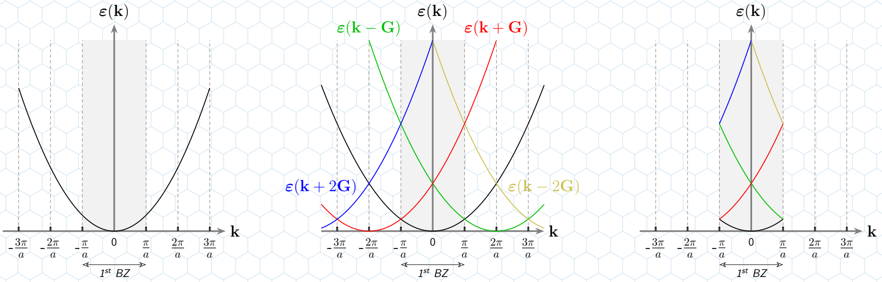


图 – 空格子模型色散关系。

❑ 按照近自由电子简并微扰的结论，$V(x)$ 应该使得能带在 $\mathbf{k} = \pm\frac{\pi}{a}$ 能量最低的简并点处打开带隙，其他地方则不受影响。

❀ 取如下一维周期势

$$V(x) = 2v_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) = v_0 \exp\left[i\frac{2\pi}{a}x\right] + v_0 \exp\left[-i\frac{2\pi}{a}x\right] \tag{57}$$

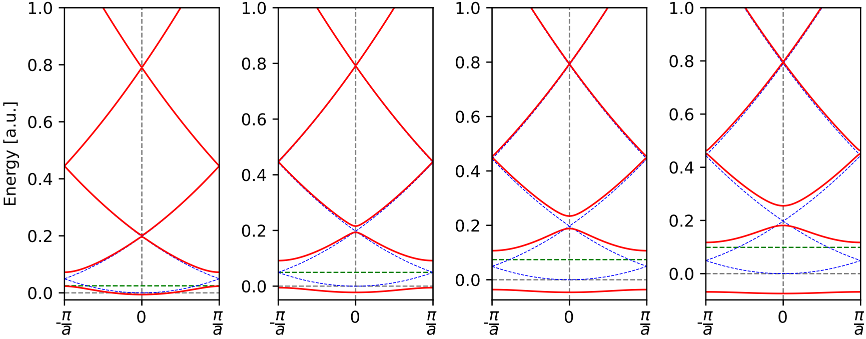


图 – 通过求解中心方程得到的一维周期势的色散曲线（红色实线），蓝色虚线是空格子模型色散曲线。从左往右的图中 v_0 的取值分别为 $0.5E_0$、$1.0E_0$、$1.5E_0$ 和 $2.0E_0$，其中 $E_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\pi}{a}\right]^2$。

❀ 取如下一维周期势

$$V(x) = 2v_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) + 2v_0 \cos\left(2\frac{2\pi}{a}x\right) \tag{58}$$

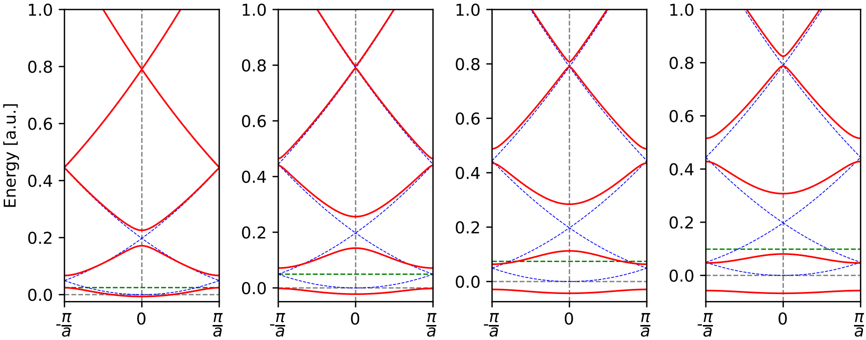


图 – 通过求解中心方程得到的一维周期势的色散曲线（红色实线），蓝色虚线是空格子模型色散曲线。从左往右的图中 v_0 的取值分别为 $0.5E_0$、$1.0E_0$、$1.5E_0$ 和 $2.0E_0$，其中 $E_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\pi}{a}\right]^2$。

❀ 取如下一维周期势

$$V(x) = 2v_0 \sum_{n=1}^{N} \cos\left(n\frac{2\pi}{a}x\right) \tag{59}$$

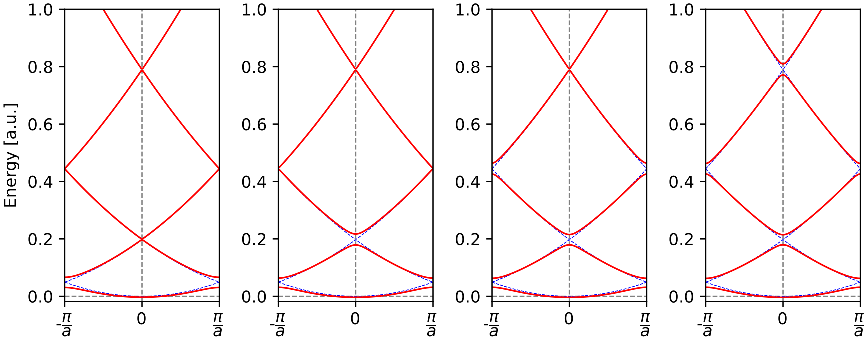
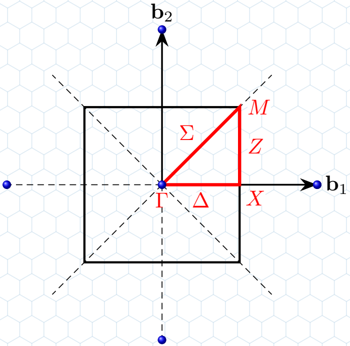


图 – 通过求解中心方程得到的一维周期势的色散曲线（红色实线），蓝色虚线是空格子模型色散曲线。从左往右的图中 $v_0 = 0.5E_0$，但是平面波的截断分别为 $N = 1, 2, 3, 4$，其中 $E_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\pi}{a}\right]^2$。

- 一维情况，能隙的打开意味着能带之间没有重叠。高维情况下，不同方向能隙打开程度不一样，仍然可能存在能带重叠。



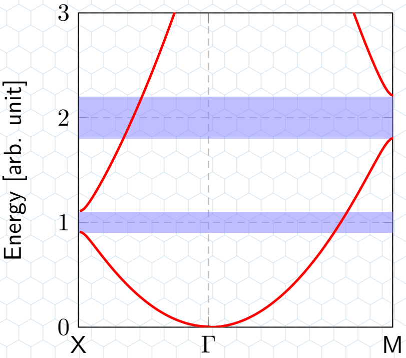


图 – 二维能带重叠示意图。

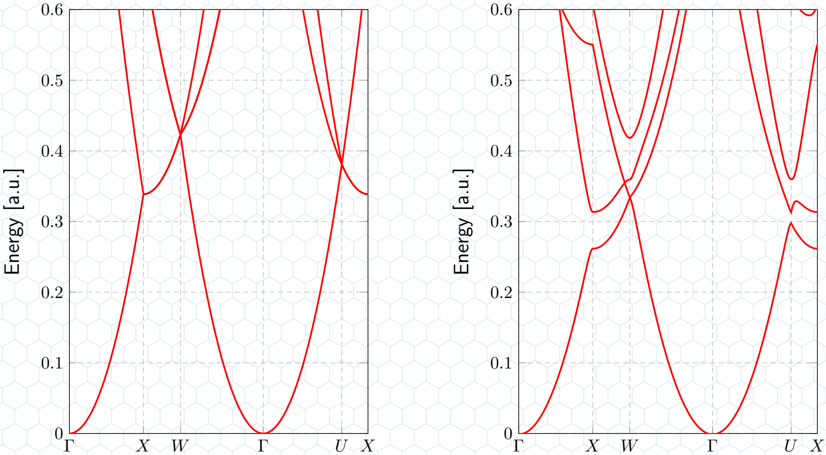


图 – 三维面心立方空格子模型的能带（左），以及面心立方金属铝的能带（右），其中铝的能带计算参数摘自 Walter A. Harrison, "*Band Structure of Aluminum*", *Phys. Rev.*, **118**, 1182 (1960)。注意，三维晶体空格子模型简并点的简并度 $N > 2$。

金属 v.s. 绝缘体：能带论的解释

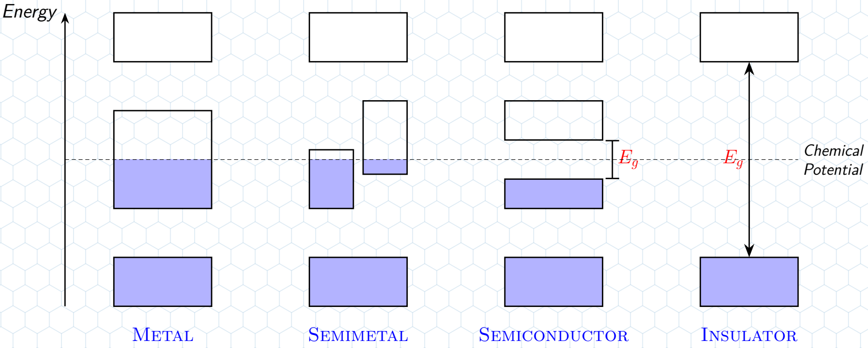


图 – 金属、半金属、半导体以及绝缘体的能带的电子占据情况示意图，阴影区域表示电子填充的区域。

- 良导体和良绝缘体的**电阻率差异很显著**：$T = 1\,\mathrm{K}$ 时金属钨的电阻率 $\rho \sim 10^{-10}\,\Omega\cdot\mathrm{cm}$，而良绝缘体的电阻率可高达$10^{22}\,\Omega\cdot\mathrm{cm}$，差别达 32 个数量级。
- 半导体和绝缘体的主要差别在于带隙 E_g 的大小，一般认为$E_g > 3.0\,\mathrm{eV}$ **为绝缘体**
- 纯的半导体在绝对零度的情况下将变成绝缘体，但在**掺杂或有限温度**时，会出现载流子。
- 金属电阻率随温度降低线性降低，而半导体电阻率随温度降低而增加。

❀ 假设晶体的单胞体积为 V_c，原胞的数目为 N_c，则**第一布里渊区**中允许的 $\mathbf{k}$ 的数目

$$\Omega_c \Big/ |\Delta\mathbf{k}| = \frac{(2\pi)^3}{V_c} \Big/ \frac{(2\pi)^3}{N_c V_c} = N_c \quad \Leftarrow \quad (\mathbf{k} = \sum_i \frac{m_i}{N_i}\mathbf{b}_i) \tag{60}$$

每个 $\mathbf{k}$ 可以填充两个电子，因此每条能带 $E_{n\mathbf{k}}$ 可以填充 $2N_c$ 个电子。

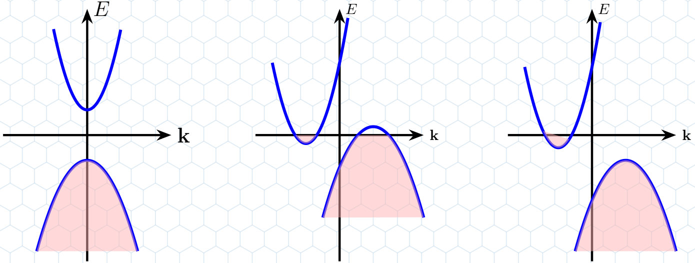


图 – 能带填充示意图：半导体或绝缘体（左）、金属或半金属（中，如果交叠小，则为半金属）和由于掺杂电子而形成的金属（右）。

❑ 假设平均每个原胞的价电子数为 η，根据能带论，只有η **为偶数**时晶体才有可能是绝缘体！

目录

晶体能带的对称性

❀ 晶体具有对称性（包括点对称操作和平移对称性），因而晶体中电子的运动状态也会具有对称性，所以表述运动状态的本征能量和本征态也具有对称性，了解了这种对称性，对于我们理解能带性质、简化要处理的问题会很有帮助。比如在计算和绘制倒空间的能带图时，就可以充分利用其对称性质简化计算。

- **平移对称性**：

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \tag{61}$$

- **点群对称性**：假设晶体所属点群 $\mathcal{G}$，对于点群中的对称操作 $\mathcal{R} \in \mathcal{G}$

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathcal{R}\mathbf{k}) \tag{62}$$

  - **空间反演对称性（Inversion Symmetry）**：$\mathcal{R}\mathbf{k} = -\mathbf{k}$

$$E_{n,\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n,\sigma}(-\mathbf{k}) \qquad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \tag{63}$$

- **时间反演对称性（Time-reversal Symmetry）**：如非磁晶体

$$E_{n,\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n,-\sigma}(-\mathbf{k}) \qquad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \tag{64}$$

布洛赫波是倒空间的周期函数

❀ 考虑 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}+\mathbf{G}$ 处的布洛赫波函数，其周期性部分函数的哈密顿量分别为

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla + \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})\right] \tag{65}$$

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla + \mathbf{k}+\mathbf{G})^2 + V(\mathbf{r})\right] \tag{66}$$

❀ $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k})$ 和 $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ 之间可以通过幺正变换转换 $U = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$

$$U^\dagger \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k})\, U = e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\left[\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla + \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})\right] e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \tag{67}$$

$$= e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\left[e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla + \mathbf{k}+\mathbf{G})^2\right] + V(\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \tag{68}$$

❀ 因此，$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k})$ 和 $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ 具有相同的本征值：$\boxed{E_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = E_{n,\mathbf{k}}}$

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad \underbrace{U^\dagger \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k})\, U}_{\hat{\mathcal{H}}_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}}\overbrace{U^\dagger u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})}^{u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})} = \underbrace{E_{n\mathbf{k}}}_{E_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}}\; U^\dagger u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{69}$$

❀ 对布洛赫波函数进行如下变换

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}\right] \cdot \left[e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\right] \tag{70}$$

显然上式中蓝色项仍然是周期性函数，因此上式右边定义的是 $\mathbf{k}+\mathbf{G}$ 的布洛赫波函数。

❀ 因此，当布洛赫波的周期部分按照以下规则选取时

$$u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{71}$$

布洛赫波 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是倒空间的周期性函数，即

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \qquad \mathbf{G} = \sum_{j=1}^{3} n_j \mathbf{b}_i \ (n_j \in \mathbb{N}) \tag{72}$$

✍ 实际上，因为波函数可以差任意相位而不影响结果，更普适的写法应该是

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i\beta(\mathbf{k})} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{73}$$

其中 $\beta(\mathbf{k})$ 是 $\mathbf{k}$ 的实函数。式(72)是 $\beta(\mathbf{k}) = 0$ 的结果，称为周期规范（*periodic gauge condition*）

- 由于 $E_{n\mathbf{k}}$ 在倒空间具有周期性，因此电子能带有三种不同的表示方法，即三种布里渊区图像，这三种表示方法是**等价的**。
  - **扩展**布里渊区图象（*extended-zone* scheme）：不同的能带在倒空间中不同的布里渊区中给出
  - **简约**布里渊区图象（*reduced-zone* scheme）：所有能带都在简约区中给出（实际**最常用**的图像）
  - **周期**布里渊区图象（*periodic-zone* scheme）：在每一个布里渊区中给出所有能带

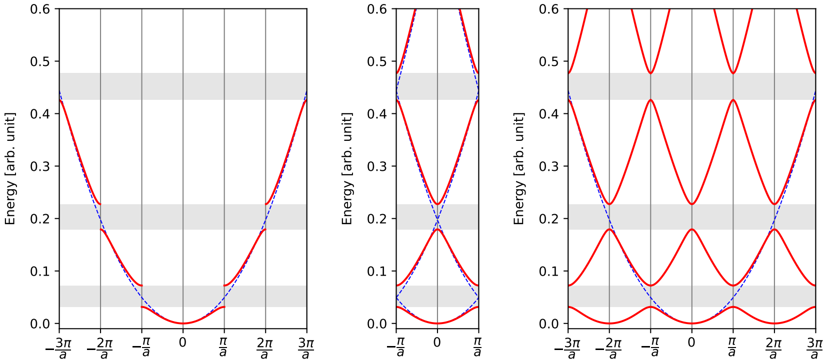


图 – 三种能带结构的显示方法，从左到右分别是：扩展布里渊区图像、简约布里渊区图像以及周期布里渊区图像。

❀ **点群对称性**：假设晶体所属点群 $\mathcal{G}$，对于点群中的对称操作 $\mathcal{R} \in \mathcal{G}$

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathcal{R}\mathbf{k}) \tag{74}$$

❑ 首先，查看点对称操作 $\mathcal{R}$ 对应的算符 $\hat{D}(\mathcal{R})$ 如何作用在一般的函数 $F(\mathbf{r})$

$$\hat{D}(\mathcal{R})F(\mathbf{r}) = F(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \tag{75}$$

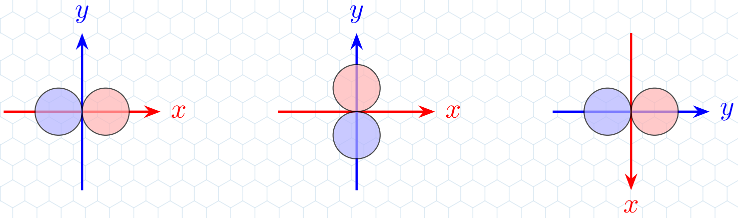


图 – 对物体进行对称操作 $\mathcal{R}$，相当于坐标轴做逆变换 $\mathcal{R}^{-1}$。

❑ 其次，证明 $\hat{D}(\mathcal{R})$ 与哈密顿量对易

$$\hat{D}(\mathcal{R})\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \hat{D}(\mathcal{R})\left[\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r})\right] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r})\right]\psi(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad (76)$$

$$= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\hat{D}(\mathcal{R})\psi(\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r})\hat{D}(\mathcal{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (77)$$

因此，$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r})$ 和 $\hat{D}(\mathcal{R})$ 对易： $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r})\hat{D}(\mathcal{R}) = \hat{D}(\mathcal{R})\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r})$

❀ 设 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征态，本征值为 $E_{n\mathbf{k}}$。则 $\hat{D}(\mathcal{R})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 也是 $\hat{\mathcal{H}}$ 的本征值为 $E_{n\mathbf{k}}$ 的本征态

$$\hat{D}(\mathcal{R})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hat{D}(\mathcal{R})\left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\right] \quad (78)$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad (79)$$

$$= e^{i\mathcal{R}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad (80)$$

$$\psi_{n,\mathcal{R}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \Leftarrow \quad = e^{i\mathcal{R}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u'_{n\mathcal{R}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (81)$$

点对称操作是正交变化，不改变矢量内积：

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = \mathcal{R}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}) = \mathcal{R}\mathbf{A}\cdot\mathcal{R}\mathbf{B}$$

$$\mathbf{A}\cdot\mathcal{R}^{-1}\mathbf{B} = \mathcal{R}\left(\mathbf{A}\cdot\mathcal{R}^{-1}\mathbf{B}\right) = \mathcal{R}\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}$$

❑ 点对称操作 $\mathcal{R}$ 作用于布洛赫波函数 $\phi_{n\mathbf{k}}$ 的结果是把 $\mathbf{k}$ 点变成 $\mathcal{R}\mathbf{k}$，两者本征能量相等。

- 时间反演对称性（Time-reversal Symmetry）：如非磁晶体

$$E_{n,\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n,-\sigma}(-\mathbf{k}) \qquad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \tag{82}$$

❀ 因为周期场 $V(\mathbf{r})$ 是实数，因此 $\hat{\mathcal{H}}^* = \hat{\mathcal{H}}$。若 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是单电子薛定谔方程的解，

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{83}$$

$$\hat{\mathcal{H}}^*\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* = \hat{\mathcal{H}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* = E_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* \tag{84}$$

即 $\psi_{n\mathbf{k}}^*$ 也是单电子薛定谔方程的解，且两者本征能量相同。

❀ 根据布洛赫定理

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* = \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\right]^* = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = \psi_{n,-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{85}$$

- 考虑自旋之后得到式(82)，这个结论不依赖晶体的点群对称性。
- 如果非磁晶体具有反演中心，则能带是自旋简并的。

$$E_{n,\sigma}(\mathbf{k}) \xleftrightarrow{\text{Time Reversal}} E_{n,-\sigma}(-\mathbf{k}) \xleftrightarrow{\text{Space Inversion}} E_{n,-\sigma}(\mathbf{k}) \tag{86}$$

❀ 利用能带 $E_n(\mathbf{k})$ 在动量空间具有跟晶体点群相同对称性的特征，可以在晶体能带计算和表述中把第一布里渊区分成若干个等价的小区域，只需要计算其中的一个区域就行了。这些等价的小区域称为不可约布里渊区（*Irreducible Brillouin Zones, IBZ*）。

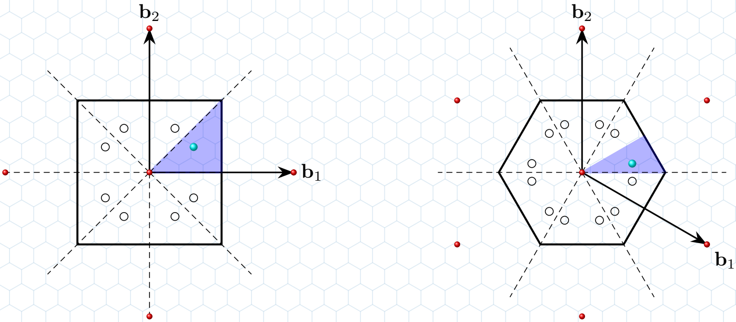
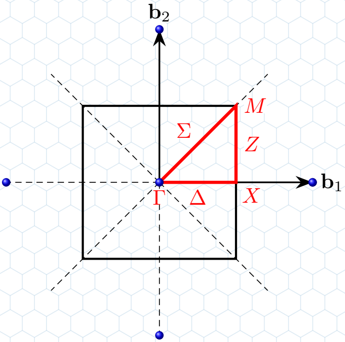


图 – 二维正方（左，所属点群 C_{4v}，阶 $h=8$）、六角格子（右，所属点群 C_{6v}，阶 $h=12$）的不可约布里渊区（蓝色阴影）示意图。IBZ 中的点经过对称操作之后得到了布里渊区中其他等价点（空心圈）。

❀ IBZ 中的 $\mathbf{k}$ 点不能通过对称操作相互得到；而布里渊区中其他区域的点可以通过由 IBZ 中的点经对称操作得到。

- IBZ 中一般的 k 点的等价 k 点的数目与点群数（群元数目）相同，但是处在某些高对称线、点上的 k 点的等价点数目可能少于点群的阶。



- High-symmetry Points:

$$\Gamma \Rightarrow (0,0)$$
$$X \Rightarrow (\frac{1}{2},0)$$
$$M \Rightarrow (\frac{1}{2},\frac{1}{2})$$

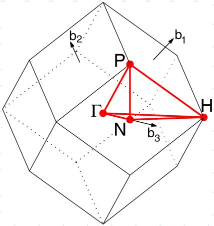
- High-symmetry Lines:

$$\Delta \Rightarrow \Gamma \to X$$
$$Z \Rightarrow X \to M$$
$$\Sigma \Rightarrow \Gamma \to M$$

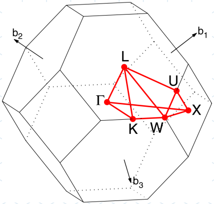
图 – 二维正方（左，所属点群 C_{4v}，阶 $h=8$）的不可约布里渊区（蓝色阴影）、以及高对称线和点（红色）。

第一布里渊区及其高对称点、线

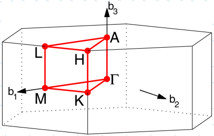
- 二维、三维体系的 $E_{n\mathbf{k}}$ 不方便在二维平面上显示，因此一般是选择沿布里渊区的高对称线方向画出 $E_{n\mathbf{k}}$ 的图。



BCC Brillouin Zone



FCC Brillouin Zone



HEX Brillouin Zone

图 – 几种布拉维格子的布里渊区以及高对称点、线：体心立方，面心立方以及六角格子。

- “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools”, *Computational Materials Science*, **49**, 299–312 (2010)
- Atomic Simulation Environment, ASE
- SeeK-path: the k-path finder and visualizer
- Wiki: Brillouin Zone

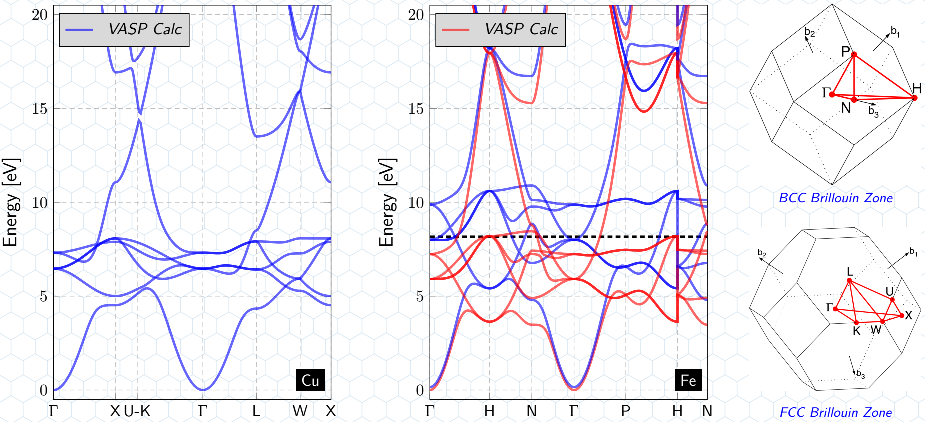


图 – 面心立方结构的铜（左）和体心立方的铁（右）的能带图。

目录

目录

- 单位体积的电子态密度可以写成

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{NV} \boxed{\sum_{\sigma}} \boxed{\sum_{n} \sum_{\mathbf{k} \in BZ}} \delta(\epsilon - \epsilon^{\sigma}_{n\mathbf{k}}) \tag{87}$$

上式中 V 是原胞的体积，N 是原胞的个数，σ 是对自旋求和，n 对能带指标求和。

- 因为 $\mathbf{k}$ 是准连续的，因此对 $\mathbf{k}$ 的求和写成积分的形式：

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \Rightarrow \frac{1}{N\Delta\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \Delta\mathbf{k} \Rightarrow \frac{1}{\Omega} \int_{BZ} \mathrm{d}\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^D} \int_{BZ} \mathrm{d}\mathbf{k} \tag{88}$$

其中 D 是体系的维度，Ω 是布里渊区体积。

- 结合式(87)和式(88)，我们可以得到电子态密度的表达式

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^D} \boxed{\sum_{\sigma}} \sum_{n} \int_{BZ} \delta(\epsilon - \epsilon^{\sigma}_{n\mathbf{k}})\, \mathrm{d}\mathbf{k} \tag{89}$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^D} \boxed{\sum_{\sigma}} \sum_{n} \oint_{\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}}\, \epsilon^{\sigma}_{n\mathbf{k}}|} \mathrm{d}S \tag{90}$$

从式(89)到(90)利用了 δ 函数的特性，式(90)中面积分的范围是在 $\epsilon^{\sigma}_{n\mathbf{k}} = \epsilon$ 的等值面上。

- 单位体积的电子态密度可以写成

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{NV} \boxed{\sum_{\sigma}} \boxed{\sum_{n} \sum_{\mathbf{k}\in BZ}} \delta(\epsilon - \epsilon^{\sigma}_{n\mathbf{k}}) \tag{87}$$

上式中 V 是原胞的体积，N 是原胞的个数，σ 是对自旋求和，n 对能带指标求和。

- 因为 $\mathbf{k}$ 是准连续的，因此对 $\mathbf{k}$ 的求和写成积分的形式：

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\in BZ} \Rightarrow \frac{1}{N\Delta\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{k}\in BZ}\Delta\mathbf{k} \Rightarrow \frac{1}{\Omega}\int_{BZ}\mathrm{d}\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^D}\int_{BZ}\mathrm{d}\mathbf{k} \tag{88}$$

其中 D 是体系的维度，Ω 是布里渊区体积。

- 结合式(87)和式(88)，我们可以得到电子态密度的表达式

$$\rho(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^D} \sum_{n}\int_{BZ} \delta(\epsilon - \epsilon^{\sigma}_{n\mathbf{k}})\,\mathrm{d}\mathbf{k} \tag{89}$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^D} \sum_{n}\oint_{\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}=\epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}}\,\epsilon^{\sigma}_{n\mathbf{k}}|}\,\mathrm{d}S \tag{90}$$

从式(89)到(90)利用了 δ 函数的特性，式(90)中面积分的范围是在 $\epsilon^{\sigma}_{n\mathbf{k}} = \epsilon$ 的等值面上。

$$\rho_{1\text{D}} = \frac{2}{\pi}\frac{2m}{\hbar^2}\frac{1}{\sqrt{\epsilon}}; \qquad \rho_{2\text{D}} = \frac{m}{\hbar^2}; \qquad \rho_{3\text{D}} = \frac{m}{\pi^2\hbar^2}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\sqrt{\epsilon} \tag{91}$$

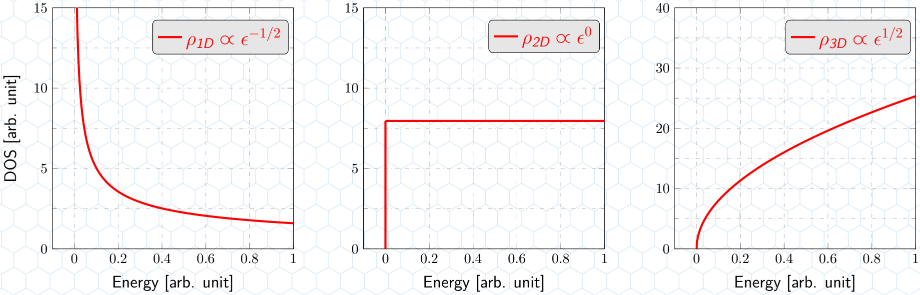


图 – 一维、二维和三维自由电子气的态密度示意图。

- 实际情况，只有能量极值点 ϵ_c 附近态密度 $\rho \propto \sqrt{\epsilon}$，且由于周期场的影响，应该用一个有效质量 m^* 来代替自由电子质量

$$\rho(\epsilon) \approx \frac{m^*}{\pi^2\hbar^2}\sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \begin{cases} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c} & (\epsilon \geqslant \epsilon_c) \\ \sqrt{\epsilon_c - \epsilon} & (\epsilon \leqslant \epsilon_c) \end{cases} \tag{92}$$

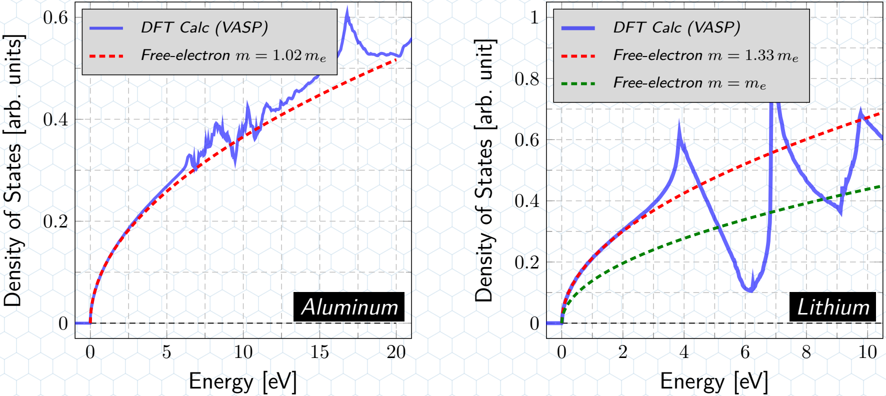


图 – 金属铝（左）和锂（右）的态密度，蓝色实线为 VASP 计算值，虚线为自由电子态密度。为了更好拟合计算值和理论值，锂的电子质量 $m^* \approx 1.33\, m_e$，即约1.33 倍自由电子质量。

❀ 根据电子态密度的面积分公式

$$\rho(\epsilon)=\frac{1}{(2\pi)^D}\sum_{\sigma}\sum_{n}\oint_{\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}=\epsilon}\frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}}\,\epsilon^{\sigma}_{n\mathbf{k}}|}\,\mathrm{d}S \qquad (93)$$

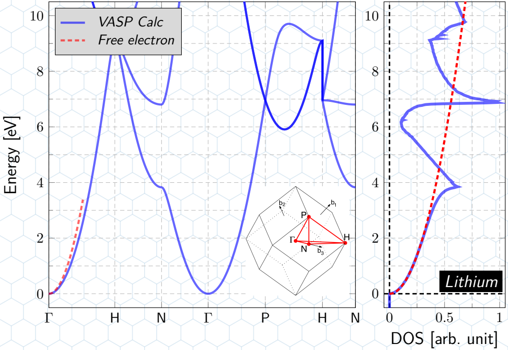


图 – 金属锂（Li）的能带图（左）和态密度（右），蓝色实线为 VASP 计算值，红色虚线为自由电子模型，其中能带图中 $m^*=1.0\,m_e$，态密度图中 $m^*=1.33\,m_e$。

❑ 如果能量梯度为零

$$|\nabla_{\mathbf{k}}\,\epsilon^{\sigma}_{n\mathbf{k}}|=0 \qquad (94)$$

则式(44)中的被积函数发散，但可积，这种发散点称为范霍夫奇点（*van Hove singularity*）

- 过渡金属与碱金属不同，除了 s 电子，还有 d 或 f 电子形成的能带。过渡金属的的 d 和 f 电子的能带比较窄，而 s 电子贡献的轨道比较宽。

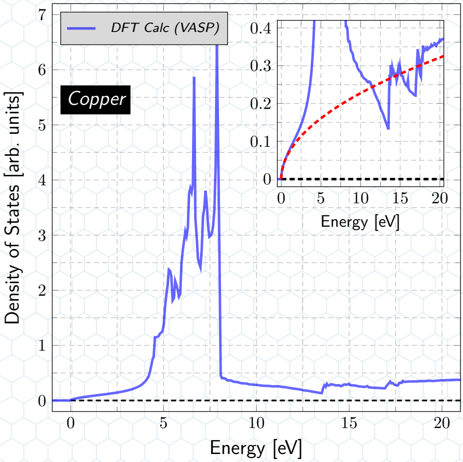


图 – 金属铜（电子排布 [Ar]$3d^{10}4s^1$）的态密度图，蓝色实线为 VASP 计算值。

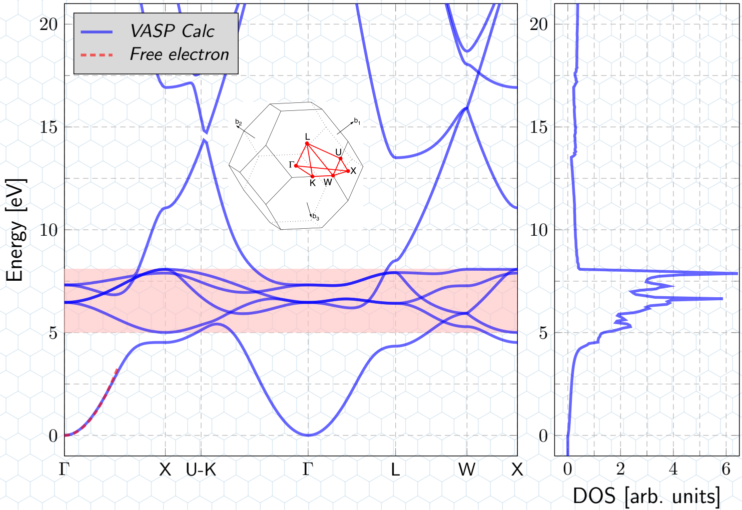


图 – 金属铜（电子排布 [Ar]$3d^{10}4s^{1}$）的能带（左）和态密度（右）图，蓝色实线为 VASP 计算值。

铁的态密度

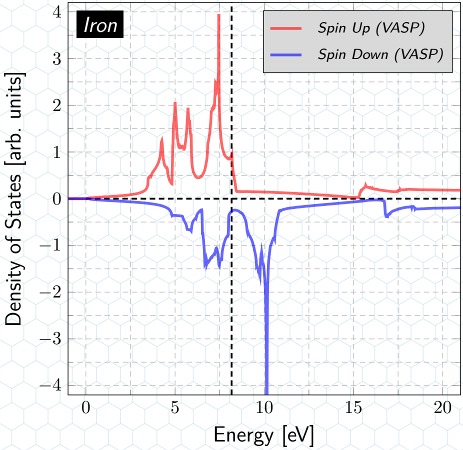
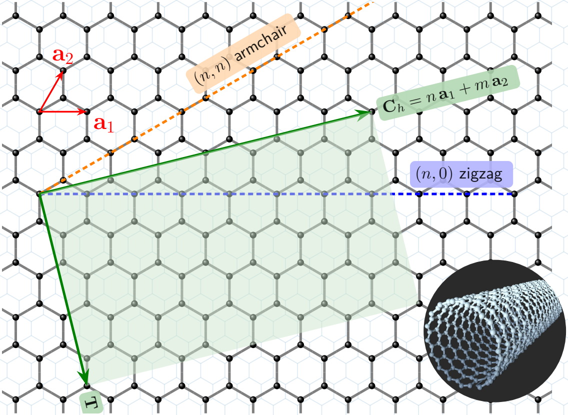


图 – 铁（Fe，电子排布 [Ar]$3d^6 4s^2$）的态密度图。斯托纳（Stoner）认为在铁磁金属中电子之间存在着一个正的交换作用，相当于晶体中存在着一个沿正方向的内磁场，使具有正自旋的态密度所具有的最低能量比负自旋的要低，即产生一个能带劈裂。



The Carbon Nanotube Naming Scheme

The (n,m) nanotube naming scheme can be thought of as a vector $\mathbf{C}_h$ in an infinite graphene sheet that describes how to "roll up" the graphene sheet to make the nanotube. $\mathbf{T}$ denotes the tube axis, and $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ are the unit vectors of graphene lattice in real space.

- If $m = 0$, the nanotubes are called *zigzag*.
- If $n = m$, the nanotubes are called *armchair*.
- Otherwise, the are called *chiral*.

图 – 碳纳米管的命名规则：纳米管上原子排列的方向一般可以用一个矢量 $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ 来表示，记为 (n, m)，通俗来讲这个矢量表示的是石墨烯卷曲的方向。

碳纳米管态密度

- 碳纳米管的电导性质取决于 (n, m) 的值：
  - 当 $n - m = 3k\,(k \in \mathbb{N})$ 时，碳纳米管为金属型；
  - 其他情况，碳纳米管为半导体型
- 碳纳米管最出色的性质或许是其优异的力学性质与电学性质，它的抗拉强度是钢的 117 倍，但是密度却只有钢的 $^1/_6$
- 此外，由于其具有“空心”的特点，碳纳米管还在储氢、药物输送等方面有潜在的应用价值。

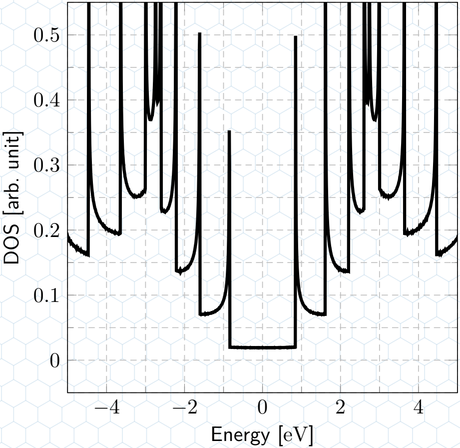


图 – $(10, 10)$-碳纳米管的态密度。按照规则，该纳米管为金属型，注意图中费米面附近态密度不为零。[3]

[2] http://lampz.tugraz.at/~hadley/ss1/bands/tbtable/cnt_files/cnts.html

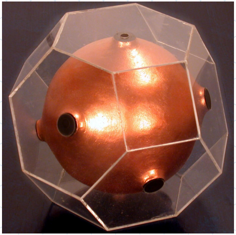
目录

❀ 费米面（Fermi Surface）：是**k** 空间中能带 $E_{n\mathbf{k}}$ 的能量为费米能 $E_{n\mathbf{k}} = \epsilon_F$ 的等值面（*isosurface*）

- $T = 0\,\mathrm{K}$ 时，费米面是填充轨道和空态的分隔面。
- 只有金属才有费米面。

> *Few people would define a metal as "a solid with a Fermi surface." This may nevertheless be the most meaningful definition of a metal one can give today; it represents a profound advance in the understanding of why metals behave as they do. The concept of the Fermi surface, as developed by quantum physics, provides a precise explanation of the main physical properties of metals.*
>
> — *Allan Roy Mackintosh*

- 金属的电化学性质由费米面的体积和形状决定：电流是费米面附近占据状况的变化引起的、费米面附近的电子的热激发才对比热有贡献…
- 能带论没有改变费米面的重要性，只是解释了、预见了不同晶体材料费米面形状的差异，为我们分析晶体性质提供了理论依据。



铜的费米面模型[4]

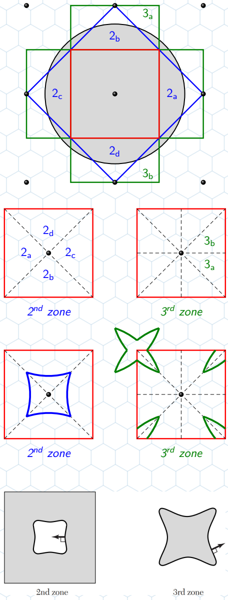
Colour photograph of Pippard's model of the Fermi surface of copper. Pippard's microwave experiments enabled the three-dimensional Fermi surface of copper to be inferred, the first time this had been done for any material. The Fermi surface lies in momentum space and many of a material's properties are determined by the behaviour of electrons in the vicinity of the surface.

[4] https://cudl.lib.cam.ac.uk/view/PH-CAVENDISH-P-02049/1

近自由电子模型费米面构造

❀ 近自由电子模型下的费米面构造步骤：

1. 根据晶体结构，得到倒易空间中扩展布里渊区的图形；
2. 按照自由电子模型，由电子浓度求出相应的费米波矢，并作出费米球；
3. 将处在**各个高阶布里渊区**的费米球分块按照倒格矢平移到**第一布里渊区**，来自第 n 阶布里渊区的分块由第 n 条能带贡献
4. 按照近自由电子模型作出修正：体现周期场对费米面的影响
   - 电子的能量只在布里渊区边界附件偏离自由电子的能量
   - 在布里渊区边界产生能隙
   - 费米面与布里渊区的边界垂直
   - 费米面包围的总体积仅**依赖于电子浓度**，而不取决于电子与晶格相互作用的细节
   - 周期场的作用使费米面上的尖锐角变圆润



- 在一般的情况下，费米面（能量等值面）与布里渊区边界垂直。[5]

  - 假设晶体具有时间反演对称性，即

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k}) \tag{95}$$

  - 对上式做微分

$$\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) = -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{k}} E_n(-\mathbf{k}) \tag{96}$$

  - 能带具有平移不变性

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} \pm \mathbf{G}) \tag{97}$$

  - 对上式做微分

$$\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) = \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k} \pm \mathbf{G}) \tag{98}$$

- 在布里渊区边界上，$\mathbf{k} = \mathbf{k}_\perp + \frac{1}{2}\mathbf{G}$

$$\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}_\perp + \frac{1}{2}\mathbf{G}) = -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{k}} E_n(-\mathbf{k}_\perp - \frac{1}{2}\mathbf{G}) \tag{99}$$

$$= -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}_\perp - \frac{1}{2}\mathbf{G}) = -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}_\perp + \frac{1}{2}\mathbf{G}) \tag{100}$$

上式第一行到第二行假设存在某种镜面对称。

[5] 王矜奉，张德恒，“费米面在布里渊区边界上必定与界面垂直截交的证明”，**大学物理**, **11**, 23 (1992)

❀ 假设二维晶格晶胞数目为 N，晶胞面积为 S，平均每个胞有 η 个电子，则

$$2\times\pi\mathbf{k}_F^2\Big/|\Delta\mathbf{k}| = 2\times\pi\mathbf{k}_F^2\Big/\frac{(2\pi)^2}{NS} = N\eta \quad\Rightarrow\quad |\mathbf{k}_F| = \sqrt{\frac{2\pi}{S}\eta} \tag{101}$$

❑ 二维正方格子，$S = a^2$

$$|\mathbf{k}_F| = \sqrt{\frac{2\pi}{a^2}\eta} = \sqrt{\frac{2\eta}{\pi}}\frac{\pi}{a} \tag{102}$$

倒格子长度 $b = \frac{2\pi}{a}$

❑ 二维六角晶格，$S = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2$

$$|\mathbf{k}_F| = \sqrt{\frac{2\pi}{a^2}\eta} = \sqrt{\frac{\sqrt{3}\eta}{\pi}}\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \tag{103}$$

由 $\frac{\sqrt{3}}{2}b^2 = \frac{(2\pi)^2}{S} \Rightarrow b = \frac{4\pi}{\sqrt{3}}\frac{1}{a}$

	$\eta=1$	$\eta=2$	$\eta=3$	$\eta=4$	$\eta=5$
Square Lattice $\lvert\mathbf{k}_F\rvert\Big/\frac{1}{2}b$	0.797 88	1.128 38	1.381 98	1.595 77	1.784 12
Hexagonal Lattice $\lvert\mathbf{k}_F\rvert\Big/\frac{1}{2}b$	0.742 52	1.050 08	1.286 07	1.485 03	1.660 31

表 – 二维空格子不同浓度电子填充下费米波矢与布里渊区尺寸的比值。

二维空格子模型

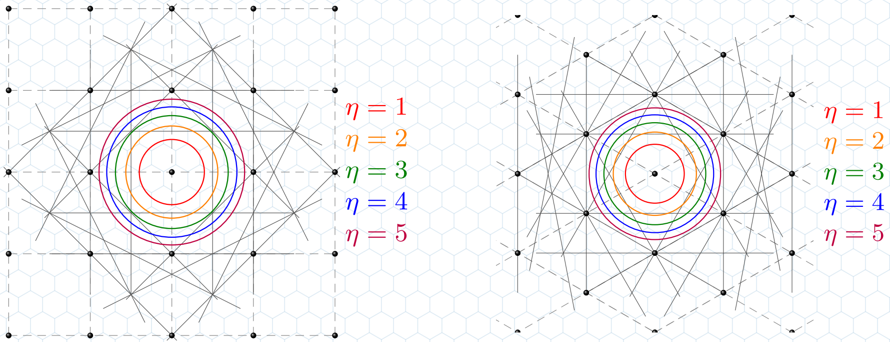


图 – 二维正方（左）和六角（右）格子不同电子浓度时的费米面。

- 二维正方空格子模型费米面与电子填充的关系：
  http://lampz.tugraz.at/~hadley/ss2/fermisurface/2d_fermisurface/2dsquare.php
  "*Advanced Solid state physics*", Peter Hadley [6]

[6] 本地版本：http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/assets/courseware/ssp/scripts/fermi_surface_2d_empty_lattice_model.php

- 除了平移的方法，还可以通过 Harrison 方法构造空格子模型的费米面
  - Walter A. Harrison, "Fermi Surface in Aluminum", *Phys. Rev.* **116**, 555 (1959)
  - Walter A. Harrison, "Electronic Structure of Polyvalent Metals ", *Phys. Rev.* **118**, 1190 (1960)

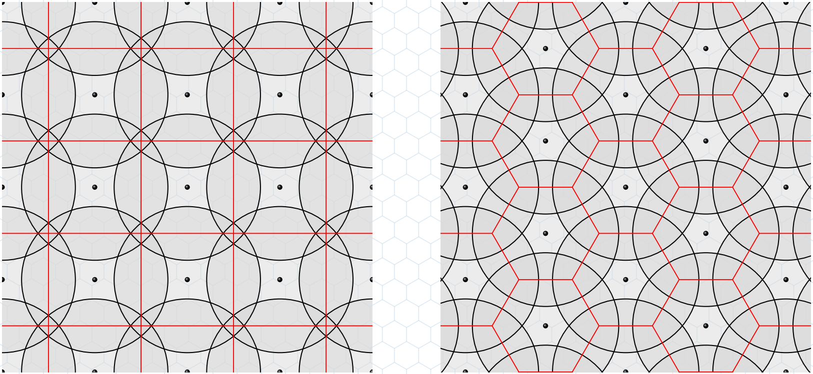


图 – 费米面构造的 Harrison 方法：（左）二维正方晶格，（右）二维六角晶格。在每个倒空间格点处以 $|\mathbf{k}_F|$ 为半径作圆，若某 $\mathbf{k}$ 点属于 n 个圆交叉区，则该点属于第 n 布里渊区。

❀ 假设三维立方晶系金属晶格常数为 a，原胞数目为 N，体积为 V，平均每个原胞有 η 个电子

$$2\times\frac{4}{3}\pi\mathbf{k}_F^3\Big/|\Delta\mathbf{k}|=2\times\frac{4}{3}\pi\mathbf{k}_F^3\Big/\frac{(2\pi)^3}{NV}=N\eta\quad\Rightarrow\quad|\mathbf{k}_F|=\sqrt[3]{\frac{3\pi^2}{V}\eta}\tag{104}$$

❑ 简单立方原胞体积为 $V=a^3$，从布里渊区中心到边界最短距离为 $\frac{\pi}{a}$

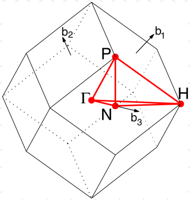
$$|\mathbf{k}_F|=\sqrt[3]{\frac{3\pi^2}{a^3}\eta}=\sqrt[3]{\frac{3}{\pi}\eta}\,\frac{\pi}{a}\approx0.985\,\frac{\pi}{a}\quad(\eta=1)\tag{105}$$

❑ 体心立方原胞体积为 $V=\frac{a^3}{2}$，从布里渊区中心到边界最短距离为 $\frac{\sqrt{2}\pi}{a}$（N 点）

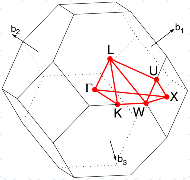
$$|\mathbf{k}_F|=\sqrt[3]{\frac{6\pi^2}{a^3}\eta}=\sqrt[3]{\frac{3}{\sqrt{2}\pi}\eta}\,\frac{\sqrt{2}\pi}{a}\approx0.877\,\frac{\sqrt{2}\pi}{a}\quad(\eta=1)\tag{106}$$

❑ 面心立方原胞体积为 $V=\frac{a^3}{4}$，从布里渊区中心到边界最短距离为 $\frac{\sqrt{3}\pi}{a}$（L 点）

$$|\mathbf{k}_F|=\sqrt[3]{\frac{12\pi^2}{a^3}\eta}=\sqrt[3]{\frac{4}{\sqrt{3}\pi}\eta}\,\frac{\sqrt{3}\pi}{a}\approx0.903\,\frac{\sqrt{3}\pi}{a}\tag{107}$$



BCC Brillouin Zone



FCC Brillouin Zone

- 体心立方碱金属（一个价电子）受晶格势场较弱，布里渊区边界与费米面距离较大，计算和测量表明 Na 的费米面接近球形，Cs 的费米面偏离球形约$10\,\%$
- 面心立方贵金属（金银铜，一价），周期场的影响使得费米面在$\langle 1\,1\,1\rangle$ 方向发生畸变

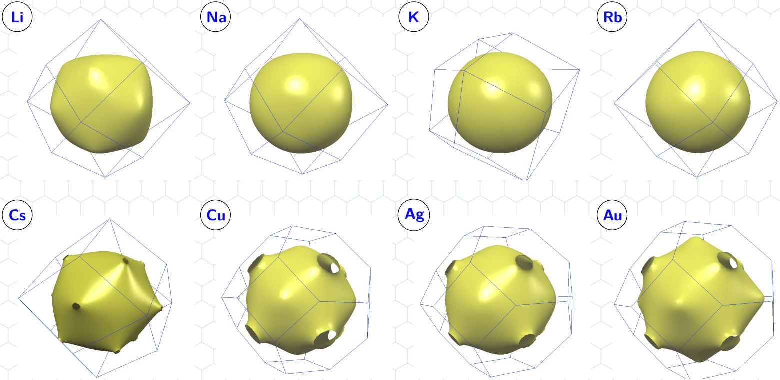


图 – 几种一价金属的费米面，其中碱金属是体心立方、铜金银是面心立方结构。[7]

[7] https://www.phys.ufl.edu/fermisurface/

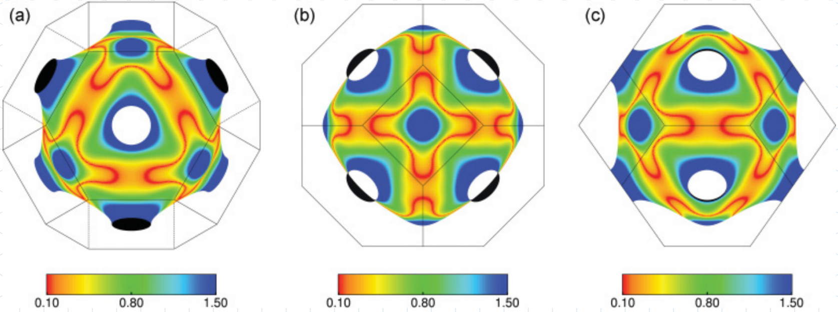
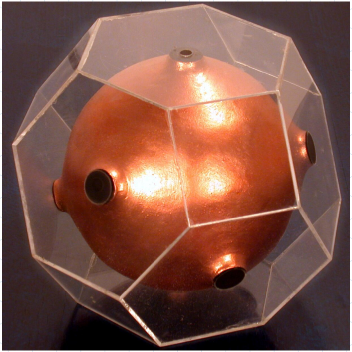


图 – 三个不同视角下的铜的费米面：（从左往右）$[1\ 1\ 1]$, $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$ 方向。[8]

[8] *Phys. Rev. B* **83**, 035427 (2011)



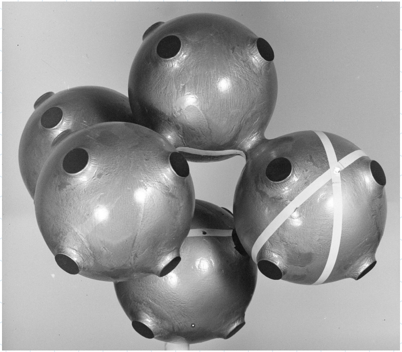


图 – 铜的费米面模型：（左）Pippard 模型 [9]，（右）Shoenberg 模型 [10]

[9] https://cudl.lib.cam.ac.uk/view/PH-CAVENDISH-P-02049/1
[10] https://cudl.lib.cam.ac.uk/view/PH-CAVENDISH-P-01532/1

謝謝

Thanks