

能带对称性、态密度、填充和费米面

郑奇靖

中国科学技术大学

zqj@ustc.edu.cn

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

2026 年 6 月 25 日

[Ver. 20260625104600]

1 能带的对称性

2 态密度

3 能带填充：金属？绝缘体？

4 费米面

- ❁ 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：

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (1)$$

- 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 $\mathcal{R} \in \mathcal{G}$

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathcal{R}\mathbf{k}) \quad (2)$$

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

$$E_{n,\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n,\sigma}(-\mathbf{k}) \quad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \quad (3)$$

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

$$E_{n,\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n,-\sigma}(-\mathbf{k}) \quad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \quad (4)$$

布洛赫能谱在倒空间中的平移周期性

- ❁ **周期性边界条件的刚性约束**: 考虑布洛赫波的晶格周期性部分 $u_{nk}(\mathbf{r})$, 其严格满足原胞边界条件 $u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_L) = u_{nk}(\mathbf{r})$ 。其对应的有效哈密顿量为:

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

- ❁ **么正变换与空间算符对齐**: 引入规范变换算符 $U = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ 。当且仅当 \mathbf{G} 为体系的任意标准倒格矢时, 有 $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}_L} = 1$, 变换后的新函数才不会破坏原胞周期性边界条件。此时:

$$\begin{aligned} U^\dagger \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k}) U &= e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + \mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + V(\mathbf{r}) = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \end{aligned} \quad (5)$$

- ❁ **能谱集合的周期性重排**: 由于 $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k})$ 与 $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ 满足通过该么正变换的相似对角化:

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k}) u_{nk} = E_{nk} u_{nk} \quad \Rightarrow \quad \underbrace{\left(U^\dagger \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k}) U \right)}_{\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k} + \mathbf{G})} \underbrace{\left(U^\dagger u_{nk} \right)}_{u_{m, \mathbf{k} + \mathbf{G}}(\mathbf{r})} = \underbrace{E_{nk}}_{E_{m, \mathbf{k} + \mathbf{G}}} \left(U^\dagger u_{nk} \right) \quad (6)$$

- ❁ **能带指标的重排**: 相似变换保证了 \mathbf{k} 点与 $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ 点拥有完全相同的本征值集合 (能谱), 即 $E(\mathbf{k}) \equiv E(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ 。但在具体的某一个能带支上, $E_{m, \mathbf{k} + \mathbf{G}} = E_{n, \mathbf{k}}$ (能带标号 $n \rightarrow m$ 发生了重新排序)。

布洛赫波是倒空间的周期函数

✿ 对布洛赫波函数进行如下变换

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \right] \cdot \left[e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] \quad (7)$$

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

$$u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

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

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \mathbf{G} = \sum_{j=1}^3 n_j \mathbf{b}_i \quad (n_j \in \mathbb{N}) \quad (9)$$

✿ 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

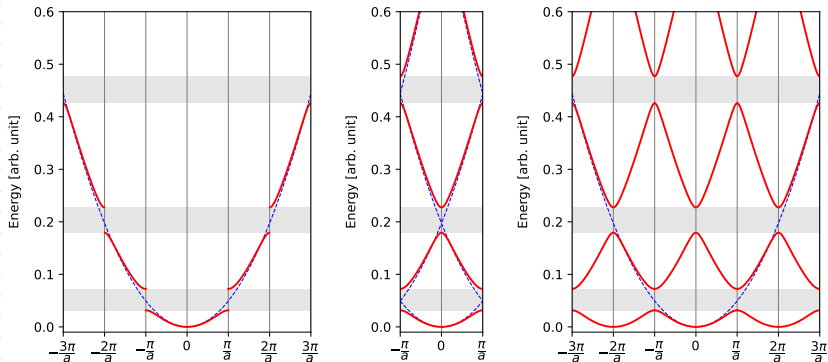
$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i\beta(\mathbf{k})} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (10)$$

其中 $\beta(\mathbf{k})$ 是 \mathbf{k} 的实函数。式(9)是 $\beta(\mathbf{k}) = 0$ 的结果，称为**周期规范 (periodic gauge condition)**

能带结构的三种表示方法

✿ 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。

- 扩展布里渊区图像 (*extended-zone* scheme): 不同的能带在倒空间中不同的布里渊区中给出
- 简约布里渊区图像 (*reduced-zone* scheme): 所有能带都在简约区中给出 (实际最常用的图像)
- 周期布里渊区图像 (*periodic-zone* scheme): 在每一个布里渊区中给出所有能带



图一 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 $\mathcal{R} \in \mathcal{G}$

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathcal{R}\mathbf{k}) \quad (11)$$

□ 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 $F(\mathbf{r})$

$$\hat{D}(\mathcal{R})F(\mathbf{r}) = F(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad (12)$$

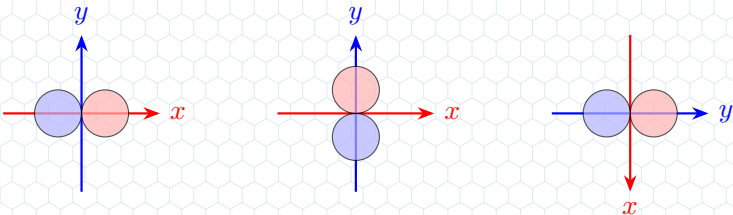


图 - 对物体进行对称操作 \mathcal{R} , 相当于坐标轴做逆变换 \mathcal{R}^{-1} 。

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

$$\hat{D}(\mathcal{R})\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \hat{D}(\mathcal{R}) \left[\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) \right] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \right] \psi(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad (13)$$

$$= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \hat{D}(\mathcal{R})\psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})\hat{D}(\mathcal{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (14)$$

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

✿ 设 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是 \hat{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{H} 的本征值为 $E_{n\mathbf{k}}$ 的本征态

$$\hat{D}(\mathcal{R})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hat{D}(\mathcal{R}) \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] \quad (15)$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad (16)$$

$$= e^{i\mathcal{R}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad (17)$$

$$\psi_{n,\mathcal{R}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \leftarrow = e^{i\mathcal{R}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u'_{n\mathcal{R}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (18)$$

点对称操作是正交变化, 不改变矢量内积:

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

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

□ 点对称操作 \mathcal{R} 作用于布洛赫波函数 $\psi_{n\mathbf{k}}$ 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

$$E_{n,\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n,-\sigma}(-\mathbf{k}) \quad (\sigma = \uparrow, \downarrow) \quad (19)$$

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

$$\hat{H}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (20)$$

$$\hat{H}^*\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* = \hat{H}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* = E_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* \quad (21)$$

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

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* = \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right]^* = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = \psi_{n,-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (22)$$

- 考虑自旋之后得到式(19), 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。

$$E_{n,\sigma}(\mathbf{k}) \xleftrightarrow{\text{Time Reversal}} E_{n,-\sigma}(-\mathbf{k}) \xleftrightarrow{\text{Space Inversion}} E_{n,-\sigma}(\mathbf{k}) \quad (23)$$

不可约布里渊区 (Irreducible Brillouin Zone)

- 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)**。

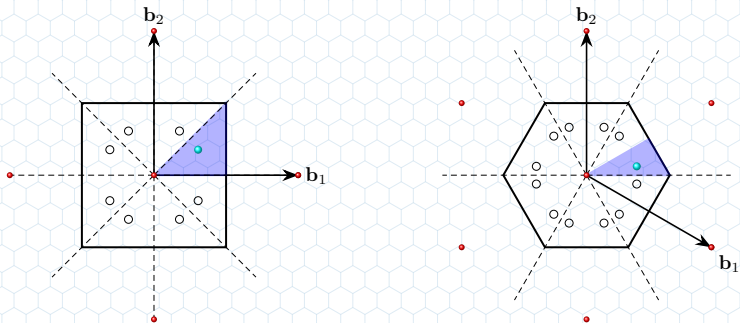
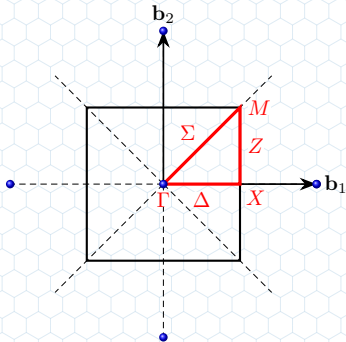


图 - 二维正方 (左, 所属点群 C_{4v} , 阶 $h = 8$)、六角格子 (右, 所属点群 C_{6v} , 阶 $h = 12$) 的不可约布里渊区 (蓝色阴影) 示意图。IBZ 中的点经过对称操作之后得到了布里渊区中其他等价点 (空心圈)。

- 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。

不可约布里渊区 (Irreducible Brillouin Zone)

- 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:

$$\Gamma \Rightarrow (0, 0)$$

$$X \Rightarrow \left(\frac{1}{2}, 0\right)$$

$$M \Rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

- High-symmetry Lines:

$$\Delta \Rightarrow \Gamma \rightarrow X$$

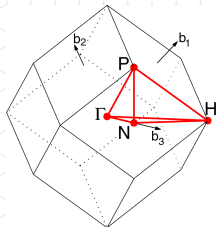
$$Z \Rightarrow X \rightarrow M$$

$$\Sigma \Rightarrow \Gamma \rightarrow M$$

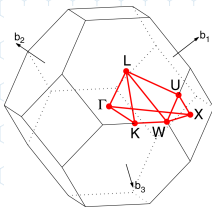
图 - 二维正方 (左, 所属点群 C_{4v} , 阶 $h = 8$) 的不可约布里渊区 (蓝色阴影)、以及高对称线和点 (红色)。

第一布里渊区及其高对称点、线

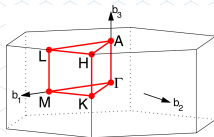
- 二维、三维体系的 E_{nk} 不方便在二维平面上显示，因此一般是选择沿布里渊区的高对称线方向画出 E_{nk} 的图。



BCC Brillouin Zone



FCC Brillouin Zone

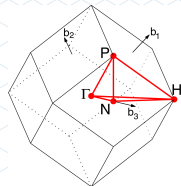
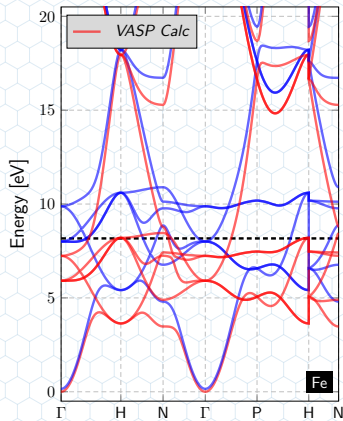
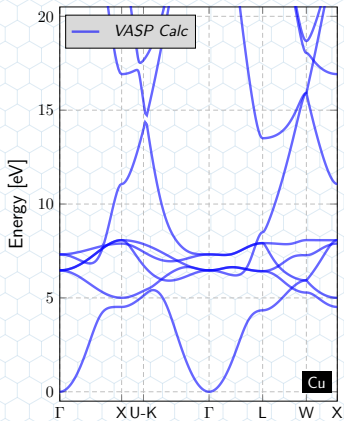


HEX Brillouin Zone

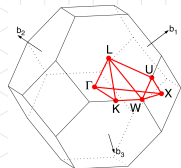
图 - 几种布拉维格子的布里渊区以及高对称点、线：体心立方，面心立方以及六角格子。

- “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

能带对称性



BCC Brillouin Zone



FCC Brillouin Zone

图 - 面心立方结构的铜 (左) 和体心立方的铁 (右) 的能带图。

1 能带的对称性

2 态密度

3 能带填充：金属？绝缘体？

4 费米面

❁ 单位体积的电子态密度可以写成

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{NV} \sum_{\sigma} \sum_n \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\sigma}) \quad (24)$$

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:

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \Rightarrow \frac{1}{N\Delta\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \Delta\mathbf{k} \Rightarrow \frac{1}{\Omega} \int_{BZ} d\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^D} \int_{BZ} d\mathbf{k} \quad (25)$$

其中 D 是体系的维度, Ω 是布里渊区体积。

❁ 结合式(24)和式(25), 我们可以得到电子态密度的表达式

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\sigma} \sum_n \int_{BZ} \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\sigma}) d\mathbf{k} \quad (26)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\sigma} \sum_n \oint_{\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\sigma}|} dS \quad (27)$$

从式(26)到(27)利用了 δ 函数的特性, 式(27)中面积分的范围是在 $\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\sigma} = \epsilon$ 的等值面上。

❁ 单位体积的电子态密度可以写成

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{NV} \sum_{\sigma} \sum_n \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\sigma}) \quad (24)$$

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：

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \Rightarrow \frac{1}{N\Delta\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \Delta\mathbf{k} \Rightarrow \frac{1}{\Omega} \int_{BZ} d\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^D} \int_{BZ} d\mathbf{k} \quad (25)$$

其中 D 是体系的维度， Ω 是布里渊区体积。

❁ 结合式(24)和式(25)，我们可以得到电子态密度的表达式

$$\rho(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^D} \sum_n \int_{BZ} \delta(\epsilon - \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\sigma}) d\mathbf{k} \quad (26)$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^D} \sum_n \oint_{\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\sigma}|} dS \quad (27)$$

从式(26)到(27)利用了 δ 函数的特性，式(27)中面积分的范围是在 $\epsilon_{n\mathbf{k}}^{\sigma} = \epsilon$ 的等值面上。

$$\rho_{1D} = \frac{2}{\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}; \quad \rho_{2D} = \frac{m}{\hbar^2}; \quad \rho_{3D} = \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{\epsilon} \quad (28)$$

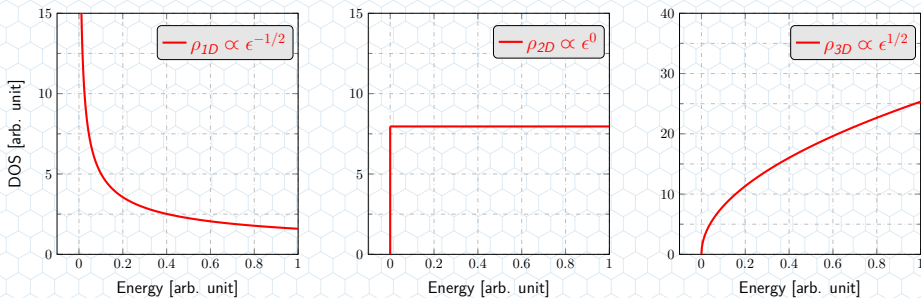


图 - 一维、二维和三维自由电子气的态密度示意图。

- 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

$$\epsilon_{nk} = \epsilon_c + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \Rightarrow \rho(\epsilon) \approx \frac{m^*}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \begin{cases} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c} & (\epsilon \geq \epsilon_c) \\ \sqrt{\epsilon_c - \epsilon} & (\epsilon \leq \epsilon_c) \end{cases} \quad (29)$$

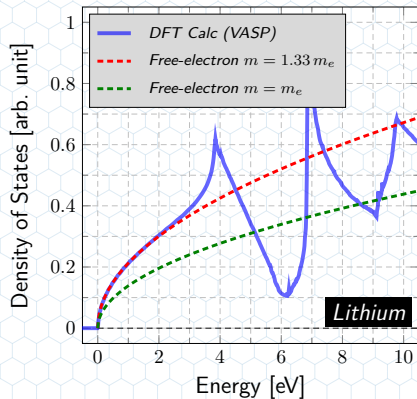
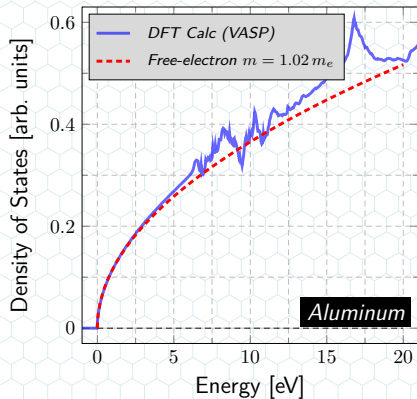
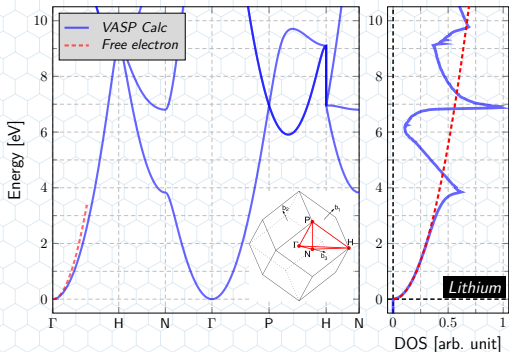


图 - 金属铝（左）和锂（右）的态密度，蓝色实线为 VASP 计算值，虚线为自由电子态密度。为了更好地拟合计算值和理论值，锂的电子质量 $m^* \approx 1.33 m_e$ ，即约 1.33 倍自由电子质量。

✿ 根据电子态密度的面积分公式

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\sigma} \sum_n \oint_{\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\sigma}|} dS \quad (30)$$



□ 如果能量梯度为零

$$|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{n\mathbf{k}}^{\sigma}| = 0 \quad (31)$$

则式(18)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)

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 $m^* = 1.33 m_e$ 。

铜的态密度

- 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 d 和 f 电子的能带比较窄，而 s 电子贡献的轨道比较宽。

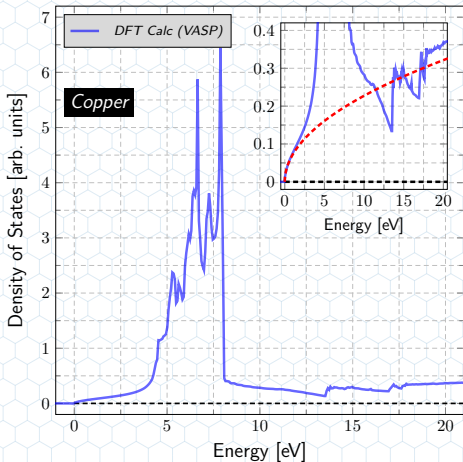


图 - 金属铜 (电子排布 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$) 的态密度图，蓝色实线为 VASP 计算值。

铜的态密度

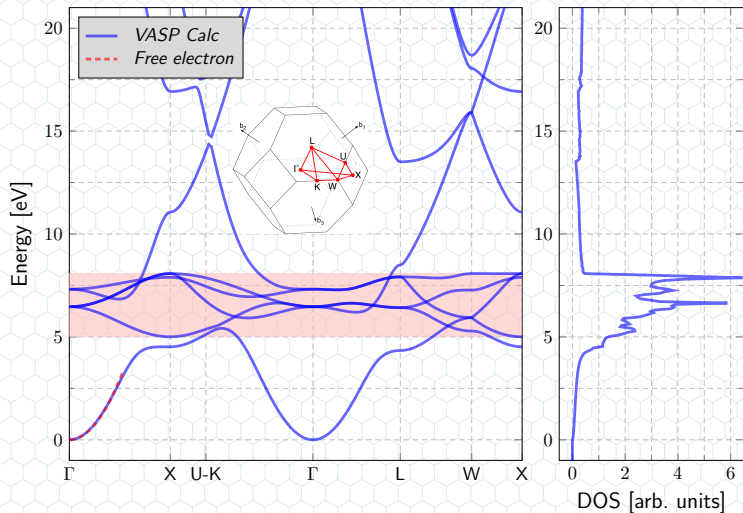


图 - 金属铜 (电子排布 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$) 的能带 (左) 和态密度 (右) 图, 蓝色实线为 VASP 计算值。

铁的态密度

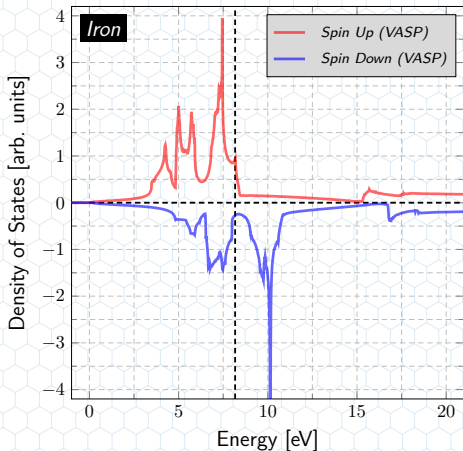
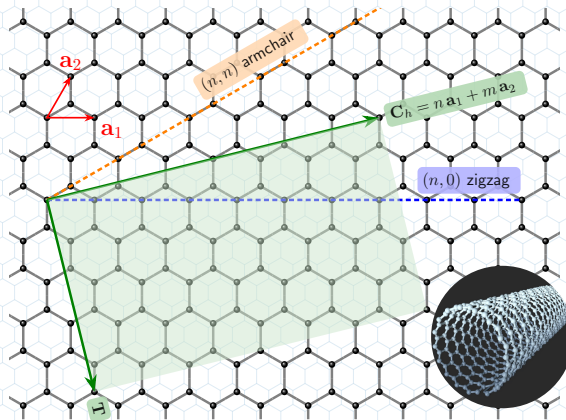


图 - 铁 (Fe, 电子排布 $[Ar]3d^64s^2$) 的态密度图。斯托纳 (Stoner) 认为在铁磁金属中电子之间存在着一个正的交换作用, 相当于晶体中存在着一个沿正方向的内磁场, 使具有正自旋的态密度所具有的最低能量比负自旋的要低, 即产生一个能带劈裂。



THE CARBON NANOTUBE NAMING SCHEME

The (n, m) nanotube naming scheme can be thought of as a vector C_h in an infinite graphene sheet that describes how to “roll up” the graphene sheet to make the nanotube. Γ denotes the tube axis, and a_1, 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, they 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 $C_h = na_1 + ma_2$ 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。

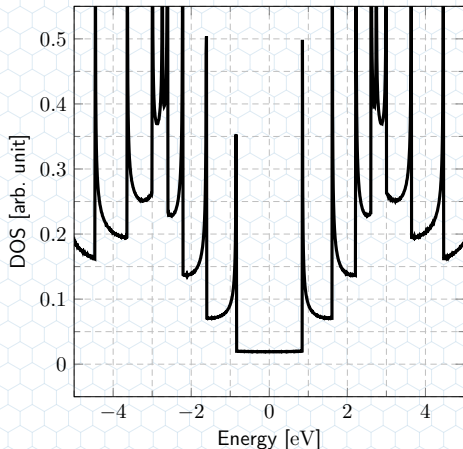


图 - (10,10)-碳纳米管的态密度。按照规则，该纳米管为金属型，注意图中费米面附近态密度不为零。¹

⁰http://lampz.tugraz.at/~hadley/ss1/bands/tbtable/cnt_files/cnts.html

1 能带的对称性

2 态密度

3 能带填充：金属？绝缘体？

4 费米面

不同材料的电阻率与温度依赖关系

- 普通金属： $\rho(T)$ 随温度上升。在 $T \rightarrow 0$ 时，受杂质和缺陷影响存在残余电阻 ρ_0 。

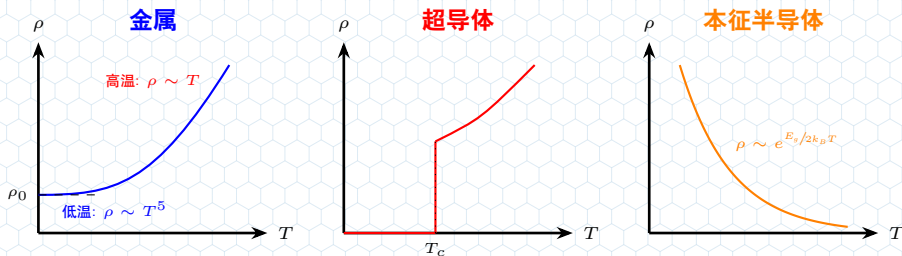


图 - 几种典型材料的电阻率随温度变化行为。

- 超导体：1911 年，昂尼斯发现水银在 $T_c = 4.2\text{ K}$ 时电阻消失，开启了超导物理研究。
- 本征半导体：由于载流子浓度的热激发，电阻率随温度升高呈指数下降。

金属 vs. 绝缘体：能带论的解释

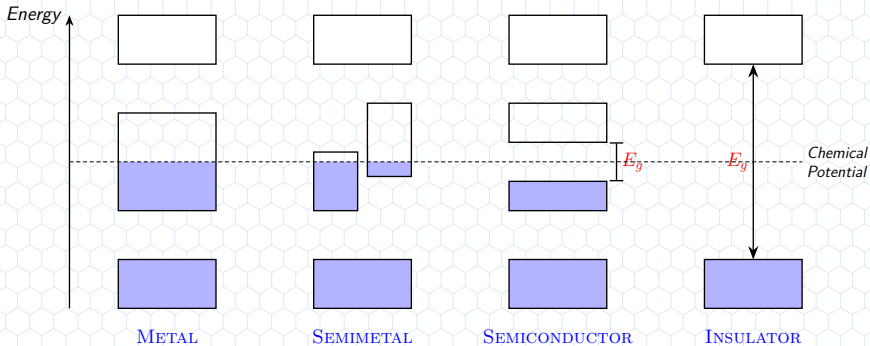


图 - 金属、半金属、半导体以及绝缘体的能带的电子占据情况示意图，阴影区域表示电子填充的区域。

- ❑ 良导体和良绝缘体的**电阻率差异很显著**： $T = 1\text{ K}$ 时金属钨的电阻率 $\rho \sim 10^{-10}\ \Omega \cdot \text{cm}$ ，而良绝缘体的电阻率可高达 $10^{22}\ \Omega \cdot \text{cm}$ ，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 $E_g > 3.0\text{ eV}$ 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

$$\Omega_c / |\Delta\mathbf{k}| = \frac{(2\pi)^3}{V_c} / \frac{(2\pi)^3}{N_c V_c} = N_c \quad \leftarrow \quad (\mathbf{k} = \sum_i \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i) \quad (32)$$

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。

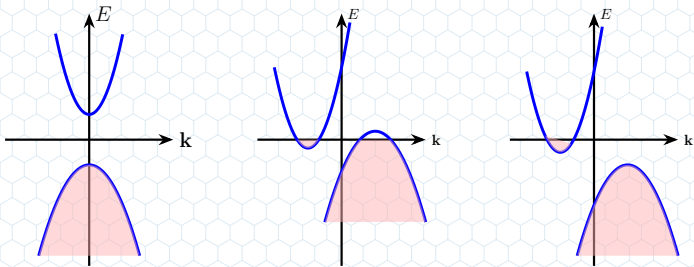


图 - 能带填充示意图：半导体或绝缘体（左）、金属或半金属（中，如果交叠小，则为半金属）和由于掺杂电子而形成的金属（右）。

□ 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（不一定）是绝缘体！

单电子近似的失效：Mott 绝缘体与强关联效应

- ❁ **能带论预测**：若原胞内价电子数为奇数（能带半满），费米面必然截断能带，体系应当表现为金属行为。
- ❁ **现实困境**：诸如 NiO 等众多过渡金属氧化物，尽管价电子为奇数，实验上却是极好的绝缘体，这便是著名的 Mott 绝缘体。

独立电子近似（大带宽 W 限制）

- ❑ **物理图像**：电子分布在全空间，独立穿行于平均势场中，电子间库仑排斥被原子核及电荷屏蔽平均化。
- ❑ **微观动态**：电子在格点间无阻碍地自由跳跃（Hopping），跳跃积分（动能惩罚最小）主导体系。
- ❑ **量化指标**：平均带宽为 W 。当 $W \gg U$ 时，能带论完美适用。

强关联效应（局域库仑 U 限制）

- ❑ **物理图像**：电子被高度局域在原子轨道上（如过渡金属的 $3d$ 轨道）。
- ❑ **微观动态**：若一个电子试图跳跃到邻近已有一个电子的格点，将产生巨大的同格点库仑排斥能 U （Double Occupancy 惩罚）。
- ❑ **量化指标**：当 $U \gg W$ 时，电子流被无形库仑墙死死卡住（Jamming），体系硬生生被撕开一个 Mott 能隙。

- ❁ **核心判据（Hubbard 模型精髓）**：体系是金属还是 Mott 绝缘体，本质上是动能带宽 W 与库仑排斥 U 的竞争。Mott 绝缘体的出现告诉我们：电子是有“个性（排他性）”的库仑实体，而不仅仅是倒空间里没有体积的波包。

单粒子图像绝缘体 (Single-particle)

源于电子-离子相互作用：属于**单粒子物理**范畴。

- ❑ **能带绝缘体 (Band)**: 电子与离子的周期性势场相互作用 → **单粒子能谱中产生能隙**。
- ❑ **派尔斯绝缘体 (Peierls)**: 电子与静态晶格畸变 (电-声子耦合) 相互作用 → **由于晶格周期性改变产生能隙**。
- ❑ **安德森绝缘体 (Anderson)**: 电子与无序 (缺陷、杂质) 相互作用 → **波函数发生局域化 (无能隙绝缘体)**。

多体图像绝缘体 (Many-body)

源于电子-电子相互作用：核心在于**电荷激发谱中产生能隙**。

- ❑ **Mott-Heisenberg**: 在奈尔温度 (Néel Temp) 以下, 预先形成的局域磁矩呈现**反铁磁长程序**。
- ❑ **Mott-Hubbard**: 由纯库仑排斥导致局域化, 但局域磁矩之间**无长程磁有序** (强量子涨落)。
- ❑ **Mott-Anderson**: 无序无序势与电子库仑关联效应共同作用。
- ❑ **魏格纳晶体 (Wigner)**: 在低电荷密度下, 长程库仑排斥能远超动能, 迫使电子固化在实空间呈**晶格状排列**。

安德森绝缘体：无能隙？绝缘体？！

- ❁ **定义特征**：由严格的单粒子无序散射与量子干涉导致。体系在费米能级处具备连续的态密度（无能隙），但宏观电率为零。

实空间：波函数的指数局域化

- ❑ **无序驱动**：当无序涨落 W 远大于跳跃积分 t 时，强多重散射波发生相长相干干涉。
- ❑ **空间轮廓**：波函数不再是传导的布洛赫波，而是塌缩为指数衰减的孤岛包：

$$\psi(\mathbf{r}) \sim e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|/\xi}$$

电子被无形干涉墙死死锁在 \mathbf{r}_0 。

能量轴：连续态密度与迁移率边

- ❑ **状态丰裕**：无序只是打乱能级，并未消除状态。费米能级处的态密度严格不为零： $\rho(\epsilon_F) > 0$ 。
- ❑ **迁移率边 (Mobility Edge)**：能带中延展态与局域态的分水岭。
- ❑ **绝缘机制**： ϵ_F 落在局域态区间。虽有状态却无法运输，属于动力学局域化绝缘体。

- ❁ **结论**：安德森局域化深刻地揭示了波的本质。它告诉我们：要消灭导电性，不一定非要用势垒把能量切断（能隙）；利用量子波的干涉效应，无序本身就能织成一张密不透风的“隐形网”，将电子软禁在原地。

- ❁ **历史背景**：1964年，诺贝尔奖得主 Walter Kohn 发表了里程碑论文。²他指出传统的“能隙/费米面”判据在无序和强关联下失效，必须存在一个放之四海而皆准的、纯粹基于多体基态波函数的绝缘体定义。

²Kohn, W. (1964). "Theory of the Insulating State" *Phys. Rev.*, 133(1A), A171-A181.

安德森局域化：从“电子”到“所有的波”

- ✿ **物理学审美的升华**：安德森局域化绝非电子或量子力学的独家专专利。它本质上是一个纯粹的**经典波动干涉 (Wave Physics)** 现象。
- ✿ **普适原理**：只要是波动方程，在遭遇强空间无序散射时，其多重散射波的相干叠加都会强行将波动锁死在实空间。

电子与冷原子物质波

- **表现**：强无序固体中的安德森绝缘体。
- **冷原子实证**：激光随机势场中，玻色-爱因斯坦凝聚态 (BEC) 的物质波包自发停止扩散，呈现 $e^{-r/\xi}$ 指数定域。

光子局域化

- **优势**：光子无库仑相互作用，是纯净的单粒子波动。
- **实证**：在随机纳米多孔光纤或高密度 TiO_2 介质中，横向扩散完全停滞，激光被“软禁”在无序中心。

声子局域化

- **宏观声波**：超声波在随机无序固体堆叠中发生能量锁死，无法向前传播。
- **微观热阻**：高频声子在随机晶界发生局域化，导致晶格热导率断崖式下跌 (热电材料核心)。

- ✿ 大自然在最底层是高度偷懒且美丽的。不管是薛定谔方程里的波函数，麦克斯韦方程里的光场，还是力学方程里的位移场，只要你抹杀掉周期性、引入足够强的无序，相干散射形成的量子/经典迷宫就会对所有的波进行无差别的终身监禁。这就是物理学大统一美感的极致体现。

1 能带的对称性

2 态密度

3 能带填充：金属？绝缘体？

4 费米面

- ✿ 费米面 (Fermi Surface) : 是 k 空间中能带 E_{nk} 的能量为费米能 $E_{nk} = \epsilon_F$ 的等值面 (isosurface)
- $T = 0\text{ K}$ 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、预见了一些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。



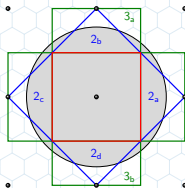
铜的费米面模型³

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.

³<https://cudl.lib.cam.ac.uk/view/PH-CAVENDISH-P-02049/1>

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



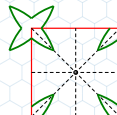
2nd zone



3rd zone



2nd zone



3rd zone



2nd zone



3rd zone

✿ 在一般的情况下，费米面（能量等值面）与布里渊区边界垂直。⁴

□ 假设晶体具有时间反演对称性，即

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k}) \quad (33)$$

□ 对上式做微分

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) = -\nabla_{\mathbf{k}} E_n(-\mathbf{k}) \quad (34)$$

□ 能带具有平移不变性

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} \pm \mathbf{G}) \quad (35)$$

□ 对上式做微分

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k} \pm \mathbf{G}) \quad (36)$$

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

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}_{\perp} + \frac{1}{2}\mathbf{G}) = -\nabla_{\mathbf{k}} E_n(-\mathbf{k}_{\perp} - \frac{1}{2}\mathbf{G}) \quad (37)$$

$$= -\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}_{\perp} - \frac{1}{2}\mathbf{G}) = -\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}_{\perp} + \frac{1}{2}\mathbf{G}) \quad (38)$$

上式第一行到第二行假设存在某种镜面对称。

⁴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)

二维空格子模型

❁ 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

$$2 \times \pi k_F^2 / |\Delta \mathbf{k}| = 2 \times \pi k_F^2 / \frac{(2\pi)^2}{NS} = N\eta \Rightarrow |\mathbf{k}_F| = \sqrt{\frac{2\pi}{S} \eta} \quad (39)$$

□ 二维正方格子, $S = a^2$

$$|\mathbf{k}_F| = \sqrt{\frac{2\pi}{a^2} \eta} = \sqrt{\frac{2\eta}{\pi}} \frac{\pi}{a} \quad (40)$$

倒格子长度 $b = \frac{2\pi}{a}$

□ 二维六角晶格, $S = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2$

$$|\mathbf{k}_F| = \sqrt{\frac{2\pi}{a^2} \eta} = \sqrt{\frac{\sqrt{3}\eta}{\pi}} \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \quad (41)$$

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

	$\eta = 1$	$\eta = 2$	$\eta = 3$	$\eta = 4$	$\eta = 5$
Square Lattice $ \mathbf{k}_F / \frac{1}{2}b$	0.79788	1.12838	1.38198	1.59577	1.78412
Hexagonal Lattice $ \mathbf{k}_F / \frac{1}{2}b$	0.74252	1.05008	1.28607	1.48503	1.66031

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

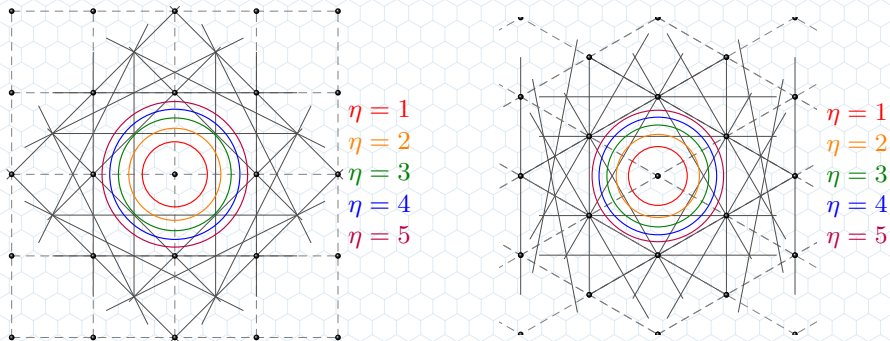


图 - 二维正方 (左) 和六角 (右) 格子不同电子浓度时的费米面。

□ 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 ⁵

⁵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)

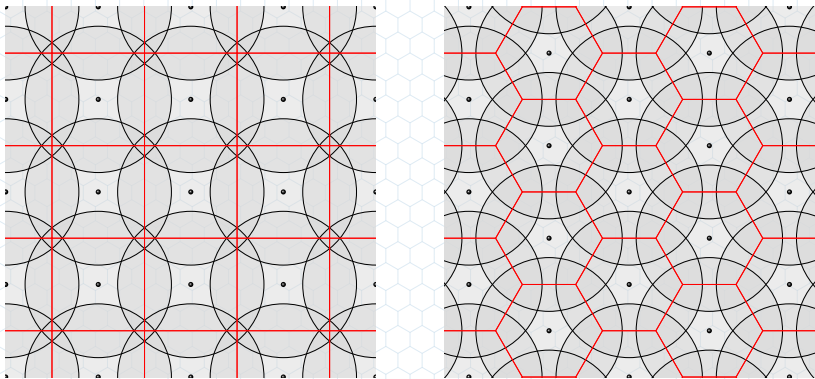


图 - 费米面构造的 Harrison 方法：（左）二维正方晶格，（右）二维六角晶格。在每个倒空间格点处以 $|k_F|$ 为半径作圆，若某 k 点属于 n 个圆交叉区，则该点属于第 n 布里渊区。

三维立方晶系金属

- ✿ 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

$$2 \times \frac{4}{3} \pi \mathbf{k}_F^3 / |\Delta \mathbf{k}| = 2 \times \frac{4}{3} \pi \mathbf{k}_F^3 / \frac{(2\pi)^3}{NV} = N\eta \Rightarrow |\mathbf{k}_F| = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2}{V} \eta} \quad (42)$$

- 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 $\frac{\pi}{a}$

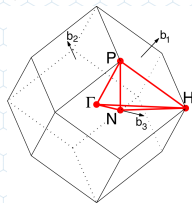
$$|\mathbf{k}_F| = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2}{a^3} \eta} = \sqrt[3]{\frac{3}{\pi} \eta} \frac{\pi}{a} \approx 0.985 \frac{\pi}{a} \quad (\eta = 1) \quad (43)$$

- 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)

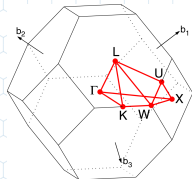
$$|\mathbf{k}_F| = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2}{a^3} \eta} = \sqrt[3]{\frac{3}{\sqrt{2}\pi} \eta} \frac{\sqrt{2}\pi}{a} \approx 0.877 \frac{\sqrt{2}\pi}{a} \quad (\eta = 1) \quad (44)$$

- 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)

$$|\mathbf{k}_F| = \sqrt[3]{\frac{12\pi^2}{a^3} \eta} = \sqrt[3]{\frac{4}{\sqrt{3}\pi} \eta} \frac{\sqrt{3}\pi}{a} \approx 0.903 \frac{\sqrt{3}\pi}{a} \quad (45)$$



BCC Brillouin Zone



FCC Brillouin Zone

真实材料的费米面

- ❑ 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 $\langle 111 \rangle$ 方向发生畸变

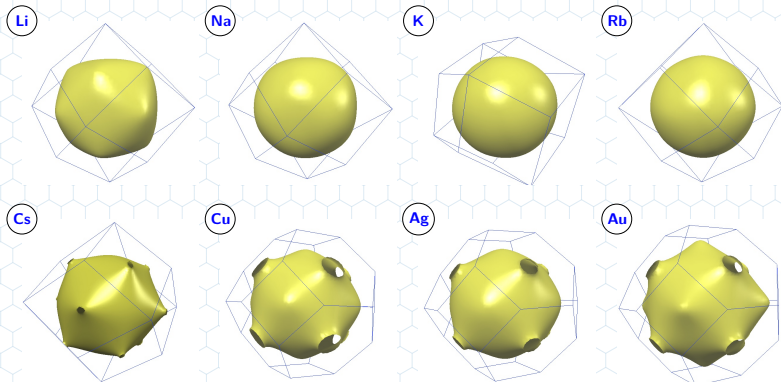


图 - 几种一价金属的费米面，其中碱金属是体心立方、铜金银是面心立方结构。⁶

⁶<https://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>

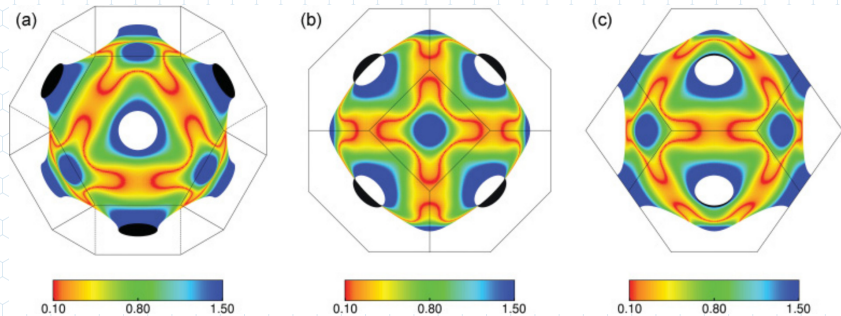


图 - 三个不同视角下的铜的费米面：(从左往右) $[111]$, $[001]$, $[110]$ 方向。⁷

⁷ *Phys. Rev. B* **83**, 035427 (2011)

铜费米面模型

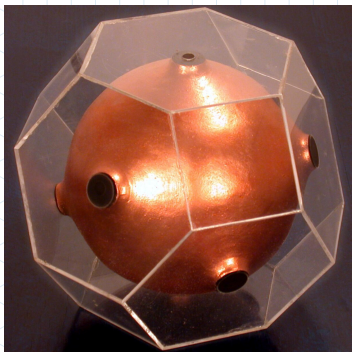


图 - 铜的费米面模型：(左) Pippard 模型⁸, (右) Shoenberg 模型⁹

⁸<https://cudl.lib.cam.ac.uk/view/PH-CAVENDISH-P-02049/1>

⁹<https://cudl.lib.cam.ac.uk/view/PH-CAVENDISH-P-01532/1>

謝謝
Thanks