

道生一, 一生二, 二生三, 三生万物.

- 李耳《道德经》

在第一章中介绍的早期理论, 已经对金属材料的基本性质提供了微观层面的了解. 在拥有密集排列的原子核或者离子实的固体中, 金属中的电子竟然可以象自由电子气体一样随意的运动, 这是反直觉的事情. 另一个问题更为严重: 为什么具有宏观数量、永不停息运动的电子的材料, 有的不能导电成为绝缘体, 另一些却是导电的金属. 这些问题是德鲁达和索未菲的金属电子论无法解释的.

固体物理所考察的固体物质, 主要由原子核和电子构成. 其哈密顿量具有如下结构

$$H_{\text{total}} = \sum_I \frac{P_I^2}{2M_I} + H_e(x; R) = T(P) + H_e(x; R) \quad (3.1)$$

其中第一项包含了所有原子核 (I 作为指标) 作为质点运动的动能, $x = \{\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i\} = (p, r)$ 是电子的运动自由度, $R = \{\mathbf{R}_I\}$ 是离子的空间坐标. 这里的电子哈密顿量的结构如下¹

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{k_e Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq I'} \frac{k_e Z_I Z_{I'} e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I'}|} \quad (3.2)$$

. 其中 k_e 为库伦常数.²

给定原子核的位置 R , $H_e(x; R)$ 的动态薛定谔方程有如下解

$$H_e(x; R) \psi_n(r; R) = E_n(R) \psi(r; R). \quad (3.3)$$

现在我们引入波恩拟设³, 完整哈密顿量 (3.1) 的波函数可以展开如下

$$\Psi(r, R, t) = \sum_n \psi_n(r; R) \chi_n(R, t), \quad (3.4)$$

这里的展开系数 $\chi_n(R, t)$ 被称为原子核的波函数. 代入 (3.1) 对应的含时薛定谔方程, 我们可以得到 $\chi_n(R, t)$ 的动态薛定谔方程有如下

$$i\hbar \partial_t \chi_n = [T(P) + E_n(R)] \chi_n + \sum_l C_{nl} \chi_l \quad (3.5)$$

- 3.1 布洛赫定理和能带论 3
- 3.2 平面波方法 5
 - §1. 平面波法 5
 - §2. 近自由电子近似: 能隙, 费米面 8
- 3.3 紧束缚方法 11
 - §1. 原子轨道基组线性组合 11
 - §2. 紧束缚近似 13
 - §3. 瓦尼尔函数 15
- 3.4 能带模型举例 16
 - §1. 一维单原子链 16
 - §2. 二次量子化初步 18
 - §3. 一维双原子链 19
 - §4. 石墨烯的紧束缚模型 20
- 3.5 布洛赫函数的性质 22
 - §1. u_{nk} 的薛定谔方程 22
 - §2. 算符和矩阵元 23

1: 不考虑自旋轨道耦合和其他外加电磁场.

2: 在 S.I. 下,
 $k_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$
 $\approx 8.9876 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$.

3: Born ansatz

这里, C 是一个算符矩阵, 体现了原子运动的非绝热耦合, 也就是 χ_n 和 χ_l 之间的耦合, 这样的耦合来自于电子的介导

$$C_{nl} = \sum_I \left(\frac{1}{2M_I} \langle \psi_n | P_I^2 | \psi_l \rangle + \frac{1}{M_I} \langle \psi_n | P_I | \psi_l \rangle \cdot P_I \right). \quad (3.6)$$

4: Born-Huang approximation

到此为止, 我们关于材料中原子核和电子的理论还是严格的. 此处, 可以引入的近似有两种, Born-Huang⁵⁴ 第一种称为绝热近似或者波恩-黄近似⁴, 只保留 C 的对角项的近似形式, 扔掉所有的非对角项 (非绝热)

$$C_{nn}(R) \approx \sum_I \frac{1}{2M_I} \langle \psi_n | P_I^2 | \psi_n \rangle.$$

5: Born-Oppenheimer approximation

这可以看做是电子对原子核动能的修正. 第二种近似则把 C 完全扔掉, 这就是有名的波恩-奥本海默近似⁵.

6: independent electron approximation

现代的晶体电子论, 以波恩-奥本海默近似为出发点, 并忽略电子-电子相互作用, 也就是 (3.2) 中忽略最后一项, 并认为原子的位型是固定的. 这两个在波恩-奥本海默近似之外引入的近似, 前者称为独立电子近似⁶, 后者称为静态晶格近似⁷.

7: static-lattice approximation

静态晶格近似在零温度下的经典晶格理论下严格成立, 然而在有限温度或者量子理论中, 原子会有热和量子涨落. 虽然如此, 静态晶格近似在对理解固体的平衡态输运现象中的电子行为非常成功. 如果晶格的运动是重要的, 我们只需要在此基础上再引入额外的电声子散射, 往往就能写出有效的理论. 所以在零阶理论中使用静态晶格近似可以大大地简化问题, 所得的理论也可以扩展到原子运动的情形.

8: mean-field theory

9: Fermi liquid theory

独立电子近似貌似荒谬, 然而在早期对晶体材料的基本电子结构的描述中非常成功. 这件事可以从两个角度来理解. 第一, 我们可以认为电子感受到的外场包含了其他电子产生的平均外场, 在这样的平均场理论⁸下, 电子近似独立. 第二, 朗道的费米液体理论⁹指出, 金属中电子的能量越接近费米能, 电子-电子散射几率相越小, 对应的弛豫时间由如下关系

$$\frac{1}{\tau} = a(\epsilon - \epsilon_F)^2 + bT^2, \quad (3.7)$$

其中 a, b 是与能量和温度无关参数. 可见, 对于金属体系在足够低的能量和温度下, 电子-电子散射可以忽略不计. 作为零阶近似, 可以将忽略电子-电子相互作用.

独立电子近似下, 电子的哈密顿量是各个电子的哈密顿量的简单加和,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right), \quad (3.8)$$

其中 $V(\mathbf{r})$ 是晶体中的电子感受到的有效势能. 这个有效势不能仅仅是原子核产生的静电势, 还包含了静态的电子-电子相互作用, 通常可以通过哈特里-福克近似或者密度泛函理论等平均场理论得到.

基于 (3.8) 的形式, 多体波函数可以简单地分解为单体波函数 $\psi_i(\mathbf{r})$ 的乘积. 可以对单粒子薛定谔方程求解 $\psi_i(\mathbf{r})$, 再应用费米-狄拉克分布, 得到多电子

体系的物理性质. 对于晶体, 单粒子波函数 $\psi_i(\mathbf{r})$ 的求解似乎并非易事, 因为理想晶体在空间中无限延伸. 由菲利克斯·布洛赫在 1928 年提出的布洛赫定理告诉我们, $\psi_i(\mathbf{r})$ 可以被分解为 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 的形式, 其中 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是原胞周期的函数. 布洛赫定理不仅使得对晶体中无相互作用电子的波函数求解变得简单, 而且它揭示出晶体中的单电子的波函数是调制的平面波, 可以像自由空间中的平面波一样自由穿梭. 布洛赫波函数对应的波矢 \mathbf{k} 不是电子的动量, $\hbar\mathbf{k}$ 时常被称为晶格准动量. 单电子态的本征能量也是 \mathbf{k} 的函数, 写作 $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$, 被称为能带. 因此基于布洛赫定理的晶体电子结构理论, 也被称为能带理论或能带论.

3.1 布洛赫定理和能带论

让我们先考虑晶体中的单电子哈密顿量. 简单起见, 我们先忽略自旋轨道耦合, 考虑非磁性的体系薛定谔方程. 此时哈密顿量与自旋无关, 我们只需要考虑无自旋的费米子

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}). \quad (3.9)$$

能级 ε 按照费米分布填充, 每个能级中可以填入一对自旋反平行的电子. 由于晶体具有平移对称性, 电子感受到的晶格势¹⁰ $V(\mathbf{r})$ 是原胞周期的¹¹函数

$$T_{\mathbf{R}}V(\mathbf{r}) \equiv V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

其中我们定义了平移算符 $T_{\xi}\varphi(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | [e, -\xi] | \varphi \rangle = \varphi(\mathbf{r} + \xi)$, \mathbf{R} 为晶体的格矢

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^d n_i \mathbf{a}_i. \quad (3.11)$$

注意到对任意位移矢量

$$\begin{aligned} \langle f | T_{\xi} | g \rangle &= \int d^3r f^*(\mathbf{r}) T_{\xi} g(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3r f^*(\mathbf{r}) g(\mathbf{r} + \xi) \\ &= \int d^3r f^*(\mathbf{r} - \xi) g(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

可以得到

$$\langle f | T_{\xi} | g \rangle = \langle T_{-\xi} f | g \rangle. \quad (3.12)$$

考虑施加哈密顿量和格矢平移到任意波函数 $\varphi(\mathbf{r})$

$$T_{\mathbf{R}} \left(\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \varphi(\mathbf{r}) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \right) T_{\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r}).$$

注意到晶格势 $V(\mathbf{r})$ 的原胞周期性, 可以得出格矢平移操作与晶体哈密顿量对易

$$[T_{\mathbf{R}}, H] = 0, \text{ 或者 } T_{\mathbf{R}} H T_{\mathbf{R}}^{-1} = H. \quad (3.13)$$

10: lattice potential

11: cell periodic

因此, 如果 $|\psi\rangle$ 是 H 的本征波函数 $H|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle$, 那么 ψ 也可以是格矢平移的本征态

$$T_{\mathbf{R}}|\psi\rangle = e^{i\chi(\mathbf{R})}|\psi\rangle.$$

由于平移操作是对易的 $T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}$, 可以推断, $\chi(\mathbf{R})$ 为 \mathbf{R} 的线性标量函数. 这就是布洛赫定理¹²: 晶体哈密顿量的本征函数具有如下性质

$$T_{\mathbf{R}}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (3.14)$$

其中, 我们引入了波矢 \mathbf{k} 来标记本征波函数. 逻辑上, 布洛赫定理是晶体的平移群为阿贝尔群 (所有群元对易) 和格矢平移与晶体哈密顿量对易的结果.

如果一个函数满足 (3.14), 都可以称为布洛赫函数. 注意布洛赫函数不一定是晶体哈密顿量 H 的本征函数. 不难看出, 如果函数可以写为

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|u_{\mathbf{k}}\rangle, \quad (3.15)$$

其中 $|u_{\mathbf{k}}\rangle$ 是晶胞周期的函数, 也必定是布洛赫函数; 反之如果函数具有 (3.14) 的变换, 一定可以写作 (3.15) 的形式. 因此, (3.14) 和 (3.15) 是布洛赫定理的两种等价表述. $u_{\mathbf{k}}$ 是布洛赫函数 $\psi_{\mathbf{k}}$ 的原胞周期部分. 考察两个布洛赫函数的内积

$$\langle\psi_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}'}\rangle = \langle\psi_{\mathbf{k}}|T_{-\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}}|\psi_{\mathbf{k}'}\rangle = e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}}\langle\psi_{\mathbf{k}}|\psi_{\mathbf{k}'}\rangle, \quad (3.16)$$

因此分属于两个波矢 \mathbf{k} 和 \mathbf{k}' 的布洛赫函数正交, 除非 $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ 为倒格矢. 本质上, 这是因为两个不同波矢 \mathbf{k} 和 \mathbf{k}' 的布洛赫函数是平移群的不同不可约表示, 因而正交.

波矢 \mathbf{k} 的取值需要通过引入边界条件才能确定. 如同处理晶格振动问题一样, 通常会采用波恩-冯卡曼边条件. 设宏观晶体在晶体 d 个基矢方向上分别重复 N_1, N_2, \dots, N_d 次. 波恩-冯卡曼边条件意味着晶体的一个“表面”与对面的“表面”处波函数相等

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, d. \quad (3.17)$$

比照 (3.14) 得 $N_i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i = l_i 2\pi$, 其中 l_i 为整数. 那么以倒格矢为基, 由于关系 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, 波矢的取值为

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^d \frac{l_i}{N_i} \mathbf{b}_i. \quad (3.18)$$

因此, 倒空间中允许的 \mathbf{k} 点形成规则的网格, 每一个 d 维小格子是一个平行多面体: 1 维是线段, 2 维是平行四边形, 3 维是平行六面体. 倒空间原胞 (例如布里渊区) 中允许的 \mathbf{k} 点数为 $N = N_1 \times N_2 \times \dots \times N_d$, 等于宏观晶体中的原胞数. 对于宏观晶体, N_i 可以看做是趋近于无穷大的整数, \mathbf{k} 点间距趋近于零, 看以看做是准连续的.

需要注意, \mathbf{k} 点的选择总是可以限制在倒空间的一个原胞内, 例如 $\mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_d$ 张开的平行多面体, 或者一个布里渊区. 可以这样考虑这个问题. 设 \mathbf{k} 在第一布里渊区, 那么对于非零倒格矢 \mathbf{G} , $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ 则在其他布里渊区. 那么根据 (3.14), $\psi_{\mathbf{k}}$ 和 $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ 其实是等同的布洛赫函数.¹³ 虽然晶体哈密顿量本征态 $\psi_{\mathbf{k}}$ 和 $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ 物理上对应同一个单粒子态, 它们之间仍可以差一个乘式

13: 在群表示论的语言中, 对平移算符而言, 都是相同的不可约表示.

的相位因子, 这称为 $U(1)$ 规范自由度. 不过我们通常会规定, $\psi_{\mathbf{k}}$ 和 $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ 完全相等, 这称为周期规范¹⁴. 当然, 对应的本征能量也相等, 因此

$$\begin{aligned} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle &= |\psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle, \\ \varepsilon_{n\mathbf{k}} &= \varepsilon_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

其中 n 称为能带指标. 人们通常把得到的 $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ 沿着特别的 \mathbf{k} 路径作图, 这样的图称为能带, 所表达的晶体电子结构也相应的被称为能带结构¹⁵.

有了能带结构 $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$, 我们就可以讨论晶体中无相互作用电子的基本物性. 注意 $\psi_{n\mathbf{k}}$ 为单粒子态, 晶体中的电子会由按能量高低占据这些单粒子态, $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ 的占据数由费米-狄拉克分布 $f^0(\varepsilon)$ 决定. 因此有了能带结构, 我们就可以如同索末菲电子气模型一样, 讨论晶体中无相互作用电子体系的热力学. 例如能带电子的总能为

$$E = g_s \sum_{n\mathbf{k}} \varepsilon_{n\mathbf{k}} f^0(\varepsilon_{n\mathbf{k}}), \quad (3.20)$$

总电子数为

$$N_e = g_s \sum_{n\mathbf{k}} f^0(\varepsilon_{n\mathbf{k}}). \quad (3.21)$$

可以借助索末菲展开进行类似的计算. 而能带电子在外场下的运动, 将在下一章讲解. 下面我们先介绍求解晶体薛定谔方程 (3.9) 的基本方法: 近自由电子近似¹⁶和紧束缚近似¹⁷. 之后, 再进一步讨论布洛赫函数的一般性质.

3.2 平面波方法

§1. 平面波法

用平面波为基,

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{L^d}}, \quad (3.22)$$

上式中 L^d 是晶体的体积, 从而满足正交归一关系

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{L^d} \int d^d r e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} = \frac{(2\pi)^d}{L^d} \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (3.23)$$

其中 $\delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}')$ 为狄拉克 δ 函数¹⁸, $\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ 是克罗内克 δ 函数¹⁹; 前者具有体积的量纲, 在积分中使用, 而后者无量纲, 在求和中使用. 例如如下归一关系

$$\int d^d k \delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = 1. \quad (3.24)$$

有效势 $V(\mathbf{r})$ 是周期函数, 可以写为傅里叶级数, 其中仅在倒格矢处的傅里叶非零

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \\ V_{\mathbf{G}} &= \frac{1}{v} \int_{\text{晶胞}} d^d r e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (3.25)$$

14: periodic gauge

15: bandstructure

16: nearly-free electron approximation

17: tight-binding approximation

18: Dirac delta function. 从数学的角度, 狄拉克 δ 函数不能被称为函数, 而是分布, 因为在实轴上定义的函数, 如果仅在有限的点取值非零, 其总积分必须为零.

19: Kronecker delta function

其中 v 是晶胞体积. 可以验证, 因为

$$\frac{1}{v} \int_{\mathcal{V}} d^d r e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}, \quad (3.26)$$

(3.25) 中的两行自洽. 上式的证明, 是注意到等号左边被积函数是周期函数, 可以将其延拓到全空间, 再利用 (3.24) 得到. 由于在哈密顿量上加减常数不会改变物理, 通常设定 $V_{\mathbf{G}=\mathbf{0}} = 0$.

根据布洛赫定理 (3.15), $\psi_{\mathbf{k}}$ 可做傅立叶级数展开

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} |\mathbf{k}-\mathbf{G}\rangle. \quad (3.27)$$

那么薛定谔方程左边的动能项为

$$\frac{p^2}{2m} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} |\mathbf{k}-\mathbf{G}\rangle$$

其中, 我们定义了自由电子的能级 $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \hbar^2 k^2 / 2m$. 势能项写为

$$\begin{aligned} V|\psi_{\mathbf{k}}\rangle &= \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} |\mathbf{k}-\mathbf{G}'+\mathbf{G}\rangle \\ &= \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} |\mathbf{k}-\mathbf{G}\rangle \end{aligned}$$

在第二行重新定义了哑变量 $\mathbf{G}' - \mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}, \mathbf{G}' \rightarrow \mathbf{G}'$. 因此, 薛定谔方程可以写作

$$\sum_{\mathbf{G}} \left((\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} \right) |\mathbf{k}-\mathbf{G}\rangle = 0.$$

根据平面波基的正交归一性 (3.23), 并注意到 $V_0 = 0$, 对于给定的晶格动量 \mathbf{k} 和倒格矢 \mathbf{G} 有

$$\left(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}} V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}. \quad (3.28)$$

我们发现, 在平面波基下写出的薛定谔方程, 不同的 \mathbf{k} 是完全分立的, 对于给定的 \mathbf{k} , 哈密顿量是以倒格矢 \mathbf{G}, \mathbf{G}' 为行列指标的方阵

$$h(\mathbf{k})_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}, \quad (3.29)$$

动能项出现在对角元, 势能项出现在非对角元. $\psi_{\mathbf{k}}$ 只包含平面波分量 $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \forall \mathbf{G}$, 与其他平面波完全无关; 也就是说, $\psi_{\mathbf{k}}$ 是所有波矢为 $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ 的平面波的线性叠加.

晶体哈密顿量在适当的基组下的矩阵可以被拆分成 \mathbf{k} 分立的块对角形式, 是普适的结论²⁰

20: 我不试图区分算符和对应的矩阵的符号, 这样符号会清爽一些. 具体一个符号是算符还是矩阵, 通常根据上下文是自明的, 不清楚的情况我会尽量说明.

$$H = \begin{bmatrix} \ddots & & & & \\ & h(\mathbf{k}_{i-1}) & & & \\ & & h(\mathbf{k}_i) & & \\ & & & h(\mathbf{k}_{i+1}) & \\ & & & & \ddots \end{bmatrix}, \quad (3.30)$$

其中对每一个 \mathbf{k}_i , $h(\mathbf{k}_i)$ 都是 (3.29) 给出的无穷维矩阵. 在实际的计算不能处理无穷维矩阵, 因此会截断倒格点 \mathbf{G} , $h(\mathbf{k}_i)$ 的维数即为选取的倒格点的个数 N . 那么在每一个 \mathbf{k} 点, 会得到 N 个本征值, 也就是说, 总共会有 N 条能带.

在引入晶格势之前, 我们先来考察晶格势为零时 (3.28) 的解, 这也被称为空晶格模型. 此时, $h(\mathbf{k})_{GG'} = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 \delta_{GG'}$ 为对角矩阵, 本征态的个数和倒格点的个数一样多, 本征值为 $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0$. 这也可以理解为从每一个倒格点为原点, 会有一条自由电子能带, 也就是每个 \mathbf{k} 点会有 N 条能带, 与上面的一般结论一致. 需要指出, 空晶格的能带的上有许多能带简并点, 使得从不同倒格点出发的抛物线型能带简并. 例如, 对于从原点 \mathbf{O} 和倒格点 \mathbf{G} 出发的两条能带, 对满足线性方程

$$\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{G}} = \frac{1}{2}G \quad (3.31)$$

的 (超) 平面上的 \mathbf{k} . 这样的平面是连结原点 \mathbf{O} 和 \mathbf{G} 的线段的垂直平分面, 也就是布拉格面²¹.

作为另一个简单的示例, 作为例子考虑一维晶体, 原胞长度为 a . 设电子感受到的有效势为

$$V(x) = 2U \cos(2\pi x/a). \quad (3.32)$$

对应倒格子原胞的长度为 $b = 2\pi/a$. 其傅立叶分量只有在 $k = \pm b$ 时非零, $V_{\pm b} = U$. 那么在平面波基组下, $h(k)$ 具有如下形式

$$h(k) = \begin{bmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & & & & & & & \\ & U & \varepsilon_{k-2b}^0 & U & & & & & & \\ & & U & \varepsilon_{k-b}^0 & U & & & & & \\ & & & U & \varepsilon_k^0 & U & & & & \\ & & & & U & \varepsilon_{k+b}^0 & U & & & \\ & & & & & U & \varepsilon_{k+2b}^0 & U & & \\ & & & & & & \ddots & \ddots & \ddots & \end{bmatrix}.$$

较之于图3.1, 图3.2中的能带结构出现了一个重要的新特征. 空晶格的能带从最低的能量往上, 所有的能量上都有单粒子态. 然而在晶格势不为零时, 图3.2中的能带结构里, 出现了一些有限的能量段上, 没有单粒子态了. 在能带结构上没有电子态的有限能量间隙, 被称为能隙²²、带隙²³或者禁带²⁴. 能隙是量子力学和周期晶体结构的共同结果, 是在德鲁达或者索墨菲的金属电子学中所不具有的新概念, 我们后面将进一步理解能隙的出现的原因和其物理效应. 特别要注意, 在这个模型中, 能隙出现在原本简并的布拉格面上, 这一点在下一节中可以得到澄清.

如果我们选取周期规范 (3.19), 那么我们只需要选取倒空间的任意一个原胞, 就可以完整地表示所有的本征态波函数和能带结构. 一般来说人们会选取倒格子的魏格纳-赛茨原胞, 称为第一布里渊区²⁵, 来展示能带结构. 通常第一布里渊区会简称为布里渊区, 缩写为 BZ, 跟魏格纳-赛茨原胞一样, 是具有晶格点群对称性的超多面体. 使用第一布里渊区中的本征态的波函数和能带可

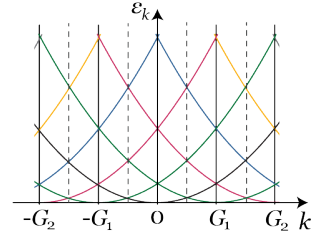


图 3.1: 空晶格的能带.

21: Bragg plane

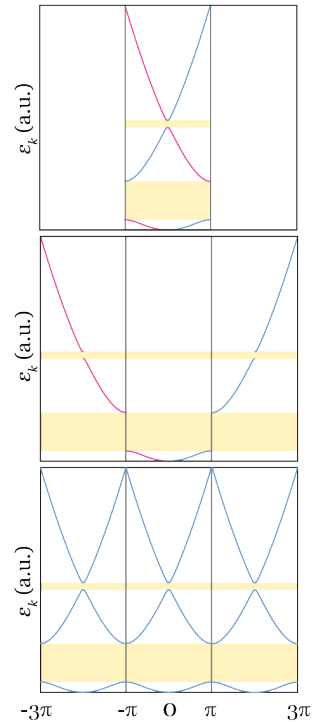


图 3.2: 一维晶格的电子气能带. ch05-plots.nb: 61 个平面波, $U = 2.0$

22: energy gap

23: bandgap

24: forbidden band

25: the first Brillouin zone

26: reduced zone representation

以完全描述晶体中无相互作用电子态, 这被称为约化区表象²⁶, 如图3.2(a)所示.

27: extended zone representation

虽然现在大多数情况下都采用约化区表象来展示能带结构, 这里也提一下另外两种展示能带的方式. 扩展区表示²⁷的展示方式会从完全自由电子的能带 ε_k^0 出发, 考虑在晶格势影响下, 出现的能带, 如图3.2(b)所示. 不难看出, 约化区表示的能带, 可以通过将扩展区表示的能带中不处于第一布里渊区的能带段通过倒格矢平移至第一布里渊区得到, 这个操作被称为能带折叠²⁸; 图3.2(a-b)中红蓝两色能带各自对应展示这样的关系. 周期区表示²⁹则根据能带对 \mathbf{k} 的周期性将能带复制到所有的布里渊区.

28: band folding

29: peridodic zone representation

30: nearly free electron approximation

31: 本节参考 Ashcroft & Mermin, ch. 9, pp.152-159.

32: ionic core

§2. 近自由电子近似: 能隙, 费米面

早期的德鲁达和索墨菲金属电子论非常成功, 表明金属中的电子可以在零阶近似被当作是自由电子, 晶格的影响和相互作用可以被完全忽略. 现在我们知道, 当原子的价电子(最外壳层)只有 s 和 p 电子的单质, 在自由电子的基础上, 引入微弱的晶格势所带来的领头阶微扰就可以很好的描述其电子结构.^{AM} 这样的晶体电子结构方法称为近自由电子近似^{30, 31}.

通常, 内层电子由于受到原子核的束缚, 在许多低能的过程中并不重要, 对在外场下的变化亦不显著, 因此可以将原子核和内层电子当作是刚性的离子, 称为离子实³². 原子核和电子之间具有长程的库伦相互作用. 虽然原子核对价电子影响最强的区域在原子核附近, 然而由于泡利不相容原理, 价电子受到包裹原子核的内层电子排斥, 空间分布上(相较于内层电子)更加远离原子核. 加上电子本身具有电荷可以屏蔽一部分核电荷, 因而价电子感受到的晶格势被进一步削弱.

近自由电子近似正是基于以上图像, 认为晶格势 V 非常弱, $\psi_{\mathbf{k}}$ 与平面波非常接近. 重写 (3.28) 得到

$$(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}. \quad (3.33)$$

现在考察在 \mathbf{k} 处, 发源于 \mathbf{K} 的自由电子能带, $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$, 且 \mathbf{k} 远离布拉格面

$$|\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0| \gg \|V\|, \forall \mathbf{G} \neq \mathbf{K}. \quad (3.34)$$

33: 大 O 记号, 此处为无穷小渐进, 表示领头阶小量.

对于微弱的晶格势, $\varepsilon_{\mathbf{k}} \approx \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 + \delta\varepsilon$, 其中 $\delta\varepsilon \sim O(V)$.³³ 此时, $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} \approx 1$, $c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \approx 0, \forall \mathbf{G} \neq \mathbf{K}$. 于是

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \frac{V_{\mathbf{K}-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0} + O(V^2). \quad (3.35)$$

在 (3.33) 中取 $\mathbf{G} = \mathbf{K}$, 并将上式代入等式右边, 消除等式两边共同的因子 $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 + \sum_{\mathbf{G}} \frac{|V_{\mathbf{G}-\mathbf{K}}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0} + O(V^3). \quad (3.36)$$

(3.35) 表明, 在晶格势的作用下原本独立的 $|\mathbf{k}-\mathbf{G}\rangle$ 平面波分量会混合起来形成布洛赫波函数, 混入的几率幅正比于连接 $\mathbf{k}-\mathbf{G}$ 和 $\mathbf{k}-\mathbf{K}$ 的晶格势 $V_{\mathbf{K}-\mathbf{G}}$, 反比于两个自由电子态的能量差. 从 (3.36) 式可以看出, 这样的混合可以带来 V^2 阶的能级修正. 如果 $\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 > \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$, 自由电子的能量会降低, 反之自由电子

的能量会上升. 简而言之, 原本自由电子态在微弱晶格势的作用下发生能级排斥, 这当然也是 (非简并) 微扰的一般结果.

但是但是但是, 上面的分析对于接近布拉格面的倒空间区域并不适用, 因为我们在前一节已经发现, 在布拉格面上自由电子态存在简并, 在布拉格面附近电子态也是接近简并的, 此时能量移动对于自由电子的能量差不能作为小量, 上面的过程失效.

我们考虑最简单的近简并情形, \mathbf{k} 只接近一个布拉格面 (对应倒格矢 \mathbf{G}), 同时远离其他所有的布拉格面. 接近简并的自由电子态为 $|\mathbf{k}\rangle$ 和 $|\mathbf{k} - \mathbf{G}\rangle$, 我们可以忽略其他所有的自由电子态的影响, 因此可以写下如下本征值方程

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 & V_G \\ V_G^* & \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{\mathbf{k}} \\ c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \end{bmatrix} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \begin{bmatrix} c_{\mathbf{k}} \\ c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \end{bmatrix} \quad (3.37)$$

我们看到, 这是一个在两个平面波态的希尔伯特子空间的两能级问题.

一般的两能级问题的将哈密度量矩阵可以写作

$$\begin{aligned} H &= h_0 + \mathbf{h} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \\ \mathbf{h} &= [h_x, h_y, h_z] = h[\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta], \end{aligned} \quad (3.38)$$

其中 h_i 均为实数. 容易验证, 两能级体系的本征能量和波函数可以写为

$$E = h_0 \pm h, \quad (3.39)$$

$$|\psi_{-}\rangle = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} \\ \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix}, \quad |\psi_{+}\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix}. \quad (3.40)$$

对于 (3.37)

$$\begin{aligned} h_0 &= \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0}{2}, \\ \mathbf{h} &= [\operatorname{Re} V_G, -\operatorname{Im} V_G, \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0}{2}], \end{aligned} \quad (3.41)$$

立刻得到

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(\pm)} = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0}{2}\right)^2 + |V_G|^2}. \quad (3.42)$$

我们发现, 如果 V_G 不为零, 则原本无能隙的自由电子态会出现能隙. 如图3.3所示, 由于晶格势的作用, 本来线性接近布拉格面的自由电子能带发生弯曲, 越靠近布拉格面弯曲越大, 在布拉格面处出现能隙, 大小为 $2|V_G|$.

现在观察一下能隙处的波函数的特性. 在 $\mathbf{k} = \mathbf{G}/2$ 处, $h_z = 0$, $\theta = \pi/2$. 能隙上下的两个布洛赫态的波函数分别为

$$\begin{aligned} \psi^{(-)}(\mathbf{r}) &= -i\sqrt{\frac{2}{L^d}} e^{i\phi/2} \sin \frac{\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} - \phi}{2}, \\ \psi^{(+)}(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{2}{L^d}} e^{i\phi/2} \cos \frac{\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} - \phi}{2}. \end{aligned} \quad (3.43)$$

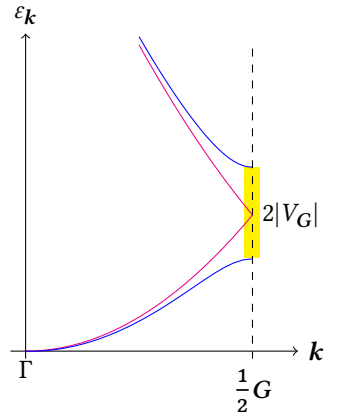


图 3.3: 自由电子由于晶格势散射, 在布拉格面附近打开能隙, 能隙的大小约为 $2|V_G|$.

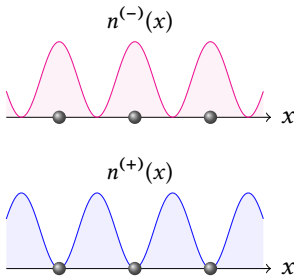


图 3.4: 近自由电子气的能隙处的电子密度.

34: band edge

35: group velocity

可见, 电子的几率密度在上下能带边³⁴处为

$$\begin{aligned} n^{(-)}(\mathbf{r}) &= \frac{2}{L^d} \sin^2 \frac{\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} - \phi}{2}, \\ n^{(+)}(\mathbf{r}) &= \frac{2}{L^d} \cos^2 \frac{\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} - \phi}{2}. \end{aligned} \quad (3.44)$$

因而, 电子的电荷密度的零点和极大值点在空间中交错出现, 如果晶体没有特别的对称性, 两个布洛赫态感受到不同的晶格势, 获得不同的能量, 从而打开能隙. 例如, 对于 (3.32) 所描述的一维晶格势, 在 $G = 2\pi/a$ 处非零, 且由于中心反演对称性, $V_{2\pi/a} = U < 0$ 为实数 ($\phi = \pi$), 则带边的电子密度如图3.4所示. 简而言之, 晶体中的能隙的出现体现了由于晶格势带来的电子密度的不均匀.

在近自由电子近似下, 微弱的晶格势不仅仅造成能隙, 而且也造成布拉格面附近的能带弯曲. 由式 (3.42) 可得, 在布拉格面上两支能带的群速度³⁵

$$\mathbf{v}_{nk} = \frac{\partial \varepsilon_{nk}}{\hbar \partial \mathbf{k}} \quad (3.45)$$

为 (按通用管理, 下标 n 为能带指标)

$$\mathbf{v}_{nk} = \frac{\hbar}{m} (\mathbf{k} - \mathbf{G}/2), \quad (3.46)$$

与布拉格面平行. 也就是说, 能带在 \mathbf{k} 空间的梯度垂直于布拉格面, 因此穿过布拉格面的等能面必然垂直于布拉格面.

对于能带体系, 费米面是特别的一类等能面, 定义为

$$\varepsilon_{nk} = \varepsilon_F. \quad (3.47)$$

我们考虑二维方格子上近自由电子气体的费米面. 对于特定浓度的空晶格电子气, 如图3.5(a-b)所示, 其费米面恰好穿过第一布里渊区边界. 在晶格势出现后, 原本圆形的费米面在布里渊区边界处发生弯曲, 被分割为曲线段. 在周期表象下 (图3.5(e)), 可以看到费米面形成了一些小的封闭曲线, 它所环绕的区域被形象地称“口袋”. 依据其占据情况, 电子占据的口袋称为电子口袋³⁶, 电子占据的口袋称为空穴口袋³⁷. 能带中电子和空穴的概念之后会进一步讨论.

36: electron pocket

37: hole pocket

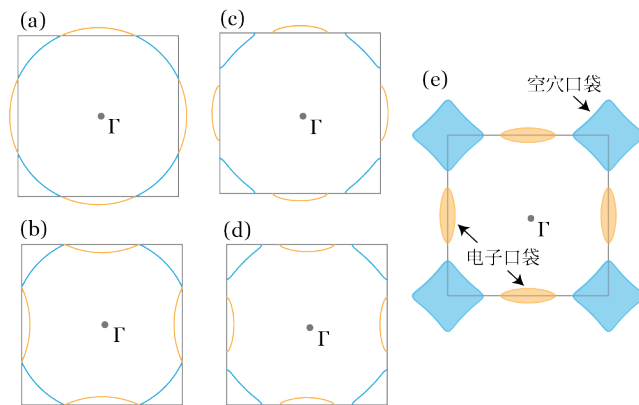
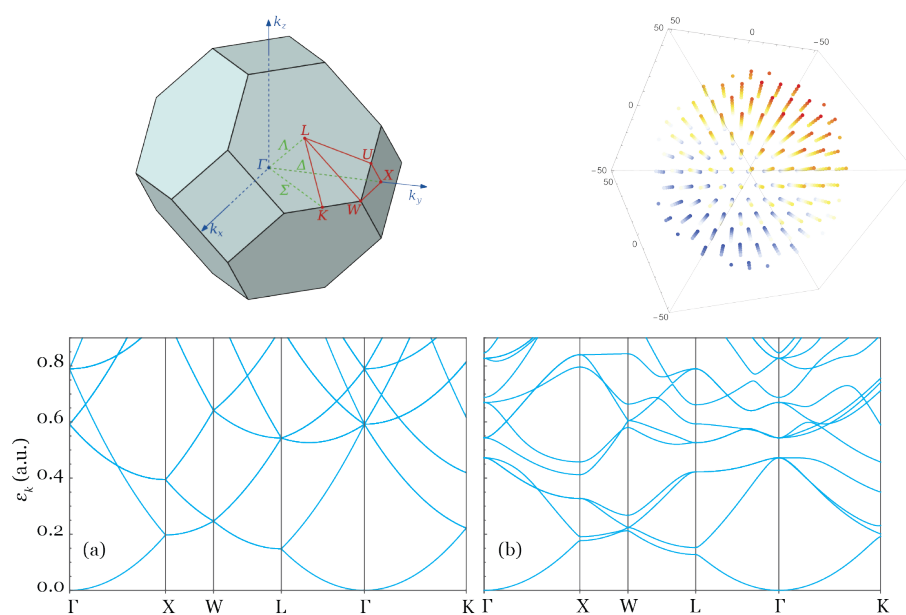


图 3.5: 二维方格子上电子气的费米面.

以上的分析和结论虽然是基于弱的晶格势的微扰论得到,但是对于一般的能带结构,往往也是适用的. 作为展示,在图3.6中展示了 fcc 单原子晶体的空晶格能带和基于 (3.28) 所计算得到的能带. 可以看到,原本的自由电子能带在晶格势的作用下,在布拉格面上出现能隙,也在高对称路径上产生能带劈裂. 一般而言,能带中的简并和能带劈裂往往可以通过晶体对称性的表示论理解,这超出了本课程讨论的范围,就不进一步讨论. 基于平面波的能带计算中,离子实对价电子的势也需要特别考虑. 真实价电子波函数在靠近原子核的区域是快速振荡的,以保持和内层电子波函数正交. 这就要求使用大量的平面波,才能准确描述这样的空间振荡,使得计算变得昂贵. 为了规避这个问题,也基于物理的考虑,人们往往会使用所谓的赝势³⁸来描述离子实和价电子的相互作用. 赝势的构造,使得与之对应的价电子波函数(称为赝波函数)在靠近原子核的区域平滑,而在远离原子核的波函数与真实波函数等同. 此处,我们使用了 Ashcroft 提出的空实赝势³⁹(加入了托马斯-费米屏蔽)

$$v_{\text{empty core}}(r) = \begin{cases} 0, & r \leq R_c, \\ -\frac{k_e u e^{-pr}}{r}, & r > R_c, \end{cases} \quad (3.48)$$

其中 k_e 是库伦常数, $1/p$ 为屏蔽长度. 虽然形式简单,我们得到的能带与文献中 fcc 铝的能带结构也颇为相似.⁴⁰ 现代电子结构计算中的赝势更为复杂,种类繁多,有兴趣的读者可以参考相关专著.⁴¹



38: pseudopotential

39: empty-core pseudopotential

40: Walter A. Harrison. *Phys. Rev.* 118, 1182 (1960).41: Richard Martin. *Electronic Structure Methods*, CUP (2004).

图 3.6: 面心立方晶格的能带结构. (a) 空晶格能带. (b) 使用屏蔽的空实势计算, $v(k) = -\frac{4\pi u \cos(R_c k)}{k^2 + p^2}$ (原子单位, 见 N. W. Ashcroft, *Phys. Lett.* 23, 48 (1966)). $u = 0.2, p = 5.0, R_c = 2, a = 10.0$. 使用了 701 个平面波. 布里渊区图来自维某基.

3.3 紧束缚方法

§1. 原子轨道基组线性组合

首先考虑氢分子离子 H_2^+ 的电子结构. 在孤立氢原子中, 能级按照 $-1/n^2$ 的顺序排列. 最低能级 $E_0 = -13.6$ eV, 远低于其他激发态能级, 其轨道的空间尺度为玻尔半径, 处于基态的电子被紧紧的束缚在质子附近. 当两个质子相互

42: 因此质子的动能被淬灭, 等同于对有限质量质子引入波恩-奥本海默近似

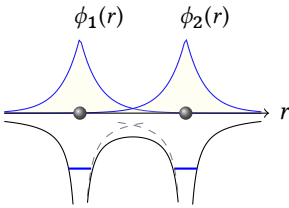


图 3.7: 氢分子离子模型.

靠近, 但距离并不太小时, 预期新的基态是原本两个基态的加上相互扰动形成. 对于无穷质量的质子⁴², 电子哈密顿量为

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} - \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|}, \quad (3.49)$$

\mathbf{R}_i 为质子的位置, \mathbf{r}, \mathbf{p} 为电子位置和动量.

若我们认为孤立原子的基态波函数, 也就是原子轨道⁴³, $\phi_i, i = 1, 2$ 可以较好地近似分子离子的低能电子激发, 则用 ϕ_i 来展开上述哈密顿量. 令

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2, \quad (3.50)$$

代入 (3.49) 所对应的单粒子薛定谔方程的系数方程

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = \varepsilon \begin{bmatrix} 1 & \mathcal{O} \\ \mathcal{O} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}, \quad (3.51)$$

43: atomic orbital

44: overlap integral

其中 $\mathcal{O} = S_{12}$, 交叠积分⁴⁴定义为

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle. \quad (3.52)$$

我们假设 ϕ_i 为坐标的实函数, 且已经归一化, 交叠矩阵的对角元 $S_{ii} = \langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$. $H_{11} = H_{22} = E_0 + \delta E$, 其中 δE 来自于另一个质子对原子基态能量的修正. 对角元对应了电子处于其中一个原子的能量, 常常被称为在位能⁴⁵. 非对角元

45: on-site energy

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle, \quad i \neq j, \quad (3.53)$$

46: hopping integral

47: hopping energy

反映了电子在不同能级之间跃迁所带来的动能弛豫, 常常被称为跃迁积分⁴⁶或者跃迁能⁴⁷.

我们通常倾向于使用正交归一的基组, 避免交叠积分在计算中出现. 为此, 我们先将基组正交化. 有不同的办法可以得到不同的正交基组. 从直观的角度可以看出, 可以通过在 ϕ_1 中混入少量 ϕ_2 , ϕ_2 中混入少量 ϕ_1 , 得到一套新的基组,

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_1 &= \frac{\phi_1 + x\phi_2}{\sqrt{1 + x^2 + 2\mathcal{O}x}} \\ \tilde{\phi}_2 &= \frac{x\phi_1 + \phi_2}{\sqrt{1 + x^2 + 2\mathcal{O}x}} \end{aligned} \quad (3.54)$$

取 $x = (\sqrt{1 - \mathcal{O}^2} - 1)/\mathcal{O}$, 可以消除掉交叠积分, 使得 $\tilde{\phi}_i$ 为正交归一基组.

那么在新定义的基组下, (3.51) 可以写为

$$\begin{bmatrix} E & V \\ V & E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{c}_1 \\ \tilde{c}_2 \end{bmatrix} = \varepsilon \begin{bmatrix} \tilde{c}_1 \\ \tilde{c}_2 \end{bmatrix}, \quad (3.55)$$

此处 E 是 $\tilde{\phi}_i$ 的在位能, V 是 $\tilde{\phi}_i$ 的跃迁积分. 由 (3.39) 可得氢分子离子的最低能级为

$$\varepsilon^{(\pm)} = E \pm |V|. \quad (3.56)$$

因此, 我们可以用一套以原子为中心的正交归一基组来描述氢分子的的低能电子激发.

如果分子或者固体中的原子间距大于原子轨道的尺寸, 那么周围原子的存在可以被看做是对孤立原子的原子轨道的微小扰动. 在这样一个极限下, 把电子态看做是由原子轨道的线性叠加似乎更为合理. 在分子体系的电子结构理论中, 这样的方法称为原子轨道线性组合法⁴⁸, 而在晶体的电子能带论中, 这往往称为紧束缚方法⁴⁹. 需要注意, 理论上我们可以建立完备的原子轨道基组, 因此紧束缚方法和平面波方法一样, 是能带论的不同表象. 然而在实际应用中, 往往我们 (希望) 使用少数原子轨道即可以很好地描述体系的低能电子激发, 在此情形下紧束缚方法又称为紧束缚近似⁵⁰.

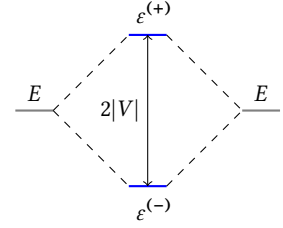


图 3.8: 氢分子离子能级图.

48: linear combination of atomic orbitals (LCAO)

49: tight-binding method

50: tight-binding approximation

§2. 紧束缚近似

布洛赫在 1928 年即提出, 可以将晶体中的原子轨道组合为布洛赫函数. 简单起见, 我们考虑单原子晶体, 每个原子上引入一个原子轨道 $|\phi_R\rangle$. 取布里渊区中的波矢 \mathbf{k} , 组合出布洛赫函数

$$|\phi_{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{R}} |\phi_{\mathbf{R}}\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (3.57)$$

对应的逆变换为

$$|\phi_{\mathbf{R}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} |\phi_{\mathbf{k}}\rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (3.58)$$

对应的逆变换为验证这是布洛赫函数

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}}|\phi_{\mathbf{k}}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{R}'} T_{\mathbf{R}}|\phi_{\mathbf{R}'}\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{R}'} |\phi_{\mathbf{R}'-\mathbf{R}}\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{R}'} |\phi_{\mathbf{R}'}\rangle e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'+\mathbf{R})} \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\phi_{\mathbf{k}}\rangle. \end{aligned} \quad (3.59)$$

如果我们假设 $\{\phi_{\mathbf{R}}|\mathbf{R} \in \text{格矢}\}$ 正交归一,

$$\langle \phi_{\mathbf{R}}|\phi_{\mathbf{R}'}\rangle = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}, \quad (3.60)$$

则容易验证, $\{\phi_{\mathbf{k}}|\mathbf{k} \in \text{波矢}\}$ 也正交归一

$$\langle \phi_{\mathbf{k}} | \phi_{\mathbf{k}'} \rangle = \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}')} \langle \phi_{\mathbf{R}} | \phi_{\mathbf{R}'} \rangle = \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (3.61)$$

51: 我们没有假设 $|\phi_{\mathbf{k}}\rangle$ 为 H 的本征态.

现在考察以 $\{\phi_{\mathbf{k}}|\mathbf{k} \in \text{波矢}\}$ 为基组的哈密顿量矩阵元, $\langle \phi_{\mathbf{k}} | H | \phi_{\mathbf{k}'} \rangle$. 由晶体哈密顿量 H 与格矢平移对易, $H|\phi_{\mathbf{k}'}\rangle$ 为对应波矢 \mathbf{k} 的布洛赫函数⁵¹, 因此当 $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ 时, $\langle \phi_{\mathbf{k}} | H | \phi_{\mathbf{k}'} \rangle$ 为零; 对于 $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$

$$H_{\mathbf{k}} = \langle \phi_{\mathbf{k}} | H | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{N_c} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \langle \phi_{\mathbf{R}} | H | \phi_{\mathbf{R}'} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} t_{\mathbf{R}}, \quad (3.62)$$

最后一步使用了晶体的平移不变性, 其中 $t_{\mathbf{R}}$ 为跃迁能 $\langle \phi_{\mathbf{R}} | H | \phi_{\mathbf{0}} \rangle$. 因此在 \mathbf{k} 空间, 哈密顿量可以写为

$$H = \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} H_{\mathbf{k}} |\phi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \phi_{\mathbf{k}}|. \quad (3.63)$$

不难验证, 在定义在格点上的原子轨道基组下哈密顿量为

$$H = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} t_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'} |\phi_{\mathbf{R}}\rangle \langle \phi_{\mathbf{R}'}|. \quad (3.64)$$

52: tight-binding Hamiltonian

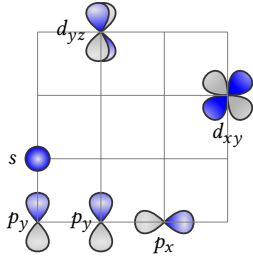


图 3.9: 二维方格子上的多轨道紧束缚模型.

这就是通常所说的紧束缚哈密顿量⁵². 注意由于 $\{\phi_{\mathbf{R}}\}$ 并不完备, 所以紧束缚哈密顿量只是完整单电子哈密顿量在原子轨道基组张开的子空间中的形式.

一般而言, 每个原胞内可以有多个原子, 每个原子上可以有多个原子轨道参与形成电子能带. 用指标 i, j 标记原胞内的原子轨道, 原子轨道的正交性写作

$$\langle \phi_{i\mathbf{R}} | \phi_{j\mathbf{R}'} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}. \quad (3.65)$$

紧束缚哈密顿量的一般形式为

$$H = \sum_{i\mathbf{R}, j\mathbf{R}'} t(i\mathbf{R}, j\mathbf{R}') |\phi_{i\mathbf{R}}\rangle \langle \phi_{j\mathbf{R}'}|. \quad (3.66)$$

其厄米性要求跃迁能有如下关系

$$t(i\mathbf{R}, j\mathbf{R}') = t(j\mathbf{R}', i\mathbf{R})^*. \quad (3.67)$$

引入变换

$$\begin{aligned} |\phi_{i\mathbf{k}}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{R}} |\phi_{i\mathbf{R}}\rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \\ |\phi_{i\mathbf{R}}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} |\phi_{i\mathbf{k}}\rangle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \end{aligned} \quad (3.68)$$

可得哈密顿量

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} |\phi_{i\mathbf{k}}\rangle H_{ij}(\mathbf{k}) \langle \phi_{j\mathbf{k}}|. \quad (3.69)$$

可见, 在布洛赫基组下哈密顿量在 \mathbf{k} 空间是完全分立的. 对于波矢 \mathbf{k} , 哈密顿

量矩阵 $H(\mathbf{k})$ 的矩阵元为

$$H_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} t(i\mathbf{R}' + \mathbf{R}, j\mathbf{R}'). \quad (3.70)$$

§3. 瓦尼尔函数

以上介绍的紧束缚近似, 隐含假设 $\phi_{i\mathbf{R}}$ 基组正交归一. 如果 $\phi_{i\mathbf{R}}$ 是原子基组, 那么这确实是一个近似. 不过, 瓦尼尔提出了另一套基组, 使得我们可以给每一个格点设定自然的表达能带的正交归一的基组, 称为瓦尼尔函数.⁵³

从晶体哈密顿量的本征波函数 (3.19) 出发. 我们可以定义对应格矢 \mathbf{R} 和能带 $n = 1, \dots, N_b$ 的瓦尼尔函数如下

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (3.71)$$

上式虽然形式上与式 (3.68) 一样, 但是这里的 $\psi_{n\mathbf{k}}$ 为晶体哈密顿量的本征波函数, 而式 (3.68) 中的 $\phi_{i\mathbf{k}}$ 是原子轨道组合成的布洛赫函数, 一般而言不是本征波函数.

当然, 对给定 \mathbf{k} 的本征波函数进行线性变换, 得到的新的一套函数仍然是布洛赫函数, 虽然不一定是本征波函数. 为了保持正交归一性, 线性变换是么正变换, 记作矩阵 $U(\mathbf{k})$. 为了保证周期规范 (3.19), $U(\mathbf{k})$ 为周期函数: $U(\mathbf{k}) = U(\mathbf{k} + \mathbf{G})$. 那么, 我们可以推广瓦尼尔函数的定义

$$|w_{a\mathbf{R}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{n\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle U_{na}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (3.72)$$

其中 $a = 1, \dots, N_b$. 不难看出, 瓦尼尔函数是布洛赫函数的么正变换, 因此利用布洛赫函数的正交归一性, 可以迅速验证其正交归一性

$$\langle w_{a\mathbf{R}} | w_{b\mathbf{R}'} \rangle = \delta_{ab} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}. \quad (3.73)$$

由此可见, 由于 $U(\mathbf{k})$ 所引入的规范自由度, 瓦尼尔函数并不唯一. 这也为瓦尼尔函数的构造提供可变参量, 人们希望通过选取 $U(\mathbf{k})$, 以优选所得瓦尼尔函数的某些特性. 通常认为 (或者希望) 电子体系对局域扰动的响应是短程的,⁵⁴ 所以会构造某种形式的局域瓦尼尔函数.⁵⁵ 正如原子轨道可以选为 $SO(3)$ 群的不可约表示, 瓦尼尔函数可以选为对应原子的点位对称性的不可约表示.

一般而言, 局域瓦尼尔函数的存在性并没有保障. 这个话题超出了本课程的教学范畴, 我们先不深究, 只是简单陈述一些已知结论. 通过研究一维定态薛定谔方程 (无自旋轨道耦合) 对应的边条件问题, 孔恩证明了有中心反演的一维体系可以得到指数局域的瓦尼尔函数.⁵⁶ 不过, 孔恩的证明没法向高维推广. 后来 Nenciu 通过投影算符的技巧证明: 对于任意维度的有无反演体系, 孤立的能带总是具有局域的瓦尼尔函数.⁵⁷ 对于多数实际应用, 我们可以认为我们所讨论的原子轨道基组其实是长得象原子轨道的瓦尼尔函数, 满足正交归一性.

53: G. H. Wannier, *The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals*, *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).

54: E. Prodan and W. Kohn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 11635 (2005).

55: N. Marzari and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, 12847 (1997).

56: W. Kohn, *Phys. Rev.* **115**, 809 (1959).

57: G. Nenciu, *Commun. Math. Phys.* **91**, 81 (1983).

3.4 能带模型举例

§1. 一维单原子链

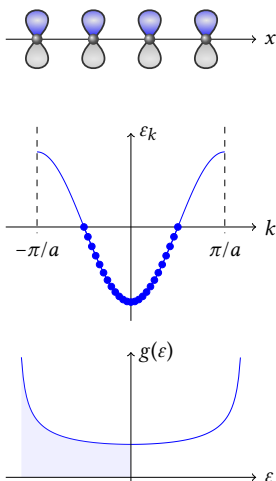


图 3.10: 一维单原子紧束缚模型.

在本节我们考察一维单原子链的紧束缚模型. 设晶格常数为 a , 那么对应格点 x (整数) 的原子轨道记作 $|x\rangle$. 假设原子轨道足够局域, 仅有最近邻跃迁是主导的, 可以安全地忽略更为远程的跃迁. 设最近邻跃迁能为 $-t$, ($t > 0$) 那么紧束缚近似下的哈密顿量写为

$$H = -t \sum_x (|x\rangle\langle x+a| + |x+a\rangle\langle x|) = \sum_x [(-t)|x\rangle\langle x+a| + \text{H.c.}] \quad (3.74)$$

第二个等号后求和下的 H.c. 指加号前那一项的厄米共轭. 那么根据 (3.57) 的变换, 立刻可以写出

$$H = \sum_k \varepsilon_k |k\rangle\langle k| \quad (3.75)$$

其中对 k 求和局限在第一布里渊区, 能带色散关系为

$$\varepsilon_k = -2t \cos(ak). \quad (3.76)$$

电子是费米子, 所以每一个布洛赫态 $|k\rangle$ 中填充的电子遵从费米分布. 在零温时, 填充的最高能级称为费米能级. 那么平均每个原子的电子数为

$$\frac{N_e}{L} = \frac{2}{L} \sum_k^{\varepsilon_k \leq \varepsilon_F} = 2 \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk}{2\pi} \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_k) = \frac{2}{\pi} |k_F|, \quad (T=0) \quad (3.77)$$

其中 $g_s = 2$ 的因子来自自旋简并, $\theta(\varepsilon_F - \varepsilon_k) = f^0(\varepsilon_k; T=0)$ 零温费米-狄拉克分布函数. 如果每个原子有一个电子, 可得费米波矢为 $k_F = \pm\pi/2$, 对应 $\varepsilon_F = 0$, 此时能带处于半填充. 这正是预期的结果, 因为每个原子上一个轨道, 最多填充两个电子, 因此一个每个原子上一个电子恰好使得能带半填充.

上面的计算也可以这么完成. 将自旋简并度记作 g_s , 在任意温度电子密度为

$$\frac{N_e}{L} = g_s \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk}{2\pi} f^0(\varepsilon_k) = \frac{g_s}{\pi} \int_0^{2t} d\varepsilon \frac{1}{|d\varepsilon/dk|} f^0(\varepsilon) = g_s \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) f^0(\varepsilon), \quad (3.78)$$

其中

$$g(\varepsilon) = \frac{\theta(2t - |\varepsilon|)}{\pi a \sqrt{(2t)^2 - \varepsilon^2}} \quad (3.79)$$

为 (单自旋) 单位体积态密度 (以下简称态密度). 不难验证, 零温下此结果与 (3.77) 一致. 态密度也可以这样计算

$$g(\varepsilon) = \int_{\text{BZ}} \frac{dk}{2\pi} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk}{2\pi} \delta(\varepsilon + 2t \cos(ak)). \quad (3.80)$$

根据 delta 函数的性质⁵⁸可以得到同样结果. 注意在带边⁵⁹, $k = 0, \pi$, 态密度发散. 由能带上的临界点 (导数为零) 所造成的态密度奇点, 被称为范霍夫奇点⁶⁰. 一维范霍夫奇点处, 态密度发散. 在高维体系能带会有不同的临界点, 对应的范霍夫奇点形式可能是态密度发散, 或者态密度不连续, 或者其一阶导数不连续, 后面会有展示.

58: $\delta(h(x)) = \sum_i \frac{\delta(x-x_i)}{|h'(x_i)|}$, x_i 为 $h(x)$ 的根.

59: band edge

60: van Hove singularity

如果我们把紧束缚模型看作是连续空间中电子薛定谔方程的离散形式, 现在尝试逆向工程紧束缚模型. 对原子链上的任意波函数

$$|\psi\rangle = \sum_x \psi(x)|x\rangle. \quad (3.81)$$

将哈密顿量 (3.74) 作用于此波函数, 得到

$$H|\psi\rangle = -2t|\psi\rangle - t \sum_x (\psi(x+a) - 2\psi(x) + \psi(x-a))|x\rangle. \quad (3.82)$$

上式右边括弧中的量是 $\psi(x)$ 二阶导数的中心差分公式, 因此可以引入如下连续空间定态薛定谔方程

$$H\psi(x) \approx \left(-2t - \frac{\hbar^2}{2m_*} \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi(x) = \epsilon\psi(x). \quad (3.83)$$

显然, 这里的有效质量为

$$m_*^{-1} = \frac{2a^2t}{\hbar^2}. \quad (3.84)$$

因此, 在基于格点的紧束缚模型中的跃迁能恰恰反映了在连续空间中的动能算符. 由于电子被嵌入到了更为复杂的晶体势, 所以其在外场下体现的粒子特性也发生了改变, 需要引入有效质量描述.

上面的结果, 可以简单地推广到高维的立方格子. 对于 d 维立方格子只有最近邻跃迁的紧束缚模型, 我们可以立刻得到其色散关系为

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -2t \sum_{l=1}^d \cos(ak_l),$$

k_l 为 \mathbf{k} 的 l 笛卡尔分量.

对于二维方格子, 其态密度为

$$g(\epsilon) = \frac{K\left(\sqrt{1 - \epsilon^2/(4t)^2}\right)}{2\pi^2 a^2 t}$$

其中 $K(z)$ 为第一类完全椭圆积分. 三维简单立方晶格紧束缚模型的态密度为

$$g(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2 a^3 t} \int_0^\pi d\phi \frac{4t}{\epsilon - 2t \cos \phi} K\left(\frac{4t}{\epsilon - 2t \cos \phi}\right), \quad (3.85)$$

需要数值计算上式中的积分.

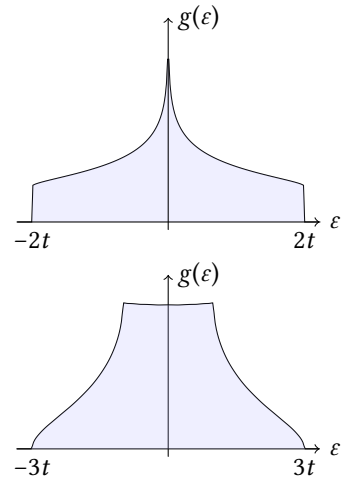


图 3.11: 二维方格子和三维简单立方格子单轨道紧束缚模型的态密度. 使用递归四面体积分方法数值计算得到.

§2. 二次量子化初步

借助简单的紧束缚模型, 可以对二次量子化和布局数表象给出一个蹙蹙的介绍. 虽然对于一般的无相互作用问题求解, 二次量子化的形式理论并不会体现太多优势, 不过它会让我更好地了解固体中的能带论是多电子问题的本质. 如果后面时间允许, 介绍超导微观理论时, 二次量子化是必要的. 如果希望系统深入地学习这个话题, 推荐的参考书为 *Quantum Theory of Many-Particle Systems* by Fetter and Wallecka.

观察紧束缚哈密顿量中的 $|x+a\rangle\langle x|$ 这一项作用在一维单原子链上的多电子态 $|\Psi\rangle$ 上 (不太严谨地)

$$(|x+a\rangle\langle x|)|\Psi\rangle. \quad (3.86)$$

虽然 $|\Psi\rangle$ 中, 格点 x 占据, 而 $x+a$ 格点非占据, 那么 $|x+a\rangle\langle x|$ 会把 x 上的电子拿走, 放到 $x+a$ 上. 我们可以把这个过程形象地成为跃迁⁶¹, 这是为什么 $-t$ 被称为跃迁能. 那么, 我们可以用一个算符 c_x 来表示在 x 湮灭一个电子, 对应的 c_x^\dagger 在 x 产生一个电子, 那么上面的跃迁项可以写为

$$c_{x+a}^\dagger c_x. \quad (3.87)$$

由于电子是自旋 1/2 费米子, 不过在不涉及磁性和自选轨道耦合时, 我们可以将电子当作“无自旋费米子”: 暂时略去产生、湮灭算符的自旋指标, 只需记得在计算最后可能需要对自旋求和, 也就是乘以 2 的因子. 这里的产生湮灭算符, 跟我们在处理简谐振子的产生湮灭算符类似. 所不同的是, 简谐振子的产生、湮灭算符对应的是振动量子, 是服从玻色分布的准粒子, 而电子的产生、湮灭对应的是服从费米分布的实粒子.

一维简谐振子的状态由量子 $n = 0, 1, 2, \dots$ 给出, 指明了体系中的 (准) 粒子数. 费米子的状态也可以由体系中单粒子态承载的粒子数来表示. 由于泡利不相容原理, 每个单粒子态只能承载一个电子. 用指标 i, j 来标记一个多电子体系的单粒子态, 对应单电子波函数 ϕ_i, ϕ_j 等, 并假设单粒子基组正交归一. 那么多电子体系的波函数可以由一串 0 和 1 给定, 如 $|010011101\dots\rangle$. 令 $|0\rangle$ 为没有粒子的真空态, 我们可以给出粒子数表象的 N_e 电子态基函数

$$|n_1 n_2, \dots\rangle = \prod_{i=1}^{N_e} (c_i^\dagger)^{n_i} |0\rangle. \quad (3.88)$$

费米子的交换对称性要求

$$|\dots 1_i \dots 1_j \dots\rangle = -|\dots 1_j \dots 1_i \dots\rangle. \quad (3.89)$$

这就要求 $\{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0 = \{c_i, c_j\}$.

将产生和湮灭算符作用在某个粒子数表象的基函数上

$$\begin{aligned} c_i |\dots 1_i \dots\rangle &= (-1)^{N_{<i}} |\dots 0_i \dots\rangle, & c_i^\dagger |\dots 1_i \dots\rangle &= 0; \\ c_i |\dots 0_i \dots\rangle &= 0, & c_i^\dagger |\dots 0_i \dots\rangle &= (-1)^{N_{<i}} |\dots 1_i \dots\rangle. \end{aligned} \quad (3.90)$$

可见 $\{c_i, c_i^\dagger\} = 1$. 对于 $i \neq j$, 不失一般性地设 $i < j$

$$\begin{aligned} c_i c_j^\dagger | \dots 1_i \dots 0_j \dots \rangle &= (-1)^{N_{<j}} (-1)^{N_{<i}} | \dots 0_i \dots 1_j \dots \rangle, \\ c_j^\dagger c_i | \dots 1_i \dots 0_j \dots \rangle &= (-1)^{N_{<i}} (-1)^{N_{<j}-1} | \dots 0_i \dots 1_j \dots \rangle, \end{aligned} \quad (3.91)$$

其中整数 $N_{<i}$ 指编号小于 i 的轨道的占据数. 可得 $\{c_i, c_j^\dagger\} = 0$. 总结起来, 在粒子数表象中, 费米算符满足三个反对易关系

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0 = \{c_i, c_j\} \quad (3.92)$$

对于无相互作用体系, 哈密顿量中每一项有一对费米算符. 对于有相互作用体系, 哈密顿量中会出现有超过两个费米算符的项. 如果粒子数守恒, 那么每一项的产生和湮灭算符数量相等. 然而, 也可能出现粒子数不守恒的情况, 例如在自旋波和超导的理论中会出现一对产生算符和一对湮灭算符的项. 不过, 在任何时候, 任何一个和式项中费米算符的数目总是偶数.⁶²

对于 d 维的布拉维格子, 在每个原胞格矢方向重复 L 次, 每个格点上放入相同的正交归一的局域轨道, 并引入波恩-冯卡曼边界条件. 总共有 $N = L^d$ 个局域轨道, 每个轨道的占据数位 0 或者 1, 那么这样一个体系的希尔伯特空间维度为 2^N . 在这个希尔伯特空间上的二次量子化紧束缚哈密顿量写为

$$H = \sum_{R, R'} t(R - R') c_R^\dagger c_{R'} \quad (3.93)$$

如图3.12所示, 一个跃迁算符, 可以描述粒子数空间中完全不同的矩阵元, 使得二次量子化的算符简洁. 引入傅立叶变换,

$$\begin{aligned} c_R^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \\ c_{\mathbf{k}}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}}^\dagger e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \end{aligned} \quad (3.94)$$

立刻可以得到

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}}. \quad (3.95)$$

基态为

$$|\Phi\rangle = \left(\prod_{\mathbf{k} \in \text{费米海}} c_{\mathbf{k}}^\dagger \right) |0\rangle. \quad (3.96)$$

§3. 一维双原子链

考虑一维原子链, 原子等间距排列, 间距为 a . 每个原胞中有两个原子, 各自有一个轨道, 分别是 p_y 和 d_{xy} . 这两个轨道对应的产生算符为 p_x^\dagger 和 d_x^\dagger , 费米算符下标 $x = n2a$ 为格矢. 注意从其中一个原子往其左边和右边的最近邻跃迁能反号, 这个可以从体系的中心反演对称和轨道的对称性得到. 设 \mathcal{H} 为一次量子化哈密顿量, 在以原子链上任意原子为中心的反演操作下不变. 设 t 是

62: 需要考虑局域性, 例如 $H = u(c_0 + c_0^\dagger)$, 会带来非局域相互作用.

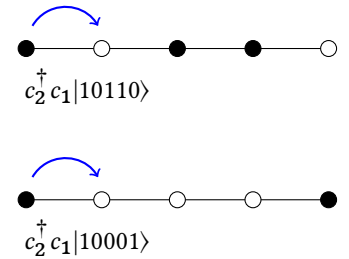


图 3.12: 二次量子化跃迁过程. 虽然所示的两个过程对应了不同的矩阵元, 但是其算符形式是相同.

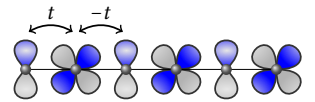


图 3.13: 一维双原子紧束缚模型.

从 d_{xy} 向左边的 p_y 跳的矩阵元

$$t = \int p_y(\mathbf{r}-\mathbf{a}) \mathcal{H} d_{xy}(\mathbf{r}) d^3 r = \int p_y(-\mathbf{r}-\mathbf{a}) \mathcal{H} d_{xy}(-\mathbf{r}) d^3 r = - \int p_y(\mathbf{r}+\mathbf{a}) \mathcal{H} d_{xy}(\mathbf{r}) d^3 r$$

上式中第一个等号是 t 的定义, 第二个等号是做宇称变换, 最后一式中的积分是从 d_{xy} 向右边的 p_y 跳的矩阵元. 所以, 二次量子化的哈密顿量为

$$H = \sum_x \Delta(p_x^\dagger p_x - d_x^\dagger d_x) + t(p_x^\dagger d_x - p_{x+2a}^\dagger d_x + \text{H.c.}). \quad (3.97)$$

引入傅立叶变换, 可以得到

$$H = \sum_k \Delta(p_k^\dagger p_k - d_k^\dagger d_k) + t(1 - e^{-i2ak})p_k^\dagger d_k + t(1 - e^{+i2ak})d_k^\dagger p_k. \quad (3.98)$$

以上哈密顿量在 k 空间是分离的, 在每个 k 点都是费米算符的二次型, 因此引入如下算符矢量

$$\psi_k = \begin{bmatrix} p_k \\ d_k \end{bmatrix}, \quad \psi_k^\dagger = \begin{bmatrix} p_k^\dagger & d_k^\dagger \end{bmatrix}. \quad (3.99)$$

则哈密顿量可以写为

$$H = \sum_k \psi_k^\dagger h(k) \psi_k, \quad h(k) = \begin{bmatrix} \Delta & t_k \\ t_k^* & -\Delta \end{bmatrix}, \quad (3.100)$$

这是一个两能级问题, 由 (3.39) 得

$$\varepsilon_k^\pm = \pm \sqrt{\Delta^2 + |t_k|^2} = \pm \sqrt{\Delta^2 + 4t^2 \sin^2(ak)}. \quad (3.101)$$

对应的能带色散和态密度如图3.14所示.

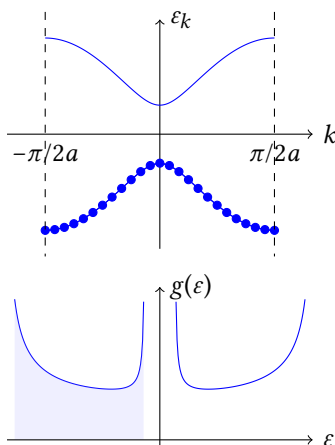


图 3.14: 一维双原子紧束缚模型的能带和态密度.

§4. 石墨烯的紧束缚模型

作为碳元素的一种同素异形体, 石墨烯仅具有一层碳原子, 可以视作一种理想的二维晶体. 英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫, 于 2004 年成功从石墨中分离出石墨烯. 基于这一发现, 他们在石墨烯体系中观察发现了常温下的量子霍尔效应 (2009 年), 并获得 2010 年度诺贝尔奖. 石墨烯的能带结构在低能区域可以被看作是无质量狄拉克费米子, 对后来许多重要的话题 (拓扑绝缘体、陈绝缘体、拓扑金属、量子输运, 等等) 都有重要的影响. 现在让我们来看看这都是什么意思.

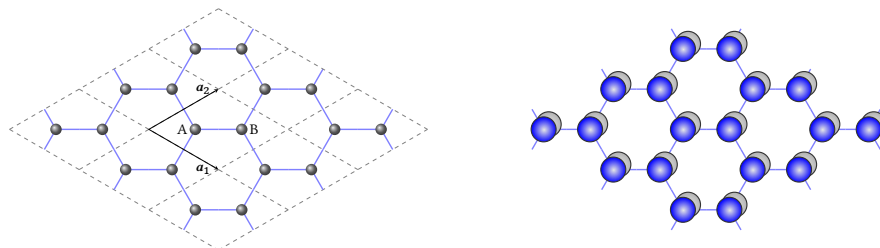


图 3.15: 石墨烯紧束缚模型. 左: 结构、格矢、晶格赝自旋. 右: p_z 轨道.

如图3.15所示, 石墨烯中每个原胞由两个碳原子, 各自通过格矢平移形成的二维六方格子通常称为 A、B 子晶格. 设碳原子所居住的平面为 xy 面, 我们只考虑每个碳原子上的 $2p_z$ 轨道所形成的能带. 与 $2p_z$ 能量简并或者接近的 $2s$ 和 p_x, p_y 轨道由于对称性, 并不会和 $2p_z$ 杂化. 只考虑最近邻 p_z 轨道之间的跃迁, 不难看出只有从 A 和 B 子晶格之间的跃迁. 每个 A 原子可以和三个不同原胞中的 B 原子交换电子, 分别对应格矢

$$\mathbf{R}_1 = 0, \quad \mathbf{R}_2 = -\mathbf{a}_1, \quad \mathbf{R}_3 = -\mathbf{a}_2.$$

虽然对于石墨烯而言, 碳原子 A 和 B 由中心反演关联, 因而在位能应该相等, 我们还是设 A 和 B 子晶格的势能差为 2Δ . 这被称为交错晶格势, 当然我们可以随时取 $\Delta = 0$. 紧束缚哈密顿量可以写为

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \Delta \left(a_{\mathbf{R}}^\dagger a_{\mathbf{R}} - b_{\mathbf{R}}^\dagger b_{\mathbf{R}} \right) + \sum_{\mathbf{R}} \sum_{i=1}^3 \left(a_{\mathbf{R}}^\dagger b_{\mathbf{R}+\mathbf{R}_i} + \text{H.c.} \right). \quad (3.102)$$

同样引入旋量算符

$$\psi_{\mathbf{k}} = \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ b_{\mathbf{k}} \end{bmatrix}, \quad \psi_{\mathbf{k}} = \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}}^\dagger \\ b_{\mathbf{k}}^\dagger \end{bmatrix}. \quad (3.103)$$

则哈密顿量可以写为

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^\dagger h(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}, \quad h(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} \Delta & t_{\mathbf{k}} \\ t_{\mathbf{k}}^* & -\Delta \end{bmatrix}, \quad (3.104)$$

其中

$$t_{\mathbf{k}} = -t \left(1 + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} \right). \quad (3.105)$$

色散关系为:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \pm \sqrt{\Delta^2 + |t_{\mathbf{k}}|^2} \quad (3.106)$$

立刻可以得到石墨烯的能带

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2))} \quad (3.107)$$

对于石墨烯, $\Delta = 0$, $t \approx 2.7 - 3.0$ eV. 在特殊路径上的能带及态密度如图3.16所示. 可以看到, 能带具有粒子空穴对称性, 在 K 点处有零能二重简并. 而在态密度上可以看到, 零能的态密度为零, 低能态密度为线性 $g \sim |\varepsilon|$. 如果体系的费米能恰好为零, 我们可以将石墨烯看作是零能隙的半导体, 或者费米面退化为点的金属, 这样的体系被称为半金属⁶³.

为了进一步看清楚 K 点附近的能带, 我们将 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 在 $\mathbf{K} = \frac{1}{3}\mathbf{b}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{b}_2$ 处展开.

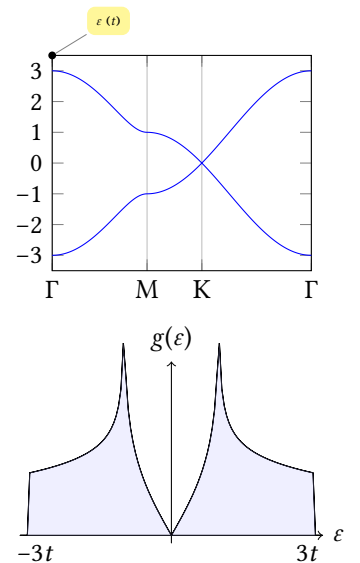


图 3.16: 石墨烯 p_z 轨道的能带和态密度. $M = \frac{1}{2}\mathbf{b}_1$, $K = \frac{1}{3}\mathbf{b}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{b}_2$. 使用递归四面体积分方法数值计算得到.

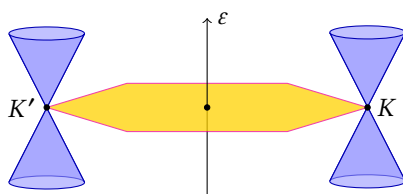


图 3.17: 石墨烯低能电子色散.

定义 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$, 有

$$\begin{aligned}
 & 3 + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)) \\
 = & [-2 \sin(2\pi/3)\mathbf{a}_1 - 2 \sin(4\pi/3)\mathbf{a}_2 - 2 \sin(-2\pi/3)(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)] \cdot \mathbf{q} \\
 & + \frac{1}{2}[-2 \cos(2\pi/3)(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{q})^2 - 2 \cos(4\pi/3)(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{q})^2 - 2 \cos(-2\pi/3)((\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{q})^2] \\
 & + O(q^3) \\
 \approx & \frac{3}{4}a^2 q^2.
 \end{aligned}$$

可以得到在足够低的能量上, K 点附近的能带色散关系为

$$\varepsilon_q = \pm \hbar v_F q$$

其中费米速度 $v_F = \frac{\sqrt{3}}{2} at/\hbar$. 容易验证, 在 $K' = -K$ 处, 石墨烯的低能电子也呈现同样的线性色散关. 如图3.17所示, 在布里渊区的顶角处, 石墨烯的低能激发可以描述为 (2 维) 狄拉克电子, 类比于无质量狄拉克方程.

3.5 布洛赫函数的性质

§1. u_{nk} 的薛定谔方程

对单电子晶体薛定谔方程, 观察如下变型

$$\begin{aligned}
 H|\psi_{nk}\rangle &= \varepsilon_{nk}|\psi_{nk}\rangle \\
 \Leftrightarrow H e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|u_{nk}\rangle &= \varepsilon_{nk} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|u_{nk}\rangle \\
 \Leftrightarrow e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|u_{nk}\rangle &= \varepsilon_{nk}|u_{nk}\rangle
 \end{aligned}$$

可见如果定义

$$H_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \quad (3.108)$$

我们发现本征布洛赫态的周期部分满足新的薛定谔方程

$$H_{\mathbf{k}}|u_{nk}\rangle = \varepsilon_{nk}|u_{nk}\rangle. \quad (3.109)$$

至少在形式上, 我们只需要在原胞内求解这个薛定谔方程即可.

这里则需要澄清布洛赫函数的归一化问题. 对于布洛赫态, 自然的归一化

条件可以仿照平面波,

$$\begin{aligned}\langle \psi_{nk} | \psi_{n'k'} \rangle &= \int_{\text{全空间}} d^d r \psi_{nk}^*(\mathbf{r}) \psi_{n'k'}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{(2\pi)^d}{L^d} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{nn'} = \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}.\end{aligned}\quad (3.110)$$

考察上面的全空间积分

$$\begin{aligned}\int_{\text{全空间}} d^d r \psi_{nk}^*(\mathbf{r}) \psi_{n'k'}(\mathbf{r}) &= \int_{\text{全空间}} d^d r e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} u_{nk}^*(\mathbf{r}) u_{n'k'}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \int_{\text{晶胞}} d^d r e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_{nk}^*(\mathbf{r}+\mathbf{R}) u_{n'k'}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \\ &= N_c \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \int_{\text{晶胞}} d^d r u_{nk}^*(\mathbf{r}) u_{n'k'}(\mathbf{r}) \\ &= N_c \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \int_{\text{晶胞}} d^d r u_{nk}^*(\mathbf{r}) u_{nk}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

最后一步使用的正交关系是因为给定 \mathbf{k} , $|u_{nk}\rangle$ 是 $H_{\mathbf{k}}$ 的本征态.

由此可见, 方程 (3.110) 的归一化方式对应了 $|u_{nk}\rangle$ 在晶胞内归一化条件为

$$\langle u_{nk} | u_{n'k} \rangle_{\text{晶胞}} = \int_{\text{晶胞}} d^d r u_{nk}^*(\mathbf{r}) u_{n'k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_c} \delta_{nn'}.\quad (3.111)$$

反过来, 我们如果求解 (3.109), 使用 $|u_{nk}\rangle$ 在晶胞内归一比较方便

$$\langle u_{nk} | u_{n'k} \rangle_{\text{晶胞}} = \delta_{nn'}.\quad (3.112)$$

这对应了布洛赫函数得归一化为

$$\langle \psi_{nk} | \psi_{n'k'} \rangle = N_c \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}.\quad (3.113)$$

实际计算时, 需要注意采用哪一种归一化条件.

§2. 算符和矩阵元

由于动量 \mathbf{p} 和晶体哈密顿量不对易, 一般而言布洛赫态不是动量的本征态

$$\mathbf{p} | \psi_{nk} \rangle = \hbar \mathbf{k} | \psi_{nk} \rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{p} | u_{nk} \rangle.\quad (3.114)$$

注意到 $\mathbf{p} | u_{nk} \rangle$ 也是周期函数, 立刻可以得到

$$\langle \psi_{nk} | \mathbf{p} | \psi_{n'k'} \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') (\delta_{nn'} \hbar \mathbf{k} + \langle u_{nk} | \mathbf{p} | u_{n'k'} \rangle).\quad (3.115)$$

由于 $\langle u_{nk} | \mathbf{p} | u_{nk} \rangle$ 一般而言不为零, 所以 $\hbar \mathbf{k}$ 既不是布洛赫态的动量, 也不是其动量期望值. 虽然如此, 当布洛赫电子与外加电磁场或其他粒子 (光子、声子)

64: quasimomentum

65: crystal momentum

66: 满足波恩-冯卡曼边条件.

相互作用时, $\hbar\mathbf{k}$ 却看起来像是动量, 也会进入到动量守恒关系. 为此, 人们称 $\hbar\mathbf{k}$ 为准动量⁶⁴或者晶体动量⁶⁵.

现在考虑位置算符. 对于任意函数⁶⁶ $f(\mathbf{r})$, 我们可以用布洛赫函数展开

$$|f\rangle = \sum_{n\mathbf{k}\in\text{EBZ}} f_{n,\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle. \quad (3.116)$$

那么如果我们将位置算符作用于函数 ψ 得到

$$\begin{aligned} \mathbf{r}|f\rangle &= \sum_{n\mathbf{k}\in\text{EBZ}} f_{n,\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \\ &= \sum_{n\mathbf{k}\in\text{EBZ}} f_{n,\mathbf{k}} (-i\partial_{\mathbf{k}}|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}i\partial_{\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle) \\ &= \sum_{n\mathbf{k}\in\text{EBZ}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}i\partial_{\mathbf{k}} (f_{n\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle) \end{aligned}$$

最后一步做了分部积分, 由于周期规范 (3.19) 边界项为零. 在上式左右两边左乘 $\langle\psi_{n\mathbf{k}}|$ 即得到

$$\mathbf{r}f_{n\mathbf{k}} = i\partial_{\mathbf{k}}f_{n\mathbf{k}} + \sum_{n'} \mathbf{A}_{nn'}(\mathbf{k})f_{n'\mathbf{k}}, \quad (3.117)$$

67: non-Abelian Berry connection

其中 $\mathbf{A}_{nn'}(\mathbf{k})$ 为多带贝利联络⁶⁷

$$\mathbf{A}_{nn'}(\mathbf{k}) = \langle u_{n\mathbf{k}} | i\partial_{\mathbf{k}} | u_{n'\mathbf{k}} \rangle, \quad (3.118)$$

此时使用晶胞内归一化 (3.112) 显然比较方便, 上面的 bra-ket 通常对应在原胞内积分. 换言之, 在布洛赫表象下, 位置算符为

$$\mathbf{r} = i\partial_{\mathbf{k}} + \mathbf{A}(\mathbf{k}), \quad (3.119)$$

其中 $\mathbf{A}(\mathbf{k})$ 是以能带指标为指标的矩阵. 贝利联络在布洛赫电子在外场下的运动中扮演重要角色, 在研究其输运和光学性质中都很重要.

再来考虑对于 $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ 的速度算符

$$\dot{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}} = \frac{i}{\hbar} [\mathbf{r}, H_{\mathbf{k}}] = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial H_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}. \quad (3.120)$$

那么布洛赫态的速度应该是 $\dot{\mathbf{r}}_{\mathbf{k}}$ 的期望值

$$v_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \langle u_{n\mathbf{k}} | \partial H_{\mathbf{k}} / \partial \mathbf{k} | u_{n\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}, \quad (3.121)$$

68: group velocity

可见布洛赫态的速度期望值是其群速度.⁶⁸