本讲目的：周期结构中电子运动的规律

- 思考如下三个问题:
  1. 周期性势场中运动的电子波应该具有什么形式？
  2. 这样形式的波函数意味着什么？
  3. 离子实为什么好象对电子没有作用？
- 这些问题由**Bloch**定理解决，或形式上解决
  * **Bloch**定理是能带理论的基础
    → 能带理论是固体物理学最核心的内容
    → 解释了电子自由程很长的问题！但是未对金属、绝缘体作出解释←由**Wilson**完成，但基础是**Bloch**定理

第14讲、Bloch定理

1. **Bloch定理所要解决的问题**
   * 电子平均自由程为何那么大？
2. **周期性势场中单电子波函数性质**
   * **Bloch**定理确定它所必须具有调幅平面波的形式
3. **定理证明→平移算符的本征值**
   * 非简并情况
   * 简并情况
4. **Bloch定理的推论→及其物理涵义**
   * 推论一
   * 推论二

1、 Bloch定理所要解决的问题

- 这是当年Bloch发表在德国物理学报上的、其主要结论被后人归结为Bloch定理的论文
  - * Zeitschrift Physik A52, 555 (1928)
  - * 那一年，他年仅23岁

Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern.

Von **Felix Bloch** in Leipzig.

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

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

Proc. R. Soc. Lond. A **371**, 24–27 (1980)
Printed in Great Britain

Memories of electrons in crystals

By F. Bloch

Department of Physics, Stanford University, California, U.S.A.

Bloch, Felix. Born Zurich, Switzerland, 1905. *Naturalized U.S. citizen. Studied at Leipzig* (*Ph.D.* 1928). *Positions held*: *Utrecht* (1930); *Copenhagen* (1931); *Leipzig* (1932); *Rome* (1933); *Stanford* (1934–42); *Manhattan Project* (1942–3); *Radio Research Laboratory, Harvard University* (1943–5); *Professor, Stanford University* (1945 *to date*). *Fundamental contributions to electron theory of metals, quantum theory of ferromagnetism, superconductivity. Nobel prize for physics* 1952.

As a student in Zurich, it was my good fortune to be present at the colloquium in which Schrödinger told the first time about his wave mechanics. When both he and Debye accepted positions in Germany I decided upon the latter's advice to continue my studies under Heisenberg in Leipzig, where I arrived in the autumn of 1927.

Already in Zurich my interests had turned from experimental to theoretical physics, and particularly towards quantum mechanics, and before coming to Leipzig I had started some calculations on the radiation-damping of wave-packets. As the first thing, Heisenberg encouraged me to complete this work, later published in the *Physikalische Zeitschrift*, whereupon he considered me ready to start on a topic for my Ph.D. thesis.

Bloch关于Bloch定理证明的回顾

- 海森堡给他做两个题目，另一个是关于铁磁学——海森堡试图将刚刚建立的量子力学应用在磁学上，后来海森堡自己把它完成，演绎成海森堡模型
- 得益于在苏梨世学习时听过薛定谔的量子力学课程并拜在量子力学的另一创始人海森堡门下
- 已经知道金属电子气的Sommerfeld模型
- 一开始我就确信，如果有答案的话，那只能在电子的波动性上找到，价电子不是被限制停留在一个原子上的

Bloch关于Bloch定理证明的回顾

- 周期性势使我想起普物实验中摆的实验：在这个实验中，那些等价耦合摆都以相同的间距悬在同一根杆上，它们中每一个的运动都可以被看作沿着这个杆从这个摆到下一个摆的迁移。
- 我开始推演单个电子在一维周期性势场中运动这个最容易的问题。直接用傅立叶分析，我就欣喜地发现，与自由电子德布罗依波薛定谔方程解不同之处仅在于需要一个势场周期的调制
- 遗憾，没有完成对金属绝缘体解释→能带
- 回答对他的指责：但至少海森堡也不知道，**Wittmer**和**Rosenfeld**稍早也得到了同样结论；**50**多年前数学上有**Floquet**定理

Bloch思考的问题：谁动了离子实？

- 电子平均自由程为什么那么长?
  - ＊ 充满了离子实的金属内部为什么对电子运动来说，竟然好象是空的！简直难以想象！
- 离子既然能够把芯电子束缚得不能离开，为何惟独对价电子却好象视而不见呢？
  - ＊ 自由原子也能束缚价电子
    - # 判断：离子对价电子必有作用，散射必存在！
- 但为何观察不到散射的效果？
  - ＊ 谁动了离子实？
    - # 这个矛盾背后究竟隐含着什么？

Sommerfeld也思考过同样的问题

- 经典电子比热被过高估计？→成功！
  - * 当时也是不明白，对电流有很大贡献的自由电子，为何对比热好象不起作用？
  - * 由于过多地估计了能够对比热有贡献的电子数量
    - # 用费米统计，成功地解释了比热问题
- 电子平均自由程过小估计？→?
  - * 可比性→会不会也是如此→即能被离子散射的电子数被过多估计，导致电子与离子的散射过于频繁？
    - # 就是试图用只有费米能级附近电子能被离子散射来解释电子几乎不受离子实散射这个事实
- Sommerfeld还局限在自由电子气上，错失良机
    - # 真是成也费米分布，败也费米分布

Bloch正确地认识到——周期性势场

- **Bloch**摘到了果子——周期性势场中电子运动
  - * **Bloch**得益于曾亲耳聆听量子力学创始人之一的薛定谔的量子力学课程，感悟应该与众不同；
  - * 同时又拜在量子力学另一创始人海森堡门下，而金属电导问题恰是所给予的课题之一，他早期曾经关注过的问题，自然会有这样的联想
  - * 所以，**Bloch**才能敏锐地觉察到：金属中电子自由程超长特点一定与电子的波动性有关
  - * 电子受到周期性势场的散射，并不是无规的散射，而是一种相干散射，受周期性势场的散射仅使电子波函数产生一个相因子，因此，不会衰减！

→**Bloch**定理——能带理论的基础，为固体物理奠定了基础

周期性势场近似

- **Bloch**定理的适用条件（三个近似）
  - 1、绝热近似；2、单电子近似；3、周期性势场近似
  - * 如前两个近似中的任何一个不成立，周期性势场近似也不会成立
  - * 看平移周期性会导致什么结果？
  - * **Bloch**定理只利用了这个周期性

晶体周期性结构

$$\mathbf{R}_J^0 = \mathbf{R}_{J'}^0 + \mathbf{R}_{J''}^0$$

$$V(\mathbf{r}) = -\sum_J v_{el-N}\left(\mathbf{r} - \mathbf{R}_J^0\right)$$

$$V\left(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{J'}^0\right) = -\sum_J v_{el-N}\left(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{J'}^0 - \mathbf{R}_J^0\right)$$

$$= -\sum_J V_{el-N}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_J^0) = V(\mathbf{r})$$

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

2、周期势场下单电子波函数性质

- 设问：既然周期性势场，我们自然要推测：
  - ＊ 周期性势场中的薛定谔方程的解是否也有同样的平移周期性？
- 这看上去是很自然的：既然V(r+R)=V(r)，似乎应该有

$$[-\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r})]\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r})$$

$$[-\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}+\mathbf{R})]\psi_n(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = E_n\psi_n(\mathbf{r}+\mathbf{R})$$

$$[-\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r})]\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r})$$

$$[-\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}+\mathbf{R})]\psi_n(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = E_n\psi_n(\mathbf{r}+\mathbf{R})$$

思考：两个哈密顿相等，它们的解是否也应该相等？

$$\psi_n(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = ? = \psi_n(\mathbf{r})$$

- 错！
  - ＊ 量子力学怎么表述的？
- 除了一个相因子外，两者相同！
- 但这个结论也因此并非一无是处！差那么一点！换个对象看相因子

那么，对自由电子，是不是也满足周期性势场？

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = ? = V(\mathbf{r})$$

- 当然满足，V=0！任何变化都成立
- 那么它的解即平面波经平移变换应为

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

- 仅仅相差一个$e^{i\mathbf{k}*\mathbf{R}}$的相因子！
- 就按这个思路，看F. Bloch如何演绎Bloch定理

思考：Bloch定理适用条件中的单电子近似在这里扮演什么角色？

单电子近似在这里意味着：单电子所受的离子势场和其他电子的平均势场具有同样的周期性。

Bloch定理

- 单电子受这样的周期性势场散射
  - ＊ 单电子波函数的形式受到一定的限制→运动性质
- Bloch定理的表述
  - ＊ 周期性势场中运动的单电子，当平移一个格矢$\mathbf{R}_l$时，其同一能量本征值的波函数只增加一个相因子$e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}}$，即除了一个与格矢有关的相因子外都相同

$$\boxed{\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{R}_l)=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})}$$

- 这就是说：当对单电子波函数进行一个R的平移变换，除了相因子$e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}}$，其他不变
- 下面我们具体考察这个平移操作→平移算符

3、定理证明→平移算符的本征值

$$(\hat{\mathbf{H}}_{el}+\hat{\mathbf{H}}_{el\text{-}N})\Psi(\mathbf{r},\{\mathbf{R}_J^0\})=E\Psi(\mathbf{r},\{\mathbf{R}_J^0\})$$

$$e^2=1,\hbar=1,2m=1$$

$$[-\nabla^2+V(\mathbf{r})]\psi_n(\mathbf{r})=E_n\psi_n(\mathbf{r})$$

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

平移算符

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}:\mathbf{r}\Rightarrow\mathbf{r}+\mathbf{R}$$

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}(\hat{\mathbf{H}}\psi_n)=\hat{T}_{\mathbf{R}}(E_n\psi_n)$$

$$\hat{\mathbf{H}}(\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi_n)=E_n(\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi_n)$$

H与T对易，有共同本征解

$$E_n:(\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi_n),\psi_n$$

非简并情况

- 既然如此，除了一个相因子外，两者应该相同

$$\hat{T}_{\mathbf{R}_l}\psi_n = \lambda_{\mathbf{R}_l}\psi_n$$

- 其模比等于1，否则，平移算符连续作用会发散

$$\left|\lambda_{\mathbf{R}_l}\right|^2 = 1$$

- 注意
  * 该方程是平移算符的本征值方程
  * 本征值与格矢有关

- 因为格矢满足

$$\mathbf{R}_l = \mathbf{R}_m + \mathbf{R}_p$$

- 平移算符也满足

$$\hat{T}_{\mathbf{R}_l} = \hat{T}_{\mathbf{R}_m} \hat{T}_{\mathbf{R}_p}$$

- 作用在波函数上，就有

$$\lambda_{\mathbf{R}_l} = \lambda_{\mathbf{R}_m} \lambda_{\mathbf{R}_p}$$

- 它们表示的是与格矢有关的相因子，因此，可以写成

$$\lambda_{\mathbf{R}_l} \Leftrightarrow e^{i\alpha_l}$$

- 这样就有

$$e^{i\alpha_l} = e^{i(\alpha_m + \alpha_p)}$$

- 即

$$\alpha_l = \alpha_m + \alpha_p$$

- 这说明，只要相位因子 α 与格矢**R**满足**线性关系**时，平移算符的本征值就满足这样的关系
- 因此，可将 α_l 改写成对所有 α 相同的常矢量**k**和$\mathbf{R}_l$的乘积(如果一维，很容易理解，三维→矢量)

$$\alpha_l = \mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l$$

$$\alpha_l = \mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l = \mathbf{k}\cdot\left(\mathbf{R}_m + \mathbf{R}_p\right) = \alpha_m + \alpha_p$$

- **注意：这里 α 必须是实数，所以k是实数！**
  - ＊ 否则，模不等于1
  - ＊ 这是关键！电子波不会衰减的关键！
- 注意：矢量**k**现在还只是一常矢量因子，还未与波矢相联系
  - ＊ 后面会看到，它就是波矢，一个描写状态的物理量
- 于是

$$\lambda_{\mathbf{R}_l} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}$$

简并情况

- 如果是f_n度简并的，即有f_n个相互正交的本征函数属于同一本征值，可以写成它们的线性组合

$$\hat{T}_{\mathbf{R}_l}\psi_{n_\upsilon} = \sum_{\upsilon'=1}^{f_n} \lambda_{n_{\upsilon\upsilon'}}^{\mathbf{R}_l} \psi_{n_{\upsilon'}}$$

- 可通过上式用一个λ的矩阵表示

$$\left.\hat{T}_{\mathbf{R}_l}\begin{pmatrix}\psi_{n_1}\\ \psi_{n_2}\\ \cdots\\ \psi_{n_{f_n}}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\lambda_{n_{11}}^{\mathbf{R}_l}, \lambda_{n_{12}}^{\mathbf{R}_l}, \ldots, \lambda_{n_{1f_n}}^{\mathbf{R}_l}\\ \lambda_{n_{21}}^{\mathbf{R}_l}, \lambda_{n_{22}}^{\mathbf{R}_l}, \ldots, \lambda_{n_{2f_n}}^{\mathbf{R}_l}\\ \cdots\\ \lambda_{n_{f_n1}}^{\mathbf{R}_l}, \lambda_{n_{f_n2}}^{\mathbf{R}_l}, \ldots, \lambda_{n_{f_nf_n}}^{\mathbf{R}_l}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_{n_1}\\ \psi_{n_2}\\ \cdots\\ \psi_{n_{f_n}}\end{pmatrix}\right\} \quad \hat{T}_{\mathbf{R}_l}\tilde{\psi}_n = \tilde{\lambda}_n^{\mathbf{R}_l}\tilde{\psi}_n$$

- λ矩阵是以f_n个相互正交本征函数为基的。可由这些基函数，线性组合成新的基。在新的基中， λ矩阵为对角形式→对角化过程

$$\begin{pmatrix} \lambda_{n_{11}}^{\mathbf{R}_l}, \lambda_{n_{12}}^{\mathbf{R}_l}, \ldots, \lambda_{n_{1f_n}}^{\mathbf{R}_l} \\ \lambda_{n_{21}}^{\mathbf{R}_l}, \lambda_{n_{22}}^{\mathbf{R}_l}, \ldots, \lambda_{n_{2f_n}}^{\mathbf{R}_l} \\ \cdots \\ \lambda_{n_{f_n1}}^{\mathbf{R}_l}, \lambda_{n_{f_n2}}^{\mathbf{R}_l}, \ldots, \lambda_{n_{f_nf_n}}^{\mathbf{R}_l} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Lambda_{n_1}^{\mathbf{R}_l}, & 0,\ldots, & 0 \\ 0, \Lambda_{n_2}^{\mathbf{R}_l} & ,\ldots, & 0 \\ \cdots & & \\ 0, & 0,\ldots, & \Lambda_{n_{f_n}}^{\mathbf{R}_l} \end{pmatrix}$$

$$\tilde{\lambda}_n^{\mathbf{R}_l} = \tilde{\Lambda}_n^{\mathbf{R}_l} \Rightarrow \left(\Lambda_{n_\upsilon}^{\mathbf{R}_l} \delta_{\upsilon\upsilon'}\right)$$

- 即在新的基函数下，平移算符对本征函数作用后，有

$$\hat{T}_{\mathbf{R}_l} \varphi_{n_\upsilon} = \sum_{\upsilon'=1}^{f_n} \lambda_{\upsilon n_{\upsilon\upsilon'}}^{\mathbf{R}_l} \psi_{n_{\upsilon'}} = \Lambda_{n_\upsilon}^{\mathbf{R}_l} \varphi_{n_\upsilon}$$

- φ_n 就是新的基函数，而Λ是平移算符T在新的基函数下的本征值，它们的关系就与非简并的情况相同， Λ也应该只是个相因子，因此，可以写成

$$\Lambda_{n_\upsilon}^{\mathbf{R}_l} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}$$

- 这种矩阵满足与平移算符相同的乘法规则

$$\hat{T}_{\mathbf{R}_l} = \hat{T}_{\mathbf{R}_m}\hat{T}_{\mathbf{R}_p} \Rightarrow \tilde{\lambda}_n^{\mathbf{R}_l} = \tilde{\lambda}_n^{\mathbf{R}_m}\tilde{\lambda}_n^{\mathbf{R}_p}$$

- 综合非简并和简并情况，我们都有

$$\hat{T}_{\mathbf{R}_l}\psi_n(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\psi_n(\mathbf{r})$$

- 就是平移算符的本征值是一个与k和格矢有关的相因子→Bloch定理→规定的波函数的形式

4、Bloch定理的推论

- 由平移算符的本征值方程

$$\hat{T}_{\mathbf{R}_l}\psi_n(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\psi_n(\mathbf{r})$$

- 我们知道，对每一个 ψ，总是存在一个常数矢量**k**，使 ψ 是平移算符$T_{\mathbf{R}}$的本征值为$\mathbf{e}^{\mathbf{ik.R}}$的本征函数
  - ＊ 即平移算符的本征值也依赖于**k**，因此， **k**也是一个描写状态的量子数——后面再与波矢相联系

Bloch定理的数学形式

$$\hat{T}_{\mathbf{R}_l}\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})=\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{R}_l)$$

$$=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

- 这样的 ψ_n(k,r)称为Bloch函数，其描写的电子称为Bloch电子
- Bloch定理：周期性势场中运动的电子，其波函数平移一个格矢R_l时，波函数增加一个$e^{ik.R}$的相因子，即

$$\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{R}_l)=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

* **Bloch**定理确定了波函数的形式——不衰减的波

推论一

- 如果将波函数写成调幅平面波的形式，即

$$\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

- 因为 $\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_n(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{R})$
- 根据Bloch定理，有

$$\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

- 所以其调幅波函数也具有同样的周期性

$$u_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = u_n(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{R})$$

- 周期性势场中运动的电子的波函数是周期性调幅的平面波

←这是用得最多的一个推论，也可把它作为定理表述

常数因子k的物理意义？

- 如果将调幅函数置为1，即$u_n(\mathbf{k},\mathbf{r})=1$，则

$$\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) \to e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

- 问：调幅函数设置为1是什么含义？
- 自由电子！
- 解就是平面波！
  - * k就是波矢！
  - * k就是描写不同状态的量子数
- 常数因子k的物理意义就与波矢联系起来

回答本讲目的的问题：调幅平面波

1. **Bloch波是周期性调幅的平面波的形式！**
   * 周期性结构中的波，都具有**Bloch**波的形式

$$\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

$$u_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = u_n(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{R})$$

- 为什么？
- *T*的本征值只与平移对称有关，与**H**无关，任何方程只要具有平移对称，其解即这种形式
- **Bloch**波是调幅的平面波，其调幅函数$\boldsymbol{u_n}(\mathbf{k},\mathbf{r})$具有晶体周期性，反映电子在每个原胞内相同的运动情况

回答：Bloch电子的共有性

$$\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

2. Bloch波这种形式意味着什么？

- 如果求其模(即在空间出现的几率)会得到什么？
- 电子空间分布是一个周期性起伏的函数！
- 位相因子e^{ik*r}使Bloch波与平面波类似，在整个晶体中出现，而不会衰减
  - * 并不局限于某个区域，而是扩展至整个空间！
  - * 对所有原子是一样的，并没有限制在哪个原子上
  - * Bloch电子是整个空间共有的！
- 因此可以只限定在某个原胞内解薛定谔方程

回答：离子对电子的散射的相干性

3. 那离子实的作用呢？
   * 与自由电子气体模型不同，现在这里的离子实并非作为均匀抹平的正电背景出现，而是V，已经考虑了电子受库仑势的散射，只不过V有周期性
   * 周期性调幅因子u看来与离子实有关，但它除了使电子分布有起伏外，并没有阻碍电子到处出现
- 电子为什么可以到无穷远，即自由程无限大，好象离子实对它没有阻碍似的？
- 原子的周期性排列！电子在整个晶体中不再属于个别原子，属于全体原子共有！
   * 周期排列离子实对电子散射是相干散射，产生一个相因子，因此这样的散射不是产生电阻的机制

质疑：将波函数写成调幅平面波， 那不是所有这样的解都在空间都不会衰减？→这一推论令人震惊！

并不是所有解都能改写成调幅平面波

- Bloch电子无电阻机制的关键是：如果电子处于某一状态(n,k)，这个k必须是实数
  * 描写状态的物理量k是实数，这样相因子的模才等于1，才能永不衰减地传播
- 虽然推论令人震惊，但这是在一定条件下经严格证明得到的定理，不是必需由实验验证的定律！当、且仅当三个条件中的任何一条不再成立才能被推翻
  * 绝热近似(原子核静止)、单电子近似(电子关联)和周期势场近似(原子核热运动后偏离)

推论二

- 既然k是波矢，那么，如果$\mathbf{K}_h$是倒格矢，则

$$T_{\mathbf{R}_l}\psi_n(\mathbf{k}+\mathbf{K}_h,\mathbf{r})=e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_h)\cdot\mathbf{R}_l}\psi_n(\mathbf{k}+\mathbf{K}_h,\mathbf{r})$$

$$=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}\psi_n(\mathbf{k}+\mathbf{K}_h,\mathbf{r})$$

$\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$与$\psi_n(\mathbf{k}+\mathbf{K}_m,\mathbf{r})$有共同的本征值$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}$

- k与$\mathbf{k}+\mathbf{K}_m$都是描写状态的量子数
- 所以，**k与$\mathbf{k}+\mathbf{K}_m$是两个等价状态！**
- 因此，只需将k限制在一个包括所有不等价的k的区域——**第一Brillouin区！**

讨论：*E*~k关系

- 由Bloch定理推论二，在倒空间可以把问题限制在第一Brillouin区范围内，即

$$\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{k}+\mathbf{K}_h,\mathbf{r})$$

- 由

$$\hat{\mathbf{H}}\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

- 得到

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}+\mathbf{K}_h)$$

- 什么意思？

  * $E_n(\mathbf{k})$是倒格矢$\mathbf{K}_h$的周期函数！

讨论：E(k)关系的其他重要性质

- 由Bloch定理，除了周期性：$E_n(\mathbf{k}+\mathbf{K}) = E_n(\mathbf{k})$ 外，还可以得到
  - * 是波矢k的偶函数：$E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k})$
  - * 并有与晶体同样的对称性：$E_n(\alpha\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})$，$\alpha$表示晶体所具有的对称操作

→视野拓展→经典波在周期媒介中…

属性	传统晶体	光子晶体	声子晶体
材料	原子排列	介电材料排列	弹性材料排列
a	~纳米	~微米~厘米	~厘米~米
调制	电势	介电常数	密度与波速
波	电子波	电磁波或光波	振动或声波
方程	薛定谔方程	麦克斯韦方程	横波波动方程 纵波波动方程
自由	$\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	$\omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} k$	$\omega = c_{l,t} k$
波长	X射线	可见光	10Hz~1GHz

本讲小结：兼答本讲目的所提问题

- 周期结构中运动的电子有何规律？**Bloch**定理要解决什么问题？

  →周期性势场中，单电子波函数的形式！

- **Bloch**定理决定了晶体电子的运动性质→

➢ 晶体电子的共有化运动

  * 平面波部分描写整个晶体的共有运动
  * 调幅部分描写原胞内的运动→只需考虑原胞内
  * **K+k**与**k**等价→只需在第一布里渊区考虑问题

新引入的概念

- **Bloch波**
- **Bloch电子**
- 电子共有化运动

习题

14. 一维周期性势场中电子的波函数应当满足Bloch定理。若晶格常数为a，电子的波函数为为

$$\psi_k(x) = \sin\frac{\pi}{a}x$$

$$\psi_k(x) = i\cos\frac{3\pi}{a}x$$

$$\psi_k(x) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f\left(x - la\right)$$

试求电子在这些状态的波矢。

课堂讨论题

- **Bloch**定理推导过程中，对平移周期性的特征长度的大小有无限制，即对**V(x)=V(x+na)**中**a**晶格常数的大小有无限制？
  * 晶格常数很大的晶体实际上意味着什么？
  * 如果a很大，**Bloch**定理还成立吗？
  * 实际情况如何？
  * 哪里出现了问题？