量子信息基础

第三章：能带论基础

林 星
浙江大学信息与电子工程学院

ppt copied from Prof. Chaoyuan Jin
Revised by Dr. Xing Lin

C3-1 晶格结构和布洛赫波

浙江大学
浙江大学 1897 ZHEJIANG UNIVERSITY

课程回顾

- 矩阵表示和数值求解定态薛定谔方程

a. 物理量之间的不对易关系是矩阵力学的出发点。

b. 把定态波函数在空间上差分，写成基函数态叠加的形式$\psi(x)=\sum_{n=1}^{N}\varphi_n\delta(x-n\cdot\Delta x)$，任何建立在基函数矢量所张开的希尔伯特空间中的波函数都可以表达为矢量的形式：

$$|\psi\rangle=[\varphi_1\quad \varphi_2\quad \varphi_3\quad \cdots\quad \varphi_{N-1}\quad \varphi_N]^T$$

c. 将动能和势能算符作用到每一个矢量元素上得到

$$\boldsymbol{H}=\begin{bmatrix} 2\chi_0+V_1 & -\chi_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ -\chi_0 & 2\chi_0+V_2 & -\chi_0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -\chi_0 & 2\chi_0+V_3 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 2\chi_0+V_{N-1} & -\chi_0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -\chi_0 & 2\chi_0+V_N \end{bmatrix}$$

d. 因此定态薛定谔方程转化成求解上述矩阵的本征值问题 $\boldsymbol{H}|\psi\rangle=E|\psi\rangle$。

固体分类和晶体

固体根据结构分类，一般可以分为：

a. 晶体（Crystal）：规则结构。分子或原子按一定的周期性排列。具有长程有序性，和固定的熔点。包括半导体、金属、食盐，极低温度下的惰性气体、冰、水晶等。晶体可以分为单晶和多晶。没有缺陷和杂质的晶体叫做理想晶体。缺陷：缺陷是指微量的不规则性。

b. 非晶体（Noncrystal）：非规则结构。分子或原子排列没有一定的周期性。具有短程有序性，没有固定的熔点。包括玻璃、橡胶、石蜡等。

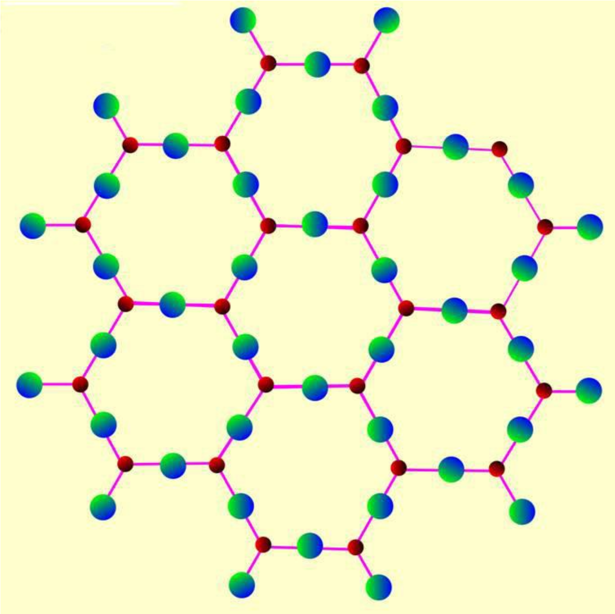
c. 准晶体（Quasicrystal）：具有长程的取向性，有准周期性，但无长程周期性。

金属：黄铁矿

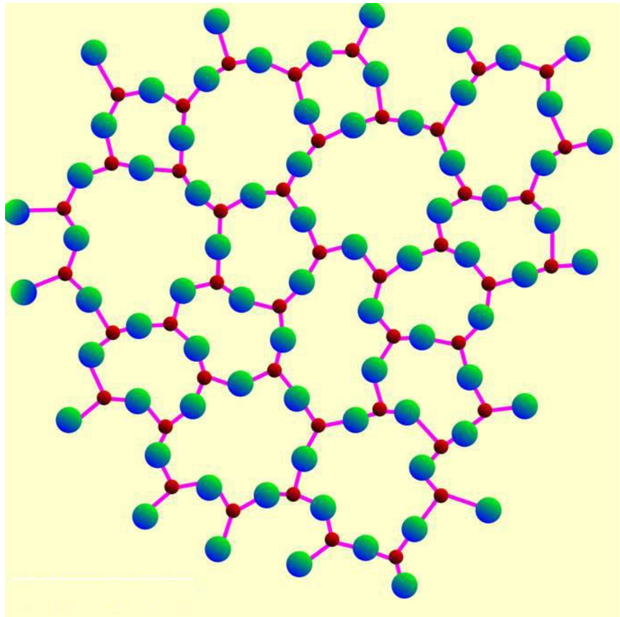
半导体：硅

绝缘体：食盐

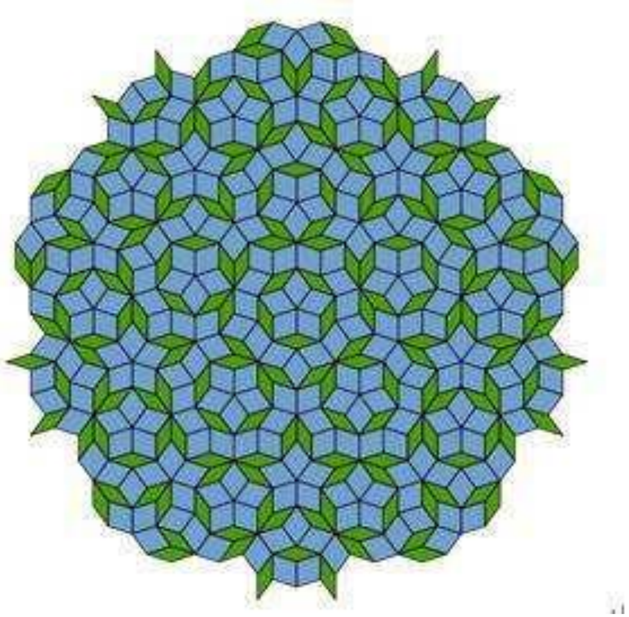
固体结构



晶体：周期性

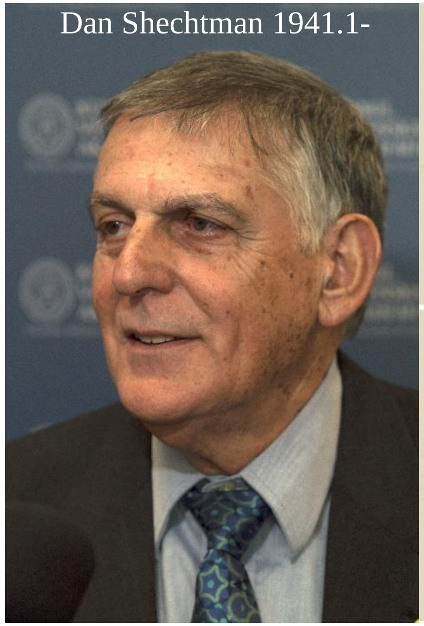


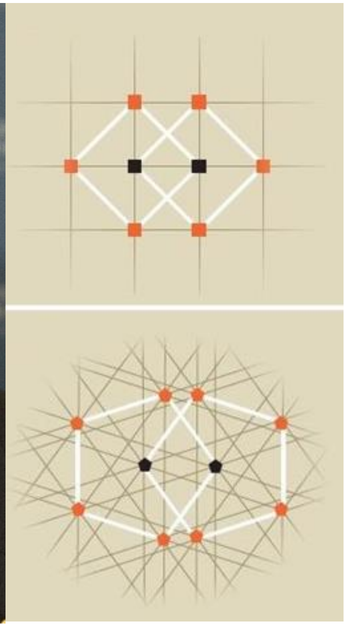
非晶体：无周期性

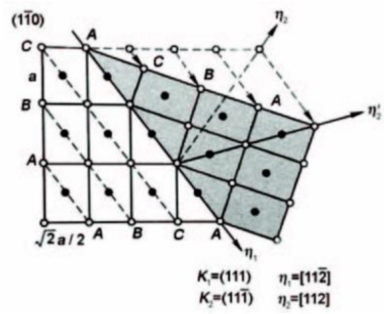


准晶体：准周期性

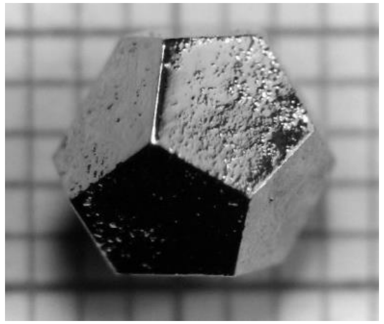
准晶的发现







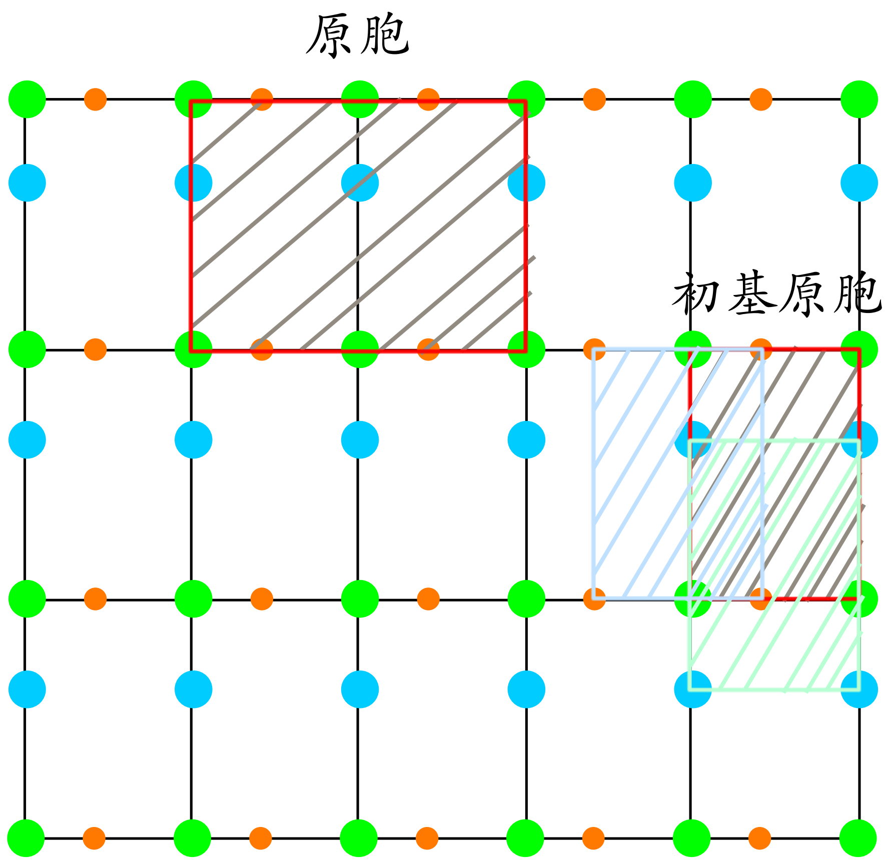
孪晶



十二面体准晶

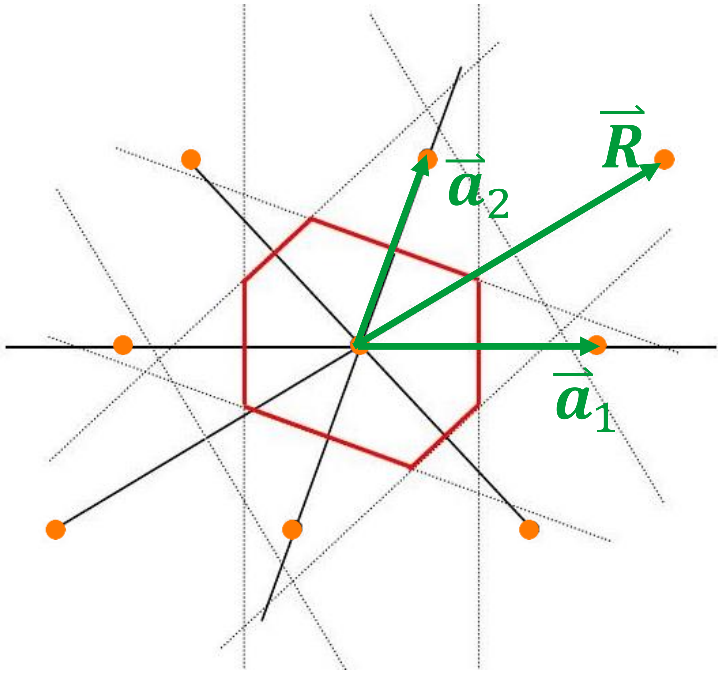
- 为了满足晶体的平移对称性，晶体只能出现$n = 1$、2、3、4、6等五种旋转对称轴。但具有5次旋转对称性（长程取向序）的铺砌也可以铺满整个平面。
- 1982年，两位科学家Shechtman和Blech在急冷Al_6Mn合金中发现五次对称衍射图。专家们认为那不过是晶体学中常见的五次孪晶，不幸被《应用物理杂志》拒稿。
- 对于Shechtman的发现，当时著名的诺贝尔化学奖和诺贝尔和平奖获得者鲍林发表了著名言论：“这个世界上没有准晶，只有蹩脚的科学家”。
- 面对阻力， Shechtman没有放弃自己的研究，他把论文投给了另一家期刊 《物理评论快报》，并寻求科学共同体的广泛认同。幸运的是，PRL远比JAP要灵活的多，独具慧眼的编辑决定让这篇文章尽快发表出来。
- Shechtman因为准晶的发现获得了2011年的化学诺贝尔奖。

晶体点阵



- 晶体中的原子都是按一定顺序规则排列，至少在微米量级范围内是有序排列，具有长程有序性。
- 晶体的原子几何排列方式称为晶格点阵。点阵可以由一种或者几种原子组成。
- 组成晶体的重复性体积单元称为原胞，最小重复性体积单元称为初基原胞。晶体初基原胞的定义并不唯一。
- 在不同方向上，晶体的物理性质不同，因而具有各向异性。
- 晶体沿某些确定方位的晶面劈裂的性质，称为晶体的解理性，这样的晶面称为解理面。

Bravais lattices



- 晶体中等同点的排列称之为布拉菲点阵，是晶体中晶胞排列周期性的一种数学抽象。一个三维的布拉菲点阵可以由点阵平移矢量来定义（其中u, v, w为常数，$\vec{\boldsymbol{a}}_1, \vec{\boldsymbol{a}}_2, \vec{\boldsymbol{a}}_3$为各个方向的基矢）。

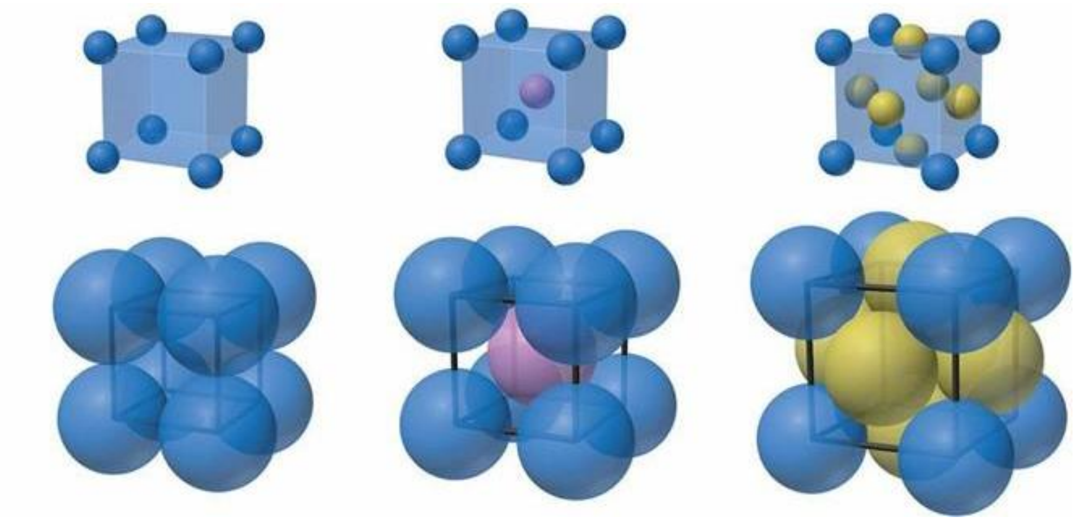
$$\vec{\boldsymbol{R}} = u\vec{\boldsymbol{a}}_1 + v\vec{\boldsymbol{a}}_2 + w\vec{\boldsymbol{a}}_3$$

- Wigner-Seitz原胞：以一个格点为原点，作原点与其它格点连接的中垂面(或中垂线)，由这些中垂面(或中垂线)所围成的最小体积(或面积)即为Wigner-Seitz原胞。

- 根据晶体的对称性可以将布拉菲点阵分为7个晶系，分别是立方晶系、六方晶系、四方晶系、三方晶系、斜方晶系、单斜晶系和三斜晶系。共有14种不同的点阵结构。

浙江大学

立方晶系



简单立方
Po

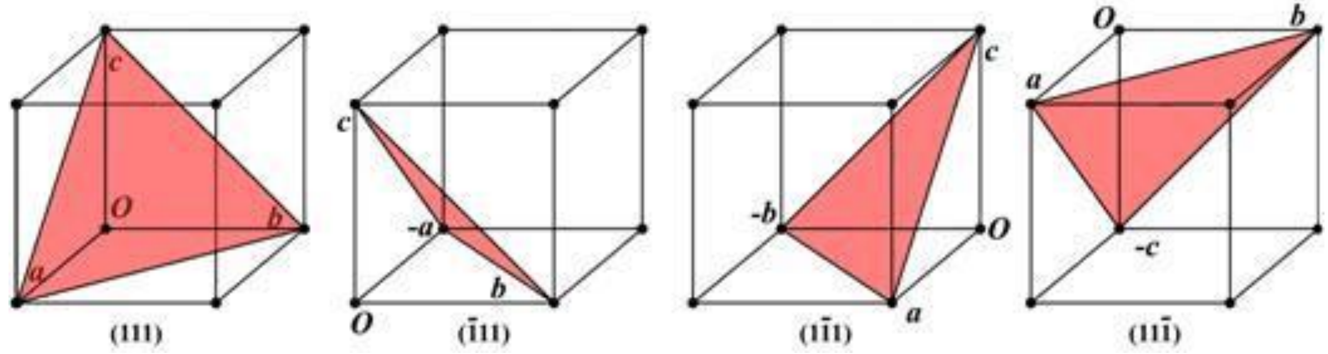
体心立方
Na, K, Mo,
W, V, α-Fe

面心立方
Au, Ag, Cu,
Al, Ni, γ-Fe,
Diamond,
Si, NaCl,
GaAs, InP,
SiC

- 立方晶系初基原胞的基矢满足$\boldsymbol{a}_1 = \boldsymbol{a}_2 = \boldsymbol{a}_3$而且基矢之间的夹角相等$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$。立方晶系的三个轴长度一样，且相互垂直，对称性最强。
- 4个三次对称轴，3个相互垂直的四次轴，6个二次对称轴。

晶向和晶面（real-space）

- 通过晶格中任意两个格点连一条直线称为晶列。晶列的取向称为晶向。描写晶向的一组数称为晶向指数。晶列使用晶格矢量的描述为 $\vec{\boldsymbol{R}} = u\vec{\boldsymbol{a}}_1 + v\vec{\boldsymbol{a}}_2 + w\vec{\boldsymbol{a}}_3$，将$[u, v, w]$除以他们的最大公约数得到互质的$[u', v', w']$即为晶向指数。
- 在晶格中，通过任意三个不在同一直线上的格点作一平面，称为晶面。描写晶面方位的一组数称为晶面指数。晶面在3个晶轴上的截距系数的倒数比，当化为整数比后，所得出的3个整数称为晶面指数。



浙江大学

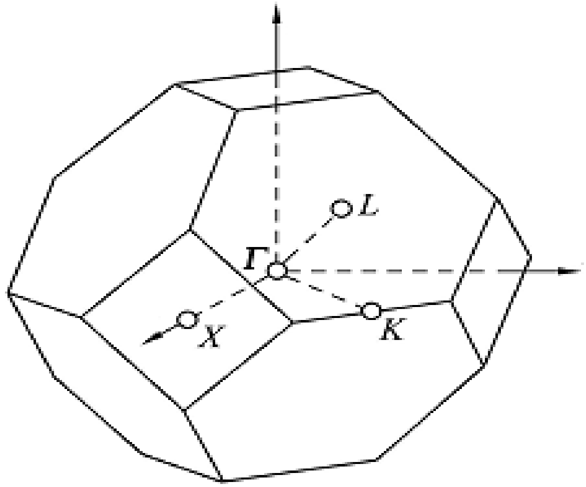
倒格子和布里渊区（k-space）

定义三个矢量：

$$\vec{b}_1 = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\Omega}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\Omega}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\Omega}$$



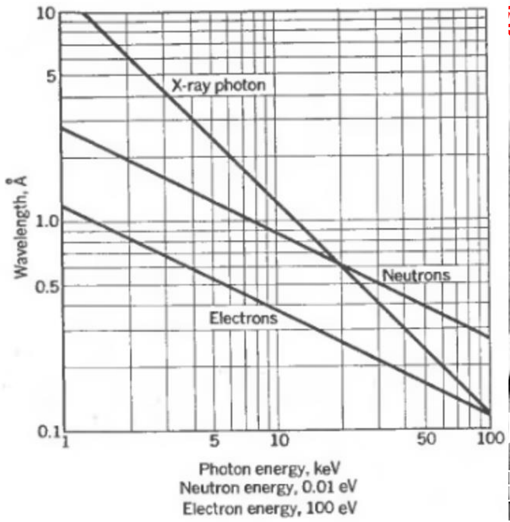
- 由$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$定义的点阵称为倒格子，对应于$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$定义的正格子。$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$为倒格子基矢，其所在的空间称为倒易空间。满足：$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$

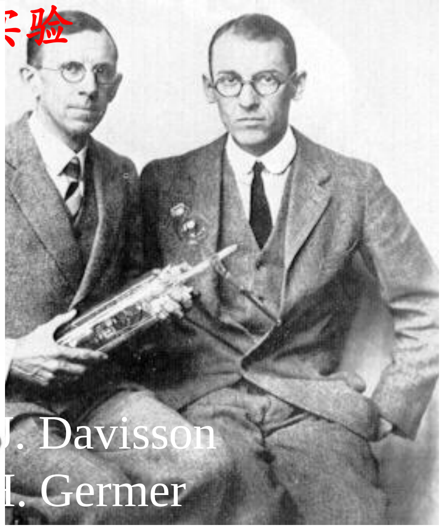
$$\vec{G} = u\vec{b}_1 + v\vec{b}_2 + w\vec{b}_3$$

- 倒易空间中的Wigner-Seitz原胞称为第一布里渊区，又称简约布里渊区。同一物理量在正格子中的表述和在倒格子中的表述之间遵守傅里叶变换关系。

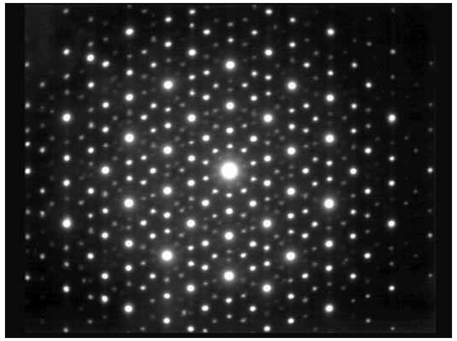
- 面心立方点阵的第一布里渊区形状为截角八面体。中心为Γ点，其他有K, L, X等高对称点，对能带计算十分重要。

X射线晶体衍射（X-ray Diffraction XRD）

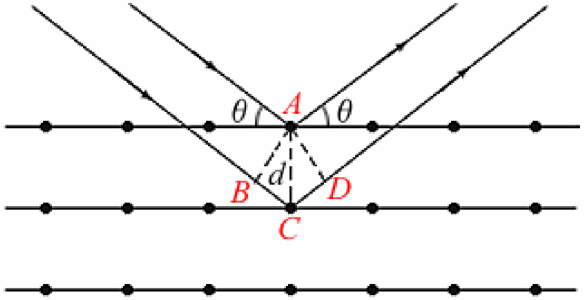




- 晶体衍射：人们通常利用光子衍射、中子衍射和电子衍射来研究晶体结构。衍射依赖于晶体结构和入射粒子的波长。
- 1913年，德国物理学家劳厄提出，X射线波长的数量级是0.01~10nm，这与固体中的原子间距大致相同，晶体可以当作是X射线的三维衍射光栅。X射线衍射获得了1914年的诺贝尔奖。
- 根据衍射图案可以分析晶体的结构。晶体衍射增强的条件由布拉格反射公式决定。



倒格子
k-space

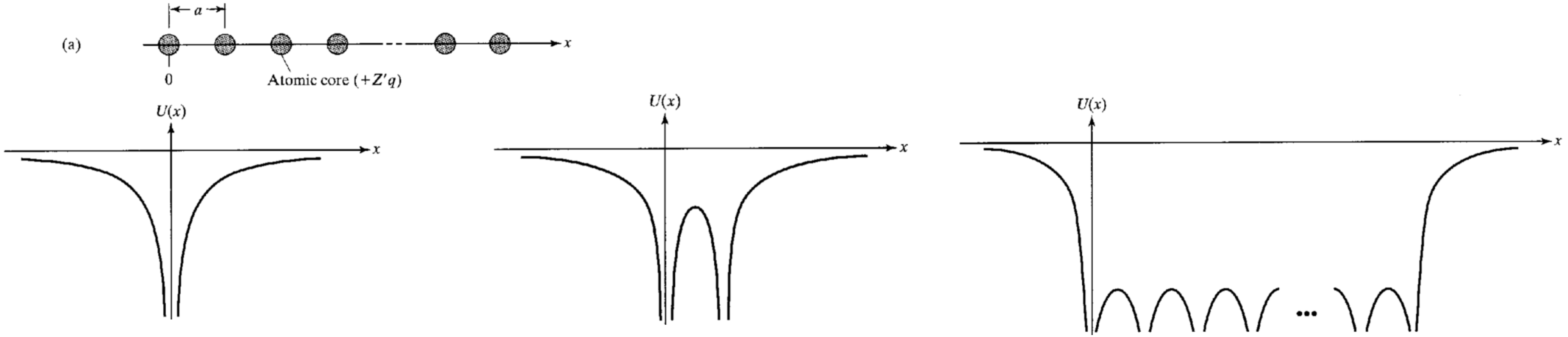


Real-space

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$

单电子近似

- 晶体是一个由电子和原子核组成的多体问题，忽略缺陷、晶格热运动、自由电荷相互作用，问题简化成为有可能求解的单（近自由）电子模型



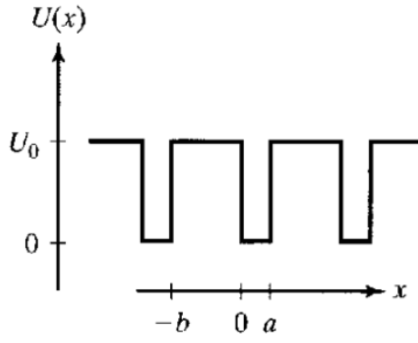
- 问题简化为单电子薛定谔方程的解，势场V(x)为周期性函数

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r})+V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r})$$

克龙尼格-朋奈模型（Kronig-Penney model）

晶体内的周期性势场 $V(r)$ 极其复杂，必须简化，方能求解 H 的本征方程。模型正确与否取决于结果能在多大程度上说明问题。Kronig-Penney模型（方型势阱）虽简单，但可揭示晶体中电子能量图像的主要特征：能带。

(a)



- 一维K-P模型假定的有限深势阱周期性排列
- 在一个周期 a 的范围内，势场 $V(x)$ 可表示为

$$V(x)=\begin{cases}0\ , & 0<x<a\\ V_0, & -b\le x\le 0\end{cases}$$

其中 $b+a=p$ 为原子间距。

- $V(x)$ 具有周期性 $V(x)=V(x+np)$。

解K-P模型的问题

求解定态方程分5步：

a. 列出各势域的一维定态方程。

b. ±∞条件（2）。

c. 使用波函数+导数连续条件。

d. 行列式=0

e. 定归一化系数。

1) $$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k^2\psi=0$$

2) $$\psi(x=-\infty)=0$$
$$\psi(x=+\infty)=0$$

3) $$\psi\big|_{x=x_B^-}=\psi\big|_{x=x_B^+}$$
$$\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=x_B^-}=\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=x_B^+}$$

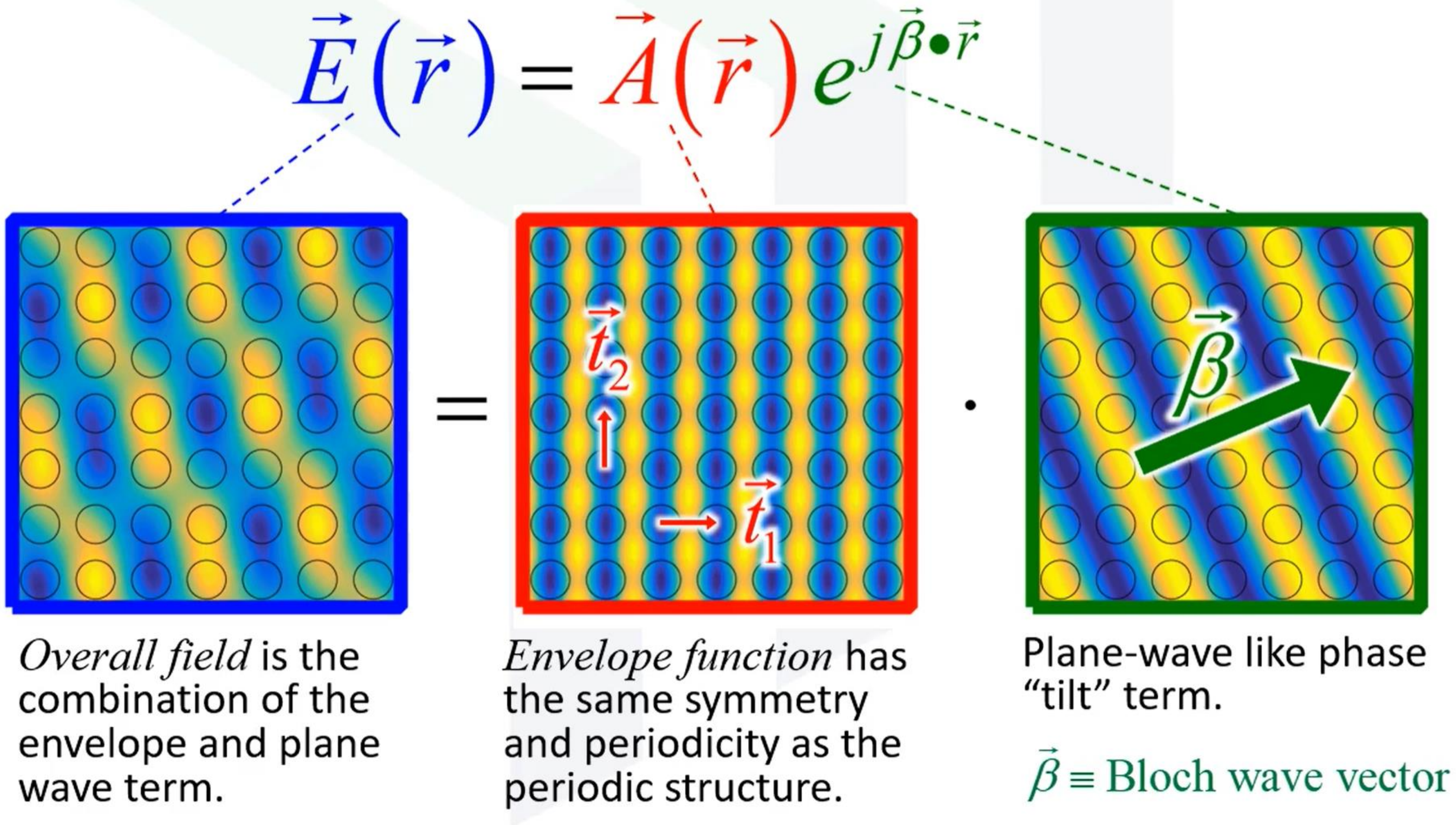
4) Det(coefficient matix)=0

Set 2N-2 equations for 2N-2 unknowns

如何简化？

布洛赫原理（Bloch Theorem）

Waves inside of a periodic structure are analogous to plane waves, but they are modulated by an envelope function. It is the envelope function that takes on the same symmetry and periodicity as the structure.



- 以三维矢量场为例
- A具有和周期性势场一致的对称性
- e指数反映平面波性质
- 该原理描述了等价格点上的波的关系

https://www.youtube.com/watch?v=4O0A1HFilOo&list=PLLYQF5WvJdJWBrjspvP1xKjiy-3959SIm&index=6

一维标量布洛赫波

$\psi_k(x) = u(x)e^{ikx}$，其中u(x)具有晶格周期p ❶

等价表述

$\psi_k(x+p) = e^{ikp}\psi_k(x)$ ❷

- 将1代入2可简单验证
- 2的试探解可构造1

$$\varphi_k(x) = e^{ikx}$$

$$\varphi_{k+G}(x+p) = e^{i(k+G)(x+p)} = e^{i(k+G)p}\varphi_{k+G}(x) = e^{ikp}\varphi_{k+G}(x)$$

$$G = \frac{2\pi}{p}n, n \in Z$$

布洛赫波的展开

令布洛赫波 $f_k(x)$ 为平面波$\varphi_{k+G}(x) = e^{i(k+G)x}$的线性叠加

$$f_k(x) = \sum_n A_n e^{i(k+G)x} = e^{ikx} \sum_n A_n e^{iGx} = e^{ikx} v_k(x) \qquad G = \frac{2\pi}{p} n, n \in Z$$

其中 $v_k(x) = \sum_n A_n e^{iGx}$

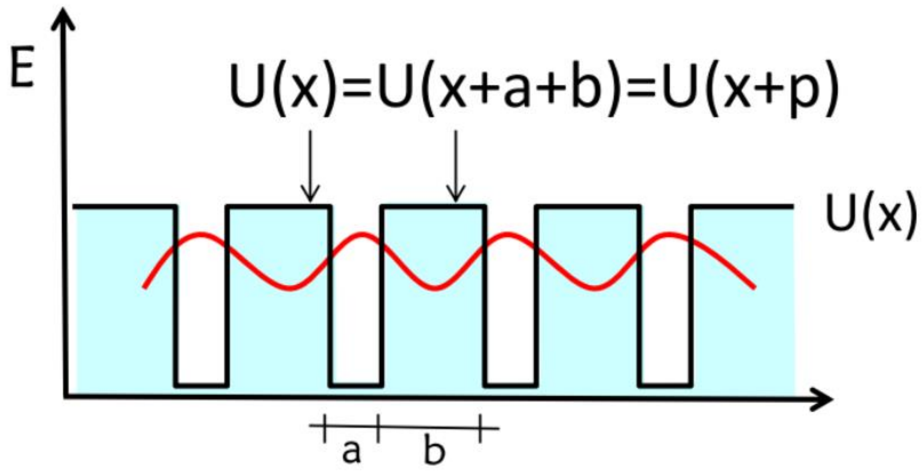
可以看出，$v_k(x)$满足周期性函数条件

$$v_k(x + np) = \sum_n A_n e^{iG(x+np)} = e^{iGnp} \sum_n A_n e^{iGx} = \sum_n A_n e^{iGx} = v_k(x)$$

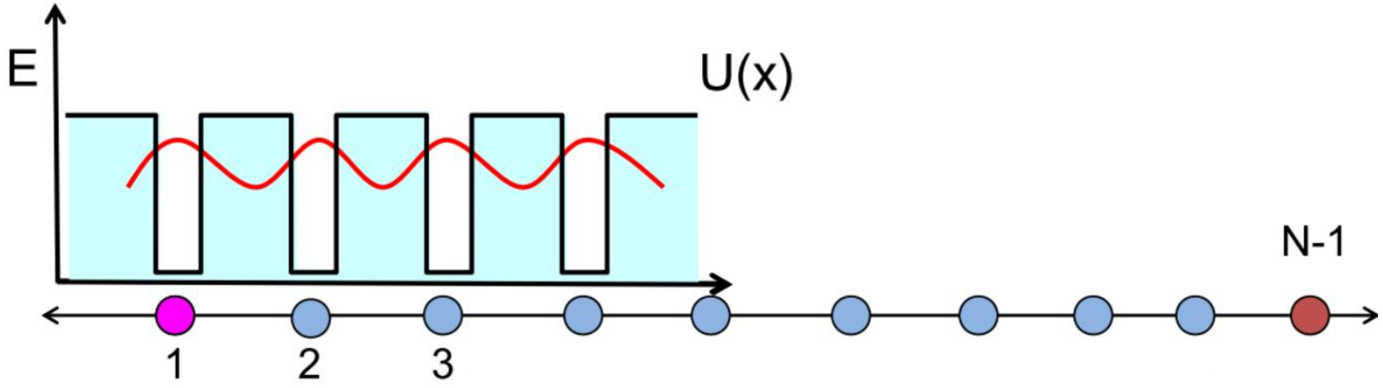
所以，由2构造的函数$f_k(x)$，具有1式的形式，也即平面波(e^{ikx})*周期性调制($v_k(x)$)

布洛赫波的物理意义

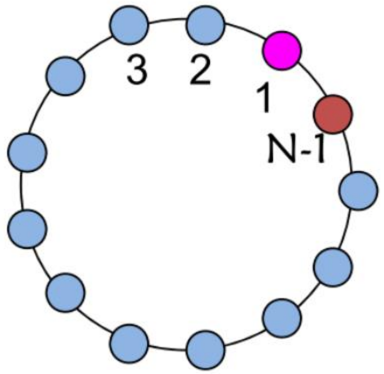
$$|\psi(x)|^2 = |\psi(x+p)|^2 \Leftarrow \psi(x+p) = \psi(x)\mathrm{e}^{ikp}$$



周期性边界条件



- k与k+G给出同一个波函数，所以通常只需要讨论第一布里渊区
- 如果晶格无穷长，限定k为实数
- 如何处理有限长晶格？



玻恩-卡门边界条件

$$\psi(x) = \psi(x+L) = \psi(x+Na)$$

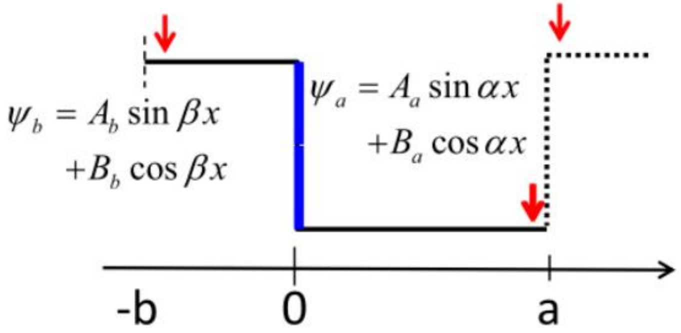
解K-P模型的方法

$$\psi\big|_{x=0^-} = \psi\big|_{x=0^+}$$

$$\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=0^-} = \left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=0^+}$$

$$B_a = B_b$$
$$\alpha A_a = \beta A_b$$

$$\alpha \equiv \sqrt{2mE/\hbar^2} \qquad \beta \equiv i\sqrt{2m(U_0 - E)/\hbar^2}$$



$$\psi_a\big|_{x=a} = \psi_b\big|_{x=-b} e^{ikp}$$

$$\left.\frac{d\psi_a}{dx}\right|_{x=a} = \left.\frac{d\psi_b}{dx}\right|_{x=-b} e^{ikp}$$

$$A_a \sin\alpha a + B_a \cos\alpha a = e^{ik(a+b)}[-A_b \sin\beta b + B_b \cos\beta b]$$

$$\alpha A_a \sin\alpha a - \alpha B_a \cos\alpha a = e^{ik(a+b)}[\beta A_b \sin\beta b + \beta B_b \cos\beta b]$$

$\Rightarrow$ 4)
$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 \\ \alpha & 0 & \beta & 0 \\ * & * & & \\ * & & & \end{pmatrix} \begin{bmatrix} A_a \\ B_a \\ A_b \\ B_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$\Downarrow$

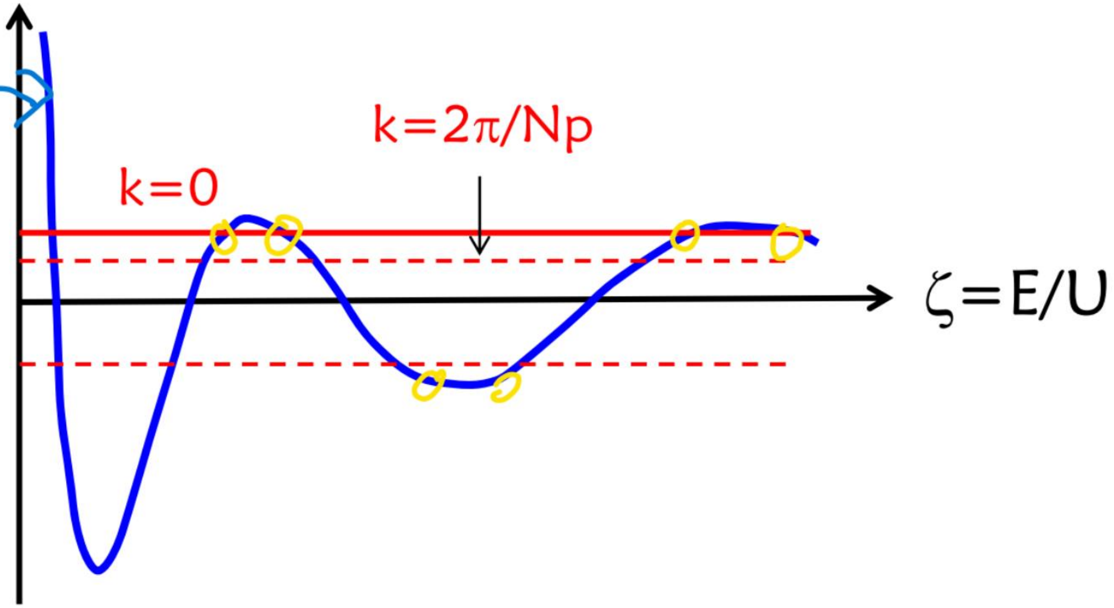
$$\frac{1-2\xi}{2\xi\sqrt{1-\xi}} \times \ldots\ldots\ldots\ldots = \cos kp \qquad \xi \equiv \frac{E}{U_0} \qquad \alpha_0 \equiv \sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2}}$$

Alam ECE-606 S09

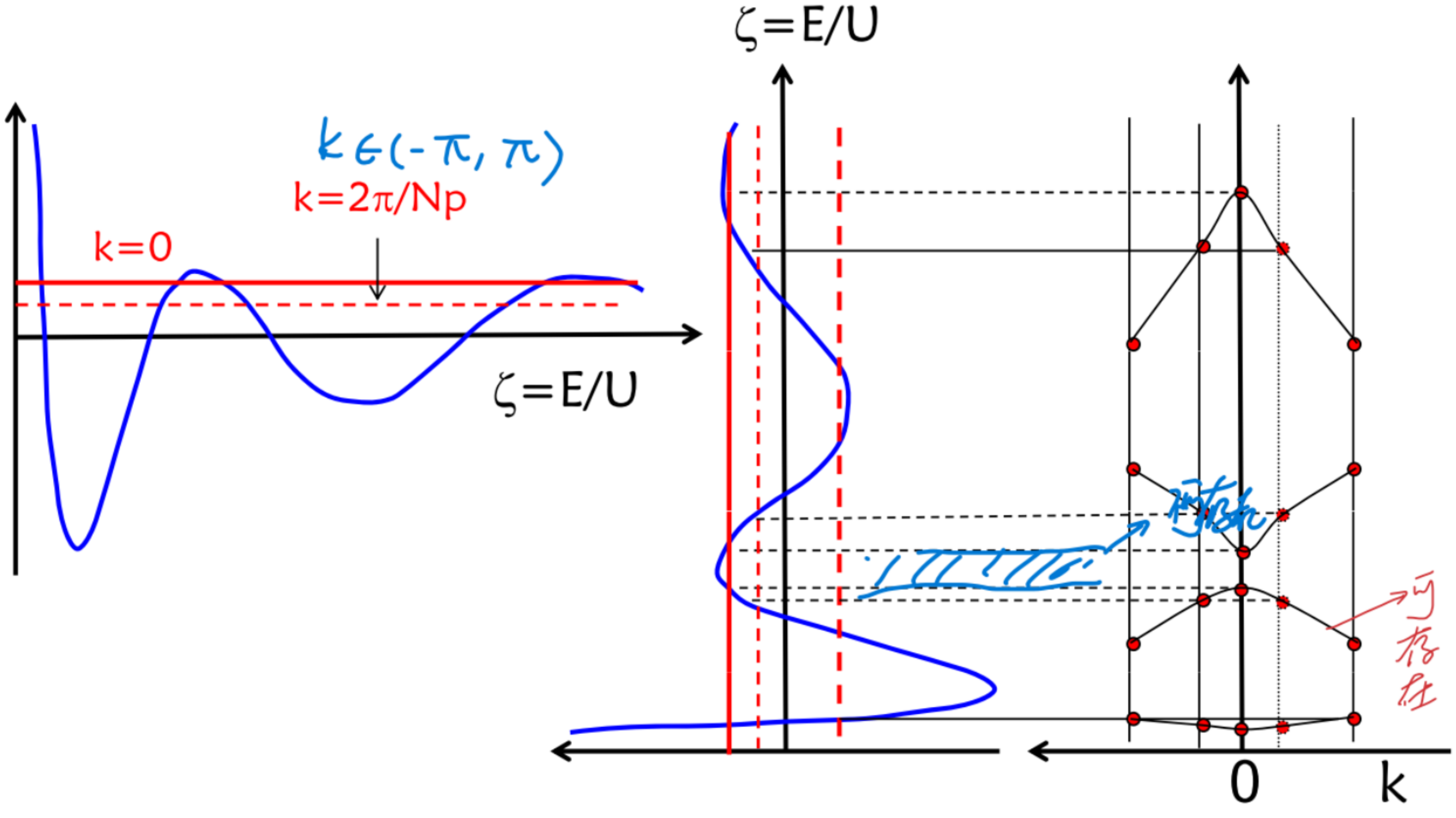
E-k关系的获取1

$$\frac{1-2\xi}{2\xi\sqrt{1-\xi}} \times .... = \cos kp$$

$$k = \pm\frac{2\pi n}{Np} \quad n = -\frac{N}{2}.....-1, 0, 1, ...\frac{N}{2}$$



E-k关系的获取2



参考材料

- 晶格结构和布洛赫波主要参考：
  - 教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第5.3小节。
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第7.1-7.3小节的内容。
  - https://nanohub.org/resources/5758/watch?resid=12564 by: Muhammad A. Alam
  - https://www.youtube.com/watch?v=4O0A1HFilOo&list=PLLYQF5WvJdJWBrjspvP1xKjiy-3959SIm&index=6