

固体物理大作业 实验报告

姓名：陈彦旭

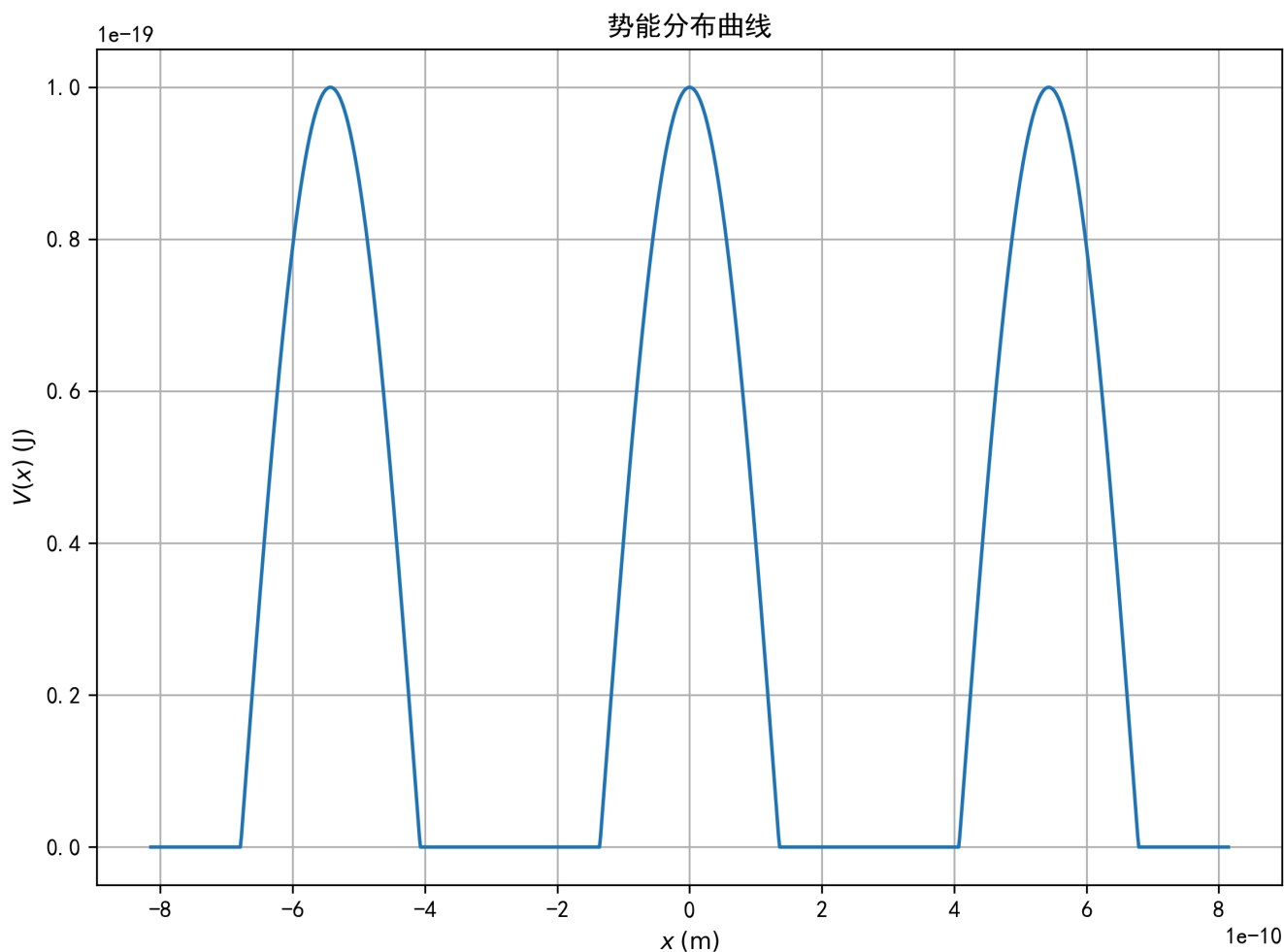
班级：无24

1. 绘制势能分布曲线

先将位置坐标 x 归一化到以原点为中心的第一个周期内，然后根据范围确定势能。对应函数大概如下：

```
1 def v(x):  
2     x_mod = np.mod(x + a / 2, a) - a / 2  
3     condition = (-a / 4 <= x_mod) & (x_mod <= a / 4)  
4     vx = np.zeros_like(x)  
5     vx[condition] = v0 * np.cos(2 * np.pi / a * x_mod[condition])  
6     return vx
```

运行 `src/plot_vx.py` 文件，画出三个周期内的势能分布曲线。每一个周期内，中心部分为上半平面余弦函数，左右两侧势能为0。



2. 采用特征根法求解能带

参考如下方法：

平面波法（Plane Wave）

和近自由电子一样，我们以平面波为正交完备基，把 Bloch 波函数展开 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ ，本征方程变为

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0(\mathbf{k}) & U_{\mathbf{G}_1} & U_{\mathbf{G}_2} & \cdots \\ U_{\mathbf{G}_1}^* & \varepsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G}_1) & U_{\mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1} & \cdots \\ U_{\mathbf{G}_2}^* & U_{\mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1}^* & \varepsilon_0(\mathbf{k} + \mathbf{G}_2) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_1} \\ a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_2} \\ \vdots \end{pmatrix} = \varepsilon(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_1} \\ a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_2} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$U_{\mathbf{G}}$ 是晶格周期势场的 Fourier 展开系数。把这个方程求出来，就把一个 \mathbf{k} 下的本征能量和本征波函数。

由于这个方程是无穷阶的，需要做截断，只求有限个 \mathbf{G} 耦合在一起的本征方程。对于真实的周期势场， $U_{\mathbf{G}}$ 随 $|\mathbf{G}|$ 变大而缓慢减小，因此需要非常多的 \mathbf{G} 计算结果才能收敛，在真正能带计算中一般要设计几百甚至上千个 \mathbf{G} 。这对计算资源需求非常大。

在周期势场 $V(x+a) = V(x)$ 下，Bloch 函数为 $\psi(x) = e^{ikx} u_k(x)$, $u_k(x+a) = u_k(x)$ 。

以自由电子的平面波为完备正交基，把布洛赫函数展开为：

$$\psi_k(x) = \sum_{G_n} C_{k,G_n} e^{i(k+G_n)x} \quad (1)$$

其中 $G_n = \frac{2\pi n}{a}$, $n \in \mathbb{Z}$ ，为倒格矢的整数倍。

带入薛定谔方程，得到矩阵本征方程为：

$$\sum_{G_l} H_{G_n, G_l}(\mathbf{k}) C_{k, G_l} = E(\mathbf{k}) C_{k, G_n} \quad (2)$$

第 n 行第 l 列的矩阵元为：

$$H_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2 \delta_{nl} + v(\mathbf{G}_n - \mathbf{G}_l) \quad (3)$$

其中第一项代表动能，只有 $n = l$ 时才存在。第二项代表势能耦合，实际上是势能的傅里叶展开系数 $v(g)$, $g = \mathbf{G}_n - \mathbf{G}_l$ 。

$$\begin{aligned}
v(g) &= \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) \exp(-igx) dx \\
&= \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) \cos(gx) dx \\
&= \frac{V_0}{a} \int_{-a/4}^{a/4} \cos \frac{2\pi x}{a} \cos(gx) dx \\
&= \frac{V_0}{2a} \int_{-a/4}^{a/4} \left(\cos \left(\frac{2\pi x}{a} + gx \right) + \cos \left(\frac{2\pi x}{a} - gx \right) \right) dx
\end{aligned} \tag{4}$$

其中势能的最大值为 $V_0 = 10^{-19} \text{J}$ 。第二步的依据是势能 $V(x)$ 为偶函数。

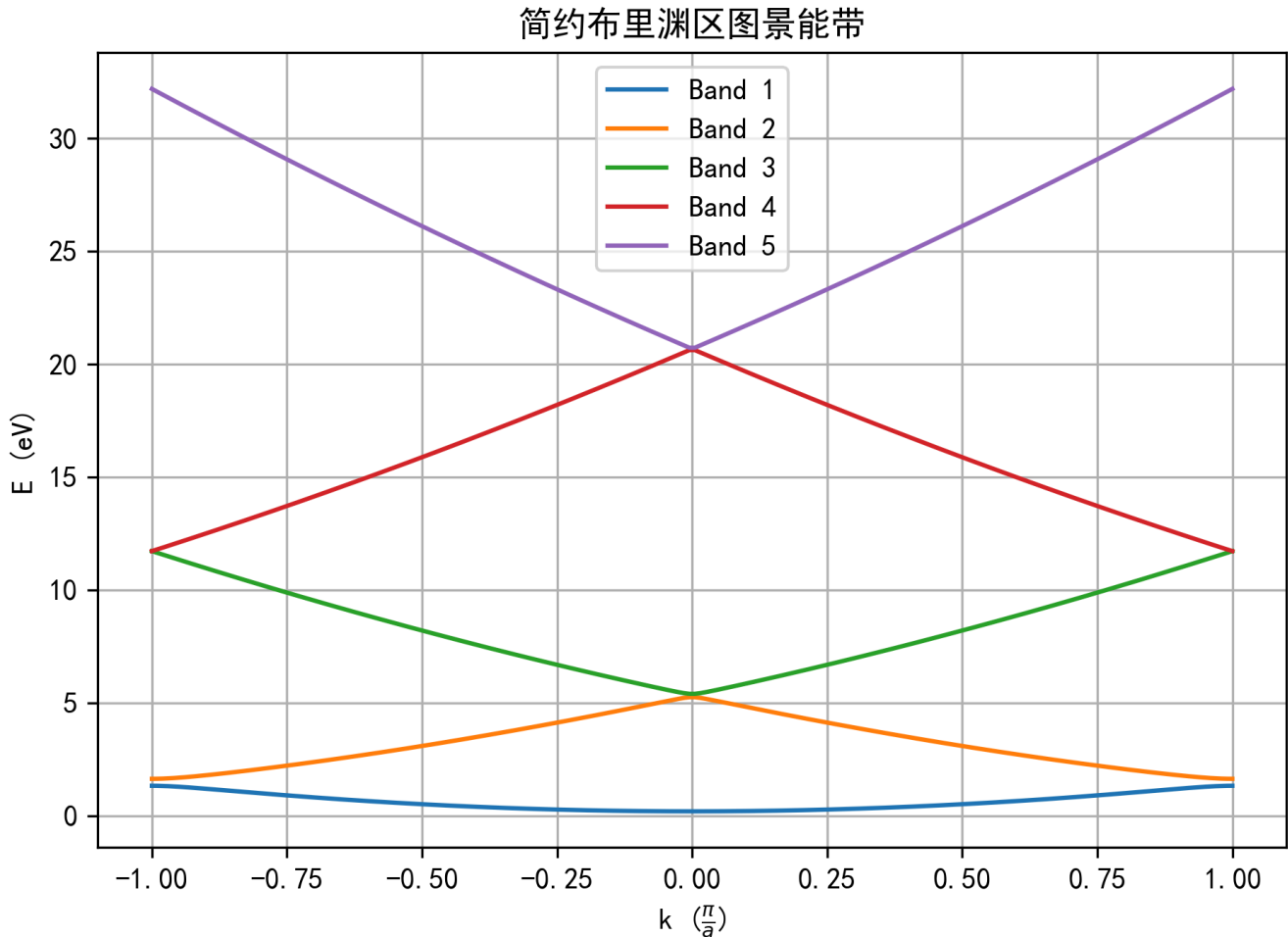
最终有：

$$v(g) = \begin{cases} \frac{V_0}{4}, & g = \pm \frac{2\pi}{a} \\ \frac{4\pi V_0}{4\pi^2 - g^2 a^2} \cos\left(\frac{ga}{4}\right), & g \neq \pm \frac{2\pi}{a} \end{cases} \tag{5}$$

由于该本征方程是无穷阶的，需要选取 N 截断，只保留 $n = -N, \dots, N$ 共 $2N + 1$ 个分量，求有限个 G_n 情况下的本征方程。我截取的范围是 $N = 5, [-5, 5]$ 内的11个分量，可以计算出11条能带。

对于第一布里渊区内的每一个波矢 $k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ ，计算它对应的哈密顿量矩阵，该矩阵的本征值就是该波矢的前若干个能量本征值。各个 k 值下的本征值排列即可得到简约布里渊区图景。

根据以上计算编写代码，运行 `src/plot_eigs.py`，在简约布里渊区绘制出前5个能带为：



计算得到前5个能带的4个能隙为：

1	Band 0 to Band 1 gap: 0.3084 eV
2	Band 1 to Band 2 gap: 0.1510 eV
3	Band 2 to Band 3 gap: 0.0046 eV
4	Band 3 to Band 4 gap: 0.1061 eV

3. 近自由电子近似

在布里渊区边界处 $k = +\frac{\pi}{a}$, $k' = k - G_0 = -\frac{\pi}{a}$ 时，即相差一个倒格矢，态 $\psi_k^0(x)$, $\psi_{k'}^0(x)$ 能量相同，在周期形式作用下两个态耦合，发生简并微扰。因此在布里渊区边界附近，需要使用简并微扰论求解。

求解行列式：

$$\begin{vmatrix} E_k^0 - E & V_n^* \\ V_n & E_{k'}^0 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

得到两个能量本征值为：

$$E_{\pm} = \frac{E_k^0 + E_{k'}^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_k^0 - E_{k'}^0}{2}\right)^2 + |V_n|^2} \quad (7)$$

在布里渊区边界处，有 $k = +\frac{\pi}{a}$, $k' = -\frac{\pi}{a}$, $E_k^0 = E_{k'}^0 = E^0$ ，得到：

$$E_{\pm} = \begin{cases} E^0 + |V_n| \\ E^0 - |V_n| \end{cases} \quad (8)$$

能隙即为 $2|V_n|$ 。又因为 V_n 为势能 $V(x)$ 展开为傅里叶级数的系数：

$$\begin{aligned} V_n &= \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) \exp\left(-i\frac{2\pi nx}{a}\right) dx \\ &= \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) \cos \frac{2\pi nx}{a} dx \\ &= \frac{V_0}{a} \int_{-a/4}^{a/4} \cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi nx}{a} dx \\ &= \frac{V_0}{2a} \int_{-a/4}^{a/4} \left(\cos \frac{2\pi x(1+n)}{a} + \cos \frac{2\pi x(1-n)}{a} \right) dx \end{aligned} \quad (9)$$

得到：

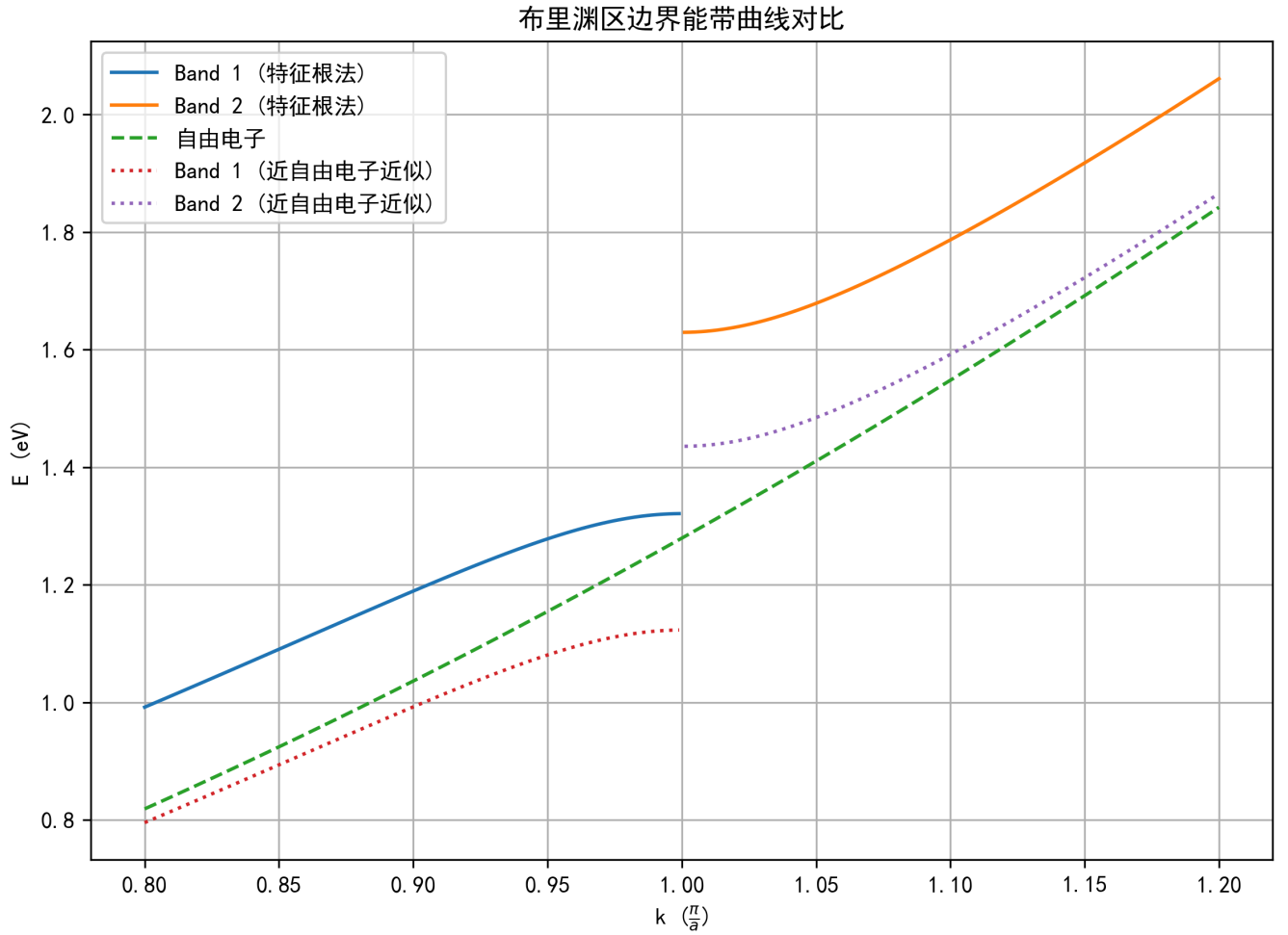
$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{V_0}{4} \\ V_2 &= \frac{V_0}{3\pi} \\ V_3 &= 0 \\ V_4 &= -\frac{V_0}{15\pi} \end{aligned} \quad (10)$$

由此可得前4个能隙为：

$$\begin{aligned}
 2|V_1| &= 0.5 \times 10^{-19} \text{J} = 0.3125 \text{eV} \\
 2|V_2| &= \frac{2}{3\pi} \times 10^{-19} \text{J} \approx 0.1326 \text{eV} \\
 2|V_3| &= 0 \\
 2|V_4| &= \frac{2}{15\pi} \times 10^{-19} \text{J} \approx 0.0265 \text{eV}
 \end{aligned} \tag{11}$$

与特征根法求解的结果相比，前3个能隙相差不大，第4个能隙结果相差较大。

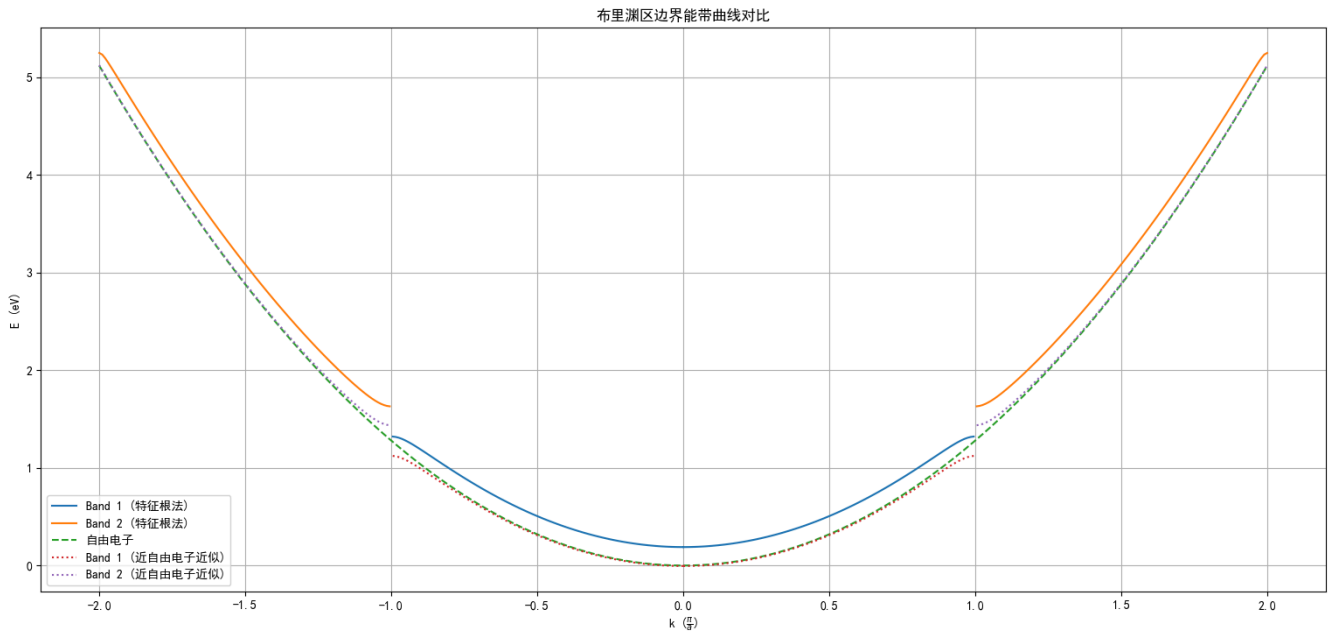
运行文件 `src/plot_near_free.py`，设置中心点在第一布里渊区和第二布里渊区边界， $\Delta k = \pm \frac{1}{10} \frac{2\pi}{a}$ 范围内，绘制扩展布里渊区图景下的前两个能带曲线，将特征根法、近自由电子近似与自由电子的情况进行对比：



可见，在近似自由电子近似下，两条能带曲线以自由电子在布里渊区边界处的能量值 E^0 为中心，形成能级劈裂，且偏离值相同，并且在边界之外附近区域，能量与自由电子的能量较为接近，差值较小，符合将周期性势场作为微扰的假设。

但是在特征根求解下，两条能态曲线虽然也形成能级劈裂，但是中心值不再自由电子能量处，而是能量均高于自由电子能量。

运行文件 `src/plot_near_free1.py` 设置中心点为原点，可以画出第一布里渊区和第二布里渊区内部的能带曲线：



仍然可以发现，近自由电子近似下，能带曲线在大部分地方都与自由电子能量几乎重合，仅在布里渊区边界附近有能级分裂，有能隙。

而特征根求解的能带曲线，与自由电子差值较大，且能量显著高于自由电子，最低能量也不为0，代码运行结果显示最低能量（波矢为0处）约为 $3.027 \times 10^{-20} \text{J} = 0.189 \text{eV}$ ，低于该处的势能值。原因可能是，构造哈密顿量矩阵时，我们把势能的所有傅里叶分量都加到了矩阵里，包括直流分量（周期性势场的平均值）：

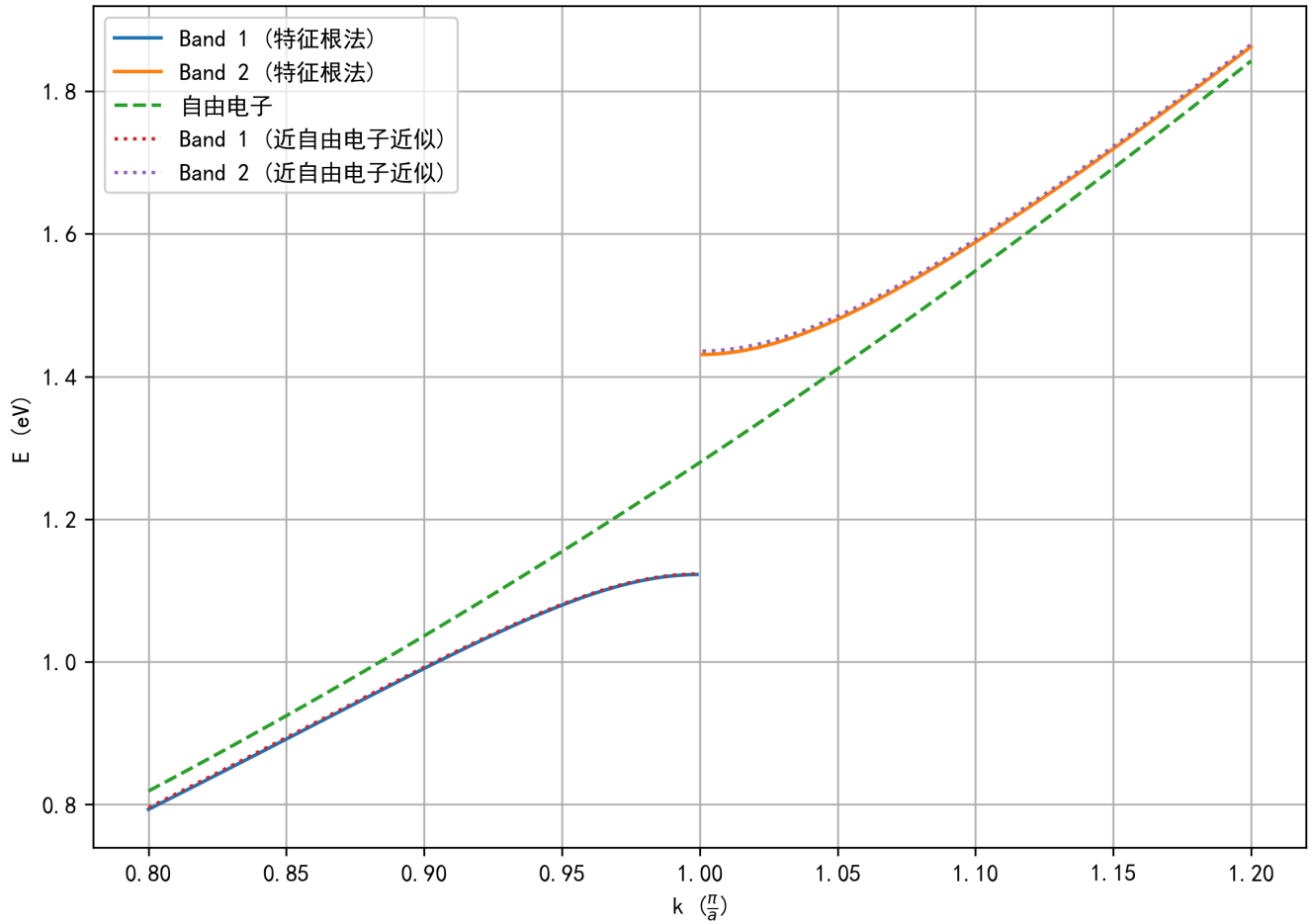
$$v(g) = \frac{1}{a} \int_0^a V(x) dx = \frac{1}{a} \int_{-a/4}^{a/4} V_0 \cos \frac{2\pi x}{a} dx = \frac{V_0}{\pi} \approx 3.18 \times 10^{-20} \text{J} \approx 0.199 \text{eV}. \quad (12)$$

对应矩阵的对角项，相当于给所有能量都加上了这个值，因此对角化之后的所有本征值都会整体抬高。与我们观察到的最低能带带底的 0.189eV 十分接近。

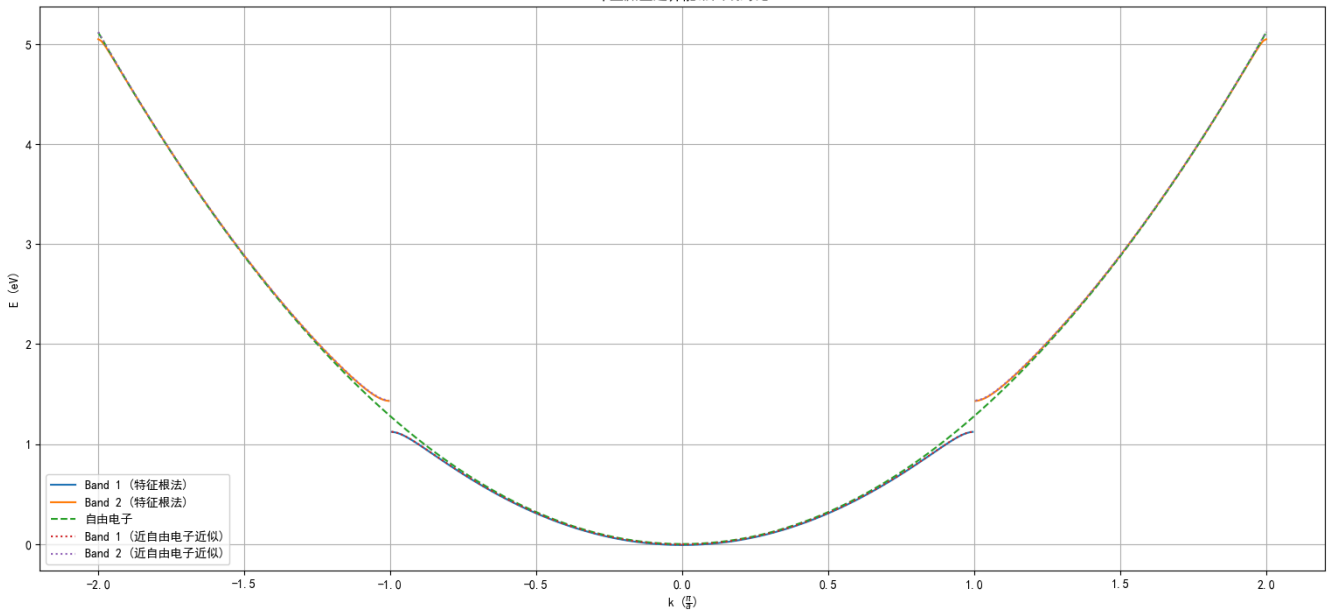
而我们所使用的近自由电子近似中，通常忽略了 $g = 0$ 的对角项，只保留了在布里渊区边界耦合的那两个傅里叶分量 $v(\pm G_0)$ ，得到的能带几乎就等于自由电子的抛物线形状，只有在边界处分裂，而不会整体上移。

为了验证，我们在 `src/plot_near.py` 文件中，将特征根求解得到的能带，整体减去 0.199eV ，也即 `E_bands -= 3.18e-20` 然后再次绘制，得到下图：

布里渊区边界能带曲线对比



布里渊区边界能带曲线对比



此时可以发现，减去直流分量后，特征根与自由电子近似得到的能带曲线十分接近，几乎重合，由此验证了我们的结论，也说明这两种方法都是可以有效且精准计算能带的方法，“殊途同归”。

实验感想

本次大作业不仅增进了我对课堂所讲“近自由电子近似”方法的理解和运用，也学习到了另外一种方法——特征根求解法，它是更贴近于量子力学中表象变换概念的方法，再动量空间中用自由电子平面波展开，然后求解本征方程，虽然对矩阵做了截断，但是结果已经足够精确。对于这两种方法直接得到结果，看似有差异，但实际上在考虑直流分量的修正的情况下，两种结果较为接近。