

另一方面, 此二度旋转操作, 从 $H_{AB}(\mathbf{k})$ 通过对称性变换得到 $H_{AB}(-\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned}
 (P_\alpha H(\mathbf{k}) P_\alpha^\dagger)_{AB} &= \langle A, 0 | \hat{H} | B, -1 \rangle + \langle A, 0 | \hat{H} | B, -2 \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} \\
 &+ \langle A, 0 | \hat{H} | B, 0 \rangle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} + \langle A, 0 | \hat{H} | B, 1 \rangle e^{-i\mathbf{k} \cdot 2\mathbf{R}_0} \\
 &= e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} (\langle A, 0 | \hat{H} | B, -1 \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} + \langle A, 0 | \hat{H} | B, -2 \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot 2\mathbf{R}_0} \\
 &+ \langle A, 0 | \hat{H} | B, 0 \rangle + \langle A, 0 | \hat{H} | B, 1 \rangle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0}) \\
 &= e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} H_{AB}(-\mathbf{k}) \quad (3.73)
 \end{aligned}$$

这样, 我们得到了 $(P_\alpha H(\mathbf{k}) P_\alpha^\dagger)_{AB} = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} H_{AB}(-\mathbf{k})$ 等式, 这说明我们紧束缚方法计算得到的 $H(\mathbf{k})$ 满足了二度旋转对称性。但是这时候显然正格矢 \mathbf{R} 不满足二度旋转对称性, 事实上必须取成这种样子。故而在做紧束缚方法计算时, 为了保证得到的 $H(\mathbf{k})$ 的对称性, 我们不能把判据定为求和的 \mathbf{R} 格点满足对称性, 而是应该把跃迁键长作为截断判据。

3.4 半无限大体系的表面格林函数

为了探讨半无限大体系的表面态的物理性质, 我们这里方法的基本思路是: 首先进行体材料的第一性原理计算, 然后通过SMV 方法或者我们发展的投影原子轨道Wannier函数方法得到基于局域Wannier基的紧束缚哈密顿量 $H_{mn}(\mathbf{R})$, 接着把体材料得到的紧束缚哈密顿量拓展到整个半无限大空间, 最后根据M.P.L. SANCHO 等人发展的迭代算法[93, 94]得到半无限大体系的表面格林函数, 进而根据得到的表面格林函数探讨表面态的各种物理性质。

3.4.1 哈密顿量的构造

图3.7简单地给出了半无限大体系的示意图。真空层对半无限大体系电子结构的影响主要集中在表面几层原子上。所以我们人为的把半无限大体系分成表面部分和体部分。表面部分是半无限大体系的表面几层原子, 由于靠近真空层表面部分电子结构与三维体结构里的电子结构区别比较大; 体部分为表面部分以下的部分, 我们假设表面部分足够厚, 保证了体部分电子结构基本不受真空的影响, 与三维体无限大体结构的电子态一致。

首先, 我们进行三维体材料的第一性原理计算, 通过SMV方法或者我们发展的投影原子轨道Wannier函数方法, 得到局域Wannier基下的哈密顿量。这个

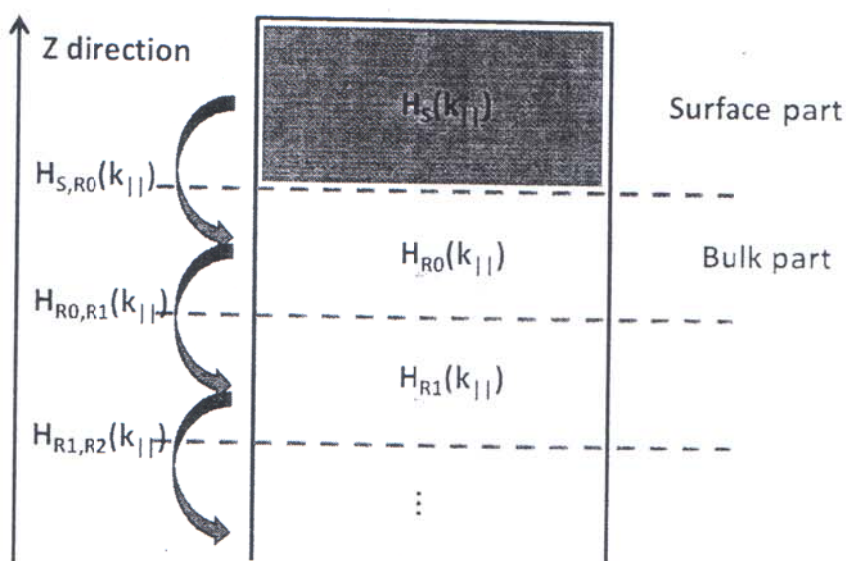


图 3.7: 半无限大体系示意图。根据距离真空层的远近, 我们把半无限大体系分成表面部分和体部分。红色背景区域为表面部分, 哈密顿量标记为 H_S ; 下面为体部分, 哈密顿量分别标记为 H_{R0}, H_{R1}, \dots 。

哈密顿量就可以精确的描述半无限大体系的体部分。然后, 为了得到半无限体系表面部分的哈密顿量, 我们构造该材料的足够厚的薄膜体系, 薄膜上下表面都取为真空层。同样方法, 我们可以得到该薄膜体系的局域Wannier基下的哈密顿量。从中取出描述表面部分的哈密顿量, 来作为半无限大体系的表面部分的哈密顿量。最终, 通过这两部分计算, 我们可以得到半无限大体系的哈密顿量。

对于半无穷大体系, k_z 已经不是好量子数, 但是 $k_{||} (k_x, k_y)$ 仍然是好量子数。特别的, 我们把哈密顿量写成 $k_{||}$ 的函数。具体我们哈密顿量形式如下:

$$H = \begin{pmatrix} H_S(k_{||}) & H_{S,R0}(k_{||}) & 0 & 0 & \dots \\ H_{S,R0}^\dagger(k_{||}) & H_{R0}(k_{||}) & H_{R0,R1}(k_{||}) & 0 & \dots \\ 0 & H_{R0,R1}^\dagger(k_{||}) & H_{R1}(k_{||}) & H_{R1,R2}(k_{||}) & \dots \\ 0 & 0 & H_{R1,R2}^\dagger(k_{||}) & H_{R2}(k_{||}) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.74)$$

其中, $H_S(k_{||})$ 是表面部分的哈密顿量, $H_{R0}(k_{||}) = H_{R1}(k_{||}) = H_{R2}(k_{||}) = \dots$ 为体部分的哈密顿量。 $H_{S,R0}(k_{||}) = H_{R0,R1}(k_{||}) = H_{R1,R2}(k_{||}) = \dots$ 表示 z 方向原子层之间的跃迁哈密顿量。注意, 我们写下哈密顿量 3.82 有个隐含的条件, 就是只

考虑了 z 方向原子层之间的最近邻跃迁。只有这样，我们才可以写成哈密顿量是三对角矩阵的形式。

下面方程中，为了书写方便，我们暂时在书写过程中忽略 k_{\parallel} 指标。格林函数满足如下方程：

$$(\epsilon - H)G = 1 \quad (3.75)$$

通过哈密顿量的具体形式3.82，可以直接写出如下格林函数方程：

$$\begin{pmatrix} \epsilon - H_S & -H_{S,R_0} & 0 & \cdots \\ -H_{S,R_0}^\dagger & \epsilon - H_{R_0} & -H_{R_0,R_1} & \cdots \\ 0 & -H_{R_0,R_1}^\dagger & \epsilon - H_{R_1} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_S & G_{S,R_0} & G_{S,R_1} & \cdots \\ G_{R_0,S} & G_{R_0} & G_{R_0,R_1} & \cdots \\ G_{R_1,S} & G_{R_1,R_0} & G_{R_1} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \mathbb{I} \quad (3.76)$$

3.4.2 迭代方法求解表面格林函数

我们基于M. P. L. SANCHO的迭代方法求解格林函数方程3.76，下面我们简单的回顾一下具体的算法。

首先，为了更清楚表示，我们改写格林函数方程3.76为如下形式：

$$\begin{pmatrix} \epsilon - H_S & H_{SR} \\ H_{SR}^\dagger & \epsilon - H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_S & G_{SR} \\ G_{RS} & G_R \end{pmatrix} = \mathbb{I} \quad (3.77)$$

其中 H_S 为有限维($N \times N$)，而 H_R 为无限维($\infty \times \infty$)。这是一个线性方程组，很容易就可以解出：

$$\begin{cases} \underline{G}_S = (\epsilon - H_S - \Sigma_R)^{-1} \\ \Sigma_R = H_{SR} g_R H_{SR}^\dagger \\ g_R = (\epsilon - H_R)^{-1} \end{cases} \quad (3.78)$$

Σ_R 表示体部分 H_R 引起的自能部分； g_R 表示体部分的格林函数。这里我们虽然形式的写出了解的形式；但是应该注意到， g_R 还是无限维的，所以自能部分还不是能够直接写出来的，目前只是形式的定义而已。

下面我们来分析一下自能部分 Σ_R 的具体形式。 H_R 本身是一个半无限大体系的哈密顿量，我们可以把他分成两部分 $H_R \rightarrow H_{R_0} + H_{R'}$ 。其中， H_{R_0} 是此半

无限大体系的表面原子层部分, 维数为 $N \times N$; $H_{R'}$ 是半无限大体系的其余部分, 维数为 $\infty \times \infty$ 。所以, 格林函数方程为:

$$\begin{pmatrix} \epsilon - H_{R_0} & H_{R_0 R'} \\ H_{R_0 R'}^\dagger & \epsilon - H_{R'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{R_0} & g_{R_0 R'} \\ g_{R' R_0} & g_{R'} \end{pmatrix} = \mathbb{I} \quad (3.79)$$

另外, 我们最初的一个限制条件就是 z 方向最近邻近成立, 所以:

$$H_{SR} = \begin{pmatrix} H_{SR_0} \\ H_{SR'} \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} H_{SR_0} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.80)$$

故而, 自能部分有:

$$\Sigma_R = H_{SR} g_R H_{SR}^\dagger = \begin{pmatrix} H_{SR_0} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{R_0} & g_{R_0 R'} \\ g_{R' R_0} & g_{R'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{SR_0}^\dagger \\ 0 \end{pmatrix} = H_{SR_0} g_{R_0} H_{SR_0}^\dagger \quad (3.81)$$

这样, 我们下一步的目标就是求出格林函数 g_{R_0} 。开始, 我们把半无限大体系分成表面部分和体部分; 当然, 进而其中的体部分也是半无限大的一个体系。 g_{R_0} 恰是这个体部分半无限大体系的表面部分格林函数, 但是这里有所不同的是, 体部分的半无限大体系表面部分和他的体部分是完全一样的。具体的哈密顿量的形式如下:

$$h_R = \begin{pmatrix} H_{R_0} & H_{R_0, R_1} & 0 & 0 & \cdots \\ H_{R_0, R_1}^\dagger & H_{R_0} & H_{R_0, R_1} & 0 & \cdots \\ 0 & H_{R_0, R_1}^\dagger & H_{R_0} & H_{R_0, R_1} & \cdots \\ 0 & 0 & H_{R_0, R_1}^\dagger & H_{R_0} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.82)$$

类似得我们可以写出 g_R 所满足的格林函数方程:

$$\begin{pmatrix} \epsilon - H_{R_0} & -H_{R_0, R_1} & 0 & \cdots \\ -H_{R_0, R_1}^\dagger & \epsilon - H_{R_0} & -H_{R_0, R_1} & \cdots \\ 0 & -H_{R_0, R_1}^\dagger & \epsilon - H_{R_0} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{R_0} & g_{R_0, R_1} & g_{R_0, R_2} & \cdots \\ g_{R_1, R_0} & g_{R_1} & g_{R_1, R_2} & \cdots \\ g_{R_2, R_0} & g_{R_2, R_1} & g_{R_2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \mathbb{I} \quad (3.83)$$

此方程可以方便地写成线性方程组的形式:

$$\begin{cases} (\epsilon - H_{R_0})g_{R_0} = \mathbb{I} + H_{R_0, R_1}g_{R_1, R_0} \\ (\epsilon - H_{R_0})g_{R_1, R_0} = H_{R_0, R_1}^\dagger g_{R_0} + H_{R_0, R_1}g_{R_2, R_0} \\ (\epsilon - H_{R_0})g_{R_2, R_0} = H_{R_0, R_1}^\dagger \underbrace{g_{R_1, R_0}} + H_{R_0, R_1} \underbrace{g_{R_2, R_0}} \\ (\epsilon - H_{R_0})g_{R_n, R_0} = H_{R_0, R_1}^\dagger \underbrace{g_{R_{n-1}, R_0}} + H_{R_0, R_1} \underbrace{g_{R_{n+1}, R_0}} \\ \vdots \end{cases} \quad (3.84)$$

定义:

$$\begin{aligned} t_0 &= (\epsilon - H_{R_0})^{-1} H_{R_0, R_1}^\dagger \\ \tilde{t}_0 &= (\epsilon - H_{R_0})^{-1} H_{R_0, R_1} \\ t_i &= (\mathbb{I} - t_{i-1} \tilde{t}_{i-1} - \tilde{t}_{i-1} t_{i-1})^{-1} t_{i-1}^2 \\ \tilde{t}_i &= (\mathbb{I} - t_{i-1} \tilde{t}_{i-1} - \tilde{t}_{i-1} t_{i-1})^{-1} \tilde{t}_{i-1}^2 \end{aligned} \quad (3.85)$$

线性方程可以得到:

$$\begin{cases} g_{R_1, R_0} = \underline{t_0 g_{R_0}} + \underline{\tilde{t}_0 g_{R_2, R_0}} \\ g_{R_2, R_0} = \underline{t_1 g_{R_0}} + \underline{\tilde{t}_1 g_{R_2, R_0}} \\ \vdots \\ g_{R_{2n}, R_0} = \underline{t_n g_{R_0}} + \underline{\tilde{t}_n g_{R_{2n+1}, R_0}} \\ \vdots \end{cases} \quad (3.86)$$

理论上, 这里方程组可以无穷写下去, 但是当 $n \rightarrow \infty$ 时, $\underline{t_{n+1}}$ 和 $\underline{\tilde{t}_{n+1}}$ 趋于0, 此时, $\underline{g_{R_{2n}, R_0}}$ 也趋于0. 我们很自然的可以取一个截断N.

所以, 我们可以有:

$$\begin{aligned} g_{R_0, R_1} &= t_0 g_{R_0} + \tilde{t}_0 g_{R_2, R_0} \\ &= t_0 g_{R_0} + \tilde{t}_0 (t_1 g_{R_0} + \tilde{t}_1 g_{R_2, R_0}) \\ &\dots \\ &= (\underline{t_0} + \underline{\tilde{t}_0 t_1} + \underline{\tilde{t}_0 \tilde{t}_1 t_2} + \dots + \underline{\tilde{t}_0 \tilde{t}_1 \dots t_N}) \underline{g_{R_0}} + \underline{\tilde{t}_0 \tilde{t}_1 \tilde{t}_2 \dots \tilde{t}_N g_{R_{2N}, R_0}} \\ &\approx \underline{T g_{R_0}} \end{aligned} \quad (3.87)$$

其中:

$$T = t_0 + \tilde{t}_0 t_1 + \tilde{t}_0 \tilde{t}_1 t_2 + \cdots + \tilde{t}_0 \tilde{t}_1 \cdots t_N \quad (3.88)$$

将 g_{01} 带入方程组3.84, 就可以得到:

$$g_{R_0} = (\epsilon - H_{R_0} - H_{R_0, R_1} T)^{-1} \quad (3.89)$$

至此, 可以说我们得到了半无限大体系的表面部分格林函数, 具体形式如下:

$$\begin{cases} G_S = (\epsilon - H_S - \Sigma_R)^{-1} \\ \Sigma_R = H_{SR_0} g_{R_0} H_{SR_0}^\dagger \\ g_{R_0} = (\epsilon - H_{R_0} - H_{R_0, R_1} T)^{-1} \end{cases} \quad (3.90)$$

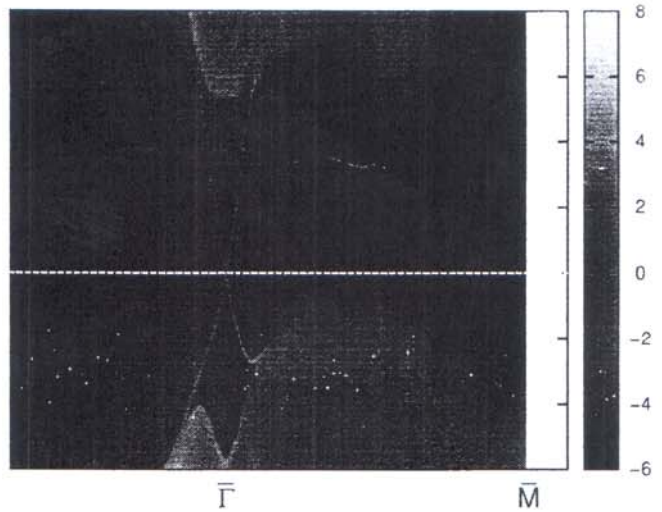


图 3.8: 半无限大体系Bi2Se3的类ARPES图谱。红色连续区域表示体态能带, 黑蓝色区域表示体能隙。能隙之中两个红色亮线表示表面态电子结构。

有了表面格林函数 $G_S(\mathbf{k}_\parallel, \epsilon + i\eta)$, 我们可以计算每个 \mathbf{k}_\parallel 的局域态密度(local density of state, LDOS), 包括自旋分辨的局域态密度(spin local density of state, SLDOS)[23]:

$$N(\mathbf{k}_\parallel, \epsilon + i\eta) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\alpha} G_S^{\alpha, \alpha}(\mathbf{k}_\parallel, \epsilon + i\eta) \quad (3.91)$$

和

$$S^{\sigma}(\mathbf{k}_{\parallel}, \epsilon + i\eta) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\alpha, \beta} G_S^{\alpha, \beta}(\mathbf{k}_{\parallel}, \epsilon + i\eta) O_{\beta, \alpha}^{\sigma} \quad (3.92)$$

其中, $O_{\beta, \alpha}^{\sigma} = \langle \beta | s^{\sigma} | \alpha \rangle$, $|\alpha \rangle, |\beta \rangle$ 表示局域Wannier函数。

沿着表面布里渊区的特殊对称性方向, 计算一系列的 \mathbf{k}_{\parallel} 点的表面格林函数, 就可以绘制出包括自旋分辨的类ARPES图谱。作为一个典型的例子, 图3.8就是该方法对半无限大体系 Bi_2Se_3 计算的类ARPES图谱, 红色连续区域表示体态能带, 黑蓝色区域表示体能隙, 在能隙之间有两条清晰的红色亮线, 他们就是我们后面研究拓扑绝缘体最为关注的拓扑表面态。

3.5 本章小结

本章中我们主要介绍了一些第一原理计算的后处理方法, 并且这些计算方法都已经在我们第一原理计算程序包BSTATE中真实地实现。作为引子, 我们首先介绍了一种简单有效的插值第一原理计算能带结构的SKW方法。该方法最终把能带结构插值成一个解析方程式, 对于计算有效电子速度和有效质量非常方便。然后, 我们主要详细回顾了N. Marzari等人提出的计算最局域Wannier函数的方法, 并且列出了自己在理论方法上的一些发展和在我们第一原理计算程序包BSTATE中完成的相关功能。接着, 为了着重强调局域Wannier基的紧束缚哈密顿量的对称性, 我们提出了一种最简单处理对称性问题的投影原子轨道Wannier函数。这种Wannier函数虽然不是最局域Wannier函数, 但是对称性满足原子波函数的对称性, 而且Wannier心精确处在原子中心, 非常有利于对称性处理。最后, 基于三维周期体系的局域Wannier函数的紧束缚哈密顿量, 我们可以构造半无限大体系的紧束缚模型。采取迭代求解办法, 我们可以非常准确的考察半无限大体系的格林函数, 进而探讨半无限大体系的各种物理问题。