

能带论：平面波、紧束缚、DFT

Kean 2021.05.02

1	平面波方法	2
1.1	一般平面波方法	2
1.2	正交化平面波方法	4
1.3	赝势法	5
2	紧束缚方法	6
3	DFT	6

1 平面波方法

金属晶体中原子实对价电子的束缚较弱，价电子的行为与自由电子相近。本质是将波函数按平面波展开求解展开系数，关键是求解势能在平面波基下的矩阵元。

1.1 一般平面波方法

考虑单电子薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

考虑周期场近似， $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$ ，得到 Bloch 函数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

其中， $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 。由于 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 的周期性，做傅里叶展开

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m a_{\mathbf{k}}(\mathbf{K}_m) e^{i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}}$$

其中， \mathbf{K}_m 为倒格矢。进一步求得

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m a(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{r}}$$

记为 $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_m a(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) |\mathbf{k} + \mathbf{K}_m\rangle$ ，代入单电子薛定谔方程得

$$\sum_m \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E_{\mathbf{k}} \right] a(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) |\mathbf{k} + \mathbf{K}_m\rangle = 0$$

进一步化为

$$\sum_m a(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_m|^2 + V(\mathbf{r}) - E_k \right] |\mathbf{k} + \mathbf{K}_m\rangle = 0$$

利用 $\langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_n | \mathbf{k} + \mathbf{K}_m \rangle = \delta_{mn}$ ，得

$$\sum_m \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_m|^2 - E_k \right) \delta_{mn} + \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_n | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_m \rangle \right] a(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) = 0$$

要得到非零解，则行列式

$$\det \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_m|^2 - E_k \right) \delta_{mn} + \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_n | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_m \rangle \right] = 0$$

其中，

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_n | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_m \rangle &= \frac{1}{N\Omega} \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{r}} d^3 \mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N\Omega} \int e^{i(\mathbf{K}_m - \mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \end{aligned}$$

由势能的傅里叶级数 $V(\mathbf{r}) = \sum_m V(\mathbf{K}_m) e^{i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}}$ ，得到逆傅里叶变换为

$$V(\mathbf{K}_m) = \frac{1}{N\Omega} \int_{N\Omega} e^{-i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}$$

因此，势能矩阵元为 $\langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_n | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_m \rangle = V(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m)$ 。最主要的困难就是求解这个势能矩阵元。

假设 $V(\mathbf{r})$ 分布很宽，那么傅里叶变换 $V(\mathbf{K})$ 就很窄，势能矩阵元只有在对角元处才比较大，因此色散关系就是平面波。

假设 $V(\mathbf{r})$ 分布十分局域，那么傅里叶变换 $V(\mathbf{K})$ 就比较宽，势能矩阵元在非对角元处也有值，色散关系不是简单的平面波。

求解该行列式就可以得到色散关系 $E_{\mathbf{k}}$ 。用截断能的概念可以限制这个行列式的大小，

$$E_{cut}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_{\max}|^2$$

现在再稍微讨论一下对角化的结果，从课本[1]上 copy 过来：

当 $|\mathbf{k} + \mathbf{K}_m|^2$ 远离 $|\mathbf{k}|^2$ 时，得到平面波的色散关系。

当 $|\mathbf{k} + \mathbf{K}_m|^2$ 趋于 $|\mathbf{k}|^2$ 时，可以得到

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \pm |V(\mathbf{K}_m)|$$

其中， $V(\mathbf{K}_m)$ 为 $V(\mathbf{r})$ 的傅里叶级数，所以问题转化为求解傅里叶级数

现在的问题是，用什么去描述 $V(\mathbf{r})$ 比较合适？是 $-\frac{Ze^2}{r}$ 吗？

1.2 正交化平面波方法

将平面波 $|\mathbf{k} + \mathbf{K}_m\rangle$ 改为

$$|OPW_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}\rangle = |\mathbf{k} + \mathbf{K}\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \mathbf{k} + \mathbf{K}\rangle$$

其中，紧束缚波函数 $|\psi_c\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} |\phi_c\rangle$ ，而 $|\phi_c\rangle$ 为原子波函数，角标 c 表示波函数的量子数。

同样将波函数按 $|OPW_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}\rangle$ 展开后代入薛定谔方程

$$\begin{aligned}
|\psi_{\mathbf{k}}\rangle &= \sum_m a(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) |OPW_{\mathbf{k} + \mathbf{K}_m}\rangle \\
&= \sum_m a(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \left[|\mathbf{k} + \mathbf{K}_m\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \mathbf{k} + \mathbf{K}_m \rangle \right]
\end{aligned} \tag{1}$$

得到类似的久期方程为

$$\det \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_m|^2 - E_{\mathbf{k}} \right) \delta_{mn} + \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_n | U(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_m \rangle \right] = 0$$

其中，有效势能矩阵元

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_n | U(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_m \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_n | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{K}_m \rangle + \sum_c (E - E_c) \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_n | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \mathbf{k} + \mathbf{K}_m \rangle$$

求解时方程时只取少数几项就行。

这样处理的好处是相当于构造了一个有效势能矩阵元，**抵消了真实势能的快速震荡**，并且由于 $|OPW_{\mathbf{k} + \mathbf{K}}\rangle$ 比平面波**更接近真实波函数**，所以收敛速度更快。

1.3 赝势法

将(1)式改写为

$$\begin{aligned}
|\psi_{\mathbf{k}}\rangle &= \sum_m a(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) |\mathbf{k} + \mathbf{K}_m\rangle + \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \mathbf{k} + \mathbf{K}_m \rangle \\
&= |\chi_{\mathbf{k}}\rangle + \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \mathbf{k} + \mathbf{K}_m \rangle
\end{aligned}$$

其中，系数 $a(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m)$ 与(1)式一致。代入薛定谔方程得到

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) |\chi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}} |\chi_{\mathbf{k}}\rangle$$

其中, $U(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \sum_c (E_k - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|$ 称为赝势, 而 $|\chi_k\rangle$ 称为赝波函数。

赝波函数跟 Bloch 函数 $|\psi_k\rangle$ 具有相同能量本征值, 但是赝势和赝波函数相对于真实的都被平滑化了。因为赝势 $U(\mathbf{r})$ 第二项是个正的, 是个排斥项, 这样对负的 $V(\mathbf{r})$ 具有抵消的作用。而赝波函数 $|\chi_k\rangle$ 作为平面波的线性叠加, 也是平滑化了。

这种**先计算赝势, 再求解赝波动方程**的方法称为赝势法。

2 紧束缚方法

前面[2]通过紧束缚方法求解石墨烯能带的时候我们看到, 紧束缚方法的实质是将波函数用**Wannier 函数展开**后去对角化哈密顿量, 关键是求解哈密顿量在 Wannier 函数基下的跃迁矩阵元。

3 DFT

还没整理出来, 参考之前的课程作业[3], 以及寇享的讲座[4]。

总结

1. 能带论的作用: 能带论的基础是单电子近似, 是研究电子结构的最基础的研究工具。物质的**电子输运性质**取决于其电子结构, 也就是电子的色散关系。
2. 能带论大功臣: 半导体物理基本上都是在能带论的范畴讨论。

3. 能带论失效：对于强关联电子体系，能带论 Failed。如一种物体在能带论的预测上是导体，但实际上绝缘体，根据其机制便称为 XX 绝缘体（拓扑绝缘体、Mott 绝缘体等）。电子配对和分数化如超导和分数量子霍尔效应也不能用能带论来描述。我学不懂这个，也不是这方面的，在这里挖个坑，大概说明 More than band theory 有哪些[5]。

参考

- [1] 《固体物理教程》王矜奉 第五章
- [2] https://linqyuan.github.io/physics/condense_matter/tightbind_graphene/tb_graphene.pdf 紧束缚方法求石墨烯能带
- [3] https://linqyuan.github.io/physics/condense_matter/tightbind_graphene/Hydrogen.pdf 氢分子的键长和原子化能
- [4] <https://www.koushare.com/video/videodetail/4873> 第一性原理计算的理论基础
- [5] https://linqyuan.github.io/physics/condense_matter/tightbind_graphene/More_Than_Band_Theory.pdf 还没整理完