

一维狄拉克梳模型能带形成的数值和解析方法对比分析

邵怀华¹ 李晓波²

¹ 六盘水师范学院物理与电气工程学院, 贵州 六盘水 553000;

² 海南大学物理与光电工程学院, 海南 海口 570228)

摘要 本文首先用空晶格模型讨论了周期性能带的形成; 然后, 在实空间推导了一维狄拉克梳模型的能量色散关系, 结合数值模拟结果和近似方法公式系统地对比分析了能带的主要概念特征, 图像直观地呈现了近自由电子近似下的能隙产生及其适用条件、紧束缚近似下的能带展宽等重要问题。用最简单的模型清楚地解析了两种近似下的能带形成图像。最后, 给出了用平面波法对一维狄拉克梳模型特征能谱的收敛性分析, 进一步验证了上述讨论。

关键词 空晶格模型; 狄拉克梳模型; 能带; 近自由电子近似; 紧束缚近似

COMPARISON OF NUMERICAL AND ANALYTICAL METHODS FOR ENERGY BAND OF THE ONE-DIMENSIONAL DIRAC COMB MODEL

SHAO Huaihua¹ LI Xiaobo²

¹ School of Physics and Electrical Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui, Guizhou 553000;

² School of Physics and Optoelectronic Engineering, Hainan University, Haikou, Hainan 570228)

Abstract In this paper, we discuss the formation mechanism of energy band using the empty lattice model first. Then, we derive the energy dispersion of one-dimensional Dirac comb model in real space, and systematically compare and analyze the main conceptual characteristics of the energy bands by combining numerical simulation results and approximate method formulas. We clarify in more details about the physical significance of the nearly-free electron approximation and tight-binding approximation for band gap and bandwidth. Using the simplest models, we systematically give a visual image of energy band. Finally, a convergence analysis of the plane-wave method is given for further explanation.

Key words empty lattice; Dirac comb; band structure; nearly-free electron approximation; tight-binding approximation

在初等量子力学中求解一维定态薛定谔方程时有两类典型情况^[1]: 当粒子被势场约束在特定的区域内, 即在无限远处波函数等于零的态称为束缚态, 其能量是一条一条分立的能级形式; 另一类是粒子被局域势场散射后可以运动到无穷远处

的散射态, 它的能量是用一条连续变化的曲线表示。而对于处在晶体周期势场中的电子, 其能量色散关系既不像束缚态那样能级分立, 也不像以上散射态那样完全连续, 而是结合两者特征呈一段一段离散的能量允许带, 即能带。能带论是量

收稿日期: 2024-06-04

基金项目: 六盘水师范学院教学内容与课程体系改革项目(LPSSYjg201931); 六盘水师范学院学科(培育)团队-理论物理(LPSSY2023XKTD11); 湖南省教育规划课题重点项目(XJK24AGD002); 湖南省青年骨干教师培养计划资助。

作者简介: 邵怀华, 六盘水师范学院物理与电气工程学院副教授, nature_shh@outlook.com。

通信作者: 李晓波, 海南大学物理与光电工程学院副教授, xiaoboli2010@hainanu.edu.cn, xiaoboli2010@gmail.com。

引文格式: 邵怀华, 李晓波. 一维狄拉克梳模型能带形成的数值和解析方法对比分析[J]. 物理与工程, 2024, 34(6): 51-56.

Cite this article: SHAO H H, LI X B. Comparison of numerical and analytical methods for energy band of the one-dimensional Dirac comb model[J]. Physics and Engineering, 2024, 34(6): 51-56. (in Chinese)

子力学应用于描述晶体电子取得的最重要的成果之一,它成功地在微观上解释了金属、半导体和绝缘体。

不过,实际晶体的能带严格求解是很困难的,以不同的基展开波函数的近似方法主要分为两类:以平面波为基的近自由电子近似和以孤立原子轨道为基的紧束缚近似。大部分教科书^[2-3]上对基于某种近似的微扰解析分析比较详细,数值计算也给出理论框架,但两者结合的形象讨论还不够紧密,使得初学者对能带形成及其中的重要概念接受起来有些困难。本文以空晶格和狄拉克梳模型为例,对比数值计算和模型解析结果,直观地呈现了能带形成机制及其主要特征概念,重点阐述了近自由电子近似下的能隙形成和紧束缚近似下的能带展宽等重要问题。文中坚持用最少的数学,解释最重要的物理,对初学者充分理解能带是有所裨益的。

1 空晶格模型

首先,关于能带形成,最简单的例子就是一维空晶格模型。即,真空中[势场 $V(x)=0$],假想有如下周期性结构

$$V(x)=V(x+a) \quad (1)$$

式中, a 为势场周期。这个假设肯定是成立的,因为真空中势场处处为零。那么,相应薛定谔方程的解也可以应用布洛赫定理的推论

$$E_n(k)=E_n(k+K) \quad (2)$$

即,能量色散关系是倒格矢的周期函数。上式中 $K=2\pi j/a$ ($j=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 为倒格矢, n 为能带指标。由于势场为零,在一个势场周期内解薛定谔方程可以得到自由电子的抛物线形能谱,如图 1(a) 中黑色实线所示。接着,按照布洛赫定理平移所有的倒格矢后叠加到一起就得到了能带的周期图,图中虚线、点划线和点线分别为由原始抛物线能谱平移倒格矢 K ($j=\pm 1$)、 K ($j=\pm 2$) 和 K ($j=\pm 3$) 得到,阴影部分为第一布里渊区。图 1(a) 所示的一维空晶格能带具备了一维周期性结构能带的大部分概念特征,如周期性、对称性、子带和布里渊区等。不过,由于它是自由电子的能谱平移而来,并没有形成能隙。

然而空晶格中的电子与自由电子有什么不同呢,为什么色散关系会从只有一条抛物线变成无穷多条? 真空中本来就什么都没有,假定的周期

也是成立的,色散关系怎么就变了呢? 为了弄清楚这个问题,不妨继续假定周期变为 $a/2$ 。其实,真空具有任意平移对称性,可以想象任意的周期结构。即

$$\begin{aligned} V(x) &= V(x+a) \\ V(x) &= V(x+a/2) \\ &\vdots \\ V(x) &= V(x+\epsilon), \epsilon \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (3)$$

相应的能量色散关系变化如图 1 所示。可以看到,由于实空间与倒空间互为倒数关系,实空间的周期越来越小,倒空间的周期(第一布里渊区)则越来越大,直至无穷。最终失去了周期性,又回到自由电子。因此,开始的疑问可以回答说空晶格其实“并不空”,其中的电子也与真空中的自由电子不完全相同,至少经历不同的周期性。

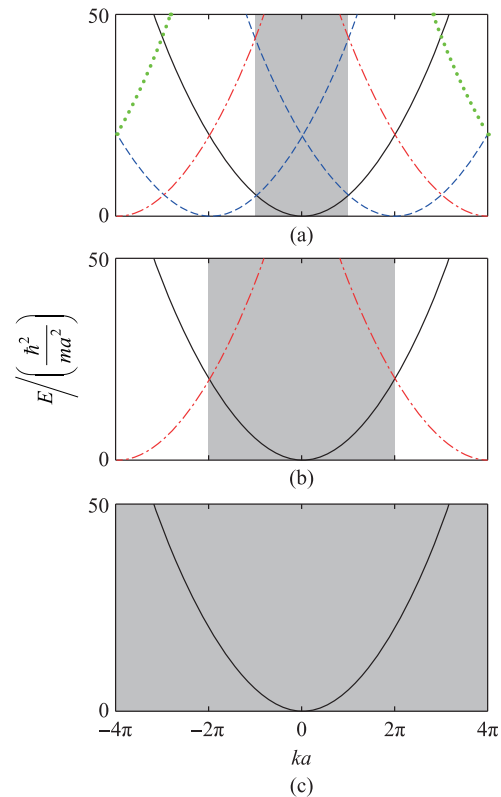


图1 空晶格能带(阴影所示为第一布里渊区)

(a) 周期为 a ; (b) 周期为 $a/2$; (c) 周期为 ϵ

2 狄拉克梳模型

2.1 能量色散关系

假设继续在空晶格的基础上增加一系列 δ 函数势场,在 x 轴上等间隔排列,如图 2 所示。其中, δ 函数由洛伦兹函数逼近得到

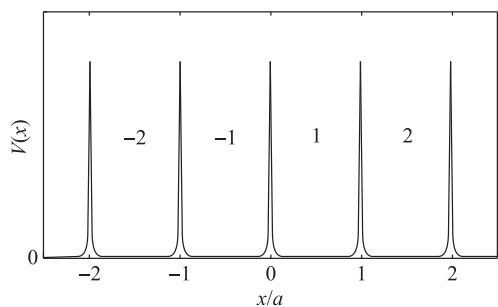


图2 狄拉克梳模型(图中数字为原胞编号)

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\eta}{x^2 + \eta^2} \quad (4)$$

由于 δ 函数最早是英国物理学家保罗·狄拉克率先引入量子力学中的,再加上其排列形状像梳子,因此被称为狄拉克梳模型。其势场的表达式如下

$$V(x) = \alpha \sum_j \delta(x - ja) \quad (5)$$

式中, $j=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \alpha$ 表示单个 δ 函数势的强度。图中数字表示其最小重复区域——原胞的编号。可以看到,势场只在一些离散的点($x=ja$,可以称为极点)上有值,其他位置势场均为零。局部均匀的势场,使我们可以在实空间分段求解薛定谔方程,然后让波函数在势场极点以一定的条件连接^[4]。这样避免了一开始就在抽象的倒空间讨论,使初学者比较容易接受。

在 $0 < x < a$ 内势场为零,薛定谔方程形式为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E\psi \quad (6)$$

若 $\alpha > 0$,势场处处不小于零,可以称之为正狄拉克梳,不存在负能量电子态。即, $E > 0$,上式一般解形式可写为

$$\psi_1(x) = A \sin(\lambda x) + B \cos(\lambda x) \quad (7)$$

式中, $\lambda = \sqrt{2mE}/\hbar$, A 、 B 为待定系数,下标1表示 $\psi_1(x)$ 是原点开始右数第1个原胞内的波函数。根据布洛赫定理,紧邻原点的左侧原胞内(如图2所示编号为-1)波函数应为

$$\psi_{-1}(x) = e^{-ika} [A \sin \lambda(x+a) + B \cos \lambda(x+a)] \quad (8)$$

式中, k 为该模型平移算符的量子数。在 $x=0$ 处,波函数及其导数的连接条件为

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_{-1}(0) \\ \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0^+} - \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0^-} = \frac{2m\alpha}{\hbar^2} \psi(0) \end{cases} \quad (9)$$

把式(7)、式(8)代入式(9),两个方程可以解出 A 、

B ,得到未归一化的波函数

$$\psi_1(x) = \sin(\lambda x) + \frac{\sin \lambda a}{e^{ika} - \cos \lambda a} \cos(\lambda x) \quad (10)$$

和一个重要的关系式

$$\cos ka = \cos \lambda a + \frac{m\alpha}{\hbar^2 \lambda} \sin \lambda a \quad (11)$$

因为上式等号左边有 $\cos ka \leq 1$,那么等号右边对参数 λ 的取值就有一定要求:只能是一系列间断的范围,进而决定了电子的能量 E 与波矢 k 的关系,即色散关系。

2.2 近自由电子近似与能隙形成

接下来,进行数值模拟,即给定 k 值计算满足式(11)的 λ ,从而得到能量 $E = \hbar^2 \lambda^2 / 2m$ 。为了方便,作图时引入单位 $E_0 = \hbar^2 / ma^2$,对能量做无量纲化处理。

令 $\beta = \alpha/a$,图3给出了两种不同强度正狄拉克梳模型的能量色散关系(黑色实线所示),(a) $\beta = 0.5$, (b) $\beta = 5$ 。其中,(a)中插图为灰色矩形区域的放大图。可以看到,允许能量是一系列间断的范围,就是能带!可以从低到高依次编号为 $n=1, 2, 3, \dots$,称为第 n 子带。子带之间的非允许能量间隔,称为禁带。图中灰色虚线表示自由电子的抛物线能谱加上周期性势场的平均值

$$\bar{V} = \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(x) dx / a = \frac{\alpha}{a} = \beta \quad (12)$$

当 $\beta = 0.5$ 时,由于势场较弱,除在布里渊区边界处($k = j\pi/a$)打开带隙之外,色散关系与平均势场下的自由电子能谱基本重合。因此,能带可以看作是在弱周期势场微扰下由自由电子的连续能谱断裂而成,这正是近自由电子近似的观点。

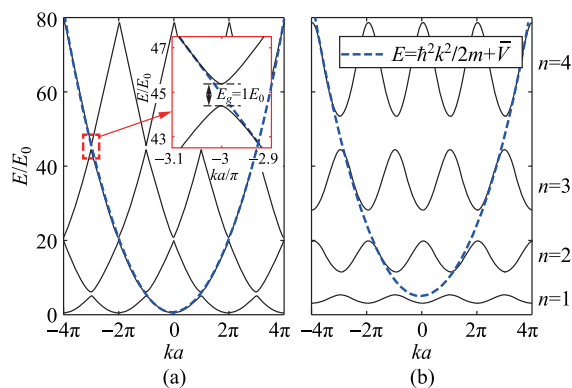


图3 正狄拉克梳的能带(灰色虚线表示加上平均势能的自由电子能谱)

(a) $\beta = 0.5$; (b) $\beta = 5$

教科书上,在布里渊区边界处,通过简并微扰计算可以得到禁带宽度(即能隙)

$$E_g = 2|V_j| \tag{13}$$

式中, V_j 为周期性势场作傅里叶展开的系数. 对狄拉克梳模型势场作傅里叶展开

$$V(x) = \sum_{j=0,\pm 1,\cdots} V_j e^{i\frac{2j\pi}{a}x} \tag{14}$$

式中

$$V_j = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(x) e^{-i\frac{2j\pi}{a}x} dx = \frac{\alpha}{a} = \beta \tag{15}$$

可以看到,狄拉克梳模型势场展开的傅里叶系数是个常数(注意,一般周期势场并不具备该特征),均为 β 。那么按照近自由电子近似的观点,各子带间打开能隙相同,均近似为 $E_g = 2\beta$ 。

从图 3 可以发现,当 $\beta=0.5$ 时确实各子带间能隙均非常接近或等于 $E_g \approx 1E_0$,如表 1 所示。其中,带顶和带底的数值计算结果保留了 4 位有效数字,两者的差值(即能隙)统一保留 2 位小数。但当 $\beta=5$ 时,周期势场增强,首先能隙明显增大;其次,能带色散关系与自由电子能谱开始出现较明显的偏离,特别是在低能区差别明显。这是因为对于越处于低能态的电子而言,变强的势场实际上已不能被视为小量作微扰处理。或者说,电子已经很不“自由”了。当然,随着能量增加,近自由电子近似下微扰计算的结果又变得可信,这一点也可以从能隙变化上看出。如表 2 所示,随着能量升高,能隙逐渐稳定为近自由电子近似的结果($E'_g=10E_0$)。表中对数值较小的低能区,为了准确,能隙保留 2 位小数;随着能量升高,仅保留 1 位或不再保留,与能带数值保持一致。

表 1 $\beta=0.5$ 时各子带带底和带顶的位置及能隙

n	第 n 子带顶	第 $n+1$ 子带底	能隙/ E_0
1	4.935	5.886	0.95
2	19.74	20.73	0.99
3	44.41	45.41	1.00
4	78.96	79.95	0.99
5	123.4	124.4	1.00

另一方面,对比表 1 和表 2(前五条子带的数值),还可以发现一个有趣的现象,随着势场增强,带底在抬高,但带顶位置却保持不变。那么,在势场取极限情况下,能带将变得很窄,逐渐收缩为带顶处的一个能级,验证可以发现它正是宽度为 a 的无限深势阱能级

表 2 $\beta=5$ 时各子带带底和带顶的位置及能隙

n	第 n 子带顶	第 $n+1$ 子带底	能隙/ E_0
1	4.935	11.33	6.39
2	19.74	27.85	8.11
3	44.41	53.32	8.91
4	78.96	88.26	9.30
5	123.4	132.9	9.5
6	177.7	187.3	9.6
7	241.8	251.5	9.7
8	315.8	325.6	9.8
9	399.7	409.6	9.9
10	493.5	503.3	9.8
11	597.1	607.0	9.9
12	710.6	720.5	9.9
13	834	843.9	9.9
14	967.2	977.2	10
15	1110	1120	10

$$E = \frac{n^2 \pi^2}{2} \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} \right) = \frac{n^2 \pi^2}{2} E_0, \quad n = 1, 2, \cdots \tag{16}$$

因为,无限高的 δ 势垒把周期势场隔绝为一个个孤立的无限深势阱。

2.3 紧束缚近似与能带展宽

当 β 取负值时, δ 函数阵列朝下,称为负狄拉克梳;此时势场小于零,可以有负能量态存在。当 $E<0$ 时,重复 2.1 节的步骤,类似地也可得到波矢 k 与能量 E 的关系式和未归一化的波函数,这里不再赘述。图 4 所示为两种负狄拉克梳模型的能带,(a) $\beta=-0.5$, (b) $\beta=-5$ 。图中灰色虚线所示仍为自由电子能谱加模型势场的平均值, (b) 中插图放大为灰色矩形区域的放大图。可以看

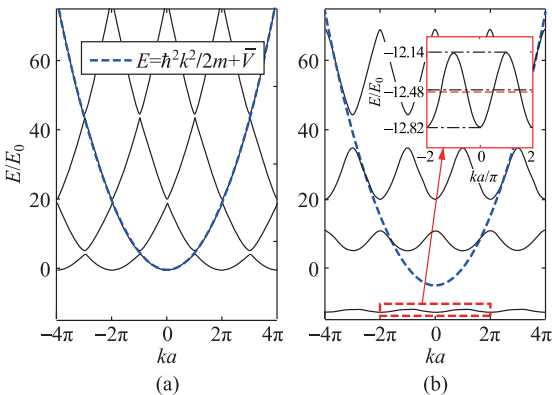


图 4 负狄拉克梳的能带
(a) $\beta=-0.5$; (b) $\beta=-5$

到,当 $\beta=-0.5$ 时,虽然势场为负值,但较弱的势场仍满足近自由电子近似的条件。在远离布里渊区边界的地方,其色散关系与自由电子符合得相当好。

当 $\beta=-5$ 时,势场增强能带色散关系与自由电子抛物线能谱偏离较大,尤其是在负能量区出现了一条明显的近似“平带”(第1子带)。由准经典的布洛赫电子动力学可知,能带色散越小,则能态越局域。鉴于它与自由电子能谱的巨大差异,在这里近自由电子近似可以说完全失效了,因为这些态中的电子正在走向另一个极端,变得“很不自由”。这一点也可以从处于这条带上的态的分布看出。如图5所示,黑色实线为该子带上 $k=0$ 点(即 Γ 点)的概率分布[式(10)给出的未归一化波函数的模方]。加粗虚线所示为一系列孤立 δ 势阱的唯一束缚态的分布(由于前面布洛赫波函数未归一化,图中束缚态波函数也做了相应的非归一化处理),其能级和波函数表达式为

$$\begin{cases} E_b = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \\ \phi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{-\frac{|x|}{L}} \end{cases} \quad (17)$$

式中, $L=\hbar^2/m\alpha$,称为特征长度。从图5可以看出,周期势场中的态几乎可以看作是孤立束缚态的简单叠加,说明处于这条带上的态中的电子好像孤立势阱中的电子一样紧紧束缚在势阱周围,满足紧束缚近似的条件。

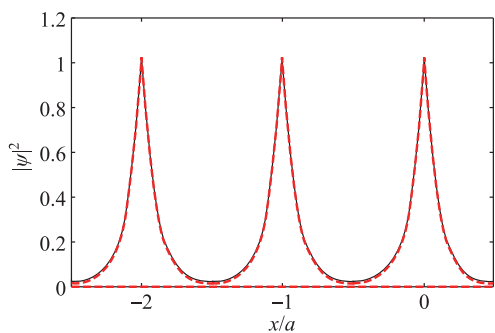


图5 $\beta=-5$ 时负狄拉克梳第1子带 Γ 点的概率分布

按照紧束缚近似的观点,这条子带可以看作是从束缚态能级展宽而来,类似一维单原子链的能带色散关系为

$$E(k) = E_b - J(0) - 2J(a) \cos ka \quad (18)$$

式中, E_b 为孤立 δ 势阱的束缚态能级, $J(0)$ 称为晶场劈裂, $J(a)$ 为最近邻交叠积分。那么,该带

的能量中心位于

$$E_c = E_b - J(0) \quad (19)$$

能带展宽为

$$W = 4J(a) \quad (20)$$

对于负狄拉克梳势场,这些积分参数分别计算如下

$$\begin{aligned} J(0) &= -\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(x) [V(x) - \alpha\delta(x)] \phi(x) dx \\ &= -\alpha \sum_{j \neq 0} \phi^2(ja) = -\frac{2\alpha}{L} \left(\frac{e^{-2a/L}}{1 - e^{-2a/L}} \right) \end{aligned} \quad (21)$$

和

$$\begin{aligned} J(a) &= -\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(x) [V(x) - \alpha\delta(x)] \phi(x-a) dx \\ &= -\alpha \sum_{j \neq 0} \phi(ja) \phi(ja-a) \\ &= -\frac{\alpha}{L} \left(\frac{1 + e^{-2a/L}}{e^{a/L} - e^{-a/L}} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

计算引入能量单位 $E_0 = \hbar^2/ma^2$ 后的束缚态能级数值

$$\begin{aligned} E_b &= -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \rightarrow -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} \right)^2 = -\frac{\alpha^2}{2a^2} \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} \right) \\ &= -\frac{\beta^2}{2} E_0 = -\frac{(-5)^2}{2} E_0 = -12.5 E_0 \end{aligned} \quad (23)$$

注意,上式中的势能 α 在数值模拟中同样已经取了单位 $E_0 = \hbar^2/ma^2$ 。其他紧束缚参数和作为对比的数值模拟结果列于表3中,其中紧束缚参数数值保留到4位小数。对比可以看到,紧束缚近似下能带中心位于束缚态能级减去晶场劈裂处($E_c = -12.5023E_0$),与数值计算结果($-12.48E_0$)非常相近,分别如图4(b)中插图所示中间能区的虚线和点划线所示。能带展宽的紧束缚近似计算为 $W = 0.6740E_0$,与数值模拟结果 $0.68E_0$ [如图4(b)中插图所示($12.82-12.14$) E_0]也相差很小。因此,此时能带可以看作是在其他势场微扰下孤立势阱的能级展宽而来,从另一个角度补充了近自由电子近似在解释能带形成上的不足。计算偏差主要是因为紧束缚近似假设了相邻 δ 势的孤立束缚态是正交的,而从图5中的加粗虚线可以看到,它们是有少量交叠的,正交性只能近似成立。

2.4 平面波法与截断误差

除了近自由电子近似和紧束缚近似等基于微扰论的近似方法外,平面波法是计算周期性体系能带的一般数值方法。它具有普适性,不同于2.1节中基于狄拉克梳模型特殊势场的实空间处理方

表 3 紧束缚近似与数值计算参数对比分析

参数/ E_0	紧束缚近似	数值计算
束缚态能级 E_b	-12.5000	—
晶场劈裂 $J(0)$	0.0023	—
交叠积分 $J(a)$	0.1685	—
能带中心 E_c	-12.5023	-12.48
能带展宽 W	0.6740	0.68

式。而且原则上由于平面波基的完备性,总能通过提高截断能的方式得到足够准确的能带。即,求解如下久期方程

$$\det \left[\frac{\hbar^2 (k + K)^2}{2m} - E \right] \delta_{KK'} + \sum_K \langle k + K' | V | k + K \rangle = 0 \quad (24)$$

可解出能带 $E_n(k)$ 。 $\langle k + K' | V | k + K \rangle$ 可记为 $V(K' - K)$,是周期势场 V 的傅里叶系数。对于本文关注的一维狄拉克梳模型,如式(15)所示,它是一个相等的常数。理论上,式(24)是个无穷阶行列式,但实际计算中只能取有限阶,即布洛赫波用平面波展开的个数有限。一般来说,平面波越多,计算结果越准确,因为高阶项越来越小,也变得越来越不重要。

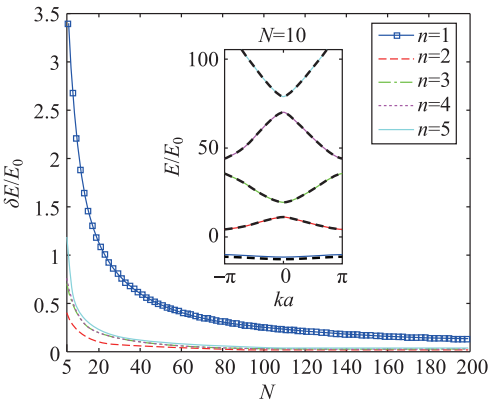


图 6 平面法计算能带的误差收敛性分析, $\beta = -5$

图 6 所示为用平面法计算的负狄拉克梳($\beta = -5$)五条低能带的误差收敛性分析。其中,横坐标表示展开平面波的数量,纵坐标为平面波法计算能带与精确解的能量差在第一布里渊区内的平均值。插图给出了 $N = 10$ 时,计算能带与精确解的对比,分别用灰色实线和黑色粗虚线表示,可以看到除能量最低的一条紧束缚子带外,其他子带计算结果已相当准确。这一点也可以从误差曲线上看出, $n = 1$ 的紧束缚子带收敛相当慢。因为根

据 2.3 节的分析,其中的电子态局域化严重,很不“自由”,需要更多的平面波才能较准确地拟合其波函数。而其他子带($n = 2, 3, 4, 5$)只需少量平面波能带就快速收敛向精确解,这说明处于这些带上的态中的电子很像自由电子,或者说是“近自由”的。不过,需要指出的是,这些子带的计算结果虽然一开始快速收敛,但是随着平面波数量的不断增加,误差并未以期待的速度趋近于零。该特征并不具有一般的普遍性,而是因为狄拉克梳模型势场的傅里叶系数是个常数,并未像多数周期势场那样高阶项会越来越小导致的。

3 结语

关于能带形成有两种认识角度:一种是孤立原子的束缚态能级在其他原子势场微扰下展宽成能带;另一种是自由电子的连续能谱在弱周期势场微扰下断裂成为一段一段的能带。本文首先通过空晶格模型讨论了周期性能带的形成。然后,结合数值模拟和模型解析系统地对比分析了一维狄拉克梳模型的能带特征,图像直观地呈现了能带形成的近自由电子近似和紧束缚近似的物理含义。该部分能带计算也仅限于在实空间进行,避免了在抽象的倒空间讨论。用最简单的数学,直观地解析了能带形成中最重要的物理。最后,给出了平面波法对特征能谱的收敛性分析,进一步验证了上述讨论。

参 考 文 献

[1] 格里菲斯 D.J. 量子力学概论[M]. 贾瑜, 胡行, 李玉晓, 译. 北京: 机械工业出版社, 2009: 45-46.
GRIFFITHS D.J. Introduction to quantum mechanics[M]. JIA Y, HU X, LI Y, Trans. Beijing: China Machine Press, 2009: 45-46. (in Chinese)

[2] 胡安, 章维益. 固体物理学[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2011: 130-156.
HU A, ZHANG W. Solid state physics[M]. 2nd. Beijing: Higher Education Press, 2011: 130-156. (in Chinese)

[3] ASHCROFT N W, MERMIN N D. Solid state physics [M]. 影印版. 北京: 世界图书出版公司, 2004: 131-190.
ASHCROFT N W, MERMIN N D. Solid state physics [M]. Stanford: Cengage Learning, 1976: 131-190.

[4] KRONIG R de L, PENNEY W G. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices[J]. Proc. R. Soc. Lond. A, 1931, 130(11): 499-513.