

紧束缚方法求石墨烯能带

Kean 2021.05.01

1	石墨烯能带结构计算.....	1
1.1	二次量子化的哈密顿量.....	1
1.1.1	单电子近似.....	1
1.1.2	哈密顿量二次量子化.....	2
1.2	哈密顿量的傅里叶变换.....	4
1.3	哈密顿量对角化.....	6
2	总结.....	7
3	参考资料.....	7

1 石墨烯能带结构计算

1.1 二次量子化的哈密顿量

1.1.1 单电子近似

价电子数为 Z 的体系哈密顿量为

$$\begin{aligned}
H &= T_e + V_{ee} + T_n + V_{nn} + V_{en} \\
&= \sum_{i=1}^{NZ} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} + \\
&\quad \sum_{n=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{m,n}' \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} + \sum_{i=1}^{NZ} \sum_{n=1}^N \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|}
\end{aligned}$$

考虑**绝热近似**，有 $T_n = V_{nn} = 0$ 。

因而哈密顿量写为

$$H = \sum_{i=1}^{NZ} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_{en}(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}$$

这里只考虑到了单体和两体相互作用。若忽略两体相互作用（即进行平均场和周期场近似），则哈密顿量为单电子哈密顿量之和

$$H_0 = \sum_{i=1}^{NZ} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_{en}(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^{NZ} H_i$$

1.1.2 哈密顿量二次量子化

单粒子力学量用产生和湮灭算符表示为

$$H_0 = \sum_i H_i n_i = \sum_i H_i a_i^\dagger a_i = \sum_{j,k} \langle j | H_i | k \rangle b_j^\dagger b_k = \sum_{j,k} H_{jk} b_j^\dagger b_k$$

取 Fock 空间的态为按坐标分布 $|\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots\rangle$ ，连续地取遍整个晶体区域。

此时产生和湮灭算符应该用连续谱的场算符 $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{x})$ ，满足

$$\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{x})|0\rangle = |\mathbf{x}, \sigma\rangle$$

因而哈密顿量可以写为

$$\begin{aligned}
H_0 &= \int \sum_{\sigma, \sigma'} d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{x}' \langle \mathbf{x}, \sigma | H_i | \mathbf{x}', \sigma' \rangle \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{x}') \\
&= \int \sum_{\sigma, \sigma'} d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{x}' \langle \mathbf{x}, \sigma | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_{en}(\mathbf{r}_i) | \mathbf{x}', \sigma' \rangle \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{x}')
\end{aligned}$$

由于在坐标表象，动能算符可以通过分部积分写为

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{x} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x}) \left(\nabla^2 \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x}) \right)$$

因而哈密顿量写为

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{x} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{en}(\mathbf{r}_i) \right) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x}) \\ &= \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{x} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{x}) h_0(\mathbf{x}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

若忽略自旋，则写为

$$H_0 = \int d^3\mathbf{x} \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{x}) h_0(\mathbf{x}) \hat{\psi}(\mathbf{x})$$

为简单起见，忽略**能带指标**和**自旋指标**。利用 Bloch 表象 $|\mathbf{k}\rangle$ 和 Wannier 表象 $|\mathbf{R}_n\rangle$ 的完备性，得

$$\begin{aligned} \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{x})|0\rangle &= |\mathbf{x}\rangle \\ &= \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}|\mathbf{x}\rangle = \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \hat{a}_{\mathbf{k}}|0\rangle \\ &= \sum_n |\mathbf{R}_n\rangle \langle \mathbf{R}_n|\mathbf{x}\rangle = \sum_n |\mathbf{R}_n\rangle W_n(\mathbf{x}) = \sum_n W_n(\mathbf{x}) \hat{b}_n|0\rangle \end{aligned}$$

其中， $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle$ 为 Bloch 函数和 $W_n(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}|\mathbf{R}_n\rangle$ 为 Wannier 函数。场算符可以分别展开为

$$\hat{\psi}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \sum_n \hat{b}_n W_n(\mathbf{x})$$

将场算符在 Wannier 表象展开，

$$\begin{aligned} H_0 &= \int d^3\mathbf{x} \sum_m \hat{b}_m^{\dagger} W_m^{\dagger}(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{en}(\mathbf{r}_i) \right) \sum_n \hat{b}_n W_n(\mathbf{x}) \\ &= \sum_{m,n} \hat{b}_m^{\dagger} \hat{b}_n \int d^3\mathbf{x} W_m^{\dagger}(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{en}(\mathbf{r}_i) \right) W_n(\mathbf{x}) \\ &= \sum_{m,n} h_{mn} \hat{b}_m^{\dagger} \hat{b}_n \end{aligned}$$

其中， $h_{mn} = \int d^3\mathbf{x} W_m^{\dagger}(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{en}(\mathbf{r}_i) \right) W_n(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{R}_m | h_0 | \mathbf{R}_n \rangle$ 。

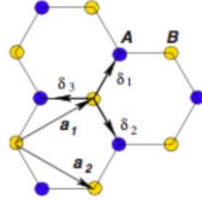
只考虑最近邻，即只有最近邻的 $\langle \mathbf{R}_m | h_0 | \mathbf{R}_n \rangle$ 才不为 0。得

$$\begin{aligned}
 H_0 &= \sum_{m,n} h_{mn} \hat{b}_m^\dagger \hat{b}_n \\
 &= \sum_n h_{nn} \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_n + \sum_{\langle m,n \rangle} h_{mn} \hat{b}_m^\dagger \hat{b}_n \\
 &= \sum_n h_{nn} \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_n + \sum_m \sum_\delta (h_{m,m+\delta} \hat{b}_m^\dagger \hat{b}_{m+\delta} + h.c.)
 \end{aligned} \tag{1}$$

其中， $h_{m,m+\delta} = \langle \mathbf{R}_m | h_0 | \mathbf{R}_{m+\delta} \rangle$ 为跃迁矩阵元，常记为 $-t_{m,m+\delta}$ 。

1.2 哈密顿量的傅里叶变换

二次量子化形式(1)是十分通用的，如果要考虑次近邻则再加上一个项就行。注意到这里完全忽略了电子之间相互作用，如果要考虑两电子相互作用则还要加上散射项^[1]。



接下来就直接把模型应用到石墨烯上，石墨烯一个原胞内有两个不等价的原子，哈密顿量为

$$\begin{aligned}
 H_0 &= \sum_n h_{nn} \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_n + \sum_m \sum_\delta (h_{m,m+\delta} \hat{b}_m^\dagger \hat{b}_{m+\delta} + h.c.) \\
 &= \sum_N (h_1 \hat{b}_{1N}^\dagger \hat{b}_{1N} + h_2 \hat{b}_{2N}^\dagger \hat{b}_{2N}) + \sum_M \sum_\delta (h_{M,\delta} \hat{b}_{1M}^\dagger \hat{b}_{2M,\delta} + h.c.)
 \end{aligned}$$

上式中，以 n 遍历蜂窝晶格，以 N 遍历格子。

考虑到原子 1 跟近邻的 3 个原子 2 的跃迁矩阵元 $h_{M,\delta}$ 都相同，记为 $-t$ ，上式可以写为常见形式

$$H_0 = \sum_N (h_1 \hat{b}_{1N}^\dagger \hat{b}_{1N} + h_2 \hat{b}_{2N}^\dagger \hat{b}_{2N}) - t \sum_M \sum_\delta (\hat{b}_{1M}^\dagger \hat{b}_{2M,\delta} + h.c.)$$

由 Bloch 函数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 以及傅里叶变换关系

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} W_n(\mathbf{x})$$

$$W_n(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$$

得到两种表象湮灭算符的傅里叶变换关系为

$$\hat{a}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \hat{b}_n$$

$$\hat{b}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \hat{a}_{\mathbf{k}}$$

将哈密顿量在 Bloch 表象展开为

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_N \left(h_1 \hat{b}_{1N}^\dagger \hat{b}_{1N} + h_2 \hat{b}_{2N}^\dagger \hat{b}_{2N} \right) - t \sum_M \sum_{\delta} \left(\hat{b}_{1M}^\dagger \hat{b}_{2M,\delta} + h.c. \right) \\ &= h_1 \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{1\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{1\mathbf{k}} + h_2 \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{2\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{2\mathbf{k}} - t \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} \left(e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta} \hat{a}_{1\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{2\mathbf{k}} + h.c. \right) \\ &= h_1 \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{1\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{1\mathbf{k}} + h_2 \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{2\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{2\mathbf{k}} - t \sum_{\mathbf{k}} \left(e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_1} \hat{a}_{1\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{2\mathbf{k}} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_2} \hat{a}_{1\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{2\mathbf{k}} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_3} \hat{a}_{1\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{2\mathbf{k}} + h.c. \right) \end{aligned}$$

写成矩阵的形式

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \hat{a}_{1\mathbf{k}}^\dagger & \hat{a}_{2\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_1 & -t(e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_3}) \\ -t(e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_3}) & h_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}_{1\mathbf{k}} \\ \hat{a}_{2\mathbf{k}} \end{pmatrix} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \Psi^\dagger h(\mathbf{k}) \Psi \end{aligned}$$

其中,

$$h(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} h_1 & -t(e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_1} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_2} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_3}) \\ -t(e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_3}) & h_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_1 & -t\Delta_{\mathbf{k}} \\ -t\Delta_{\mathbf{k}}^* & h_2 \end{pmatrix}$$

本征值为

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{h_1 + h_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_1 - h_2}{2} \right)^2 + |t\Delta_{\mathbf{k}}|^2}$$

1.3 哈密顿量对角化

对于石墨烯来说，有 $h_1 = h_2 = \langle \mathbf{R}_{1N} | h_0 | \mathbf{R}_{1N} \rangle = \langle \mathbf{R}_{2n} | h_0 | \mathbf{R}_{2n} \rangle$ ？瞎猜的。

因而，忽略常数项，色散关系为

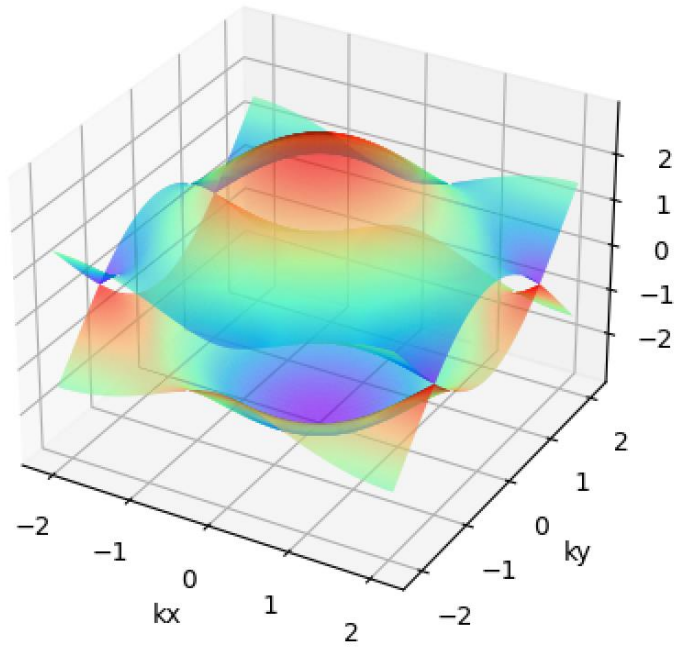
$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t |\Delta_{\mathbf{k}}|$$

代入三个 δ 得到

$$\begin{aligned} E_{\pm}(k_x, k_y) &= \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3a}{2} k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2} k_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}a}{2} k_y\right)} \\ &= \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} \end{aligned}$$

其中， $f(\mathbf{k}) = 4 \cos\left(\frac{3a}{2} k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2} k_y\right) + 2 \cos(\sqrt{3} a k_y)$ 。

Python 绘图如下，看到狄拉克锥了吗朋友们？



2 总结

综上所述，通过紧束缚模型近似求解出石墨烯的能带结构。需要注意几点：

1. 紧束缚模型是在单电子近似下的模型，在电子关联主导时不适用！
2. 若电子运动比较局域（离子实距离较远），也就是紧紧束缚在离子实附近时，即跃迁矩阵元 $\langle \mathbf{R}_m | h_0 | \mathbf{R}_n \rangle$ 可以只考虑近邻几个时，比较准确。
3. 若是电子运动不太局域，是不是加上侧近邻那些项就可以了呢？其实未必，因为在对角化哈密顿量时需要精确知道跃迁矩阵元 $\langle \mathbf{R}_m | h_0 | \mathbf{R}_n \rangle$ ，通常用原子波函数来近似 Wannier 函数得到跃迁矩阵元，如果电子不太局域的话用原子波函数近似就不太好了。

3 参考资料

- [1] https://linqyuan.github.io/physics/condense_matter/tightbind_graphene/second%20quantization.pdf 二次量子化
- [2] <https://www.guanjihuan.com/archives/10963>
- [3] https://linqyuan.github.io/physics/condense_matter/tightbind_graphene/graphene_tight_binding_model.pdf
- [4] <http://www.physics.rutgers.edu/pythtb/index.html> 能带图绘制
- [5] Python 代码

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D

kx = np.linspace(-2*np.pi/3, 2*np.pi/3, 800)
ky = np.linspace(-2*np.pi/3, 2*np.pi/3, 800)
```

```
kx, ky = np.meshgrid(kx, ky)
Ek = np.sqrt(3 + 4*np.cos(1.5*kx)*np.cos(np.sqrt(3)/2*ky) + 2*np.cos(np.sqrt(3)*ky))

fig = plt.figure()
ax = fig.gca(projection='3d')
ax.plot_surface(kx, ky, Ek, rstride=1, cstride=1, cmap='rainbow')
ax.plot_surface(kx, ky, -Ek, rstride=1, cstride=1, cmap='rainbow')
plt.xlabel('kx')
plt.ylabel('ky')
plt.show()
```