上讲回顾：绝缘的本质

- 绝缘的本质是局域!
- 现代极化理论
  * 周期性结构中，加入外电场的困难
  * 利用**Berry Phase**计算极化

本讲目的：紧束缚方法

1. 紧束缚方法所用基函数的数学性质差。它适合描写电子的局域性质。紧束缚？→价电子靠近核，或，电子行为很局域→局域在核附近
2. 一个好处是：仅用少量的基函数(原子轨道)，即可令人满意地描写共价、离子晶体的电子结构。所以计算机条件差时，该方法用得较多
3. 另一好处是：能给出能带的解析形式，为进一步通过解析能带对电子结构进行分析提供了可能，从而对能带性质和意义等更容易理解
4. 此外，在课堂上能够完成的习题也常用这个方法，所以一定要掌握
5. 从实用角度，它远不如近自由电子近似

第19讲、紧束缚方法

1. 换个角度看能带
2. 紧束缚近似的物理
3. Wannier函数
4. 孤立原子的波函数组成Bloch和
5. *s*电子紧束缚能带
6. 原子轨道线性组合(LCAO)方法

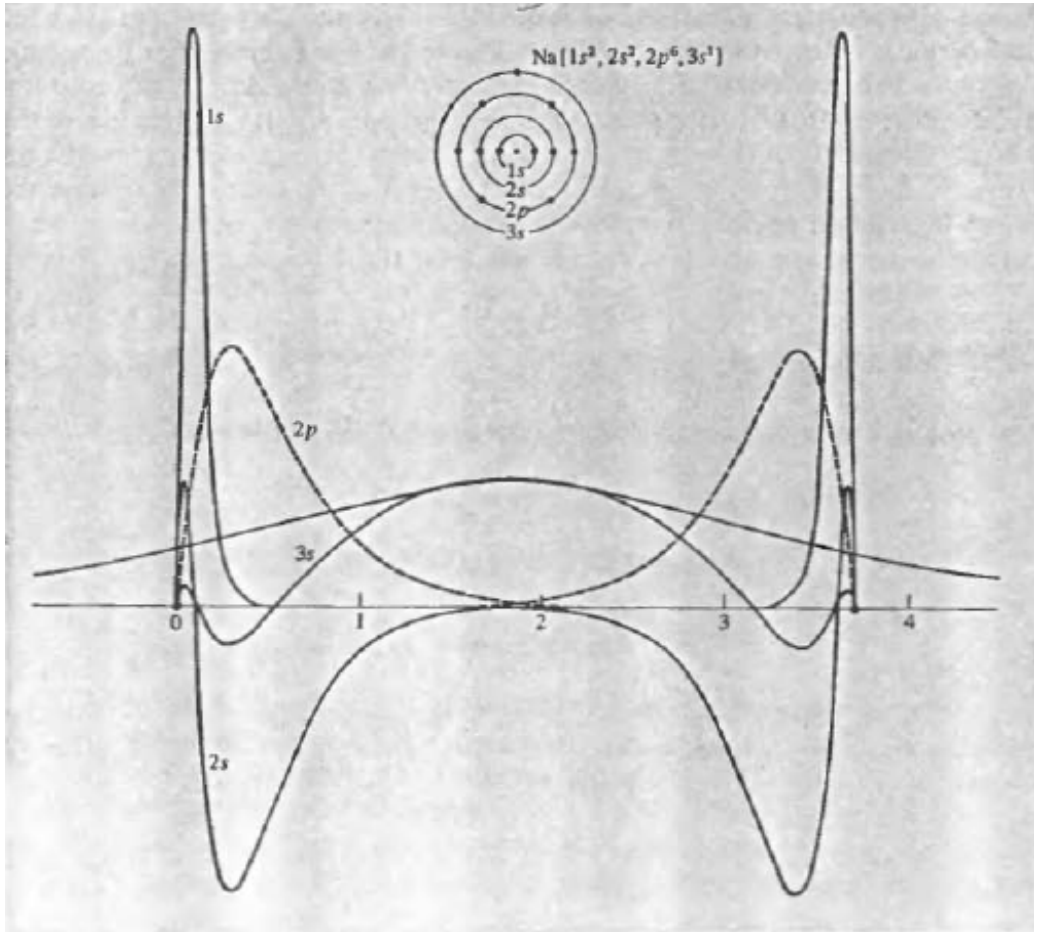
视野拓展→经验参数紧束缚方法

1、换个角度看能带

- 紧束缚近似的物理
  - * 从近自由电子近似角度看，什么是能带？
    - # 连续的能带被**Bragg**反射打断，产生能隙，宽度**=2|V(K)|**，与反射强度有关。但是能带宽度呢？
  - * 紧束缚方法，零级近似：将每个原子看作与周围原子无相互作用，其解是**N**个孤立原子的**N**重简并的解，孤立原子的分裂能级即**N**重简并能级
  - * 微扰法：***N***重孤立原子的简并解线性组合→***N***重简并能级在简并微扰作用下打开→形成能带，宽度由相互作用强度定
- 紧束缚近似的数学 $\psi(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{k}+\mathbf{K},\mathbf{r})$
  - * **Bloch**定理推论二，**Bloch**函数也是倒空间周期函数
  - * 也可以在实空间作傅立叶展开→**Wannier**函数

紧束缚与近自由电子近似属两个极端

- 紧束缚？从波函数
  - * 价电子被核的正电荷紧紧地束缚在原子核的周围
    - # 孤立原子的情形
    - # 价电子很局域
  - * 只与邻近原子作用
    - # 作用范围有限
- 紧束缚近似→共价晶体、离子晶体
- 近自由电子近似→金属

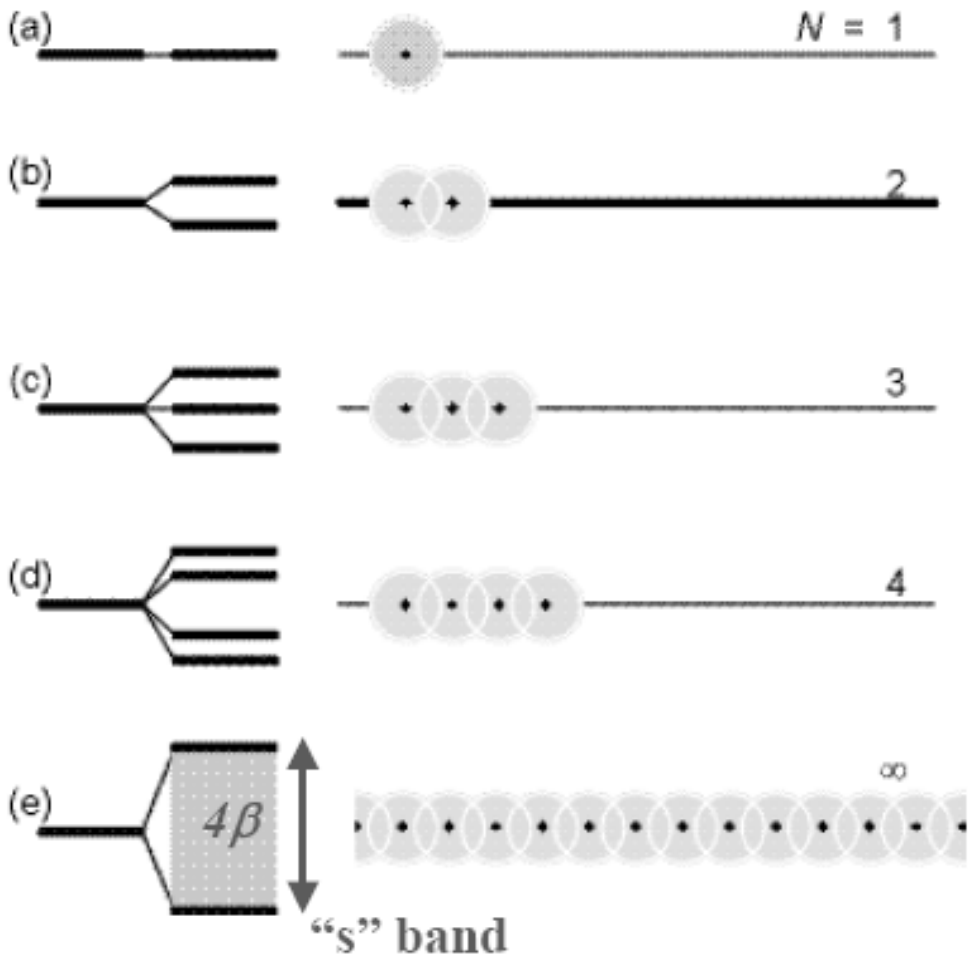


分裂能级成能带

$$\hat{\mathbf{H}}\psi = E\psi,\ \ \psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2$$

$$E = \varepsilon_{\text{原子}} \pm \langle \varphi_1 | V_{12} | \varphi_2 \rangle$$

- 原子组成一维无限链
- 假定孤立原子只有一个s轨道
- 2个原子相互作用
  - 2个孤立原子的简并能级分裂，形成成键态和反键态——其能级分别比孤立轨道能级低和高
- 链越来越长，原来分裂的能级现形成连续的许可能级→能带



两种近似→不同侧重→物理原因是什么？

- 自由电子近似

  →在布里渊区边界附近，简并打开形成的是禁带！

  * 因为、只因为满足布里渊区边界反射条件的电子(波长)才能形成驻波，具有这样波长(对应特定的能量)的电子不允许存在→能隙

- 紧束缚近似

  →孤立原子靠近，其简并能级展宽形成的是能带！

  * 两个具有相同能级(简并)的原子相互靠近，相互作用后分裂成比原能级低的成键态和比原能级高的反键态；但原子越远，这种作用就越弱，分裂就越小；很多原子形成晶体，导致原简并能级→能带

2、紧束缚近似的物理←微扰

- 从自由电子到晶体能带
  - * 自由电子在晶体势场中受散射
  - * 原连续的能带***E*(k)**，在**Brillouin**区边界产生能隙
- 从孤立原子能级到晶体能带
  - * 孤立原子构成晶体，电子束缚在孤立原子周围
  - * 整个***N***个孤立原子的系统是一个***N***重简并的系统
  - * 减小晶格常数至实际数值
    - # 孤立原子不再孤立，波函数发生交迭，相互作用
    - # ***N***重简并的孤立原子能级消除简并，展宽成能带

思考：这时，什么是零级近似？什么作为微扰势？

微扰的观点

- 零级近似——*N*重简并的孤立原子解
  - 假定原胞内只有一个原子，每个格点都有相同的孤立原子的解
  - 都有相同的本征能量，即*N*重简并能级
  - 都有相同的波函数，但束缚在各自格点上
- 微扰势——把孤立原子势看作零级近似
  - 而晶体势减去孤立原子势看作微扰

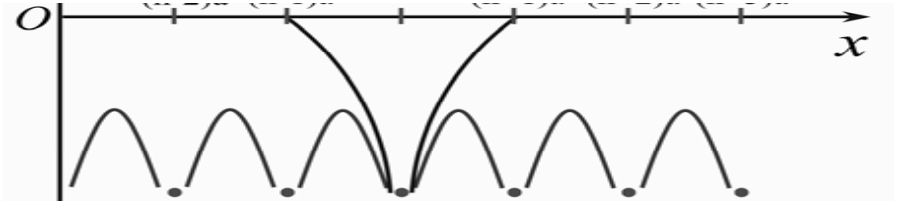
微扰势？

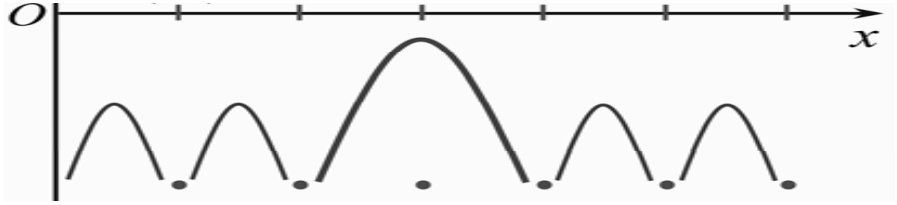
- 对晶体的Schroedinger方程

$$\left[-\nabla^2 + V^{\text{晶体}}(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\,\psi(\mathbf{r})$$

- 把晶体势与某一原子势的差看作微扰

$$\Delta V = V^{\text{晶体}}(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V^{\text{原子}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}\neq 0} V^{\text{原子}}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$





- 改写晶体势为原子势的组合减去原子势，

$$\left[-\nabla^2 + V^{\text{原子}}(\mathbf{r}) + V^{\text{晶体}}(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\,\psi(\mathbf{r})$$

$$\left[-\nabla^2 + V^{\text{原子}}(\mathbf{r}) + \Delta V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\,\psi(\mathbf{r})$$

微扰法框架

- 对晶体电子来说

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \hat{\mathbf{H}}'$$

$$\hat{\mathbf{H}}_0 = \hat{\mathbf{T}} + V^{\text{原子}}(\mathbf{r})$$

$$\hat{\mathbf{H}}' = \sum_{\mathbf{R}\neq 0} V^{\text{原子}}(\mathbf{r}) = \Delta V$$

- 简并微扰：引入微扰后得到的晶体电子的状态应是零级近似的N个简并态的线性组合

思考：如何组合零级近似解？

N重简并的原子波函数的线性组合构成零级解！

*N*重简并解

- 孤立原子电子波函数满足的**Schroedinger**方程

$$\left[-\nabla^2 + V^{\text{原子}}(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}) = E^{\text{原子}}\varphi(\mathbf{r})$$

- 对位于**R**的任一原胞的孤立原子，都有

$$\left[-\nabla^2 + V^{\text{原子}}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\right]\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = E^{\text{原子}}\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$

- 理想晶体中，**R=0**和$\mathbf{R_n}$是完全等价的两个格点
- 如晶体有*N*个原胞，整个系统就是*N*重简并的
  - * *N*重简并能级$E^{\text{原子}}$
- 显然，如果晶格常数减小至实际值
  - * *N*重简并能级将打开

思考：零级近似解以什么形式组合？

假定一个原胞只有一个原子

$$\psi = \sum_{i=1}^{N} C_i \varphi_i \left(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i \right)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} C_i \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

思考：零级解组成晶体波函数还需要满足什么条件?

- **Bloch**定理！与自由电子的解不同，有两个问题需要注意
  1. 孤立原子的解并不自动满足**Bloch**定理
  2. 孤立原子的解都是局域的
- 近自由电子近似没有这个问题，因为自由电子的解平面波在整个空间分布，是自然满足**Bloch**定理的。而原子解既不满足**Bloch**定理，也不是广域的，而是局域的。怎么处理?

3、Wannier函数

- 先看Bloch定理的另一个推论：k空间周期性

$$\psi(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{k}+\mathbf{K},\mathbf{r})$$

- Bloch函数也是k空间的周期函数，因此也可以在实空间作Fourier展开

$$\psi(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{r},\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

- w(r,R)是展开系数，称为Wannier函数，是以R为中心的局域函数。？

以R为中心的局域函数

- 展开系数即 $w(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{k},\mathbf{r})$

Bloch定理→ $= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r})$

$= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} u(\mathbf{r}-\mathbf{R})$

变量总以**r-R**出现，所以 $= w(\mathbf{r}-\mathbf{R})$

- 这就是说，**Wannier**函数是以**R**为中心的函数，即处于**R**的局域函数

- 可写成 $\psi(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{r}-\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ 称为**Bloch**和

Wannier函数性质：正交归一

$$w(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

- 作积分

$$\int w_\alpha^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}') w_\beta(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r} =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{k,k'} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}')} \int \psi_\alpha^*(\mathbf{k},\mathbf{r}) \psi_\beta(\mathbf{k}',\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{k} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \delta_{\alpha\beta}$$

$$= \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$$

- 即局域于不同格点不同能带的Wannier函数是正交归一的

现在可以回答如何处理孤立原子波函数的线性组合不满足Bloch定理的问题

*N*重简并的原子解可以以Bloch和的形式组成零级近似解的线性组合

既满足Bloch定理，也是广域的

4、孤立原子的波函数组成Bloch和

- 如果**Wannier**函数就是孤立原子的波函数，即

$$\left[-\nabla^2 + V^{\text{原子}}(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}) = E^{\text{原子}}\varphi(\mathbf{r})$$

- 那可用它组成如下的满足**Bloch**定理的波函数

$$\psi(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}}\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

- 每个格点原子波函数乘以一个相因子后加起来
  - * **Bloch**和：用局域函数构成广域函数→**Wannier**型
  - * 即出现在任何原胞内的几率都相同

$$\psi(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

有没有质疑，形式上这不是零级波函数的线性组合？

$$\psi(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \sum_{n} c_n \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)$$

- 系数应该由微扰方程具体确定，现是固定系数
  - 或者问，是不是最后也能得到具有**Bloch**和形式的解？

零级波函数线性组合？

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$$

- 与**Bloch**和比较，差别就是相因子
- 看能不能用这样的组合得到同样的结论：即确定系数**c**也有与格矢有关的相因子形式?

- 将其代入晶体的薛定谔方程

$$\sum_n c_n \left[-\nabla^2 + V^{\text{晶体}}(\mathbf{r}) - E \right] \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = 0$$

* 重写上式成

$$\sum_n c_n \left[-\nabla^2 + V^{\text{原子}} + V^{\text{晶体}} - V^{\text{原子}} - E \right] \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = 0$$

$\varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 左乘后积分并利用 $\int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)d\mathbf{r} = \delta_{mn}$

$$\sum_n c_n \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \left[E^{\text{原子}} \delta_{nm} + V^{\text{晶体}}(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \right] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r}$$

$$= E c_m$$

$$\sum_n c_n \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \left[V^{\text{晶体}}(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \right] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r}$$

$$= \left(E - E^{\text{原子}} \right) c_m$$

- 作变量变换，$\mathbf{r}'=\mathbf{r}-\mathbf{R}_m$，得

$$\sum_n c_n \int \varphi^*(\mathbf{r})\left[V^{晶体}(\mathbf{r}) - V^{原子}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n+\mathbf{R}_m)\right]\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n+\mathbf{R}_m)d\mathbf{r}$$

$$= \left(E - E^{原子}\right)c_m$$

- 即 $$\sum_n \frac{c_n}{c_m} J(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) = \left(E - E^{原子}\right)$$

- 这是组合系数c为未知数的齐次线性方程组。由于其中系数只由$\mathbf{R}_m$-$\mathbf{R}_n$决定，
  * 变换**n**，对所有的联立方程的解都变成同一形式。因此它应该有如下的形式：

$$c_n = Ce^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}$$

- 代入 $\sum_n J(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} = \left(E - E^{\text{原子}}\right)$
- 即 $\sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \left(E - E^{\text{原子}}\right)$
- 这说明如果系数用了与格矢有关的相因子的形式，所有的联立方程的解都变成同一条件，对应同一本征值，E
- 这是必须的，因此，系数C只能由与格矢有关的相因子确定，这是由周期性条件确定的
- 因此原子波函数的线性组合就是**Bloch**和形式
  * 它的物理意义就是微扰的零级波函数的组合

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = C \sum_n \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}$$

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}$$

$\varphi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m)$ 左乘后积分并利用 $\int \varphi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m)\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)d\mathbf{r}=\delta_{mn}$

质疑：前面利用了这个不同位置孤立原子波函数的正交归一条件，但是孤立原子波函数并不满足这个条件！

波函数可以进行重新组合——所谓的正交化手续

5、 s电子紧束缚能带

- 先假定只考虑s电子，即组成孤立原子的s电子的波函数的Bloch和

$$\psi(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

- 注意：孤立原子波函数是局域的，但其Bloch和却是广域的，在任何原胞内都有相同的几率
- 代入Schroedinger方程，

$$\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{k},\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\psi(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

$\psi^*(\mathbf{k},\mathbf{r})$ 左乘后积分，可得

$$\int \psi^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{k},\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$= E(\mathbf{k})\int \psi^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\psi(\mathbf{k},\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

- 积分

$$\int \psi^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\psi(\mathbf{k},\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}\int \varphi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}')\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''}\int \varphi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}'')d\mathbf{r}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\int \varphi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\delta_{0,\mathbf{R}} = 1$$

假定不同位置的原子波函数正交

- 方程右边 $E(\mathbf{k})\int \psi^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\psi(\mathbf{k},\mathbf{r})d\mathbf{r} = E(\mathbf{k})$

$$E(\mathbf{k}) = \int \psi^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\left[-\nabla^2 + V\right]\psi(\mathbf{k},\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}\int \varphi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}')\hat{\mathbf{H}}\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''}\int \varphi^*(\mathbf{r})\hat{\mathbf{H}}\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}'')d\mathbf{r}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\int \varphi^*(\mathbf{r})\hat{\mathbf{H}}\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\int \varphi^*(\mathbf{r})\left[\hat{\mathbf{T}} + V^{\text{原子}}(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$+ \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\int \varphi^*(\mathbf{r})\left[V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= E^{\text{原子}}\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\int \varphi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$+ \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\int \varphi^*(\mathbf{r})\left[V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= E^{\text{原子}} + \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \varphi^*(\mathbf{r})\left[V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= E^{\text{原子}} + \int \varphi^*(\mathbf{r})\left[V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$+ \sum_{\mathbf{R}\neq 0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \varphi^*(\mathbf{r})\left[V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= E^{\text{原子}} + C$$

$$+ \sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \varphi^*(\mathbf{r})\left[V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

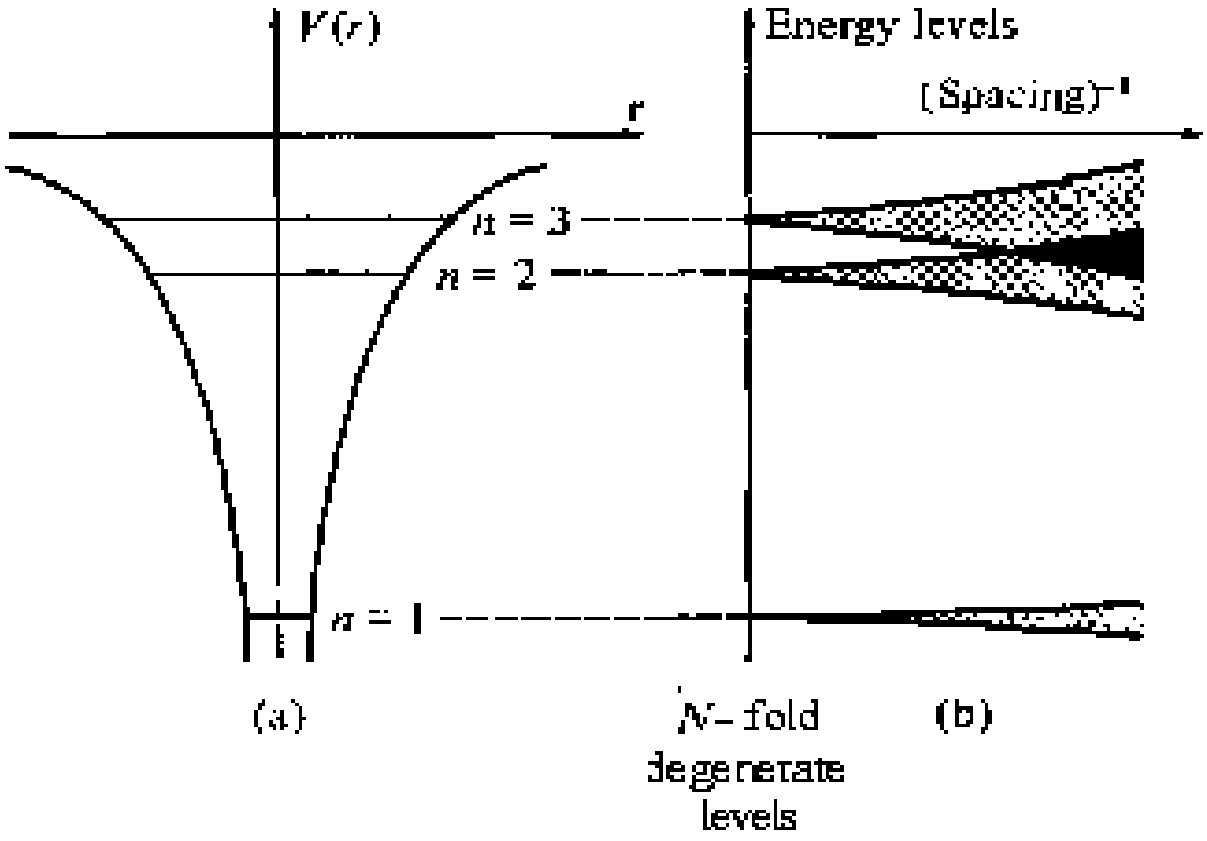
$$= E^{\text{原子}} + C + \sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} J(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

只考虑最近邻

- 其中 $J(\mathbf{R}) = \int \varphi^*(\mathbf{r})\left[V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})\right]\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r} < 0$
- 于是 $E(\mathbf{k}) = E^{\text{原子}} + C + \sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} J(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$
- 原来*N*简并的能级$E^{\text{原子}}$，现消除简并，与**k**有关

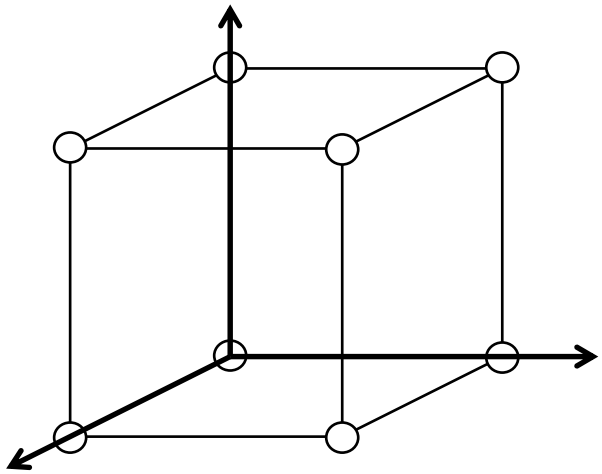
分裂的原子能级过渡成能带

- N个相同孤立原子的分裂能级，N重简并
- 原子靠近形成晶体，简并能级相互作用，分裂形成能带
- 能带图上，不同的N个$\mathbf{k}$的能级形成能带



$$E(\mathbf{k}) = E^{\text{原子}} + C + \sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} J(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

例：简单立方s电子的紧束缚能带



- 对处于原点的原子，有六个最近邻：

$$\begin{aligned}\mathbf{R} &= a\{(1,0,0),(-1,0,0)\}\\ &= a\{(0,1,0),(0,-1,0)\}\\ &= a\{(0,0,1),(0,0,-1)\}\end{aligned}$$

$$\sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \left(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}\right)$$

$$= 2\left(\cos\, k_x a + \cos\, k_y a + \cos\, k_z a\right)$$

$$E(\mathbf{k}) = E^{\text{原子}} + C + 2J\left(\cos\, k_x a + \cos\, k_y a + \cos\, k_z a\right)$$

$$E(\mathbf{k}) = E^{\text{原子}} + C + 2J\left(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a\right)$$

- 因$J<0$，能带的最小值在 $\mathbf{k} = (0,0,0)$
- 能带底的值为 $E_{\text{最小}} = E^{\text{原子}} + C + 6J$
- 能带的最大值在比如 $\mathbf{k} = \frac{\pi}{a}\{(\pm 1,\pm 1,\pm 1)\}$
- 能带顶的值为 $E_{\text{最大}} = E^{\text{原子}} + C - 6J$
- 能带宽度为 $\Delta E = E_{\text{最大}} - E_{\text{最小}} = -12J$

6、原子轨道线性组合(LCAO)方法

- 更普遍地，如果考虑孤立原子有不同的***s, p, d***轨道，那用它们的波函数组合成不同的**Bloch**和，以α标记

$$\psi_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}} \varphi_\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

- 以它们作为基函数。晶体波函数用**Bloch**和的线性组合，α表示不同的轨道

$$\Psi(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_\alpha(\mathbf{k})\psi_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

- 因此，紧束缚方法也称为原子轨道线性组合**(linear combination of atomic orbitals, LCAO)**

讨论

- 用**Wannier**函数构成**Bloch**和是正交归一的，如用原子波函数构成则不是正交归一的，但这一点没有实质影响，可以通过正交化手续使之正交
- 不一定要由原子波函数组成，可以用其他数学性质较好的局域函数组成。实际运用中是用其他局域函数比如**Gauss**函数组成，使得积分简单

本征值方程

- 将Bloch和的线性组合构成的晶体波函数尝试解代入Schroedinger方程

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi(\mathbf{k},\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

$\psi_\beta^*(\mathbf{k},\mathbf{r})$ 左乘该Bloch和，并积分

$$\sum_\alpha C_\alpha(\mathbf{k})\int \psi_\beta^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{r})d\mathbf{r} =$$

$$= E(\mathbf{k})\sum_\alpha C_\alpha(\mathbf{k})\int \psi_\beta^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\psi_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

- 交迭积分

$$S_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) = \int \psi^{*}_{\beta}(\mathbf{k},\mathbf{r})\psi_{\alpha}(\mathbf{k},\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \int \varphi^{*}_{\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \varphi^{*}_{\beta}(\mathbf{r})\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \varphi^{*}_{\beta}(\mathbf{r})\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \varphi^{*}_{\beta}(\mathbf{r})\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} S_{\beta\alpha}(\mathbf{R})$$

- 能量积分

$$\mathcal{H}_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) = \int \psi^{*}_{\beta}(\mathbf{k},\mathbf{r})\left[-\nabla^{2} + V\right]\psi_{\alpha}(\mathbf{k},\mathbf{r})d\mathbf{r} =$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}\int \varphi^{*}_{\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')\hat{\mathbf{H}}\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\int \varphi^{*}_{\beta}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{H}}\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\int \varphi^{*}_{\beta}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{H}}\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\int \varphi^{*}_{\beta}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{H}}\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} J_{\beta\alpha}(\mathbf{R})$$

- 本征值方程现为

$$\sum_{\beta}\left[\mathcal{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})-E(\mathbf{k})\mathcal{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\right]C^{\beta}(\mathbf{k})=0$$

- 这是关于波函数组合系数**C**的线性方程组，有非平凡解的条件是其系数行列式为零

$$\begin{vmatrix}\mathcal{H}_{11}-E\mathcal{S}_{11} & \mathcal{H}_{12}-E\mathcal{S}_{12} & \mathcal{H}_{13}-E\mathcal{S}_{13} & \cdots & \mathcal{H}_{1n}-E\mathcal{S}_{1n}\\ \mathcal{H}_{21}-E\mathcal{S}_{21} & \mathcal{H}_{22}-E\mathcal{S}_{22} & \mathcal{H}_{23}-E\mathcal{S}_{23} & \cdots & \mathcal{H}_{2n}-E\mathcal{S}_{2n}\\ \cdots & & & & \\ \mathcal{H}_{n1}-E\mathcal{S}_{n1} & \mathcal{H}_{n2}-E\mathcal{S}_{n2} & \mathcal{H}_{n3}-E\mathcal{S}_{n3} & \cdots & \mathcal{H}_{nn}-E\mathcal{S}_{nn}\end{vmatrix}=0$$

$$\det\left|\mathcal{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})-E(\mathbf{k})\mathcal{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\right|=0$$

- 这是通常的紧束缚近似，前面只是**s**电子特例

讨论

- 带宽取决于J，J积分取决于波函数交叠的多少
- 取决波函数交叠？波函数分布形状?
- 内层电子分布区域大还是小？组成晶体后能带宽还是窄？同原子层相互作用大还是小?
- 分析成立条件是微扰作用远小于能级差，能带宽度可以大致反映原子态之间相互作用的强弱
- 否则类似分子能级，先杂化，再考虑相互作用——能带交迭
- 外层电子分布区域大还是小？组成晶体后，能带宽还是窄？相互作用呢?
- 平面波宽还是窄?

对紧束缚方法的评论

- 紧束缚方法基函数数目少，一个原子考虑几个原子轨道，矩阵维数就是几
  - 一般是原子所有占据轨道，加上几个非占据空轨道
- 能量积分和交迭积分与平面波相对比较困难
  - 但目前的计算机，这已经不是主要问题
- 问题是：描写局域性质较好，而广域性质不好
  - 即使用很多空轨道也无济于事，因为它也是局域的
  - **Bloch**定理决定的晶体电子本质上广域的共有电子
- 改进：混合基方法——平面波+原子轨道
- 通常能带计算方法的计算量~N^3(N=矩阵维数)
  - ~N算法，但只对局域轨道有效，又引起重视

本讲小结

- 紧束缚近似中，用原子轨道的**Bloch**和

$$\psi^{\alpha}(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}} \varphi^{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

- 线性组合成晶体波函数 $\Psi_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_n^{\alpha}(k)\psi^{\alpha}(\mathbf{k},\mathbf{r})$
- 代入方程可得 $\sum_{\beta}\left[\mathcal{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k})\mathcal{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\right]C_n^{\beta}(\mathbf{k}) = 0$
- 其中 $\mathcal{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\int \varphi^{\beta *}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{H}}\varphi^{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$

$$\mathcal{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\int \varphi^{\beta *}(\mathbf{r})\varphi^{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}$$

- 只考虑**s**轨道 $E(\mathbf{k}) = E^{\text{原子}} + C + \sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} J(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$
- 原子分裂能级展宽成能带，能带宽度与*J*有关

新引入的概念

- 紧束缚近似的微扰观点
- **Bloch**和
- 能量积分
- 交迭积分
- 紧束缚能带
  * 能带宽度，能带顶，能带底

习题

19. 只考虑*s*电子，试求面心立方结构紧束缚能带

* 讨论能带顶和能带底的**k**位置，以及能带宽度
* 讨论能带顶、能带底与**Bloch**和相因子的关系

一定要能够独立完成，理解所有的步骤并熟记其中的细节

→视野拓展→经验参数紧束缚方法

- 前面的方法比较复杂，在计算条件还比较差的时候，从用参数来代替能量积分，并认为基函数是正交归一的，即

$$\mathcal{S}_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) = \delta_{\beta\alpha}$$

$\mathcal{H}_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} J_{\beta\alpha}(\mathbf{R})$中的 $J_{\beta\alpha}(\mathbf{R})$视作参数

- 参数用拟合从头计算的能带或实验的能带得到
  - 现在一般只有很大数量原子的分子动力学模拟才用这种方法
  - 看如何处理

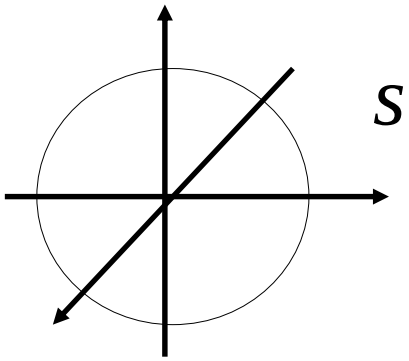
原子轨道波函数对称性质

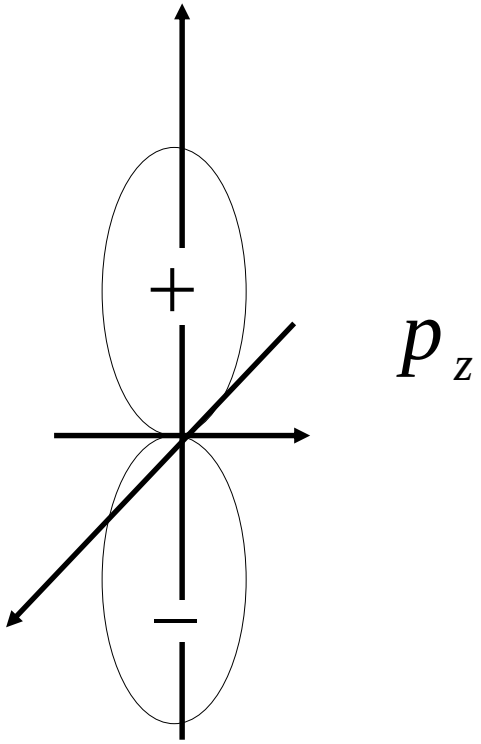
- 由量子力学，原子轨道波函数可以写为

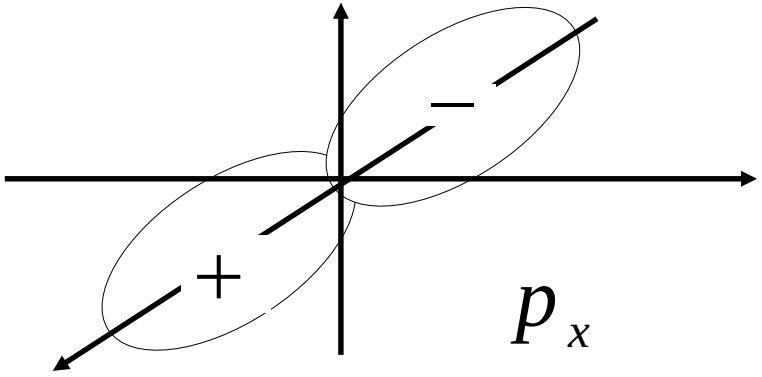
$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta,\phi)$$

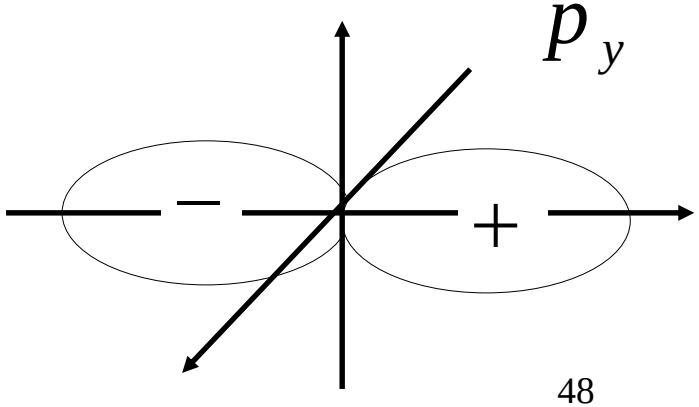
- R_{nl}是径向波函数，而Y_{lm}是球谐函数，
- n:主量子数
- l:轨道量子数
- m:磁量子数
- l =**0, s**态， l=1，**p**态， l=2，**d**态

*s*和*p*轨道的空间分布



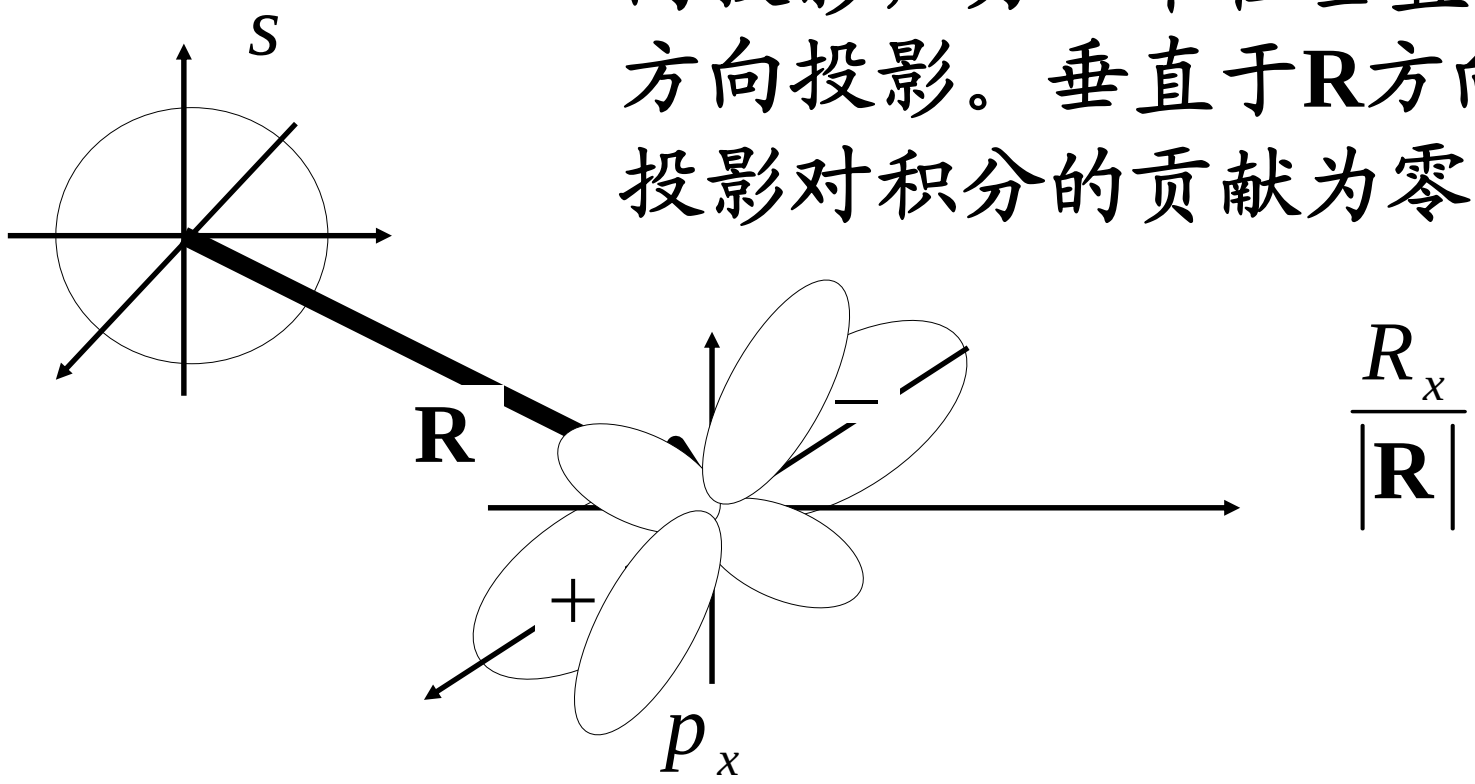




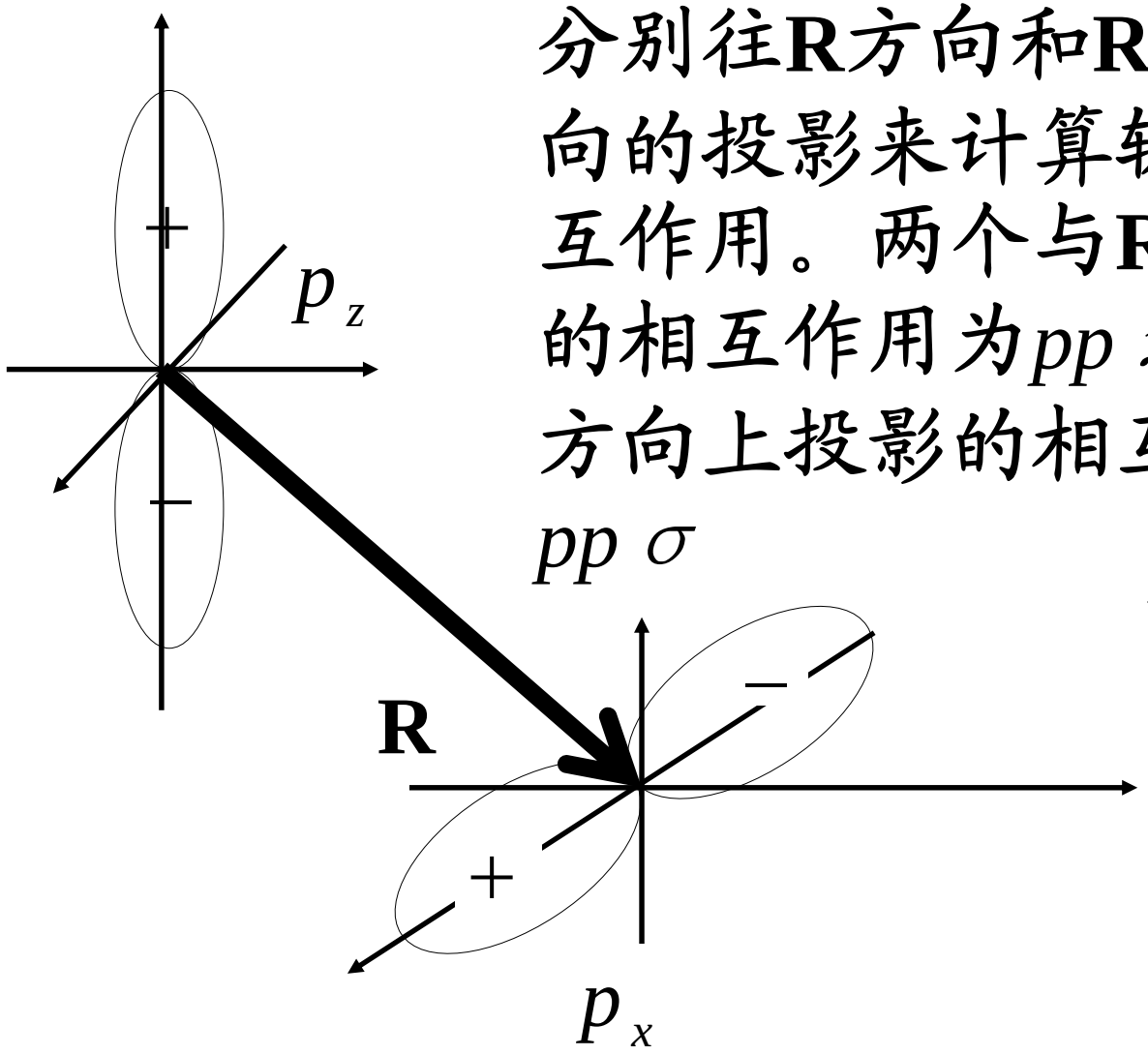


*s*和*p*轨道的相互作用，J_{ss}(R)，*Jsp*(R)

用*p*在**R**上的投影来计算轨道的不同夹角：一个往**R**方向投影，另一个往垂直于**R**方向投影。垂直于**R**方向的投影对积分的贡献为零



*p*和*p*轨道的相互作用，J_{pp}(R)



分别往**R**方向和**R**的垂直方向的投影来计算轨道的相互作用。两个与**R**垂直投影的相互作用为$pp\,\pi$,而在**R**方向上投影的相互作用为$pp\,\sigma$

$$\frac{R_x R_z}{|\mathbf{R}|^2}$$

经验紧束缚方法的sp^3模型

- 考虑一个s轨道和三个p轨道的经验紧束缚模型，其参数为

$$J_{\beta\alpha}(\mathbf{R}) = \left\langle \varphi_\beta(\mathbf{r}) \middle| \hat{\mathbf{H}} \middle| \varphi_\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \right\rangle$$

$$J_{ss}(\mathbf{R}) = V_{ss\sigma}$$

$$J_{sp_j}(\mathbf{R}) = \frac{R_j}{|\mathbf{R}|} V_{sp\sigma}$$

$$J_{p_i p_j}(\mathbf{R}) = \frac{R_i R_j}{|\mathbf{R}|^2}\left(V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}\right) + \delta_{ij} V_{pp\pi}$$

$\mathcal{H}_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} J_{\beta\alpha}(\mathbf{R})$中的 $J_{\beta\alpha}(\mathbf{R})$视作参数

http

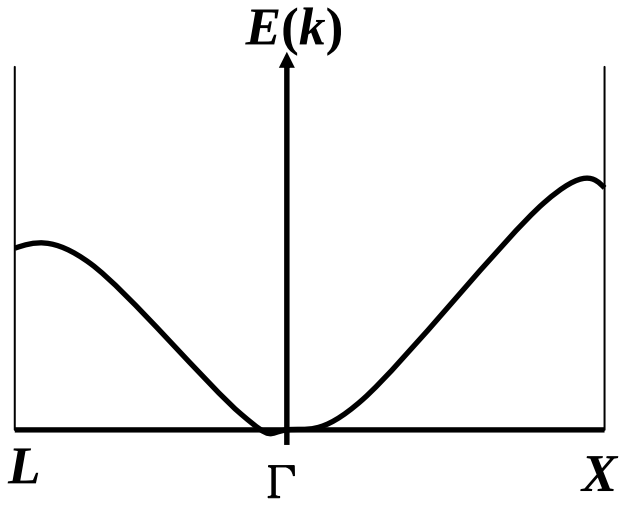
紧束缚理解能带结构

- 对fcc结构，不考虑s-p作用
  - * *s*电子能带

$$E(\Gamma) = E_s + 12V_{ss\sigma}$$

$$E(L) = E_s$$

$$E(X) = E_s - 4V_{ss\sigma}$$



  - * *p*电子能带

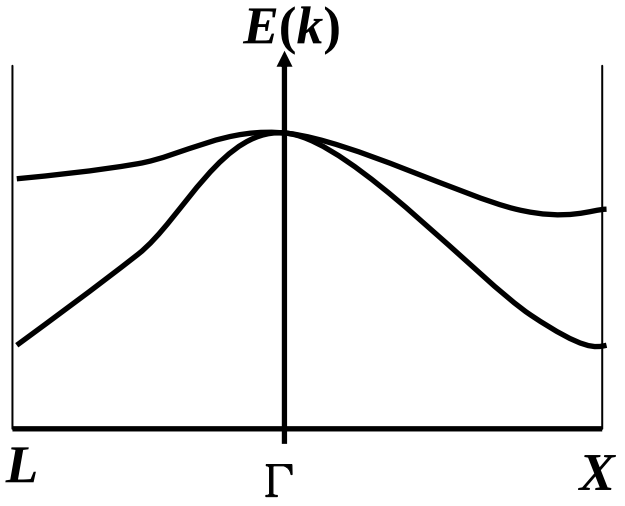
$$E(\Gamma) = E_p + 4V_{pp\sigma} + 8V_{pp\pi}$$

$$E_1(X) = E_p - 4V_{pp\sigma}$$

$$E_2(X) = E_p - 4V_{pp\pi}$$

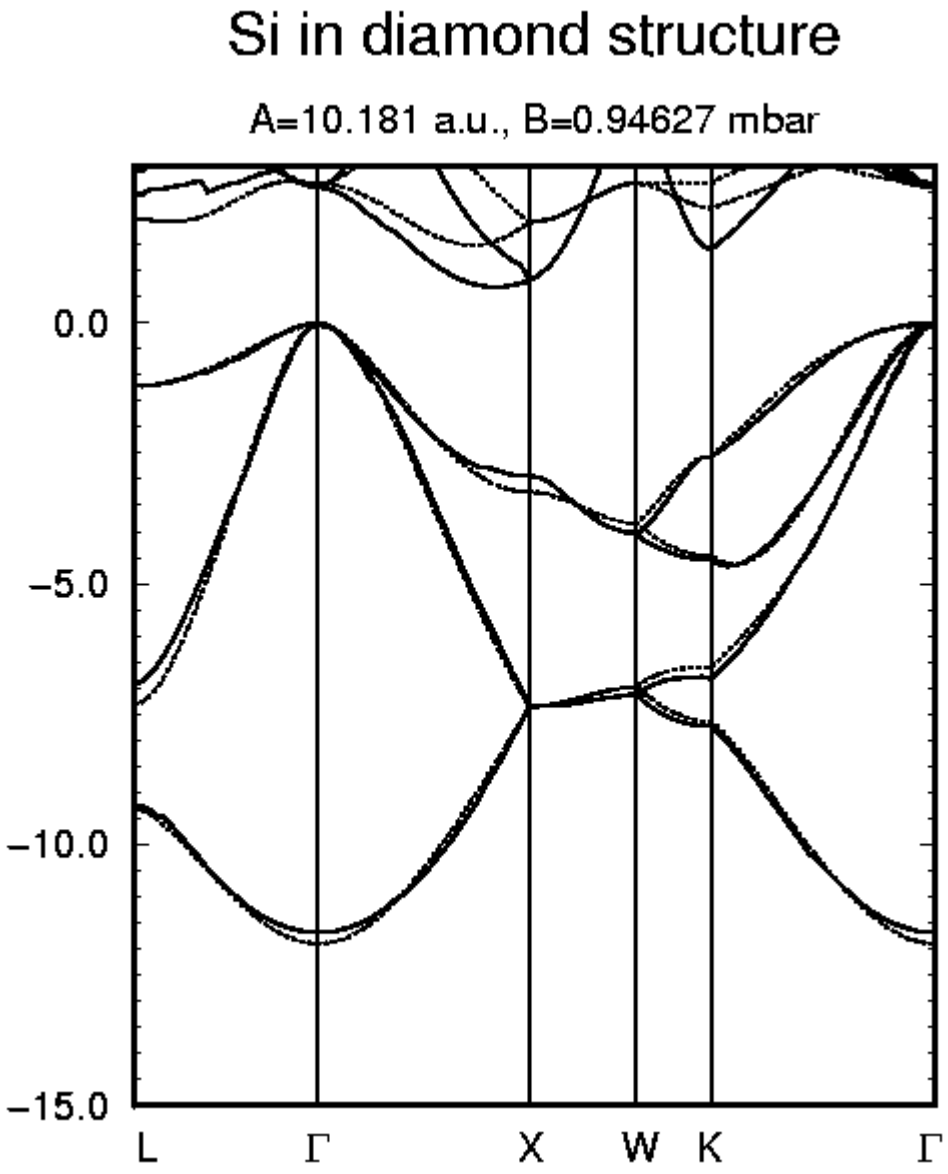
$$E_1(L) = E_p - 4V_{pp\sigma} + 4V_{pp\pi}$$

$$E_2(L) = E_p + 2V_{pp\sigma} - 2V_{pp\pi}$$



	Si
E_s	−3.885
E_p	0.384
V^1_{ss}	−1.988
$V^1_{sp\sigma}$	1.983
$V^1_{pp\sigma}$	2.363
$V^1_{pp\pi}$	−0.676
V^2_{ss}	0.000
$V^2_{pp\sigma}$	0.459
$V^2_{pp\pi}$	−0.109

引自**PRB60, 4784(1999)**



课程集体合作题（考试前上交即可）

- 计算经验参数紧束缚能带
  - * 获取能带感性认识
  1. 参考视野拓展内容，推导紧束缚公式至第二近邻
  2. 根据公式，编写计算程序
  3. 调试程序
  4. 计算**Si**等能带并作图（**Si**参数见视野拓展，其他参数查文献）
  5. 进行必要讨论（参考以后课程内容和有关文献）
  - * 提倡集体合作，以一人之力恐需很多时间
    - # 上交时，请说明每一作者各自的贡献

课堂讨论题

- 原胞中不止一个原子时，比如，两个原子，如何组成晶体电子波函数?
  - * 如何组成**Bloch**和？
  - * 如何组成晶体波函数？

$$\psi_{\alpha}^{A}(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}} \varphi_{\alpha}^{A}(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

$$\psi_{\beta}^{B}(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}} \varphi_{\beta}^{B}(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

$$\Psi(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_{\alpha}(\mathbf{k})\psi_{\alpha}^{A}(\mathbf{k},\mathbf{r}) + \sum_{\beta} C_{\beta}(\mathbf{k})\psi_{\beta}^{B}(\mathbf{k},\mathbf{r})$$