

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？ \rightarrow 价电子靠近核，或，电子行为很局域 \rightarrow 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

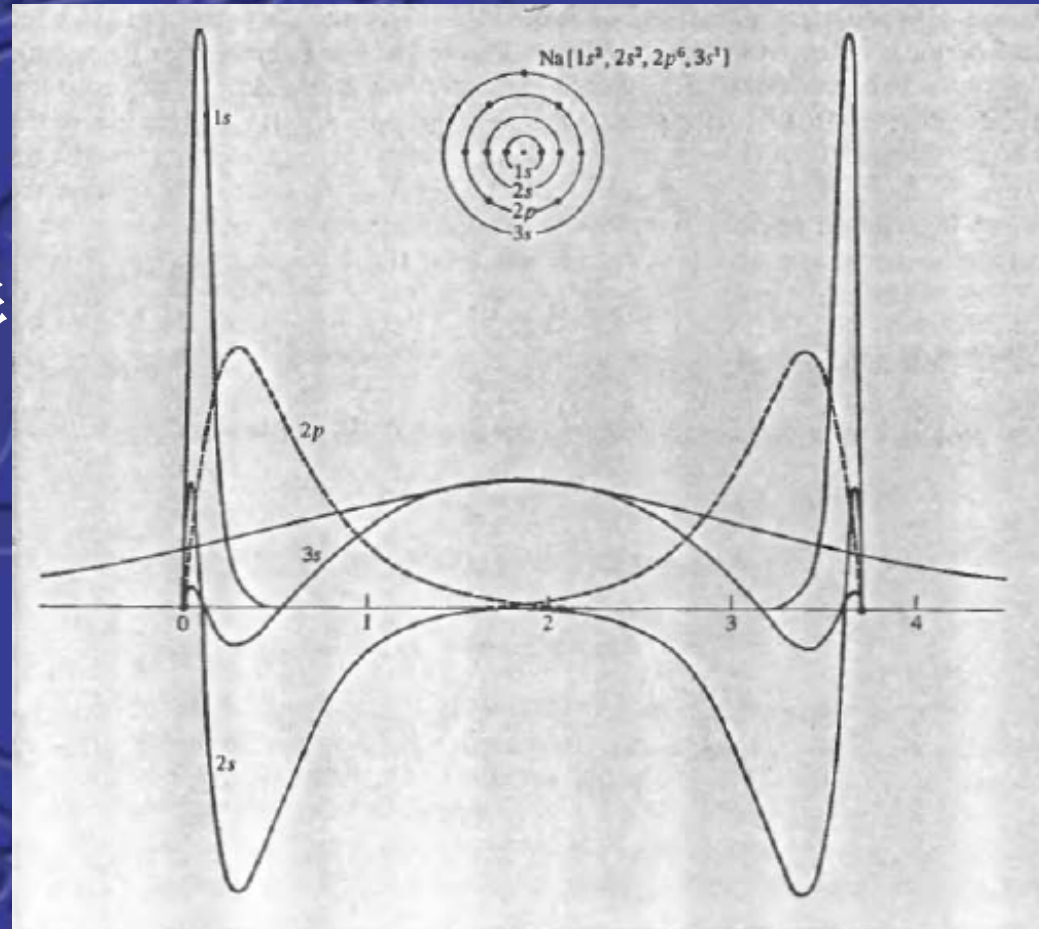
视野拓展→经验参数紧束缚方法

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 $=2|V(\mathbf{K})|$ ，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 \rightarrow N重简并能级在简并微扰作用下打开 \rightarrow 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 \rightarrow 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

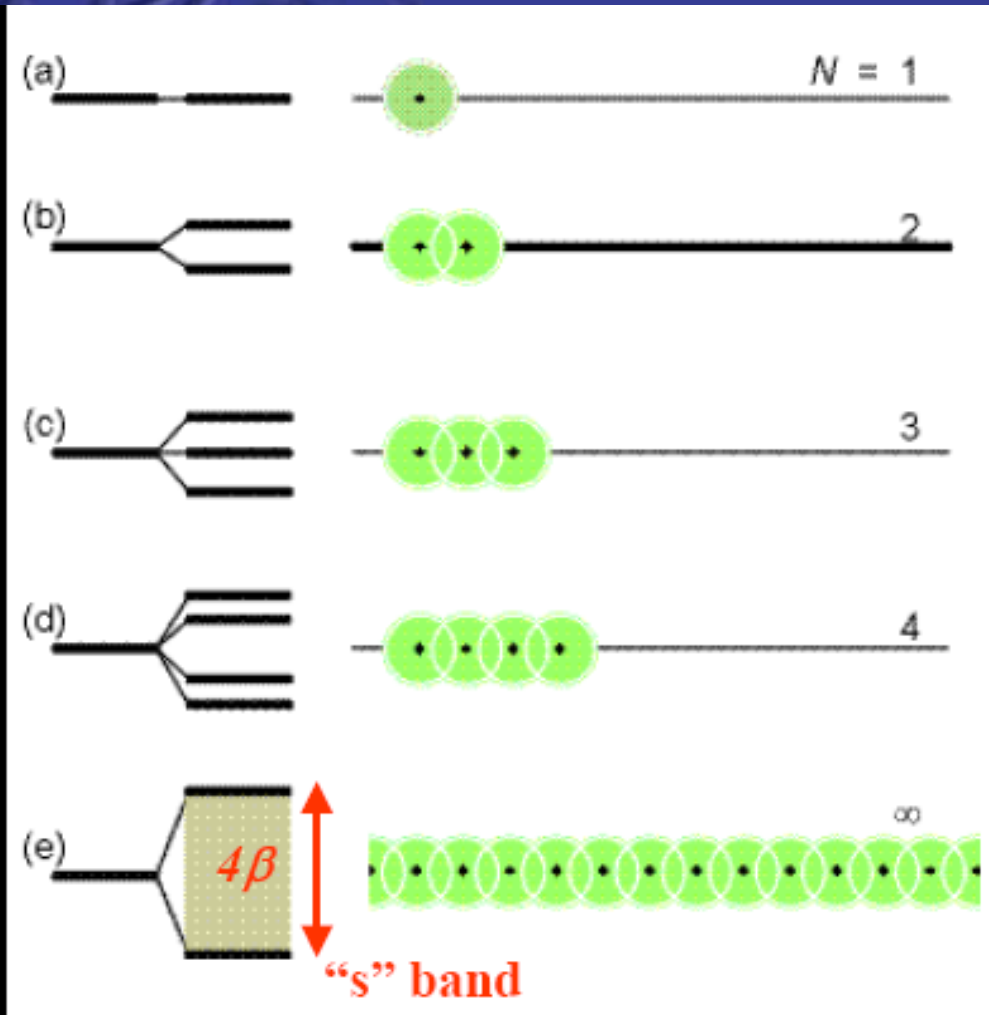


分裂能级成能带

- 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

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$$

$$E = \varepsilon_{\text{原子}} \pm \langle \phi_1 | V_{12} | \phi_2 \rangle$$



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 $E(\mathbf{k})$ ，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

The background features a large, faint, circular logo of the Surface Science Lab at Fudan University. The logo contains the Chinese characters '表面物理' (Surface Physics) at the top, '复旦' (Fudan) in the center, and 'SURFACE LAB. FUDAN UNIV.' around the bottom edge.

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

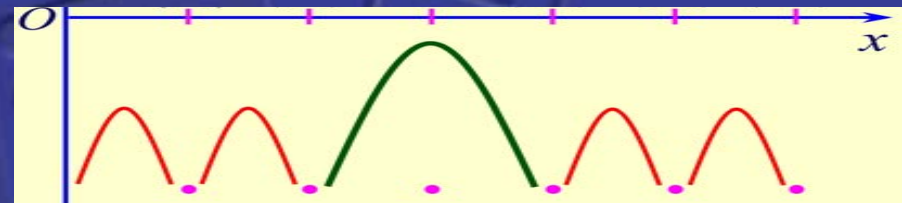
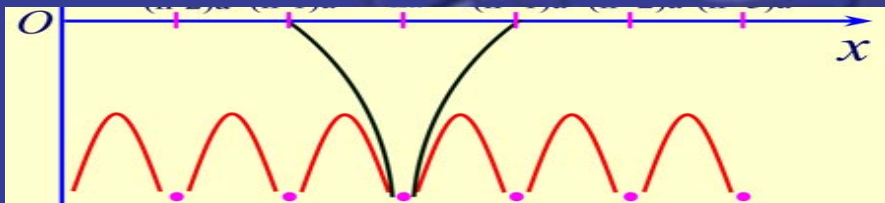
微扰势?

- 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

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

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

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

- 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

The background features a large, faint watermark of the Fudan University logo. The logo is circular and contains the Chinese characters '復旦大學' (Fudan University) in the center. The outer ring of the logo contains the text 'FUDAN UNIVERSITY' at the top and 'FUDAN LAB.' at the bottom. The entire slide has a dark blue background.

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 \mathbf{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， $\mathbf{R}=0$ 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

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

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

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

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

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

以R为中心的局域函数

- 展开系数即

Bloch定理→

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

变量总以 $\mathbf{r}-\mathbf{R}$ 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

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

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

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

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

- 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

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

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

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

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

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

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

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

- 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 \mathbf{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:

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

- 代入
$$\sum_n J(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} = (E - E^{\text{原子}})$$

- 即
$$\sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = (E - E^{\text{原子}})$$

- 这说明如果系数用了与格矢有关的形式，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形式确定，**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，

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

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

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

- 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

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

$$\begin{aligned}
E(\mathbf{k}) &= \int \psi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \left[-\nabla^2 + V \right] \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \hat{H} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}''} \int \varphi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'') d\mathbf{r} \\
&= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \varphi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\
&= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \varphi^*(\mathbf{r}) \left[\hat{T} + V^{\text{原子}}(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\
&\quad + \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \varphi^*(\mathbf{r}) \left[V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\
&= E^{\text{原子}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\
&\quad + \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \varphi^*(\mathbf{r}) \left[V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= E^{\text{原子}} + \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \varphi^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\
&= E^{\text{原子}} + \int \varphi^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&\quad + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \varphi^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\
&= E^{\text{原子}} + C \\
&\quad + \sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \varphi^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\
&= E^{\text{原子}} + C + \sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} J(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}
\end{aligned}$$

只考虑最近邻

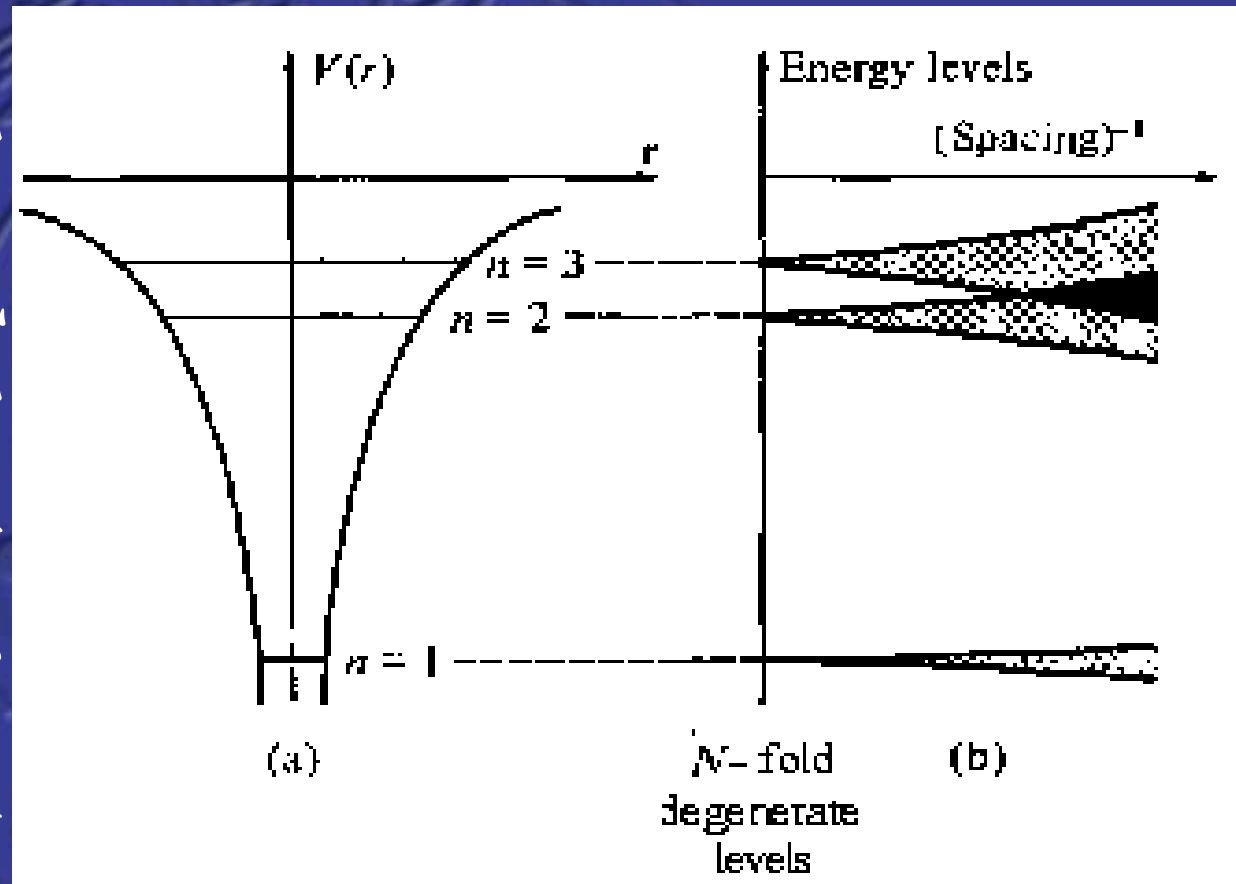
- 其中 $J(\mathbf{R}) = \int \varphi^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V^{\text{原子}}(\mathbf{r})] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} < 0$

- 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 \mathbf{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 k 的能级形成能带

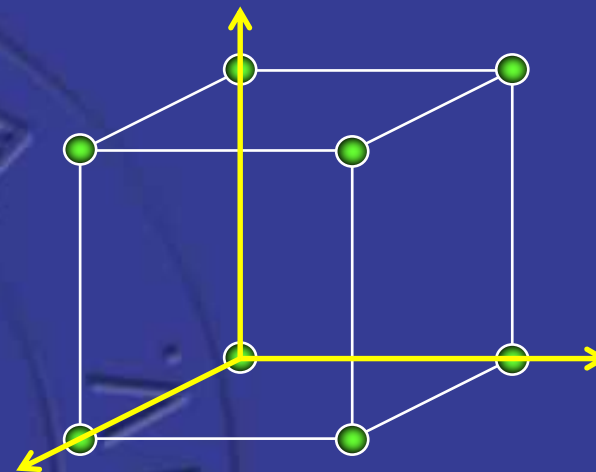


$$E(\mathbf{k}) = E_{\text{原子}} + C + \sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} J(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$

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：

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



$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} &= \left(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a} \right) \\ &= 2 \left(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a \right)\end{aligned}$$

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

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

- 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

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

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

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} C_{\alpha}(\mathbf{k}) \int \psi_{\beta}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) [-\nabla^2 + V(\mathbf{r})] \psi_{\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \\ = E(\mathbf{k}) \sum_{\alpha} C_{\alpha}(\mathbf{k}) \int \psi_{\beta}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_{\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

- 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

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

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

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

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

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

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

紧束缚近似

- 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

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

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

- 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 $\sim N^3$ (N =矩阵维数)
 - * $\sim N$ 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 $\sum_{\beta} [\mathcal{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) \mathcal{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})] C_n^\beta(\mathbf{k}) = 0$

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

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

- 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

$$S_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) = \delta_{\beta\alpha}$$

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

- 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

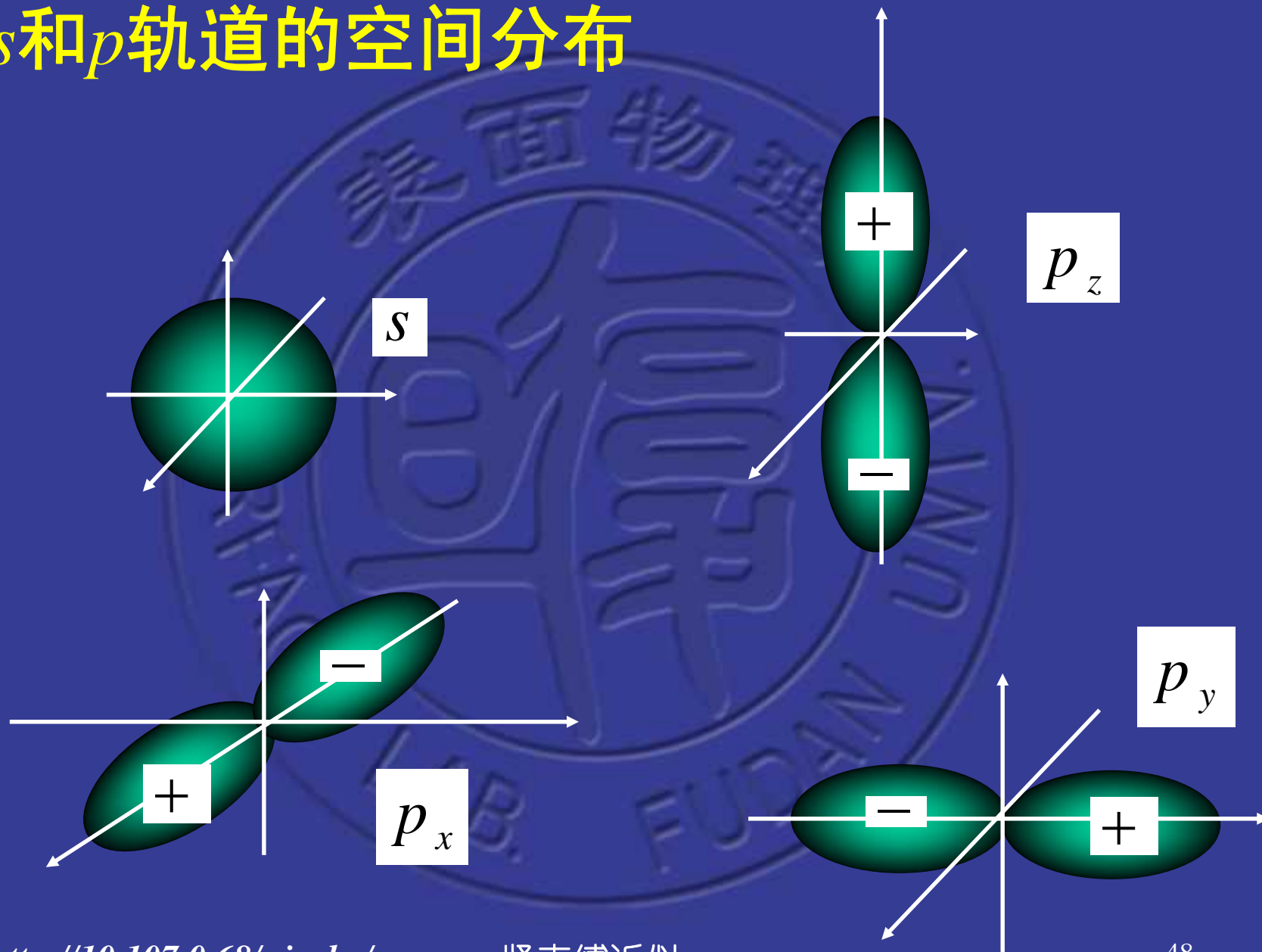
原子轨道波函数对称性质

- 由量子力学，原子轨道波函数可以写为

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

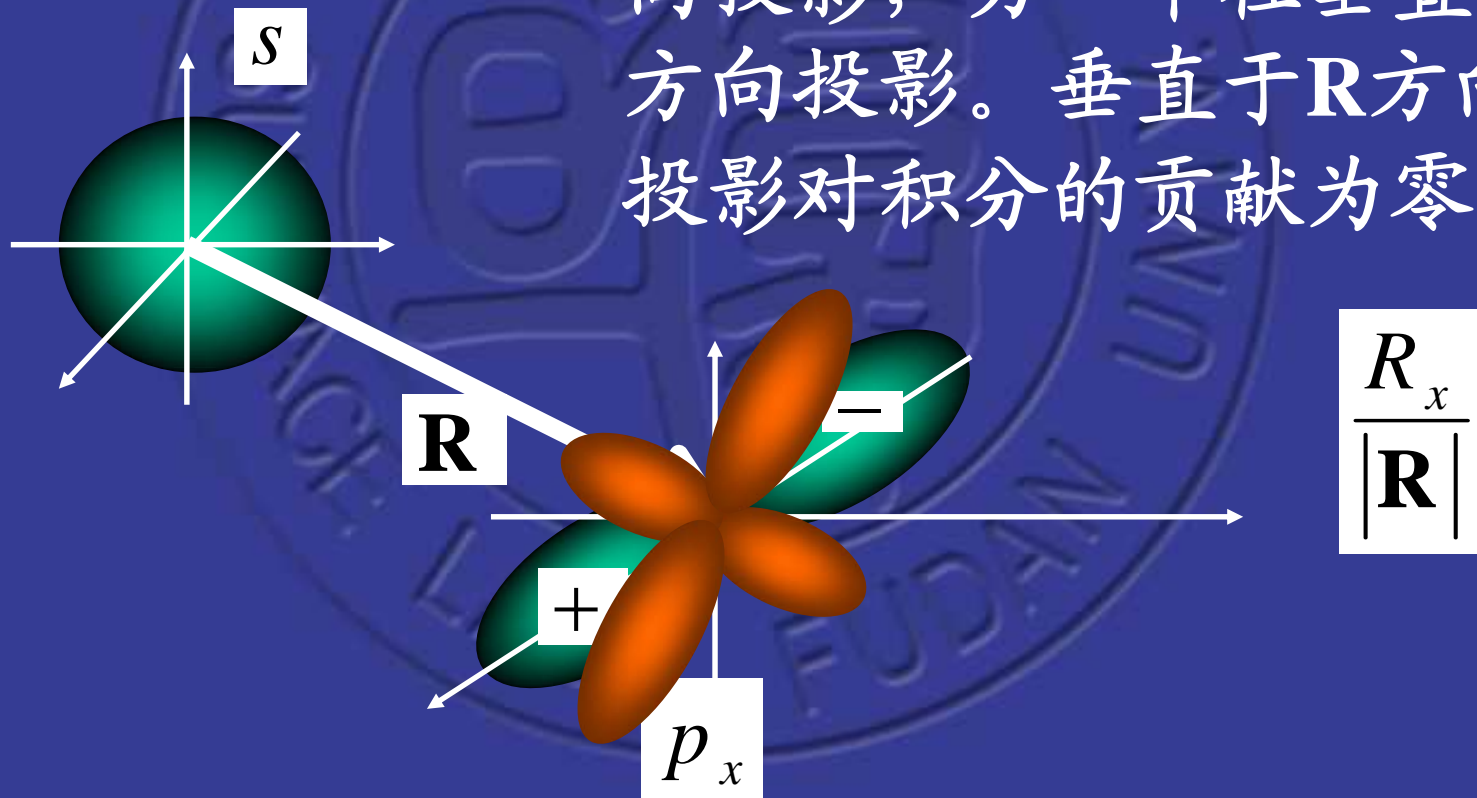
- R_{nl} 是径向波函数，而 Y_{lm} 是球谐函数，
- n :主量子数
- l :轨道量子数
- m :磁量子数
- $l=0$, s态, $l=1$, p态, $l=2$, d态

s 和 p 轨道的空间分布

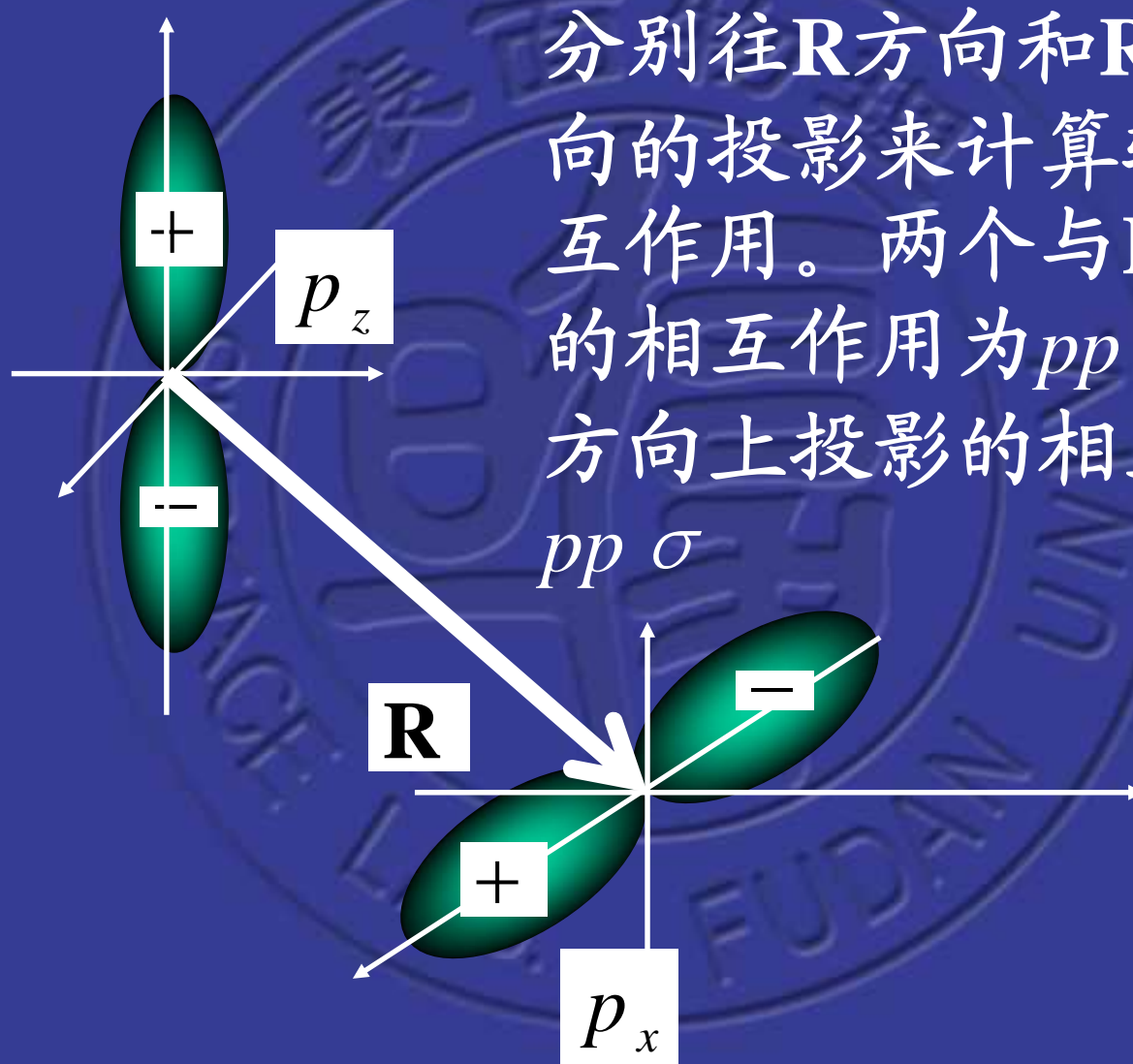


s 和 p 轨道的相互作用, $J_{ss}(\mathbf{R})$, $J_{sp}(\mathbf{R})$

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



p 和 p 轨道的相互作用, $J_{pp}(\mathbf{R})$



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

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

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

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

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

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

紧束缚理解能带结构

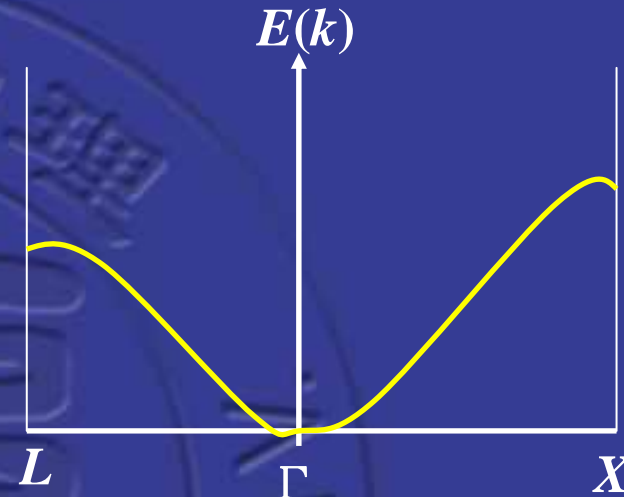
- 对fcc结构，不考虑s-p作用

* 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

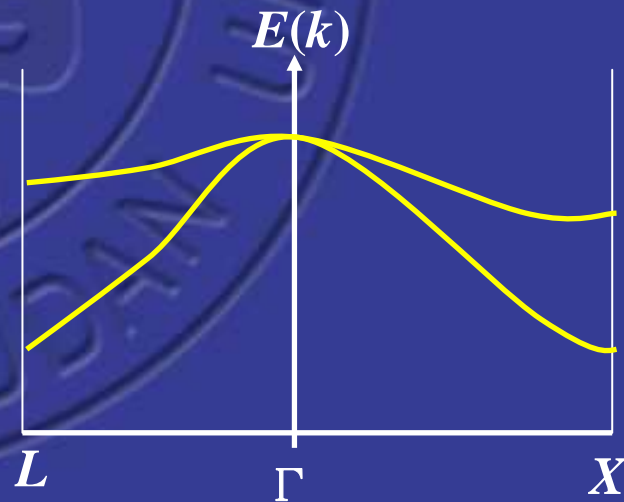
$$E(\Gamma) = E_p + 4V_{pp\sigma} + 8V_{pp\pi}$$

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

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

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

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

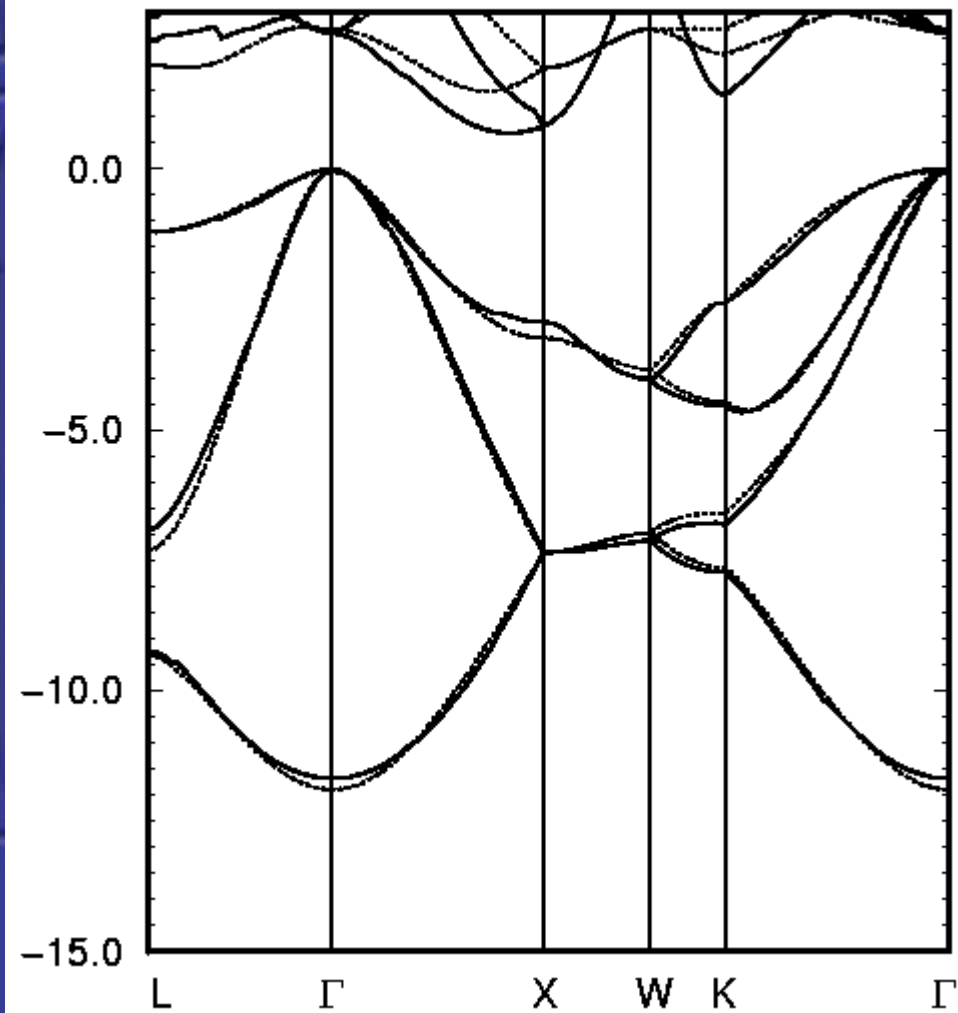


	Si
E_s	-3.885
E_p	0.384
V_{ss}^I	-1.988
$V_{sp\sigma}^I$	1.983
$V_{pp\sigma}^I$	2.363
$V_{pp\pi}^I$	-0.676
V_{ss}^2	0.000
$V_{pp\sigma}^2$	0.459
$V_{pp\pi}^2$	-0.109

引自PRB60, 4784(1999)

Si in diamond structure

A=10.181 a.u., B=0.94627 mbar



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 S_i 等能带并作图（ S_i 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？

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

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

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