## 近自由电子近似 —— 平面波展开方法

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \left[ e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{n} \frac{V_{n}}{E_{\vec{k}}^{0} - E_{\vec{k}+\vec{G}_{n}}^{0}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}_{n})\cdot\vec{r}} \right]$$

- $\triangleright$  近自由电子近似认为晶体电子仅受晶体势场很弱的作用,E(k)是连续的能级
- \*由于受周期性势场的微扰,E(k)在Brillouin区边界产生分裂、突变 $\rightarrow$ 禁带,连续的能级形成能带
- > 这时晶体电子行为与自由电子相差不大
- \* 因此,可以用自由电子波函数(平面波)的线形组合来构成晶体电子波函数,描写晶体电子行为

- > 近自由电子(价电子)用平面波基函数是自然的
  - \* 平面波本身就是非局域的!
  - \* 平面波本身就是调幅为常数的Bloch函数

布洛赫函数 
$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r})$$
  $u_k(\vec{r}+\vec{R}) = u_k(\vec{r})$ 

对周期性函数 $u_k$ 做傅里叶展开,有

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}_n} C_{\vec{G}_n} e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}}$$

从而,布洛赫函数表现为  $\psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{G}_n} e^{i(\bar{k} + \bar{G}_n) \cdot \bar{r}}$ 

这是平面波的线性组合 > 自由电子的本征解的线性组合 —— 问题: 求和取多少?或,取多少倒格矢?

### 评论:

- ▶ 晶体中电子受到的原子势作用:
  - \* 靠近核区,势变化剧烈;远离核区,势变化平缓
- > 对应的晶体波函数的性质
  - \* 靠近核区,波函数振荡→对应平面波波矢大的成分!
  - \* 远离核区,波函数平滑>对应平面波波矢小的成分!

#### ▶特点:

- \* 较好的解析性 > 傅立叶展开系数基本都可以解析表达
- \*理论上可以无限地改善基函数集的完备性  $\rightarrow$  使解收敛 适当精度要求下,合适的平面波个数可由势场的傅立 叶变换系数的大小决定,G小时, $C_G$ 较大,G大时, $C_C$ 较小,因此,一定G以后, $C_C$ 小到可以忽略
- \*基函数是非局域的,不依赖于原子位置——有好处也 有坏处——视所描写的晶体电子的性质而定

——近自由电子模型中假定周期性势场的起伏很小,可以将其看作是微扰,对一些金属计算得到的能带 结果和实验结果是相符的

——在实际的固体中,在原子核附近,库仑吸引作用使周期性势场偏离平均值很远,在离子实内部势场对电子波函数影响很大,其波函数变化剧烈

——在弱周期场近似中,波函数由平面波叠加而成,要使波函数在离子实附近有振荡的特点,平面波的展开式中要有较多的频率成分,计算量很大

#### ➤ 困难?

- \* 收敛很慢:在靠近原子核区域,电子有很大的动量;而在远离原子核区域,动量较小
- \* 因此,即需要小的也需要大的动量的平面波。 即用来展开晶体波函数的平面波基函数有可能 需要很多!

### ▶ 如何解决?

- \* 想办法修正或者对相互作用势作某些程度的近似
- \* 赝势方法、......等!
- \*用局域波函数构造满足布洛赫函数的基函数!
  - ——紧束缚近似

## 紧束缚近似的观点

- 紧束缚近似认为晶体中的电子好象孤立原子的电子 一样紧紧束缚在该原子周围
  - \* 孤立原子的分裂能级由于原子间的互相靠拢,有相互作用,从而使得孤立原子能级扩展成能带
- ▶ 由于与周围的束缚在其它原子上的电子仅有很小的相互作用
  - \* 因此,可以用孤立原子的电子波函数构成晶体波函数,并且只考虑与紧邻原子的相互作用

# § 4.4 紧束缚方法

1. 模型与微扰计算

紧束缚近似方法的思想和出发点

- —— 电子在一个原子(格点)附近时,主要受到该原子势场的作用,而将其它原子势场的作用看作是微扰
- ——将晶体中电子的波函数近似看成原子轨道波函数的线性组合,得到原子能级和晶体中电子能带之间的关系
- —— LCAO理论 \_\_Linear Combination of Atomic Orbitals
- —— 原子轨道线性组合法

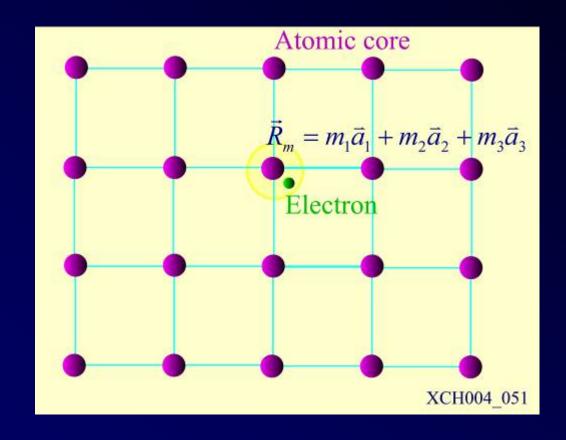
—— 简单晶格原胞只有一个原子

—— 电子在第m个原子附近运动,其它原子的作用是微扰

电子在格矢  $\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$  处原子附近运动

図 电子的束缚态波函数

$$\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)$$



## $\boxtimes$ 电子的束缚态波函数 $\varphi_i(\vec{r} - R_m)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m)\right]\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$V(\bar{r} - \bar{R}_m)$$
 —  $\bar{R}_m$ 格点的原子在 $\bar{r}$  处的势场

 $\varepsilon_i$  —— 电子第i 个束缚态的能级

 $\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$  —— 电子第i 个束缚态的波函数

### $\bowtie$ 晶体中电子的波函数 $\psi(\vec{r})$

满足的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

 $U(\bar{r})$  —— 晶体的周期性势场——所有原子的势场之和

—— 对方程进行变换

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m) \right] \psi(\vec{r}) + \left[ U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$$U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)$$
 — 微批作用

#### ⊠ 微扰以后电子的运动状态

原子轨道线性组合 (LCAO)

- —— 晶体中有N个原子,有N个格点,环绕不同格点,有N个类似的波函数,它们具有相同的能量本征值 $\varepsilon_i$
- —— 微扰以后晶体中电子的波函数用N个原子轨道简并波函数的线性组合构成

晶体中电子的波函数 
$$\psi(\vec{r}) = \sum_{m} a_{m} \varphi_{i}(\vec{r} - \vec{R}_{m})$$

电子的薛定谔方程  $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$ 

电子的波函数 
$$\psi(\vec{r}) = \sum_{m} a_{m} \varphi_{i}(\vec{r} - \vec{R}_{m})$$
 
$$[-\frac{\hbar^{2}}{2m} \nabla^{2} + V(\vec{r} - \vec{R}_{m})] \psi(\vec{r}) + [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_{m})] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$$\sum_{m} a_{m} \left[\varepsilon_{i} + U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_{m})\right] \varphi_{i}(\vec{r} - \vec{R}_{m}) = E \sum_{m} a_{m} \varphi_{i}(\vec{r} - \vec{R}_{m})$$

——当原子间距比原子半径大时,不同格点的  $\varphi_i(\bar{r}-\bar{R}_m)$  重叠很小 近似有

$$\int \phi_i^* (\vec{r} - \vec{R}_n) \phi_i (\vec{r} - \vec{R}_m) d\vec{r} = \delta_{nm} \quad ---- \quad 正交关系$$

$$\sum_{m} a_{m} \left[\varepsilon_{i} + U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_{m})\right] \varphi_{i}(\vec{r} - \vec{R}_{m}) = E \sum_{m} a_{m} \varphi_{i}(\vec{r} - \vec{R}_{m})$$

以  $\varphi_i^*(\bar{r} - \bar{R}_n)$  左乘上面方程 积分得到

$$\sum_{m} a_m \{ \varepsilon_i \delta_{nm} + \int \varphi_i^* (\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \varphi_i (\vec{r} - \vec{R}_m) d\vec{r} \} = E a_n$$

化简后得到

$$\sum_{m} a_{m} \int \varphi_{i}^{*}(\vec{r} - \vec{R}_{n}) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_{m})] \varphi_{i}(\vec{r} - \vec{R}_{m}) d\vec{r} = (E - \varepsilon_{i}) a_{n}$$

$$\varphi^*_{i}(\vec{r}-\vec{R}_n)$$

——N种可能选取,方程是N个联立方程中的一个方程

$$\sum a_m \int \varphi_i^* (\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \varphi_i (\vec{r} - \vec{R}_m) d\vec{r} = (E - \varepsilon_i) a_n$$

变量替换 
$$\bar{\xi} = \bar{r} - \bar{R}_m$$

势场具有周期性  $U(\bar{\xi} + \bar{R}_m) = U(\bar{\xi})$ 

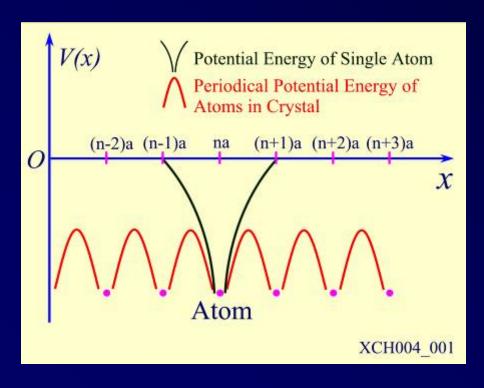
$$\int \varphi_{i}^{*} [\vec{\xi} - (\vec{R}_{n} - \vec{R}_{m})] [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \varphi_{i}(\vec{\xi}) d\vec{\xi} = -J(\vec{R}_{n} - \vec{R}_{m})$$

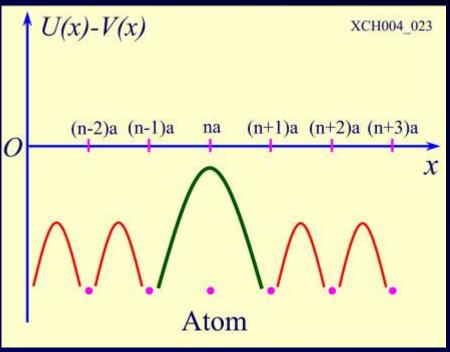
引入函数  $J(\bar{R}_n - \bar{R}_m)$  — 表示方程中的积分项

—— 积分只取决与相对位置  $(R_n - R_m)$ 

$$\int \varphi_i^* [\vec{\xi} - (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \varphi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi} = -J(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$$

 $U(\bar{\xi}) - V(\bar{\xi})$  —— 周期性势场减去原子的势场,仍为负值





$$-\sum a_m J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) = (E - \varepsilon_i)a_n$$

—— 关于a<sub>m</sub>为未知数的N个齐次线性方程组

方程的解 
$$a_m = Ce^{i\bar{k}\cdot\bar{R}_m}$$

$$a_n = Ce^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}$$

$$\bar{k}$$
 —— 任意常数矢量

$$E - \varepsilon_i = -\sum_m J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_m - \vec{R}_n)}$$

$$E - \varepsilon_i = -\sum J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$
  $\vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m$ 

## 对于确定的 $\bar{k}$

波函数 
$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_m a_m \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$a_m = Ce^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}$$

晶体中电子的波函数

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

能量本征值  $E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$ 

#### 図 晶体中电子的波函数具有布洛赫函数形式

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

改写为 
$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[\sum_m e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R}_m)} \varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)\right]$$

$$\left[\sum e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R}_m)}\varphi_i(\vec{r}-\vec{R}_m)\right] \quad ---- \quad 晶格周期性函数$$

k — 简约波矢,取值限制在简约布里渊区

#### 周期性边界条件

$$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3$$

 $\bar{k}$  的取值有N个,每一个  $\bar{k}$  值对应波函数

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

晶体中电子波函数  $\psi_k(\vec{r})$ 

—— 两者存在么正变换

原子束缚态波函数  $\varphi_i(\vec{r} - \bar{R}_m)$ 

$$\psi_{k}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{m}} \varphi_{i}(\vec{r} - \vec{R}_{m}) \quad --- N$$
个波函数表示为

$$\begin{pmatrix} \psi_{k_1} \\ \psi_{k_2} \\ \vdots \\ \psi_{k_N} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_1}, & e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_2} \cdots & e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_N} \\ e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_1}, & e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_2} \cdots & e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_N} \\ \vdots & & \vdots \\ e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}_1}, & e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}_2} \cdots & e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_1) \\ \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_2) \\ \vdots \\ \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_N) \end{pmatrix}$$

能量本征值 
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$

—— 对于原子的一个束缚态能级,k有N个取值

—— 原子结合成固体后,电子具有的能量形成一系列能带

能量本征值 
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$

⊠ 简化处理

$$-J(\vec{R}_s) = \int \varphi_i^* (\vec{\xi} - \vec{R}_s) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \varphi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi}$$

$$\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{R}_m$$
  $\vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m$ 

$$\varphi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s)$$
 and  $\varphi_i(\vec{\xi})$ 

——表示相距为 $(\bar{R}_n - \bar{R}_m)$  两个格点的原子束缚态波函数

—— 当两个函数有一定重合时,积分不为零

$$-J(\vec{R}_s) = \int \varphi_i^* (\vec{\xi} - \vec{R}_s) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \varphi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi}$$

—— 最完全的重叠  $\vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m = 0$ 

$$J_0 = -\int \varphi_i^*(\vec{\xi})[U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})]\varphi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi}$$

$$J_0 = -\int \left| \varphi_i(\vec{\xi}) \right|^2 [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] d\xi$$

其次考虑近邻格点的格矢  $\bar{R}_s$ 

能量本征值 
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{R_s = Nearest} J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$

#### 例题计算简单立方晶格中由原子s态形成的能带

区同

s态的波函数是球对称的,在各个方向重叠积分相

能量本征值  $E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{R_s = Nearest} J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$ 

$$J(\bar{R}_s)$$
 具有相同的值 表示为  $J_1 = J(\bar{R}_s)$ 

s态波函数为偶字称  $\varphi_s(-\vec{r}) = \varphi_s(\vec{r})$ 

$$J_{1} = J(\vec{R}_{s}) = -\int \varphi_{i}^{*}(\vec{\xi} - \vec{R}_{s})[U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})]\varphi_{i}(\vec{\xi}) d\vec{\xi} > 0$$

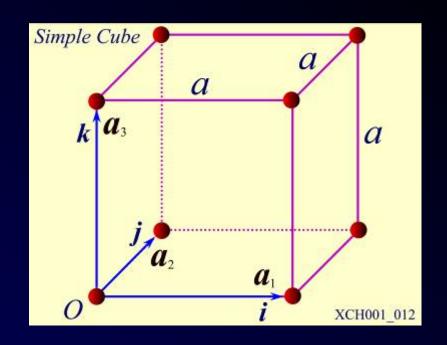
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - J_1 \sum_{R_s = Nearest} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$

### ——简立方六个近邻格点

$$\vec{R}_1 = a\vec{i} , \ \vec{R}_2 = -a\vec{i} , \ \vec{R}_3 = a\vec{j}$$

$$\vec{R}_4 = -a\vec{j} , \ \vec{R}_5 = a\vec{k} , \ \vec{R}_6 = -a\vec{k}$$

$$\vec{k} = k_x \vec{i} + k_y \vec{j} + k_z \vec{k}$$



代入 
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - J_1 \sum_{R_s = Nearest} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - J_1(e^{-ik_x a} + e^{ik_x a} + e^{-ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{-ik_z a} + e^{-ik_z a} + e^{ik_z a})$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

——第一布里渊区几个点的能量

$$E(\bar{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

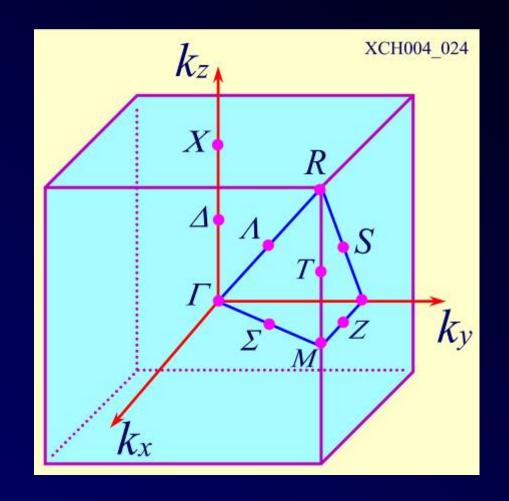
$$\Gamma: \vec{k} = (0, 0, 0)$$

$$E^{\Gamma} = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1$$

X: 
$$\vec{k} = (0, 0, \frac{\pi}{a})$$
  

$$E^{X} = \varepsilon_{i} - J_{0} - 2J_{1}$$

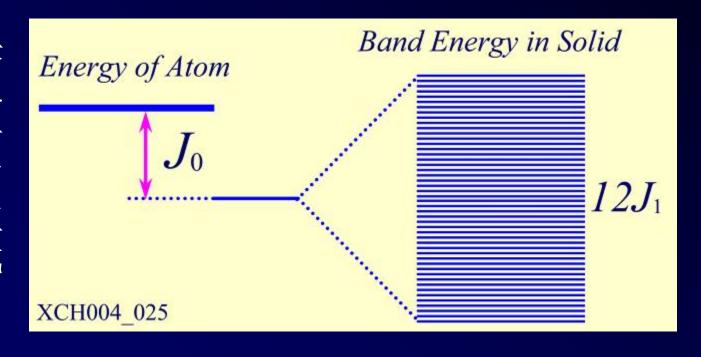
$$R: \ \vec{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$$
$$E^{R} = \varepsilon_{i} - J_{0} + 6J_{1}$$



#### $\Gamma$ 点和 R点分别对应能带底和能带顶

$$\Gamma: E^{\Gamma} = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1 \qquad J_1 > 0$$

$$R: \quad E^R = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1 \qquad \qquad J_1 = J(\vec{R}_s)$$



在能带底部  $\Gamma$ :  $\bar{k} = (0, 0, 0)$ 

将 
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

在 $\vec{k} = (0, 0, 0)$  附近按泰勒级数展开

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1\{(1 - \frac{1}{2}k_x^2a^2) + (1 - \frac{1}{2}k_y^2a^2) + (1 - \frac{1}{2}k_z^2a^2)\}$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1 + J_1(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)a^2$$

$$E(\vec{k}) = E_{\min} + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \qquad E_{\min} = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1$$

能带底部电子的有效质量  $m^* = \frac{\hbar^2}{2J_1a^2}$ 

在能带顶部 
$$R: \ \vec{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$$

将 
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

在 
$$\vec{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$$
 附近按泰勒级数展开

$$E(\vec{k}) =$$

$$\varepsilon_i - J_0 - 2J_1 \{\cos(\pi + a\delta k_x) + \cos(\pi + a\delta k_y) + \cos(\pi + a\delta k_z)\}$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(-\cos a\delta k_x - \cos a\delta k_y - \cos a\delta k_z)$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(-\cos a\delta k_x - \cos a\delta k_y - \cos a\delta k_z)$$

$$\cos x \approx 1 - \frac{1}{2}x^2$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1 - J_1 a^2 (\delta k_x^2 + \delta k_y^2 + \delta k_z^2)$$

$$E_{\text{max}} = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1$$
  $m^* = -\frac{\hbar^2}{2J_1 a^2}$ 

$$E(\vec{k}) = E_{\text{max}} + \frac{\hbar^2}{2m^*} (\delta k_x^2 + \delta k_y^2 + \delta k_z^2)$$

能带顶部电子的有效质量  $m^* = -\frac{\hbar^2}{2J_1a^2}$ 

晶体中的电子在周期性势场中运动,其行为满足布 洛赫定理,电子波函数是布洛赫函数

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r}) \qquad u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r})$$

求解晶体的电子行为,首要就是选择适合的基函数构造布洛赫函数!

### > 近自由电子近似

→认为晶体电子仅受晶体势场很弱的作用,从而用自由 电子波函数(即平面波) 为基函数来构成晶体电子波函数

### > 紧束缚近似

→认为晶体中的电子好象孤立原子的电子一样紧紧束缚 在该原子周围,用<u>孤立原子的电子波函数</u>构成晶体波函数

### 两种体系,两种极端

布洛赫函数 
$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r})$$
  $u_k(\vec{r}+\vec{R}) = u_k(\vec{r})$ 

▶ *u*(*r*) 函数具有实空间的周期性,可在倒空间做傅里叶展开,从而有

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}_n} C_{\vec{G}_n} e^{i\vec{G}_n \cdot \vec{r}} \longrightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}_n} C_{\vec{G}_n} e^{i(\vec{k} + \vec{G}_n) \cdot \vec{r}}$$

这就是近自由电子近似:物理上,价电子行为远离局域,适合描述金属等晶体的电子行为。

布洛赫函数 
$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})$$
  $u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$ 

▶ 布洛赫函数也具有倒空间的周期性(简约波矢改变一个倒格式,平移算符本征值不变)

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k} + \vec{G}_n}(\vec{r})$$

>从而可在实空间做傅里叶展开,有

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R} w(r, R_n) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$$

若展开系数 $w(r,R_n)$ 为孤立原子轨道波函数,这就是<mark>紧束缚近似</mark>:物理上,价电子紧束缚在原子核周围,其行为很局域。适合描述共价晶体的电子行为。

# 紧束缚方法(Tight Binding Model)

电子在一个原子(格点)附近时,主要受到该原子势场的作用,而将其它原子势场的作用看作是微扰

### 考虑简单晶格的单态问题

>零级近似 —— N重简并的孤立原子解

孤立原子的束缚态波函数  $\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ 

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m)\right]\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$V(\vec{r} - \vec{R}_m)$$
 —  $\vec{R}_m$ 格点的原子在 $\vec{r}$  处的势场

### >考虑微扰作用

晶体中电子的波函数  $\psi(\vec{r})$ 

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

简并微扰论处理 ——晶体中电子的波函数用 N个原子轨道简并波函数的线性组合来构成

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{m} a_{m} \varphi_{i}(\vec{r} - \vec{R}_{m})$$

应具有布洛赫函数形式!? 代入方程有

$$[-\frac{\hbar^{2}}{2m}\nabla^{2} + V(\vec{r} - \vec{R}_{m})]\psi(\vec{r}) + [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_{m})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

# 以 $\varphi_i^*(\bar{r} - \bar{R}_n)$ 左乘上面方程 积分得到

$$\sum_{m} a_{m} \int \varphi_{i}^{*}(\vec{r} - \vec{R}_{n})[U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_{m})]\varphi_{i}(\vec{r} - \vec{R}_{m})d\vec{r} = (E - \varepsilon_{i})a_{n}$$

$$-\sum_{m} a_{m} J(\vec{R}_{n} - \vec{R}_{m}) = (E - \varepsilon_{i})a_{n}$$

这里引入了正交化关系:  $\int \varphi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} = \delta_{nm}$ 

$$a_m = Ce^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m}$$

$$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3$$
 第一布里渊区中共有N个取值

晶体中电子的波函数

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

能量本征值 
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum J(\vec{R}_s)e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$

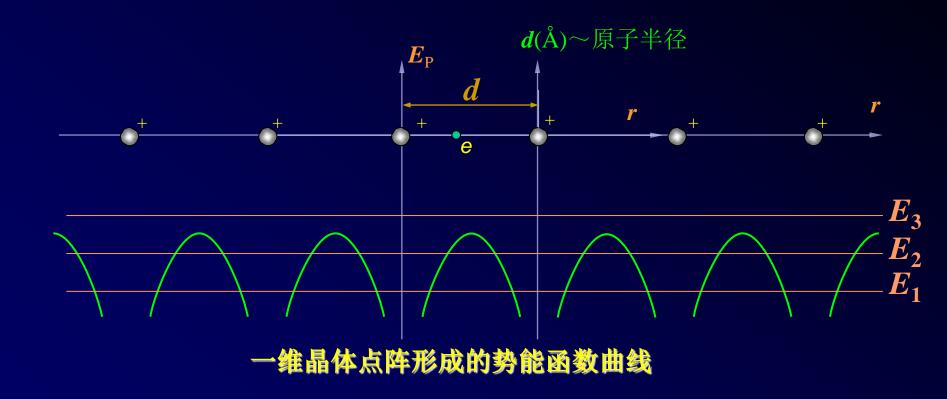
仅仅适用于简单晶格的 单态问题

—— 原子结合成固体后,电子具有的能量形成一系列能带 简化计算,有

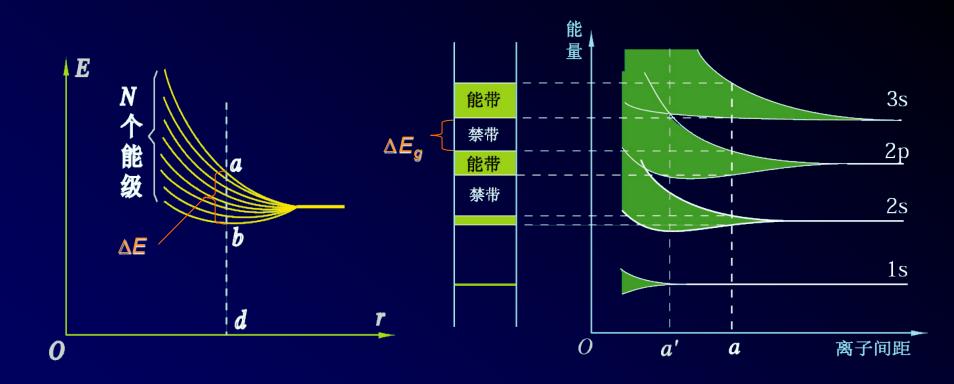
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{R_s = Nearest} J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s}$$

原来N重简并的原子能级,现在消除了简并(与k有关)

## 原子能级与能带的对应



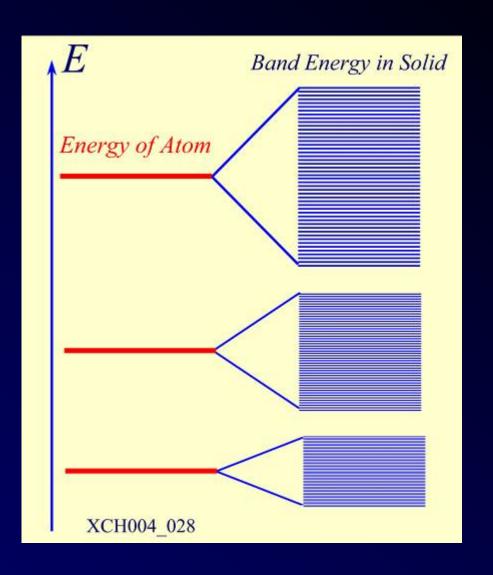
- $\triangleright$  内层电子 $\rightarrow E_1$ ,能量低,穿过势垒概率小,共有化程度低;
- $\triangleright$  外层电子 $\rightarrow E_2$ ,能量较高,穿过势垒概率大,共有化程度高;
- $\rightarrow$  价电子 $\rightarrow E_3$ ,能量最高,在晶体中自由运动,为晶体所共有。



- ▶ 原子的不同能级分裂成不同的能带,能带中的能级个数决定于 组成晶体的原子数N;
- 》能带宽度 $\triangle E$ 决定于晶体的点阵间距r,且能量越低的能带越窄,能量越高的能带越宽;
- ▶ 两个相邻能带之间,可能有一个能量间隔,其中不存在电子的 稳定能态,称为禁带;两个相邻的能带也可能互相重叠,这时 禁带消失。

——简单情况下,原子能级和能带之间有简单的对应关系,如ns带、np带、nd带等等

——由于p态是三重简并的,对应的能带发生相互的,对应的能带发生相互交叠,d态等一些态也有类似能带交叠



紧束缚讨论中—— 只考虑不同原子、相同原子态之间的 相互作用

- —— 不考虑不同原子态之间的作用
- —— 对于内层电子能级和能带有一一对应的关系 对于外层电子,能级和能带的对应关系较为复杂
- ——一般的处理方法
- 1) 主要由几个能量相近的原子态相互组合形成能带
- 2) 略去其它较多原子态的影响
- —— 讨论分析同一主量子数中的s态和p态之间相互作用
- —— 略去其它主量子数原子态的影响

—— 同一主量子数中的 s态和p态之间相互作用

$$\psi_k^s = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$\psi_k^{p_x} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \varphi_{p_x}(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

——各原子态组成布洛赫和

$$\psi_k^{p_y} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \varphi_{p_y}(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$\psi_k^{p_z} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \varphi_{p_z} (\vec{r} - \vec{R}_m)$$

能带中的电子态

$$\psi_k = a_{1k} \psi_k^s + a_{2k} \psi_k^{p_x} + a_{3k} \psi_k^{p_y} + a_{4k} \psi_k^{p_z}$$

——布洛赫和的线性组合

## ——能带中的电子态

$$\psi_k = a_{1k} \psi_k^s + a_{2k} \psi_k^{p_x} + a_{3k} \psi_k^{p_y} + a_{4k} \psi_k^{p_z}$$

## 代入薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

求解组合系数  $a_{1k}, a_{2k}, a_{3k}, a_{4k}$  能量本征值 E

## ——复式格子

一个原胞中有1个原子,原子的位置

$$\vec{R}_{m} + \vec{r}_{\alpha} = m_{1}\vec{a}_{1} + m_{2}\vec{a}_{2} + m_{3}\vec{a}_{3} + \vec{r}_{\alpha}$$

$$\alpha = 1, 2, 3, \cdots l$$

 $\vec{r}_{\alpha}$  —— 原胞中不同原子的相对位移

布洛赫和

$$\psi_k^{\alpha \cdot i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{r}_\alpha)$$

—— α表示不同的分格子, i 表示不同的原子轨道

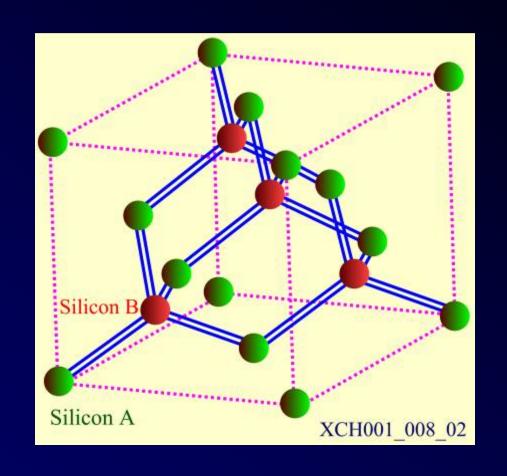
—— 具有金刚石结构的Si,原胞中有4个A位和1个B位原子

# A位原子格子与B位原子格子的相对位移

$$\tau = \frac{1}{4}(a, a, a)$$

—— 坐标原点选取在A 位格子的格点上

$$\vec{r}_A = 0, \ \vec{r}_B = \vec{\tau}$$



## Si晶体中3s和3p轨道相互杂化至少需要八个布洛赫和

$$\begin{cases} \psi_{k}^{As} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{m}} \varphi_{s}(\vec{r} - \vec{R}_{m}) & \begin{cases} \psi_{k}^{Bs} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{m}} \varphi_{s}(\vec{r} - \vec{R}_{m} - \vec{\tau}) \\ \psi_{k}^{Ap_{x}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{m}} \varphi_{p_{x}}(\vec{r} - \vec{R}_{m}) & \end{cases}$$

$$\begin{cases} \psi_{k}^{Bp_{x}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{m}} \varphi_{p_{x}}(\vec{r} - \vec{R}_{m} - \vec{\tau}) \\ \psi_{k}^{Ap_{y}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{m}} \varphi_{p_{y}}(\vec{r} - \vec{R}_{m}) & \end{cases}$$

$$\begin{cases} \psi_{k}^{Bp_{y}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{m}} \varphi_{p_{y}}(\vec{r} - \vec{R}_{m} - \vec{\tau}) \\ \psi_{k}^{Ap_{z}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{m}} \varphi_{p_{z}}(\vec{r} - \vec{R}_{m} - \vec{\tau}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \psi_{k}^{Bp_{y}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{m}} \varphi_{p_{y}}(\vec{r} - \vec{R}_{m} - \vec{\tau}) \\ \psi_{k}^{Bp_{z}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{m}} \varphi_{p_{z}}(\vec{r} - \vec{R}_{m} - \vec{\tau}) \end{cases}$$

Si的价带和导带是上面八个布洛赫和的线性组合

—— 也可以看作是Si 原子进行轨道杂化, 形成四个杂化轨道

近邻原子的杂化轨道之间形成成键态和反键态

$$\varphi_{h_1} = \frac{1}{2} (\varphi_s + \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_2} = \frac{1}{2} (\varphi_s + \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_3} = \frac{1}{2} (\varphi_s - \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_4} = \frac{1}{2} (\varphi_s - \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_B^i = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} [\varphi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) + \varphi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$\varphi_A^i = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} [\varphi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) - \varphi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

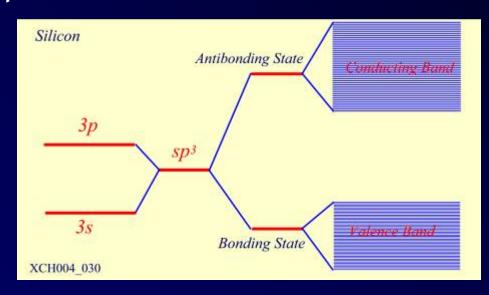
## 以成键态和反键态波函数

$$\varphi_B^i = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} [\varphi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) + \varphi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$\varphi_A^i = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} [\varphi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) - \varphi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

#### 为基础形成布洛赫和, 形成能带

一 成键态对应的四个能带交叠在一起,形成Si的价带—— 反键态对应的四个能带交叠在一起形成Si的导带



# 总体处理思路和方法

1) 将各原子态组成布洛赫和

2) 再将能带中的电子态写成布洛赫和的线性组合

3) 最后代入薛定谔方程求解组合系数和能量本征值

1. 原子态布洛赫和 
$$\psi_{\alpha,i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{m}} \varphi_{i}(\vec{r} - \vec{R}_{m} - \vec{r}_{\alpha})$$

2. 晶体电子波函数 
$$\Psi = \sum_{\alpha,i} C_{\alpha,i} \Psi_{\alpha,i}$$

3. 将晶体波函数尝试解代入晶体薛定谔方程

$$\overset{\wedge}{H} \Psi_{\alpha,i}(\vec{r}) = E \Psi_{\alpha,i}(\vec{r})$$

以ψ<sub>β,i</sub>\*左乘方程,并积分有

$$\sum_{\alpha,i} C_{\alpha,i} \int \psi_{\beta,j}^* \overset{\wedge}{H} \psi_{\alpha,i} d\vec{r} = E \sum_{\alpha,i} C_{\alpha,i} \int \psi_{\beta,j}^* \psi_{\alpha,i} d\vec{r}$$

## > 交叠积分

$$\begin{split} S_{\beta\alpha} &= \int \psi_{\beta,j}^* \psi_{\alpha,i} d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{m,n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \int \varphi_j^* (\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_\beta) \varphi_i (\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{r}_\alpha) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{R_s} e^{i\vec{k} \cdot R_s} \int \varphi_j^* (\vec{r} - \vec{r}_\beta) \varphi_i (\vec{r} - \vec{R}_s - \vec{r}_\alpha) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{R_s} e^{i\vec{k} \cdot R_s} s_{\beta\alpha,ji} \end{split}$$

一般上,若设不同原子间原子波函数正交,则有

$$s_{\beta\alpha,ji} = \delta_{\beta\alpha}\delta_{ji}\delta_{mn} \Longrightarrow S_{\beta\alpha,ji} = 1$$

## > 能量积分

$$\begin{split} \mathbf{H}_{\beta\alpha,ji} &= \int \psi_{\beta,j}^* \stackrel{\wedge}{H} \psi_{\alpha,i} d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{m,n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \int \varphi_j^* (\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}_\beta) \stackrel{\wedge}{H} \varphi_i (\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{r}_\alpha) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{R_s} e^{i\vec{k} \cdot R_s} \int \varphi_j^* (\vec{r} - \vec{r}_\beta) \stackrel{\wedge}{H} \varphi_i (\vec{r} - \vec{R}_s - \vec{r}_\alpha) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{R} e^{i\vec{k} \cdot R_s} J_{\beta\alpha,ji} \end{split}$$

## > 本征值方程变为

$$\sum_{\alpha,i} [H_{\beta\alpha,ji} - ES_{\beta\alpha,ji}] C_{\alpha,i} = 0$$

这是关于晶体波函数线性组合系数C的线性方程组,其有非平凡解的条件是其系数行列式为零,即

$$\det[H_{\beta\alpha,ji} - ES_{\beta\alpha,ji}] = 0$$

此即为通常的紧束缚近似处理!!

# ⊠ Wannier 函数

前面提到,布洛赫函数可以在实空间进行傅里叶展开

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R} w(r, R_n) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$$

紧束缚近似中,取展开系数 $w(r,R_n)$ 为原子轨道波函数:

$$\psi_k^i(\vec{k},\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

更一般地,有

$$w(r,R_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$$
 Wannier 函数

$$w(r,R_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$$

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

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

$$= w(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Wannier函数是以 $R_n$ 为中心的函数,即处于 $R_n$ 的局域函数

对于任何能带 
$$\psi_{\alpha k}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{n}} w_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_{m})$$

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

——一个能带的Wannier 函数是由同一个能带的布洛赫函数 所定义

——易证瓦尼尔函数满足正交关系

$$\int w_{\alpha}^{*}(\vec{r} - \vec{R}_{m})w_{\beta}(\vec{r} - \vec{R}_{n})d\vec{r} = \delta_{\alpha\beta}\delta_{mn}$$

局域于不同格点不同能带的Wannier函数是正交归一的