

5.4 紧束缚近似 (TBA)

- 一. 定性说明
- 二. 微扰计算
- 三. 原子能级与能带的对应

参考：黄昆书4.5节 p189

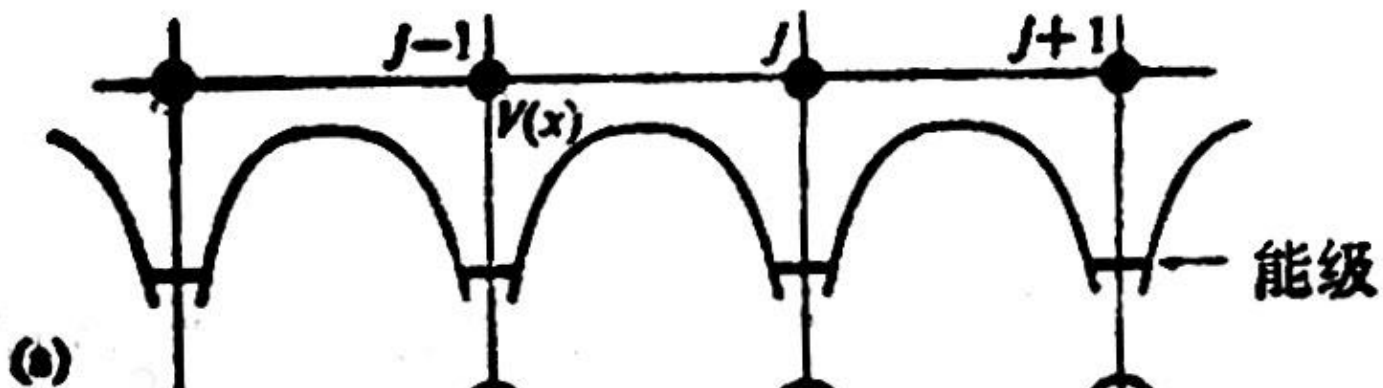
和近自由电子近似认为原子实对电子的作用很弱相反，本节，我们假定原子实对电子的束缚作用很强，因此，当电子距某个原子实比较近时，电子的运动主要受该原子势场的影响，受其它原子势场的影响很弱。因此固体中电子的行为同孤立原子中电子的行为更为相似。这时可将孤立原子看成零级近似，而将其他原子势场的影响看成小的微扰，由此可以给出电子的原子能级和晶体能带之间的相互联系。这种方法称为紧束缚近似 (Tight Binding Approximation)。

一. 定性说明:

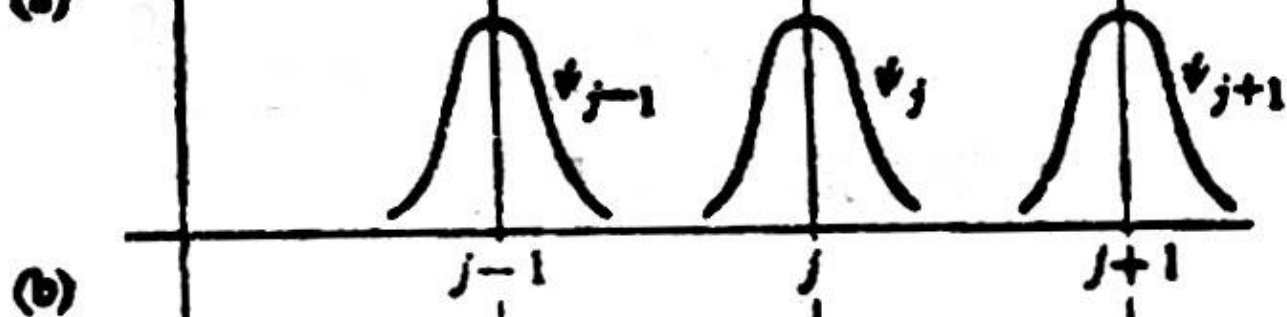
下图绘出了一维原子势，假定原子势很强，因此，当一个电子在晶体中运动并被一个离子束缚住的时候，在它被释放或隧穿到另一个离子之前，将会停留相当长的时间，在受束缚期间，电子轨道主要是围绕着单个离子，其态函数基本上是一个原子轨道，受其它原子的影响很小。（图中表明，产生的电子能量明显低于势垒顶点。）

该模型主要适合于晶体中原子间距较大时，或能带低而窄、壳层半径比晶格常数小的多的情况，这时的原子轨道只受到其它原子很微弱的作用，过渡金属中很重要的3d能带就是一例。

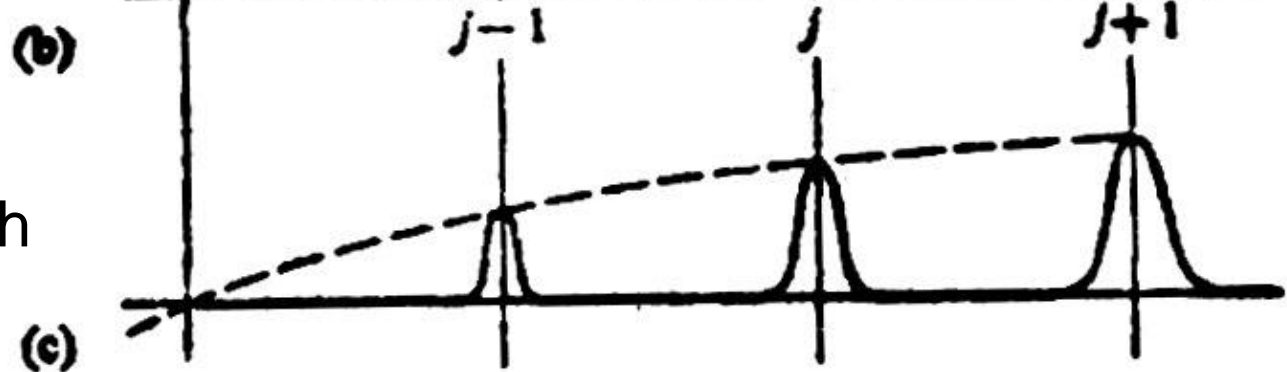
一维晶体势



原子波函数



相应的Bloch波函数



Omar 一书对紧束缚模型描述

(见该书 p210)

在 N 个原子相距较远时，每个原子有不同的原子能级，整个体系的单电子态是 N 重简并的，当把它们放在一起形成晶体后，由于最紧邻原子波函数的交叠， N 重简并解除，展宽成能带。

每个能带都包含 N 个 k 值。

由于能带从原子的能级演化而来，所以内层电子能带常用原子能级的量子数标记，如 $3s, 3p, 3d$ 等

以上就是TBA模型的主要结论。

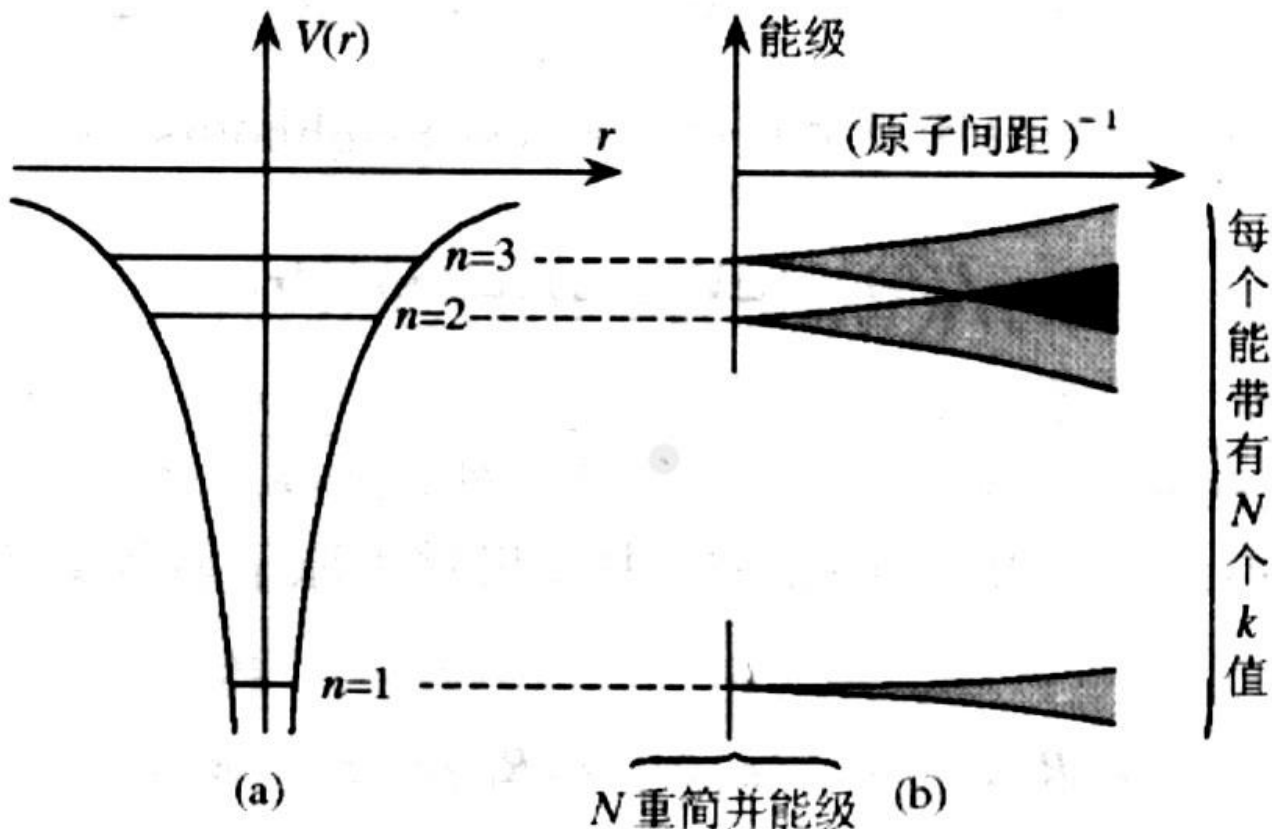


图 3.4 (a) 原子势中非简并电子能级示意；
(b) 在晶体中过渡为能带

紧束缚近似的出发点是：电子在一个原子附近时，将主要受到该原子势作用，其它原子势作用弱，可当作微扰作用。此时晶体中电子的波函数不能用自由电子波函数表示，而是**应用所有原子的电子波函数的线性组合来表示**，即：

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

式中， $\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$ 是晶体中第 m 个原子的位矢， $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 是将该原子视为孤立原子时**自由原子波函数**。它应该满足如下方程：

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

其中， $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 是第 m 个原子势， ε_i 是与本征态 φ_i 相对应的本征能量（能级）。该式完全忽略了其它原子的影响。

当晶体由 N 个原胞，每个原胞由一个原子组成时，显然将有 N 个具有相同能量 ε_i 的束缚态波函数 φ_i ，所以在不考虑原子之间的相互作用时，晶体中的电子构成了一个 N 度简并的系统。但实际晶体中的原子并不是真正孤立的，由于其它原子势场的微扰作用，简并状态将消除，而形成由 N 个不同支能级构成的能带。

对这样一个由 N 个原子组成的晶体，其晶体势场应由各原子势场相加而成，并具有和晶格相同的周期性：

$$U(\mathbf{r}) = \sum_m V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$$

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

于是，晶体的薛定谔方程为：

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

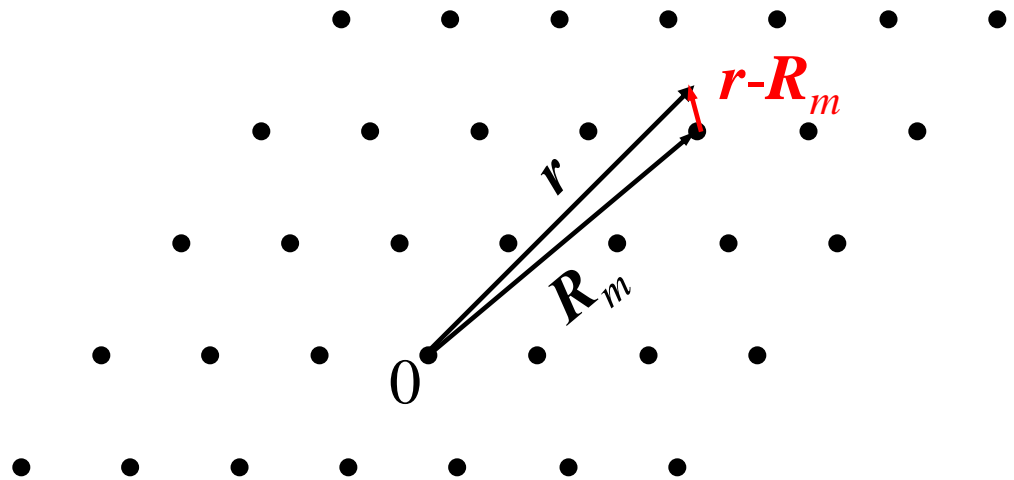
将上面的结果代入求解，会得到晶体中能带的表达式。

微扰后的状态由这 N 个简并态的线性组合而成，即用原子轨道 $\varphi_i(r - R_m)$ 的线性组合来构成晶体中电子共有化运动的轨道 $\psi(r)$ 。所以这种方法也称为原子轨道的线性组合法，简称 **LCAO** (**Linear Combination of Atomic Orbitals**)

二、微扰计算

如果完全不考虑原子间的相互影响，在某个格点 \mathbf{R}_m 附近的电子将以原子束缚态 $\varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 的形式环绕 \mathbf{R}_m 点运动（这里设为简单晶格，每个原胞中只有一个原子） φ_j 表示孤立原子波动方程的一个本征态。

$$\vec{\mathbf{R}}_m = m_1 \vec{\mathbf{a}}_1 + m_2 \vec{\mathbf{a}}_2 + m_3 \vec{\mathbf{a}}_3$$



第 m 个孤立原子的波动方程:

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

$V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 是 \mathbf{R}_m 格点的原子势场, ε_i 为某原子能级.

在晶体中, 电子运动的波动方程为:

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

周期场 $U(\mathbf{r})$ 是晶体中各格点原子势场之和, 在**紧束缚近似中**, 我们将孤立原子看成零级近似, 而将其他原子势场 $[U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)]$ 的影响看成微扰。由于电子可以环绕不同的格点运动, 而环绕不同的格点可得到 N 个类似的原子波函数, 它们具有相同的能量 ε_i , 即这 N 个态的能量是简并的, 晶体中的电子构成了一个 N 度简并的系统。

所以，把原子间的相互影响当作微扰是一种简并微扰法。

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

代入晶体中电子的波动方程，并利用原子波动方程得

$$\sum_m a_m [\varepsilon_i + U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = E \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

在紧束缚近似中，认为原子间距比原子轨道半径大，因此可以认为不同格点的 φ_i 重叠很少，可以近似地认为：
(这个近似只是为了数学表述上的简化，没有实质影响)

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} = \delta_{nm}$$

$$\sum_m a_m [\varepsilon_i + U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = E \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

以 $\varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 同时乘方程两边，积分得

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

化简得：

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

注意 $\varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 实际上有N种可能的选取办法，上式实际上是N个联立方程中的一个典型方程

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

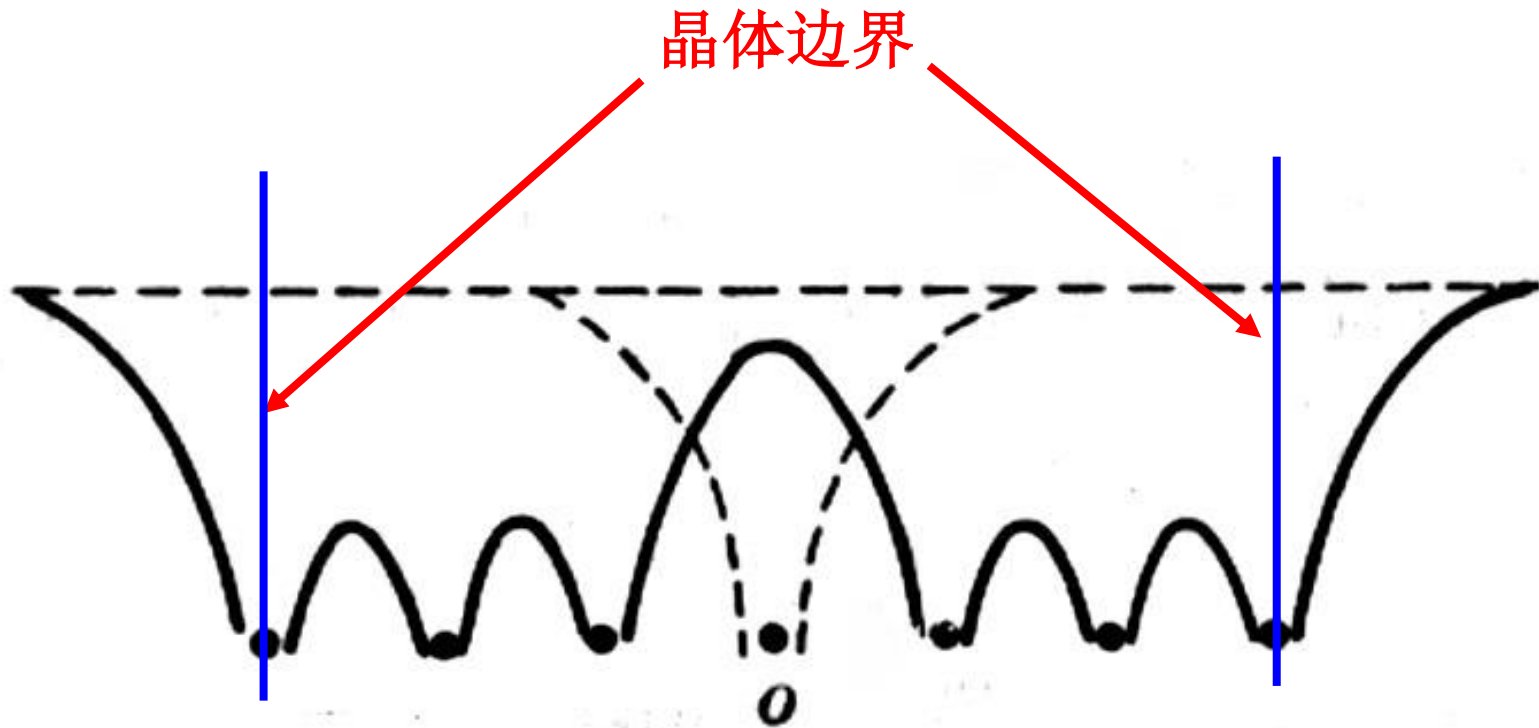
令 $\xi = \mathbf{r} - \mathbf{R}_m$ ，并根据 $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m)$ ，将上式积分简化为

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

这表明，积分值仅与两格点的相对位置 $(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$ 有关，

因此引入符号 $J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$ ，式中引入负号的原因是：

$U(\xi) - V(\xi)$ 就是周期势场减去在原点的原子势场，
如下图所示，这个场仍为负值。



晶体势场与原子势场差值示意图（黄昆书p191）

于是有
$$-\sum_m a_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = (E - \varepsilon_i) a_n$$

这是关于未知数 a_m ($m = 1, 2, \dots, N$) 的线性齐次方程组。由于方程组中的系数由 $(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)$ 决定，所以，方程组有如下简单形式的解：

$$a_m = C e^{ik \cdot \mathbf{R}_m} \quad C = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

其中 C 为归一化因子。代入方程组得

$$\begin{aligned} E - \varepsilon_i &= -\sum_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) e^{-ik \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} \\ &= -\sum_s J(\mathbf{R}_s) e^{-ik \cdot \mathbf{R}_s} \quad \mathbf{R}_s = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m \end{aligned}$$

由于上式与 n 或 m 都无关，这表明，这种形式的解对所有联立方程组都化为同一条件。上式确定了这种形式解所对应的能量本征值。

于是，对于一个确定的 \mathbf{k} ，电子运动的波函数为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad C = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

容易验证 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 为 Bloch 函数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right] = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

括号内如 \mathbf{r} 增加格矢 $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ ，它可以直接并入 \mathbf{R}_m ，由于求和遍及所有的格点，结果并不改变连加式的值，这表明括号内是一周期性函数，即有：

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u(\mathbf{r}), \quad \text{其中 } \mathbf{R}_n \text{ 是格矢}$$

利用Born-Karman周期性边界条件，可得 \mathbf{k} 的取值为

$$\mathbf{k} = \frac{h_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad h_1, h_2, h_3 = \text{整数}$$

由此可知，在简约区中，波矢 \mathbf{k} 共有 N 个准连续的取值。

相应的能量本征值为

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_j - \sum_s J(\mathbf{R}_s) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s}$$

由上面 $E(\mathbf{k})$ 的表达式可知，每一个 \mathbf{k} 对应一个能量本征值（一个能级）。在简约区中，波矢 \mathbf{k} 共有 N 个准连续的取值，即可得 N 个电子的本征态 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 对应于 N 个准连续的 \mathbf{k} 值。这样， $E(\mathbf{k})$ 将形成一个准连续的能带。

以上论述说明，形成固体时，一个原子能级将展宽为一个相应的能带，其 Bloch 函数是各格点上原子波函数 $\varphi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_m)$ 的线性组合。

通常，能量本征值 $E(\mathbf{k})$ 的表达式可进一步简化。

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

$\varphi_i^*(\xi - \mathbf{R}_s)$ 和 $\varphi_i(\xi)$ 表示相距为 \mathbf{R}_s 的格点上的原子波函数，显然

积分值只有当它们有一定相互重叠时，才不为零，因此称为交叠积分或重叠积分。

当 $\mathbf{R}_s = 0$ 时，两波函数完全重叠。

$$J_0 = - \int |\varphi_i(\xi)|^2 [U(\xi) - V(\xi)] d\xi$$

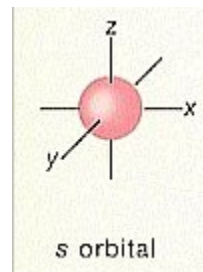
其次，考虑 $\mathbf{R}_s =$ 近邻格矢，一般只需保留到近邻项，而略去其他影响小的项，即可得

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{\mathbf{R}_s = \text{近邻}} J(\mathbf{R}_s) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s)$$

这是紧束缚近似给出的最有用的结论。

例1: 求简单立方晶体中由电子的 s 态所形成的能带

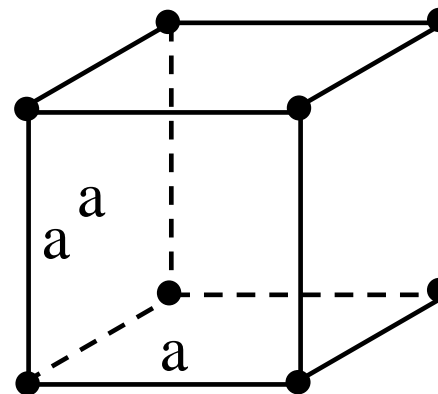
由于 s 态的原子波函数是球对称的, 沿各个方向的重叠积分相同。因此, 对于不同方向的近邻, 有相同的值:



$$J(\mathbf{R}_s) = J_1 \quad \mathbf{R}_s = \text{近邻格矢}$$

对于简单立方:

$$\mathbf{R}_s = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$$



$$\begin{aligned} \therefore E(\mathbf{k}) &= \varepsilon_s - J_0 - J_1 \left(\underbrace{e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}}_{\downarrow} + \underbrace{e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}}_{\downarrow} + \underbrace{e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}}_{\downarrow} \right) \\ &= \varepsilon_s - J_0 - 2J_1 \left(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a \right) \end{aligned}$$

在简单立方晶格的简约区中

Γ 点: $\mathbf{k}=(0, 0, 0)$

$$E(\Gamma) = \varepsilon_s - J_0 - 6J_1$$

X点: $\mathbf{k}=(\pi/a, 0, 0)$

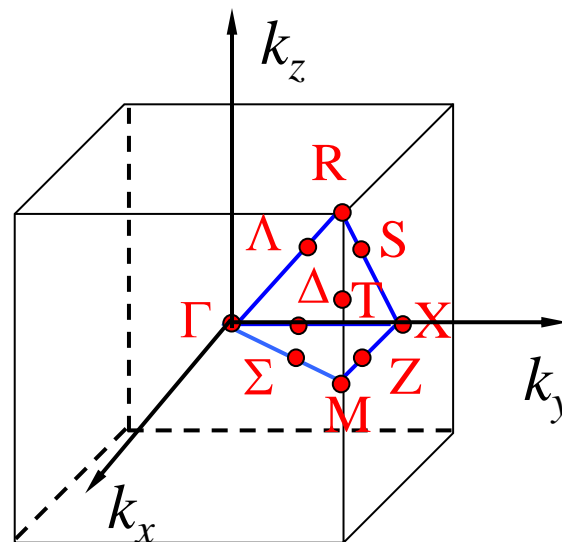
$$E(X) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1$$

R点: $\mathbf{k}=(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$

$$E(R) = \varepsilon_s - J_0 + 6J_1$$

M点: $\mathbf{k}=(\pi/a, \pi/a, 0)$

$$E(M) = \varepsilon_s - J_0 + 2J_1$$

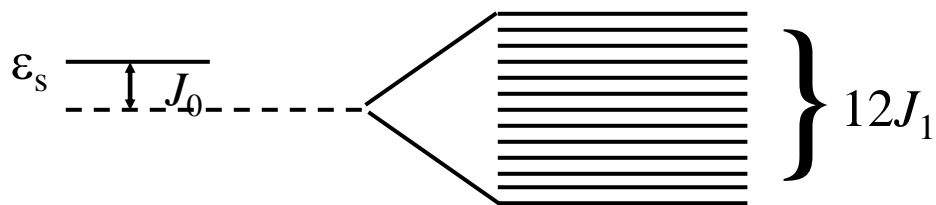


由于s态波函数是偶宇称, $\varphi_s(\mathbf{r}) = \varphi_s(-\mathbf{r})$, 所以, 在近邻重叠积分中波函数的贡献为正, 即 $J_1 > 0$ 。

Γ 点和 R 点分别对于能带底和能带顶，所以，能带宽度

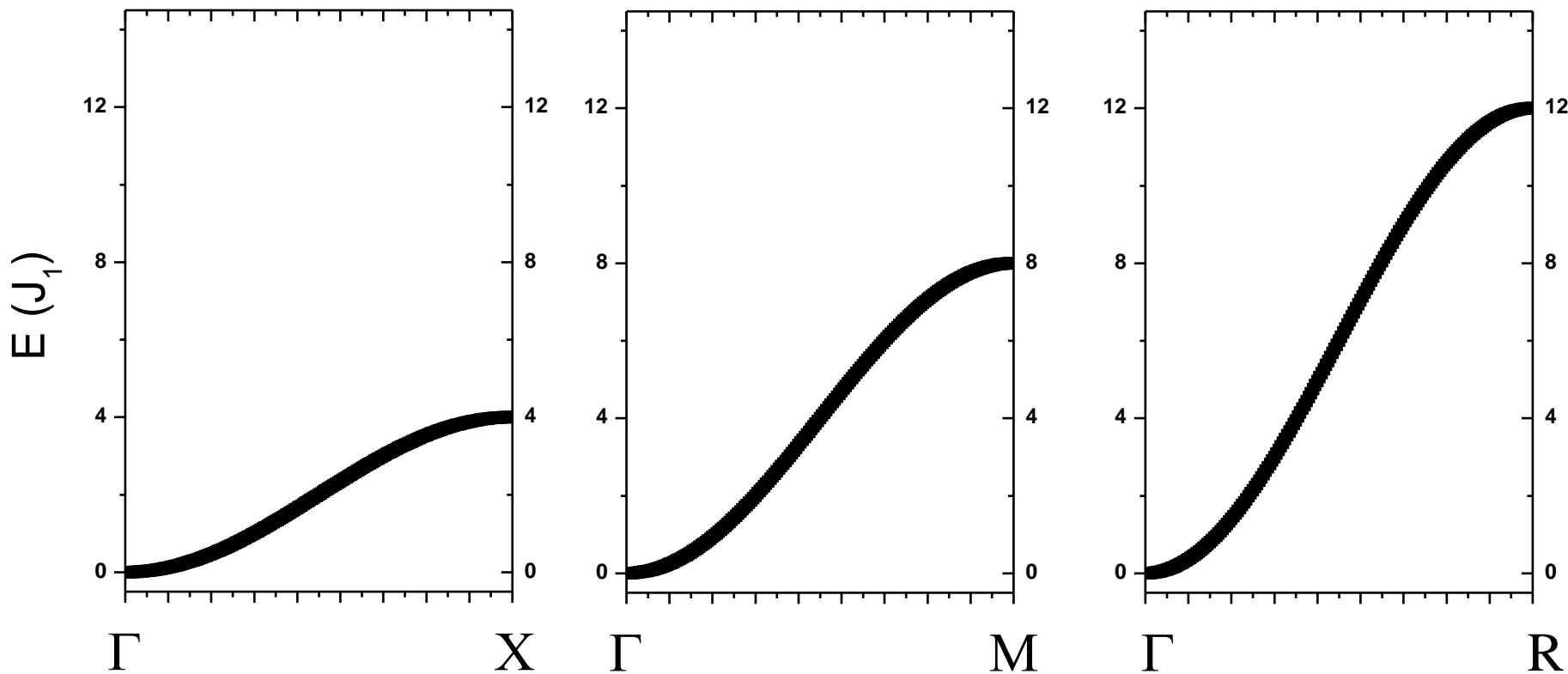
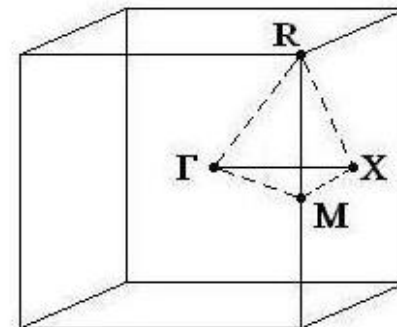
$$\Delta E = E(R) - E(\Gamma) = 12J_1$$

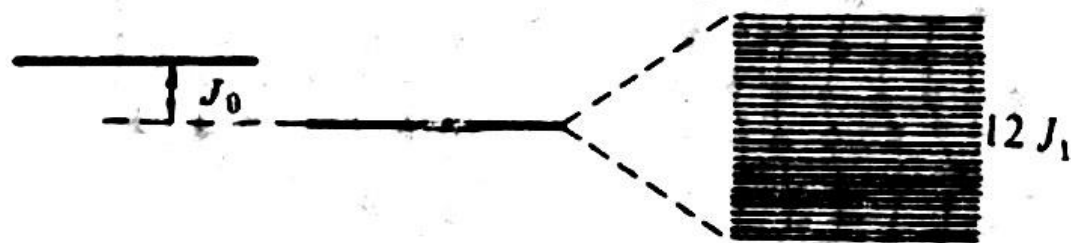
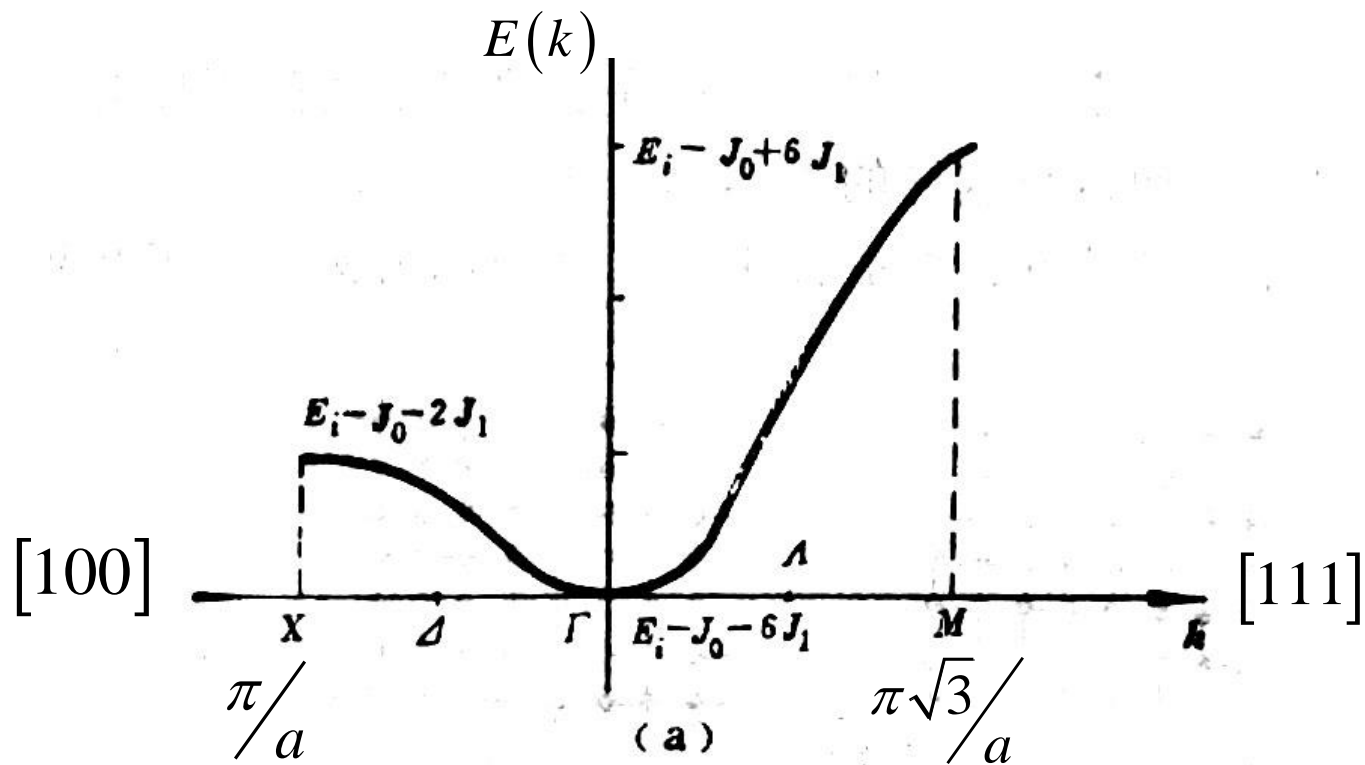
由此可见，能带的宽度决定于 J_1 ，而 J_1 的大小取决于近



邻原子波函数间的重叠，重叠越多，形成的能带就越宽。能量越低，能带就越窄；能量越高，能带就越宽。这是由于能量最低的带对应于最内层的电子，其电子轨道很小，不同原子间波函数的重叠很少，因而能带较窄；而能量较高的能带对应于外层电子，不同原子间波函数有较多的重叠，因此形成的能带就较宽。

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





(b)

简立方情形

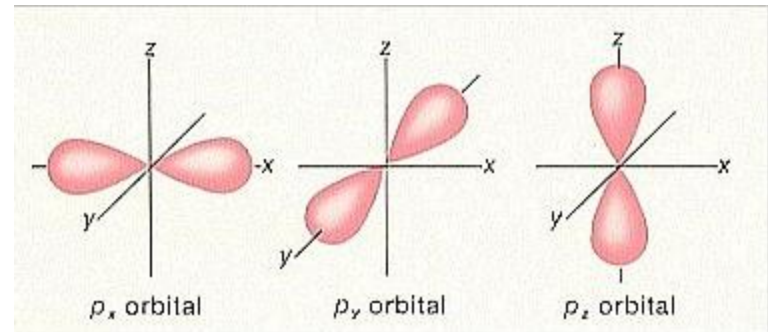
(a) 能带和原子能级 E_i 之间的关系 (b) 原子能级分裂成能带

以上的讨论只适用于原子的 **s** 态电子，即原子的能级非简并的情况，这时一个能级只有一个态 φ_i 而且还假设原子波函数间的重叠很少，因此只适用于原子内层的 s 电子。对于 p 电子、d 电子等，这些状态都是简并的，因此，其 Bloch 函数应是孤立原子的有关状态波函数的线性组合。

例2: 求简单立方晶体由原子 p 态所形成的能带

原子的 p 态为三重简并，其原子轨道可表为

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi_{p_x} = xf(r) \\ \varphi_{p_y} = yf(r) \\ \varphi_{p_z} = zf(r) \end{array} \right.$$



在简单立方晶体中，三个 p 轨道各自形成一个能带，

其波函数是各自原子轨道的线性组合。

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_{\mathbf{k}}^{p_x} = C \sum_{\ell} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\ell}} \varphi_{p_x}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\ell}) \\ \psi_{\mathbf{k}}^{p_y} = C \sum_{\ell} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\ell}} \varphi_{p_y}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\ell}) \\ \psi_{\mathbf{k}}^{p_z} = C \sum_{\ell} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\ell}} \varphi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\ell}) \end{array} \right.$$

由于p轨道不是球对称的，因此，沿不同方向的近邻重叠积分 $J(\mathbf{R}_s)$ 不完全相同。如 φ_{p_x} ，电子主要集中在x轴方向，在六个近邻重叠积分中，沿x轴方向的重叠积分较大，用 J_1 表示；沿y方向和z方向的重叠积分用 J_2 表示。

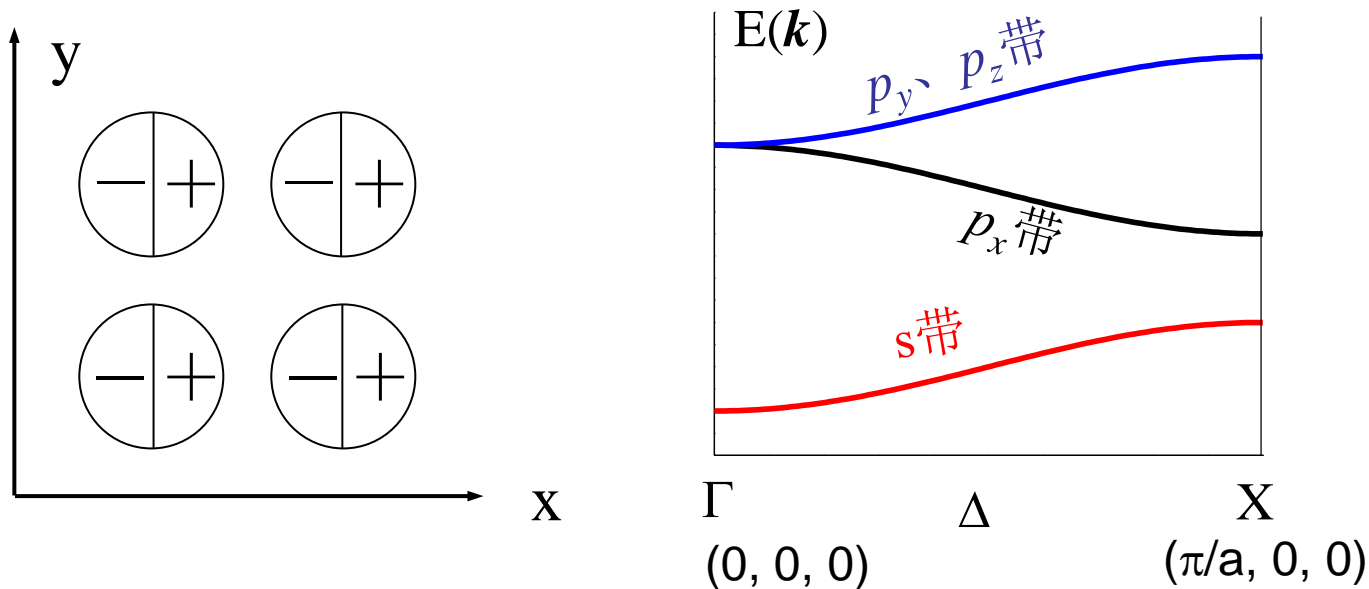
$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{\mathbf{R}_s = \text{近邻}} J(\mathbf{R}_s) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s)$$

$$E^{p_x}(\mathbf{k}) = \varepsilon_p - J_0 - 2J_1 \cos k_x a - 2J_2 (\cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$E^{p_y}(\mathbf{k}) = \varepsilon_p - J_0 - 2J_1 \cos k_y a - 2J_2 (\cos k_z a + \cos k_x a)$$

$$E^{p_z}(\mathbf{k}) = \varepsilon_p - J_0 - 2J_1 \cos k_z a - 2J_2 (\cos k_x a + \cos k_y a)$$

由于原子的 p 态是奇宇称， $\varphi_{p_x}(-x) = -\varphi_{p_x}(x)$ ，所以， φ_{p_x} 沿 x 轴方向的重叠积分 $J_1 < 0$ ，而 $J_2 > 0$ 。



体心立方晶格中S态电子构成的能带

8个最近邻原子: $\bar{R}_s \left(\pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2} \right)$

取最近邻交叠积分为: $J_1 (J_1 > 0)$

$$E_s(\bar{k}) = E_s - J_0 - J_1 \left[e^{\frac{i a}{2}(k_x+k_y+k_z)} + e^{\frac{i a}{2}(k_x+k_y-k_z)} + e^{\frac{i a}{2}(k_x-k_y+k_z)} + e^{\frac{i a}{2}(-k_x+k_y+k_z)} \right] \\ - J_1 \left[e^{\frac{i a}{2}(-k_x-k_y-k_z)} + e^{\frac{i a}{2}(-k_x-k_y+k_z)} + e^{\frac{i a}{2}(-k_x+k_y-k_z)} + e^{\frac{i a}{2}(k_x-k_y-k_z)} \right]$$

$$= E_s - J_0 - J_1 \left[2e^{\frac{i a}{2}(k_x+k_y)} \cos \frac{k_z a}{2} + 2e^{\frac{i a}{2}(k_x-k_y)} \cos \frac{k_z a}{2} \right] \\ - J_1 \left[2e^{\frac{i a}{2}(-k_x-k_y)} \cos \frac{k_z a}{2} + 2e^{\frac{i a}{2}(-k_x+k_y)} \cos \frac{k_z a}{2} \right]$$

$$= E_s - J_0 - 8J_1 \cos\left(\frac{1}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_z a\right)$$

$$\cos(x+y) = \cos x \cdot \cos y - \sin x \cdot \sin y$$

复式晶格下的能带

复式晶格下，近邻交叠往往出现在元胞中不同原子之间。

考虑一个最简单情形，假定晶格中每个元胞有A、B两种原子，均为S态。

A、B原子：到格点距离： \vec{r}_A , \vec{r}_B

波函数： $\varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_A)$, $\varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_B)$

Bloch波函数： $\varphi_{\vec{k}}^A(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_l} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l + \vec{r}_A)} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_A)$

$\varphi_{\vec{k}}^B(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_l} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l + \vec{r}_B)} \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_B)$

体系单电子波函数：

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \alpha \varphi_{\vec{k}}^A(\vec{r}) + \beta \varphi_{\vec{k}}^B(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_l} \left[\alpha e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l + \vec{r}_A)} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_A) + \beta e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l + \vec{r}_B)} \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_B) \right]$$

代入薛定谔方程： $(H - E)\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - E \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - E \right] \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_l} \left[\alpha e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l + \vec{r}_A)} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_A) + \beta e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l + \vec{r}_B)} \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_B) \right] = 0$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) - E\right] \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_l} \left[\alpha e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_l + \vec{r}_A)} \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_A) + \beta e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_l + \vec{r}_B)} \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_B) \right] = 0$$

类似于单轨道TBA处理，将 $T = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ 消去

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{R}_l} \alpha e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_l + \vec{r}_A)} [(\varepsilon_A - E) + (V - U_A)] \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_A) \\ & + \sum_{\vec{R}_l} \beta e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_l + \vec{r}_B)} [(\varepsilon_B - E) + (V - U_B)] \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_B) = 0 \end{aligned}$$

对上式左乘 $\varphi_A^*(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_A)$ ， $\varphi_B^*(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{r}_B)$ 并求内积可得

$$\begin{aligned} & \alpha \left[(\varepsilon_A - E) + \sum_{\vec{R}_s} J_A(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s} \right] - \beta \sum_{\vec{R}_s} J_{AB}(\vec{R}_s) e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_s + \vec{r}_A - \vec{r}_B)} = 0 \\ & \alpha \sum_{\vec{R}_s} J_{BA}(\vec{R}_s) e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_s - \vec{r}_A + \vec{r}_B)} - \beta \left[(\varepsilon_B - E) + \sum_{\vec{R}_s} J_B(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_s} \right] = 0 \end{aligned}$$

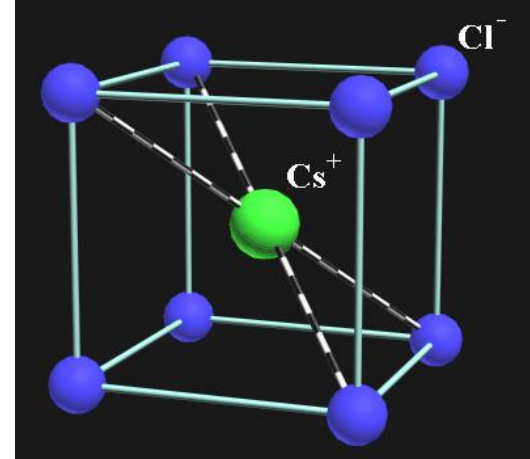
$$J_A(\vec{R}_s) = -\int \varphi_A^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s - \vec{r}_A) [V(\vec{\xi}) - U_A(\vec{\xi} - \vec{r}_A)] \varphi_A(\vec{\xi} - \vec{r}_A) d\vec{\xi}$$

$$J_B(\vec{R}_s) = -\int \varphi_B^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s - \vec{r}_B) [V(\vec{\xi}) - U_B(\vec{\xi} - \vec{r}_B)] \varphi_B(\vec{\xi} - \vec{r}_B) d\vec{\xi}$$

$$J_{AB}(\vec{R}_s) = -\int \varphi_A^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s - \vec{r}_A) [V(\vec{\xi}) - U_B(\vec{\xi} - \vec{r}_B)] \varphi_B(\vec{\xi} - \vec{r}_B) d\vec{\xi}$$

$$J_{BA}(\vec{R}_s) = -\int \varphi_B^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s - \vec{r}_B) [V(\vec{\xi}) - U_A(\vec{\xi} - \vec{r}_A)] \varphi_A(\vec{\xi} - \vec{r}_A) d\vec{\xi}$$

CsCl结构S带仅考虑最近邻的能带



$$\alpha \left[(\varepsilon_A - E) + \sum_{\vec{R}_l} J_A(\vec{R}_l) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \right] - \beta \sum_{\vec{R}_l} J_{AB}(\vec{R}_l) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l + \vec{r}_A - \vec{r}_B)} = 0$$

$$\alpha \sum_{\vec{R}_l} J_{BA}(\vec{R}_l) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{r}_A + \vec{r}_B)} - \beta \left[(\varepsilon_B - E) + \sum_{\vec{R}_l} J_B(\vec{R}_l) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \right] = 0$$

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_A - E - J_A & 8J_{AB} \cos \frac{\vec{k}_x a}{2} \cos \frac{\vec{k}_y a}{2} \cos \frac{\vec{k}_z a}{2} \\ 8J_{BA} \cos \frac{\vec{k}_x a}{2} \cos \frac{\vec{k}_y a}{2} \cos \frac{\vec{k}_z a}{2} & \varepsilon_B - E - J_B \end{vmatrix} = 0$$

取 $J_{AB} = J_{BA}$

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \left(\frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B - J_A - J_B}{2} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B - J_A + J_B}{2} \right)^2 + \left(8J_{AB} \cos \frac{\vec{k}_x a}{2} \cos \frac{\vec{k}_y a}{2} \cos \frac{\vec{k}_z a}{2} \right)^2}$$

能带分裂成两个带

若A、B为同种原子

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_A - J_A + 8J_{AB} \cos \frac{\vec{k}_x a}{2} \cos \frac{\vec{k}_y a}{2} \cos \frac{\vec{k}_z a}{2}$$

bcc能带

Wannier函数

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot \mathbf{R}_m} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad \longrightarrow \quad \psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot \mathbf{R}_m} a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

Wannier函数: $a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$

$$a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{-ik \cdot \mathbf{R}_m} \psi_{nk}(\mathbf{r})$$

Wannier函数具有局域性、正交性和完备性

当某些晶体能带与紧束缚模型相差甚远时，由于Wannier函数既保留了比较局域化的性质，但又不是孤立原子的波函数，所以在讨论那些电子空间局域性起重要作用的问题时，构造一个合适的Wannier函数将会是比较好的选择

能带的成因

当 N 个原子相距较远时（孤立）时，原子波函数不交叠

整个体系的单电子态是 N 重简并的能级。

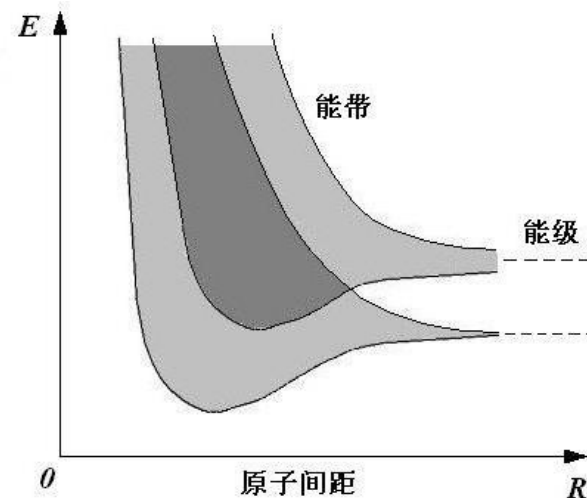
当 N 个原子形成晶格时，由于近邻波函数的交叠， N 重简并消除，展宽为能带。

原子间距（晶格常数）越小，能带越宽， J_1 增大。

能带展宽的同时，电子由孤立态变扩展态，能量降低。
原子间距（晶格常数）越小，能量降低越多， J_0 增大。

能带的展宽并不要求 N 个原子形成晶格，只要近邻波函数的交叠不为零，能级简并即可消除，展宽为能带。

故非晶体也存在能带。但由于原子间距分布不均而出现无序及局域态。

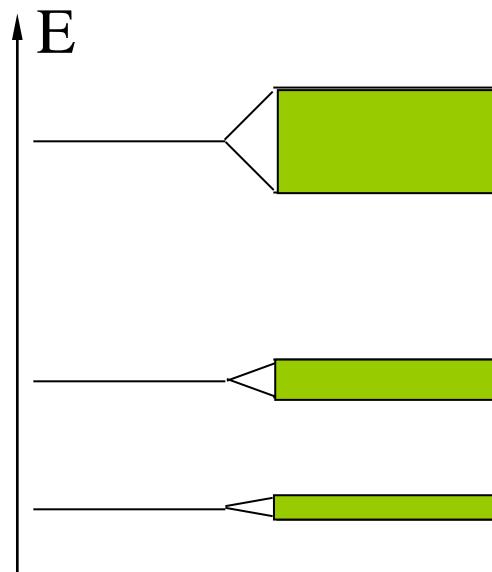


三、原子能级与能带的对应

对于原子的内层电子，由于其电子轨道较小，不同原子间电子波函数重叠很少，因而形成的能带较窄。这时，原子能级与能带之间有简单的一一对应关系。

但是，对于外层电子，由于其电子轨道较大，不同原子间电子波函数就有较多的重叠，

因而形成的能带就较宽。这时，原子能级与能带之间就比较复杂，不一定有简单的一一对应关系。一个能带不一定与孤立原子的某个能级相对应，可能会出现能带的重叠。



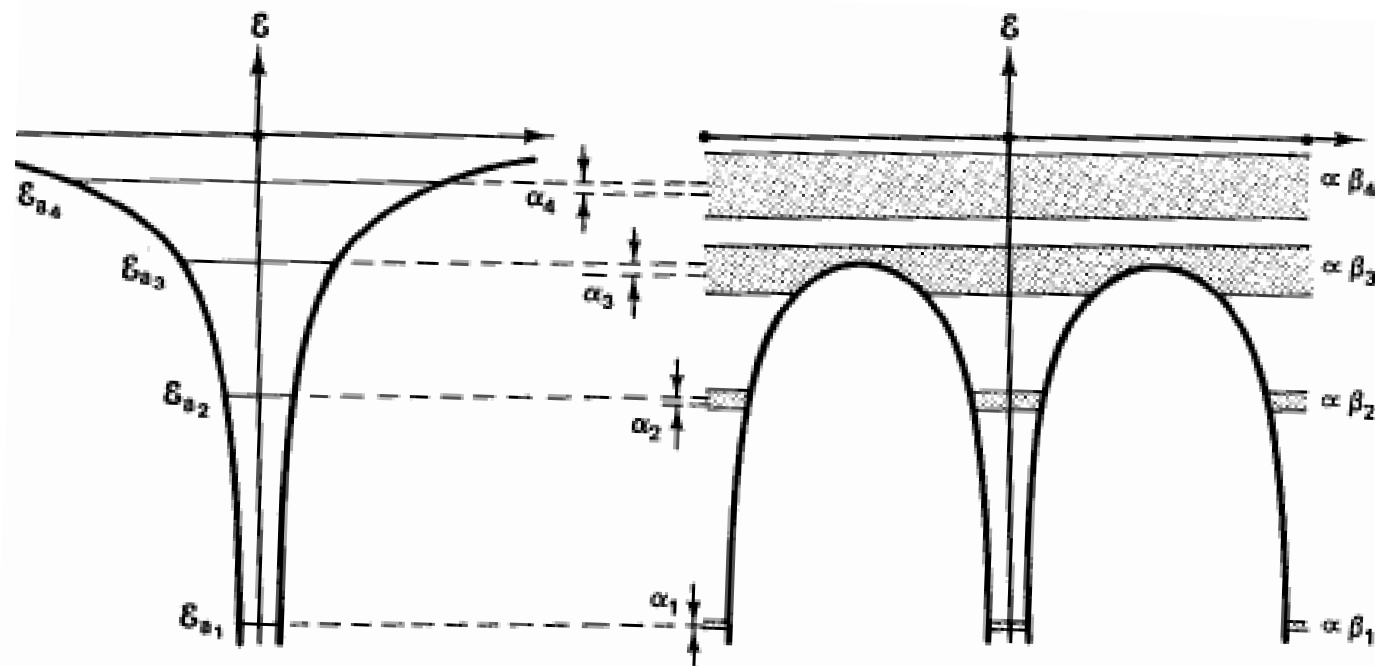
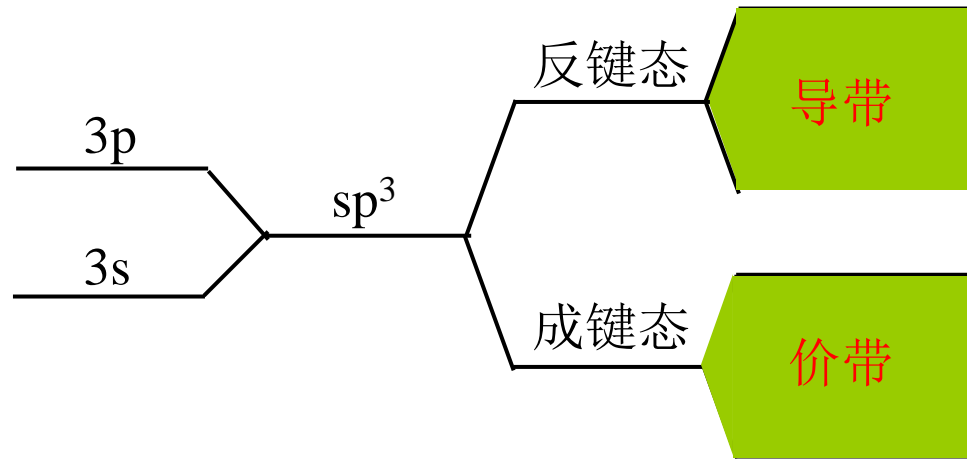


Figure 2.10 Diagram showing how energy bands are formed from the terms in (2.98). Each band is constructed from one atomic level.

The stronger the interactions between atoms, the wider the spread of the band (ΔE)

此外，上面的讨论只考虑了处在不同格点原子相同原子态之间的相互作用，而没有考虑不同原子态之间有可能的相互作用，典型的例子是**Si**，**Ge** 等金刚石结构的晶体：

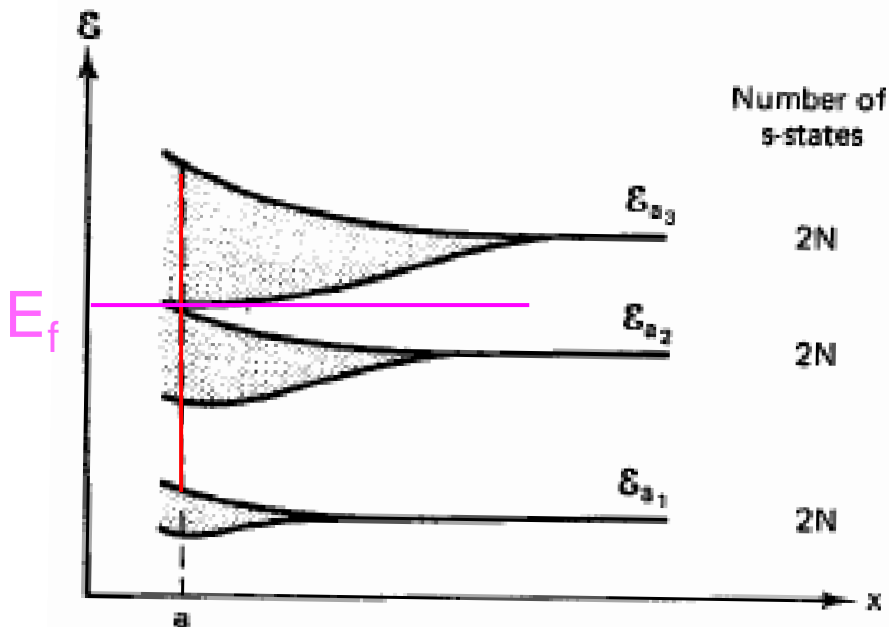


这是由于这些原子的 s 态能级和 p 态能级相距较近，当他们组成晶体时，会形成一种 sp^3 杂化轨道，这种轨道既非原子的 s 轨道，也不是 p 轨道，而是一种分子轨道，以此轨道构成 Bloch 函数，得到的是与分子轨道相对应的能带，而不是原子轨道相对应的能带，无法再用 s 或 p 来区分。

Mott相变

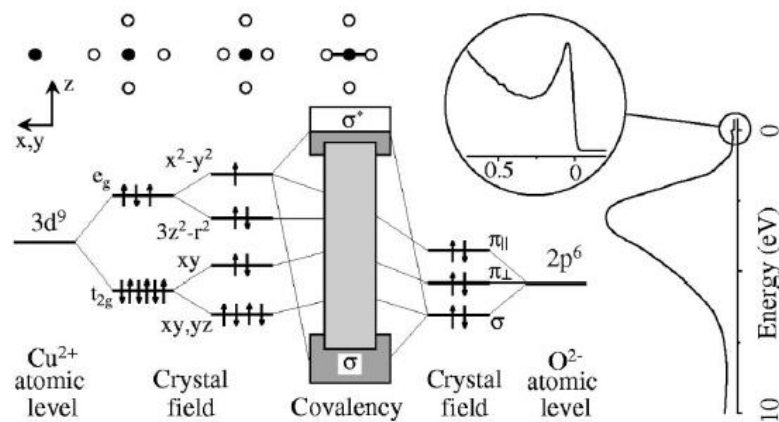
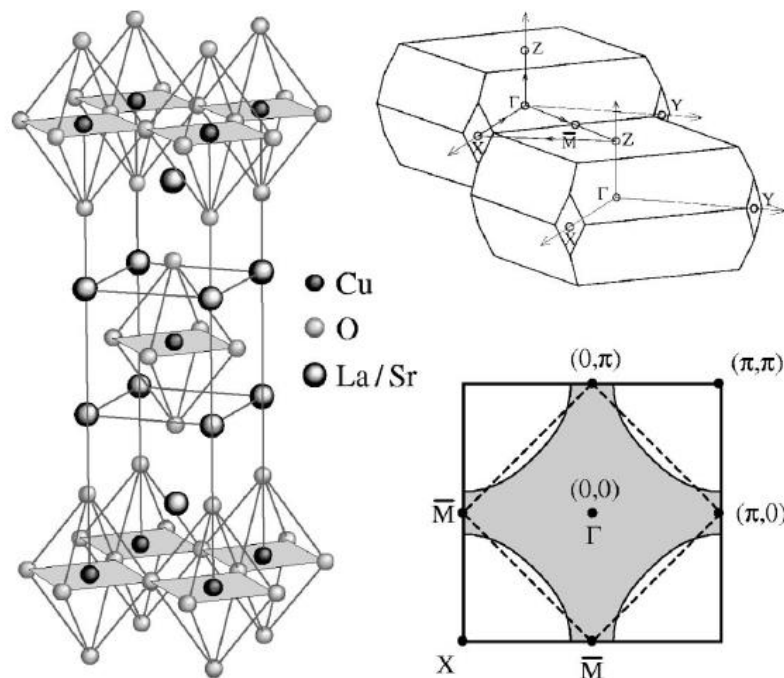
由前面讨论可知：当晶体中原子间距较大时，电子基本被束缚在原子周围，不能形成共有化电子，此时呈绝缘性。当原子间距较小时，不同原子的电子波函数相互交叠，将无法

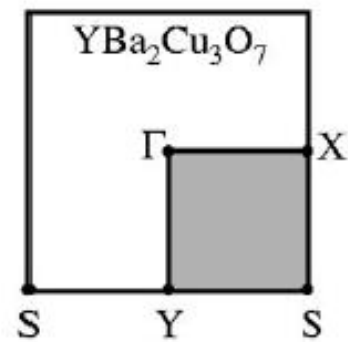
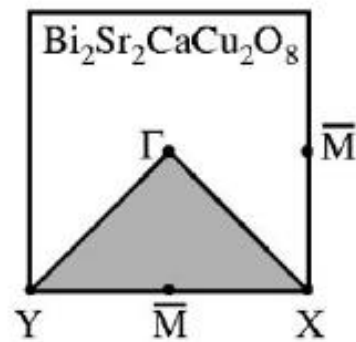
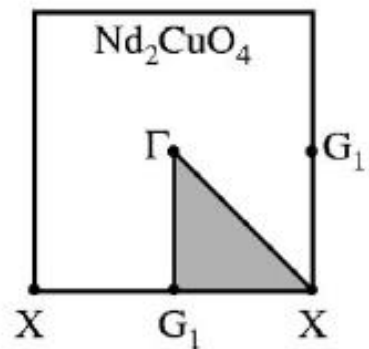
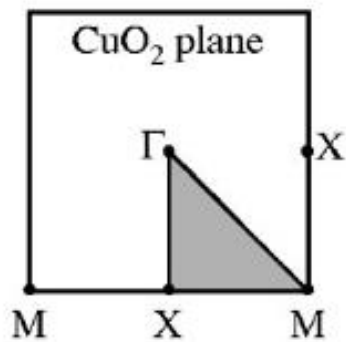
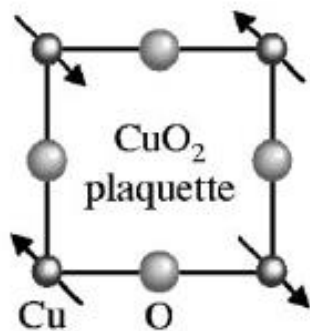
分清哪个电子属于哪个原子的，即形成共有化电子。我们很容易想到可能存在一个临界原子间距，或临界电子数密度，随着电子（原子）数密度的增大，或晶体体积的减小，当晶体中原子间距小于这一临界间距时，晶体将出现金属性质。我们把这种由于电子数密度变化引起的从绝缘体到金属的转变称为**Mott相变**。它是由Mott首先提出的。

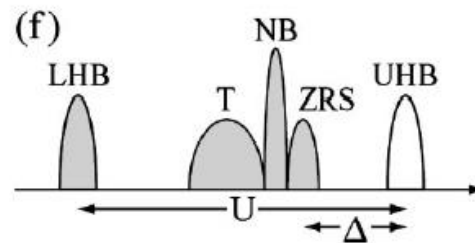
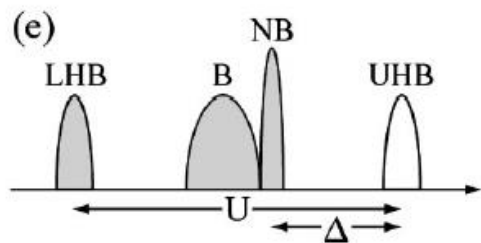
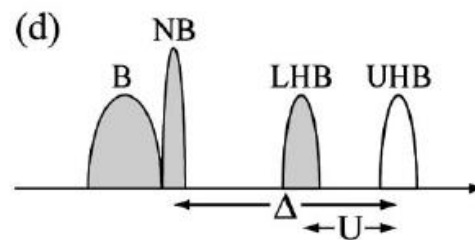
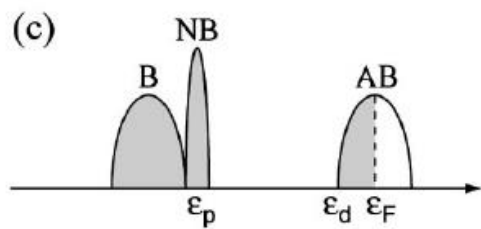
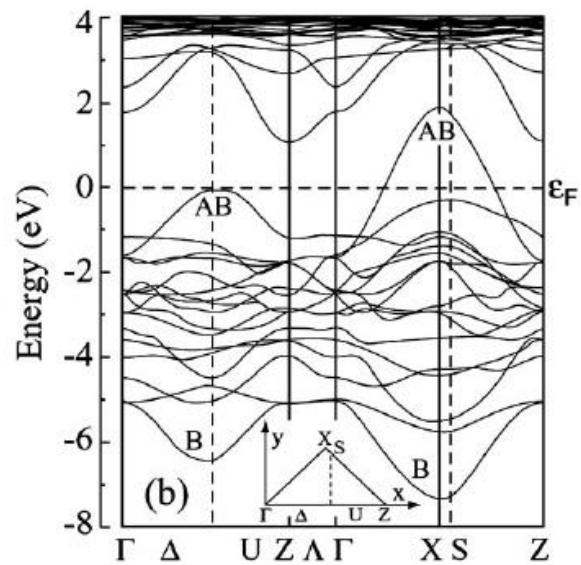
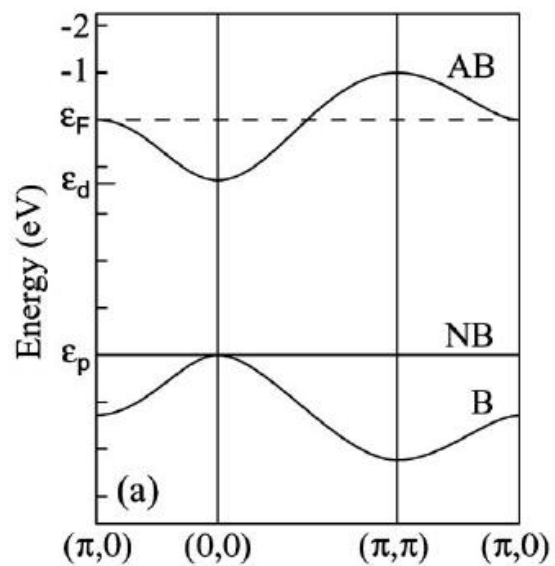


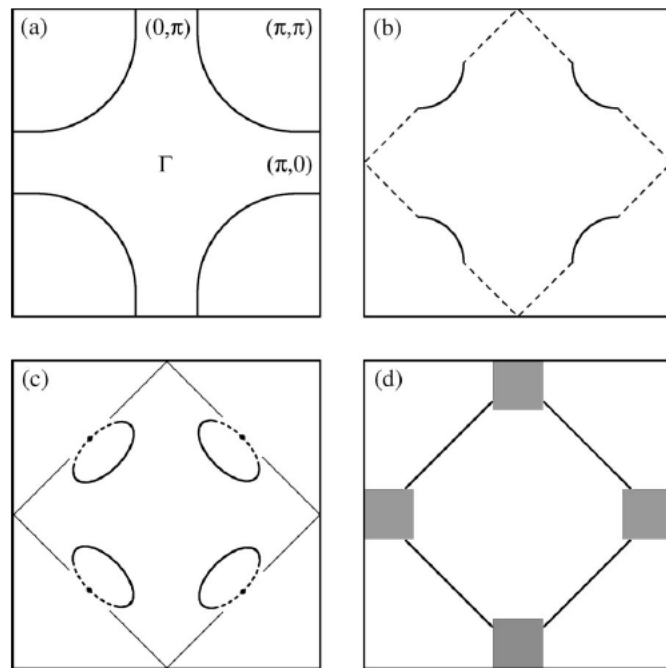
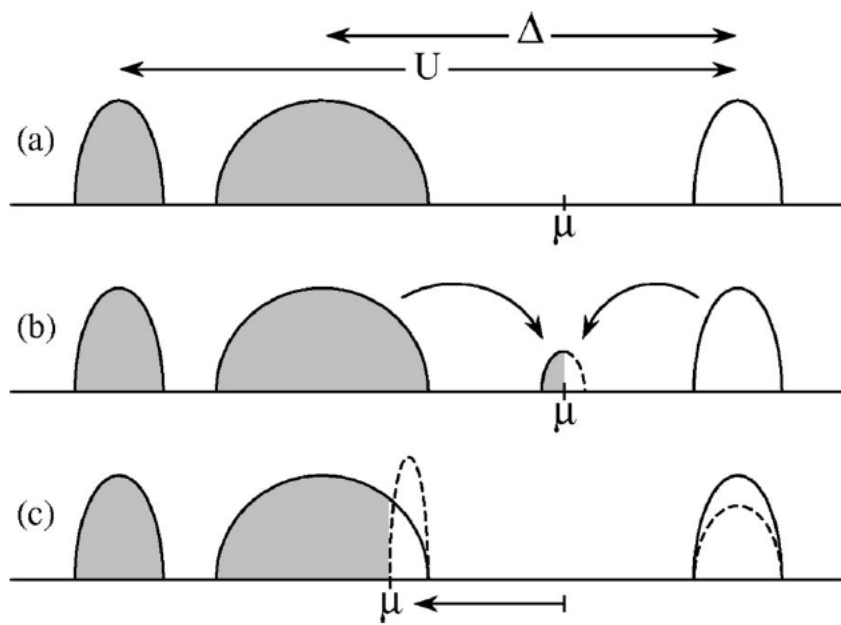
拓展内容:

FROM MOTT INSULATOR TO HIGH- T_c SUPERCONDUCTOR









结语：紧束缚近似对原子的内层电子是相当好的近似，它还可用来近似地描述过渡金属的 **d** 带、类金刚石晶体以及惰性元素晶体的价带。紧束缚近似是定量计算绝缘体、化合物及半导体特性的有效工具。

Comparison

Nearly free e⁻'s + pseudopotential

- Electrons nearly free
- Wave functions approximated by plane waves
- Electrons in conduction band are delocalized, so can be approximated well by nearly free electrons

Tight-binding or LCMO approach

- e⁻'s tightly bound to nuclei
- Linear combination of atomic wave functions
- Valence electrons are concentrated mainly in the bonds and so they retain more of their atomic character.

习题

5.5 黄昆书4.4