

5.5 紧束缚近似 (Tight Binding Approximation)

紧束缚近似

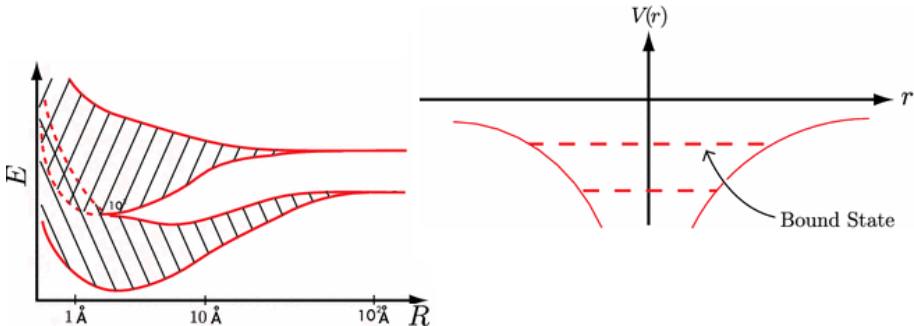
紧束缚近似例子

原子能级和能带的对应关系

能带理论的一般结果

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)。

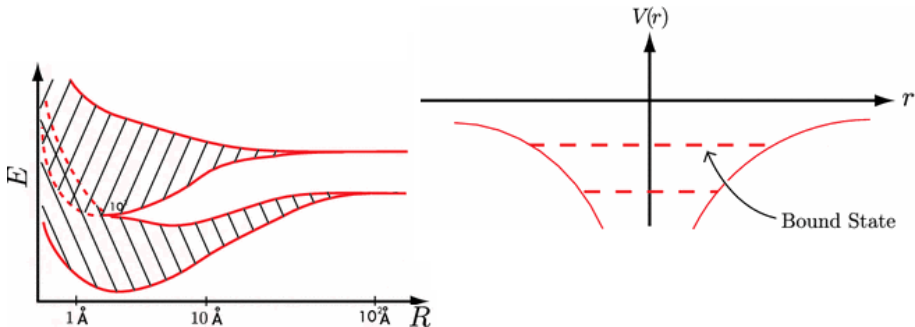
紧束缚近似的主要结果



孤立原子中，电子被束缚在原子附近，形成不同的原子能级。

在 N 个原子相距很远时，不同原子互不影响，电子各自处于自己的原子轨道上，因此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，由于近邻原子的电子波函数的交叠，电子有一定几率跃迁到其它原子附近。这样 N 重简并解除，展宽成准连续的能带。

紧束缚近似的主要结果

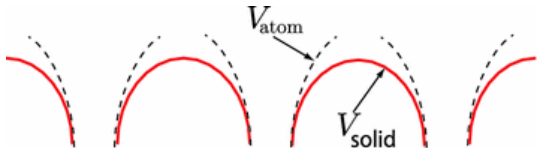


在原子间距比较远，电子波函数交叠小，跃迁几率也小。电子绝大多数时间被束缚在单个原子附近，绕其运动，其态函数基本上是一个原子轨道，受其它原子的影响很小。其能量和原子轨道能量很接近，形成的能带扩展很小。当原子距离接近，波函数交叠增大，跃迁几率也变大。能带的带宽变大。

由于能带从原子的能级演化而来，如此形成的电子能带常用原子能级的量子数标记，如 $3s, 3p, 3d$ 等。

紧束缚近似

紧束缚近似的出发点是：
电子在一个原子附近时，
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：



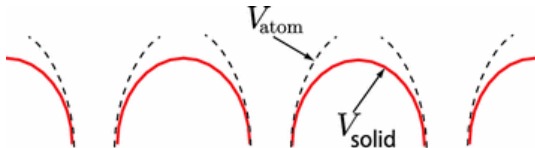
$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

其中 $\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$ 是晶体中第 m 个原子的位置，
 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 是视该原子为孤立原子时的第 i 个本征电子波函数。
它满足如下方程

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

$V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 是第 m 个原子势， ε_i 是 φ_i 对应的本征能量。

紧束缚近似



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

能量的束缚态波函数，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，变成 N 个能量不同的量子态。

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：

$$U(\mathbf{r}) = \sum_m V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad \text{其中 } \mathbf{R}_n \text{ 是任意格矢}$$

于是，晶体的薛定谔方程为：

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

紧束缚近似

把波函数： $\psi(\mathbf{r}) = \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 代入求解，得到 a_m 和 ε ，这样就得到晶体中能量和波函数的表达式。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 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 的线性组合来构成晶体中电子共有化运动的轨道 $\psi(\mathbf{r})$ 。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)。

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

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\psi &= \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right] \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \varepsilon \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \\ &= \sum_m a_m [\mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) + U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \\ &= \sum_m a_m [\varepsilon_i + U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \varepsilon \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \end{aligned}$$

上面方程两边同时乘以 $\varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 并对 \mathbf{r} 积分，即可得到一个关于 $\{a_m\}$ 的方程组。

交叠积分

交叠积分：令 $\xi = \mathbf{r} - \mathbf{R}_m$ ，同时利用晶格周期势场的性质 $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m)$ 可以得到两个交叠积分

$$\Phi_{nm} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \int \varphi_i^*[\xi - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \varphi_i(\xi) = \Phi(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$$

$$\begin{aligned} J_{nm} &= - \int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) [U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \\ &= - \int \varphi_i^*[\xi - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_i(\xi) = J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \end{aligned}$$

在具有平移不变的系统里，这两个交叠积分都只和相对位置 $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ 有关。引入这两个交叠积分之后，Schödinger 方程变为

$$\sum_m a_m [\varepsilon_i \Phi_{nm} - J_{nm}] = \varepsilon \sum_m a_m \Phi_{nm}$$

$$\text{或者} \quad - \sum_m J_{nm} a_m = (\varepsilon - \varepsilon_i) \sum_m \Phi_{nm} a_m$$

☞ J 反映了电子从一个原子跃迁到另一个原子的可能性大小，常常被称为跃迁强度。

紧束缚近似

Schödinger 本征方程

$$-\sum_m J_{nm} a_m = (\varepsilon - \varepsilon_i) \sum_m \Phi_{nm} a_m$$

这个方程只和 $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ 有关，具有晶格平移不变性，方程具有简单的平面波解： $a_m = C e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m}$ ，其中 C 为归一化常数。带入方程，得到

$$\begin{aligned} & -\sum_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \\ & = -e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \boxed{\sum_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} = J(\mathbf{k})} \\ & = (\varepsilon - \varepsilon_i) \sum_m \Phi(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \\ & = (\varepsilon - \varepsilon_i) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \boxed{\sum_m \Phi(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} = \Phi(\mathbf{k})} \\ & \varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_i - J(\mathbf{k})/\Phi(\mathbf{k}) \end{aligned}$$

紧束缚近似下的 Bloch 波函数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= C \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \varphi_i(\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}_m) \\ &= C \sum_{\mathbf{R}'_m = \mathbf{R}_m - \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'_m + \mathbf{R})} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_m) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

利用 Born - Karman 周期性边界条件，可得 \mathbf{k} 的取值为 $\mathbf{k} = \frac{h_1 \mathbf{b}_1}{N_1} + \frac{h_2 \mathbf{b}_2}{N_2} + \frac{h_3 \mathbf{b}_3}{N_3}$ ， h_i 为整数。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 $\varphi_{\mathbf{k}}$ 对应于 N 个准连续的 \mathbf{k} 值。这样， $\varepsilon(\mathbf{k})$ 将形成一个准连续的能带。

因此，当形成固体时，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 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 的线性组合。

最近邻近似

晶体里，原子间距通常比原子轨道半径要大， φ_i 又是随距离减小而指数减小。因此多数时候只要考虑最近邻原子对的贡献。

$$\Phi_s = \Phi(\mathbf{R}_s) = \begin{cases} \int |\varphi_i|^2 = 1 & \mathbf{R}_s = 0 \\ \int \varphi_i^*(\xi - \mathbf{R}_s)\varphi_i(\xi) \simeq 0 & \mathbf{R}_s \neq 0 \end{cases}$$

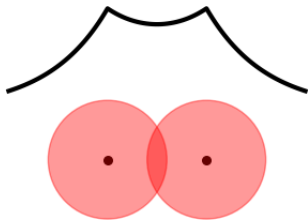
$$J_s = J(\mathbf{R}_s) = \begin{cases} -\int |\varphi_i(\xi)|^2 [U(\xi) - V(\xi)] = J_0 & \mathbf{R}_s = 0 \\ -\int \varphi_i^*(\xi - \mathbf{R}_s)\varphi_i(\xi) [U(\xi) - V(\xi)] & \mathbf{R}_s \in \langle NN \rangle \\ \simeq 0 & \text{other wise} \end{cases}$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - J_0 - \sum_{\mathbf{R}_s \in \langle NN \rangle} J(\mathbf{R}_s) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s}$$

一维 s-态电子形成的能带

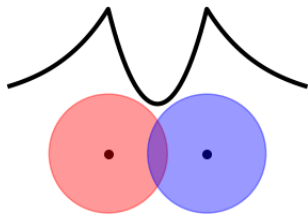
由于 s 态的原子波函数是球对称的，一般情况对于最近邻格点，跃迁强度 $J(\mathbf{R}_s) = J_1 > 0$

- 只有两个原子（格点）时，分裂成两个能级



$$\varepsilon_- = \varepsilon_s - J_0 - J_1$$

成键轨道



$$\varepsilon_+ = \varepsilon_s - J_0 + J_1$$

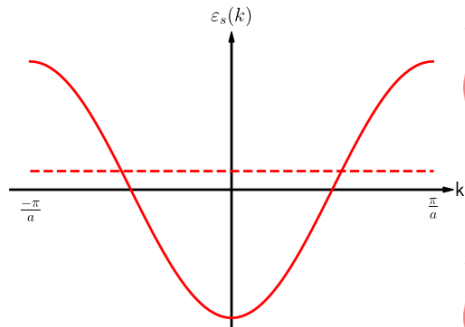
反键轨道

- 有 N 个原子（格点）时，分裂成 N 个能级。 N 很大时，能级准连续 \Rightarrow 能带

一维 s-态电子形成的能带

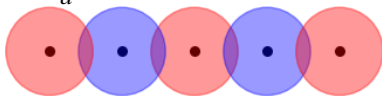
1s 态电子形成的能带

$$\varepsilon_s(k) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1 \cos(ka)$$

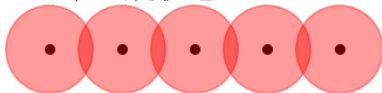


一维 1s 能带的色散关系

$k = \frac{\pi}{a}$, 反键轨道



$k = 0$, 成键轨道



简立方晶格 s 态电子形成的能带

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，对于不同方向的最近邻格点，有相同的值： $J(\mathbf{R}_s) = J_1$ 。图中是 $2s$ 轨道的交叠积分示意图，一般仍然有 $J_1 > 0$ 。

$$J_1 = \int \varphi_s^*(\xi - \mathbf{R}) [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_s(\xi) > 0$$

$$\mathbf{R}_s = (\pm a, 0, 0) = \pm \mathbf{a}_1,$$

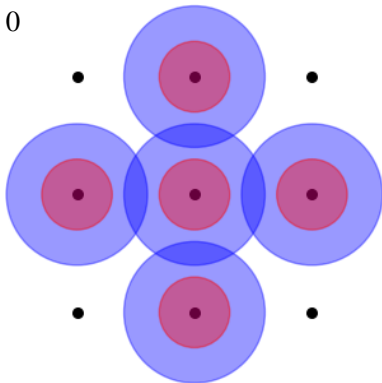
$$(0, \pm a, 0) = \pm \mathbf{a}_2,$$

$$(0, 0, \pm a) = \pm \mathbf{a}_3$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - \sum_{\mathbf{R}_s} J(\mathbf{R}_s) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s}$$

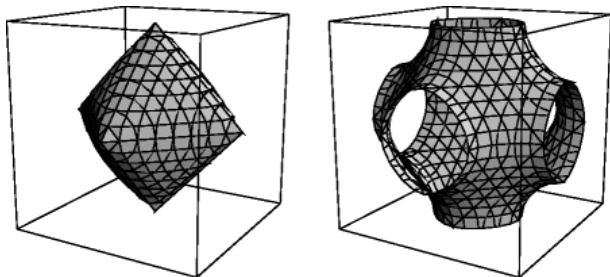
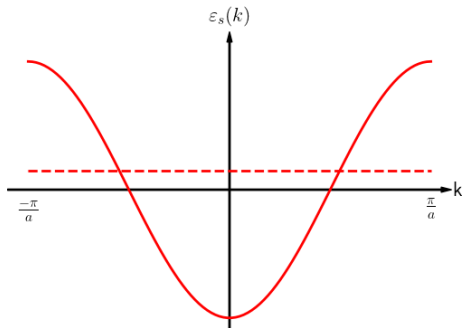
$$= \varepsilon_s - J_0 - J_1 [e^{-ik_x a} + e^{ik_x a} \\ + e^{-ik_y a} + e^{ik_y a} \\ + e^{-ik_z a} + e^{ik_z a}]$$

$$= \varepsilon_s - J_0 - 2J_1 [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$



s-态电子能带

$\Delta[\mathbf{k} = (k_x, 0, 0)]$ 线上的能谱；
虚线是孤立电子能级。



Alloul Fig 3.11, $\varepsilon_s(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1$ 以及 $\varepsilon_s - J_0$ 的等能面。

简立方晶格 s 态电子形成的能带

能量最低点在 $\Gamma = (0, 0, 0)$, $\varepsilon_s(\Gamma) = \varepsilon_s - J_0 - 6J_1$; 最高点在 $R = (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$, $\varepsilon_s(R) = \varepsilon_s - J_0 + 6J_1$ 。

在带底和带顶, 色散关系是抛物谱, 能量 $\Delta\varepsilon$ 和波矢 $\Delta\mathbf{k}^2$ 成正比, 带底开口向上, 带顶开口向下。

能带宽度 $W = 12J_1$ 。因此带宽由交叠积分 (跃迁强度) J_1 决定。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。

简立方晶格 p 态电子形成的能带

有多个轨道能级简并（或者比较接近时），需要用这些轨道一起组合，得到能带

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \sum_{im} a_{im} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \sum_{im} C_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \\ &- \sum_{jm} J_{ij}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) a_{jm} = \sum_{jm} (\varepsilon - \varepsilon_j) \Phi_{ij}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) a_{jm} \simeq (\varepsilon - \varepsilon_i) a_{in} \\ &- \sum_j J_{ij}(\mathbf{k}) C_j = \sum_j [\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_j] \Phi_{ij}(\mathbf{k}) C_j \simeq [\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_i] C_i \\ J_{ij}(\mathbf{R}_s) &= - \int \varphi_i^*(\xi - \mathbf{R}_s) [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_j(\xi)\end{aligned}$$

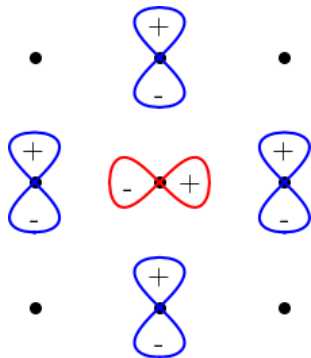
简立方晶格 p 态电子形成的能带

p 轨道原子波函数 $\varphi_{p_x}(\mathbf{r}) = xf(r)$, $\varphi_{p_y}(\mathbf{r}) = yf(r)$, $\varphi_{p_z}(\mathbf{r}) = zf(r)$, 假设 $U(\xi) - V(\xi)$ 具有球对称, 利用对称性可以得到最近邻的不同轨道的交叠积分为零,

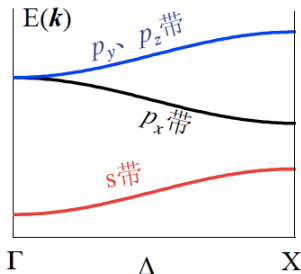
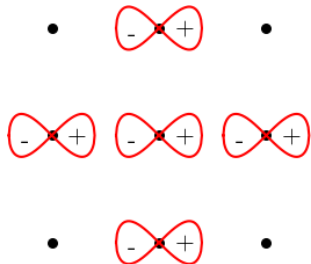
$$J_{ij}(\mathbf{R}_s) = - \int \varphi_i^*(\xi - \mathbf{R}_s) [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_j(\xi) = \delta_{ij} J_i(\mathbf{R}_s)$$

因此三个 p 轨道各自形成能带。

$$\begin{pmatrix} -J_{p_x}(\mathbf{k}) & & \\ & -J_{p_y}(\mathbf{k}) & \\ & & -J_{p_z}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{p_x} \\ C_{p_y} \\ C_{p_z} \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} \varepsilon - \varepsilon_{p_x} & & \\ & \varepsilon - \varepsilon_{p_y} & \\ & & \varepsilon - \varepsilon_{p_z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{p_x} \\ C_{p_y} \\ C_{p_z} \end{pmatrix}$$



简立方晶格 p 态电子形成的能带



$$J_{ij}(\mathbf{R}_s) = \delta_{ij} J_i(\mathbf{R}_s) \quad \varepsilon_i(\mathbf{k}) = \varepsilon_i - J_i(\mathbf{k}) = \varepsilon_i - \sum_{\mathbf{R}_s} J_i(\mathbf{R}_s) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s}$$

$$J_{p_x}(\pm \mathbf{a}_1) = J_{p_y}(\pm \mathbf{a}_2) = J_{p_z}(\pm \mathbf{a}_3) = J_1 < 0$$

$$J_{p_x}(\pm \mathbf{a}_2) = J_{p_x}(\pm \mathbf{a}_3) = J_{p_y}(\pm \mathbf{a}_1) = J_{p_y}(\pm \mathbf{a}_3) = \dots = J_2 > 0$$

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

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

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

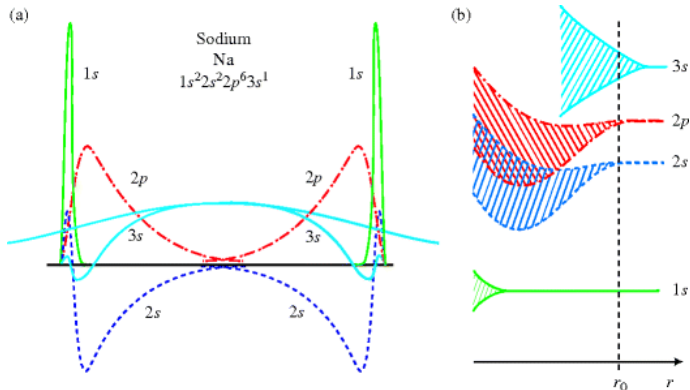
体心立方 S 电子能带

$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{k}) &= -J \sum_{\mathbf{R}_s} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} \quad \boxed{a=1} \\ &= -2J \left[\cos \frac{k_x + k_y + k_z}{2} + \cos \frac{-k_x + k_y + k_z}{2} \right. \\ &\quad \left. + \cos \frac{k_x - k_y + k_z}{2} + \cos \frac{k_x + k_y - k_z}{2} \right] \\ &= -4J \left[\cos \frac{k_x + k_y}{2} \cos \frac{k_z}{2} + \cos \frac{k_x - k_y}{2} \cos \frac{k_z}{2} \right] \\ &= -8J \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} \cos \frac{k_z}{2}\end{aligned}$$

面心立方 S 电子能带

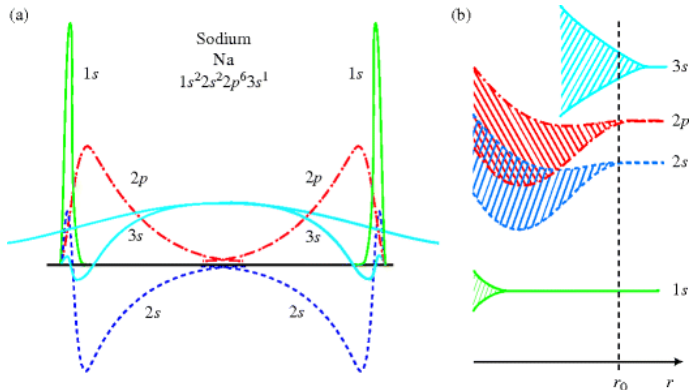
$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{k}) &= -J \sum_{\mathbf{R}_s} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} \quad \boxed{a=1} \\ &= -2J \left[\cos \frac{k_x + k_y}{2} + \cos \frac{k_x - k_y}{2} + \cos \frac{k_y + k_z}{2} + \cos \frac{k_y - k_z}{2} \right. \\ &\quad \left. + \cos \frac{k_z + k_x}{2} + \cos \frac{k_z - k_x}{2} \right] \\ &= -4J \left[\cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{k_y}{2} + \cos \frac{k_y}{2} \cos \frac{k_z}{2} + \cos \frac{k_z}{2} \cos \frac{k_x}{2} \right]\end{aligned}$$

原子能级和能带的对应关系



Alloul, Fig 1.9: (a) 两个相邻 Na 原子不同波函数 ($|\varphi_i^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)\varphi_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)|$) 的乘积, 可以看到交叠积分从内层电子到外层电子逐渐变大; (b) 不同原子能级对应的能带随晶格常数的变化, r_0 为实验值。原子间距大时, 交叠积分小, 能带展宽小, 能带没有重叠, 和原子能级有一一对应关系。

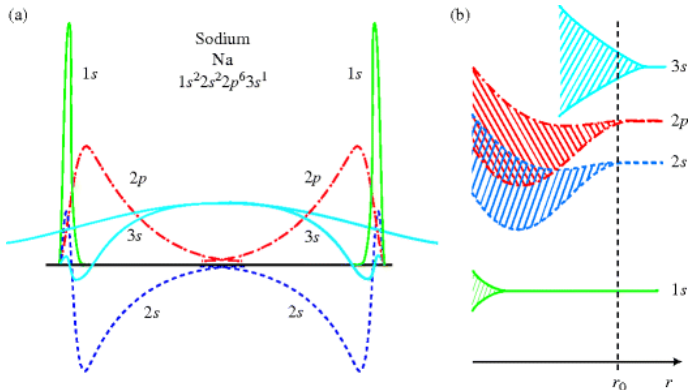
原子能级和能带的对应关系



当距离确定时，内层电子原子轨道小，相应的交叠积分和能带展宽都小，原子能级和能带的对应关系比较明显。

外层电子原子轨道大，交叠积分和能带展宽也大，可能产生能带重叠，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。例如上图中小 r 时的 $2s, 2p, 3s$ 轨道对应的能带。

原子能级和能带的对应关系



不同电子轨道也可以有交叠积分，

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

当不同电子轨道能级比较接近时会导致比较大的轨道杂化，形成更加复杂的能带结构，更加难以和原来的原子轨道对应。例如 Si, Ge 等金刚石结构中的价带和导带就是 s,p 轨道杂化后的结果。

紧束缚近似在目前研究里的应用

紧束缚近似由于计算方便、快捷，而且可以得到全布里渊区的能谱，因此在目前的研究中被广泛应用。但是在实际使用时，一般不把它当成一个独立的计算方法，并不从头计算各种交叠积分 J 和 Φ 。多数时要利用所谓的双中心近似，把交叠积分近似为，

$$J_{ij}(\mathbf{R}) = \int \varphi_i^*(\xi - \mathbf{R}) [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_j(\xi) = \sum_{\mathbf{R}' \neq 0} \int \varphi_i^*(\xi - \mathbf{R}) V(\xi - \mathbf{R}') \varphi_j(\xi) \\ \simeq \int \varphi_i^*(\xi - \mathbf{R}) V(\xi - \mathbf{R}) \varphi_j(\xi)$$

进一步利用对称性，把交叠积分的个数尽可能降低。然后把这些交叠积分当成拟合参数，去拟合用别的方法（例如 DFT 计算或者实验测量）得到的能带结构，由此获得最佳的拟交叠积分。再利用这些交叠积分得到更简单、完整的能谱以及其它物理量。

在获得这些交叠积分之后，我们可以进一步地把 TBA 用于求解纳米体系中的能级结构。

NFE 和 TBA 的共同结论

NFE 和 TBA 是两个非常不同的极限。TBA 假设电子和离子实间的相互作用非常强，电子多数时间绕离子实运动，只有较小的几率会跳到别的离子。NFE 则相反，假设电子和离子实的作用非常弱，电子可以在空间上的运动几乎是自由的。但这两个极限都得到一些共同的结论：

- 晶体里的电子是 Bloch 电子
- 在布里渊区边界电子能量呈现不连续
- 周期场比较强的时候，出现带隙，能谱呈带状结构

由于这些结论是在完全相反的前提下得到的，我们可以估计这些结论是晶体里的 Bloch 电子的共性。

能量的带状结构

大体上可以认为，Bloch 函数中，行进波因子 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 描述晶体中电子的共有化运动，即电子可以在整个晶体中运动；而周期函数因子 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 则描述电子的原子内运动，取决于原子内电子的势场。

从能量的角度看，如果电子只有原子内运动（孤立原子情况），电子的能量取分立的能级；若电子只有共有化运动（自由电子情况），电子的能量连续取值。由于晶体中电子的运动介于自由电子与孤立原子之间，既有共有化运动也有原子内运动，因此，电子的能量取值就表现为由能量的允带和禁带相间组成的能带结构。

从这个意义上说，电子能带的形成是由于当原子与原子结合成固体时，原子之间存在相互作用的结果，而并不取决于原子聚集在一起是晶态还是非晶态，即原子的排列是否具有平移对称性并不是形成能带的必要条件，只是给我们的理论计算带来方便，使我们找到一个捷径、一个突破口，首先解释了晶体问题。

能带结构

在固体物理中，能带论是从周期性势场中推导出来的，这是由于人们对固体性质的研究首先是从晶态固体开始的。而周期性势场的引入也使问题得到简化，从而使理论计算得以顺利进行。所以，传统固体物理一直以晶态固体为主要研究对象。然而，周期性势场并不是电子具有能带结构的必要条件，现已证实，在非晶固体中，电子同样有能带结构。

Wannier 函数

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{im} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} C_{i\mathbf{k}}^{(n)} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

$$\Phi_{ij}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m) = \int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} \neq \delta_{ij} \delta_{\mathbf{R}_l, \mathbf{R}_m}$$

$$w_{n\mathbf{R}_l}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\delta_{n,n'} \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} = \int w_{n'\mathbf{R}'}^*(\mathbf{r}) w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

- Wannier 函数和原子轨道波函数都是局域的
- 不同位置的 Wannier 函数是正交的，而不同位置的原子轨道波函数不正交
- Wannier 函数在计算电极化中有重要作用