

高等固体物理 - 3
Born-Oppenheimer 近似

Notes from P. Phillips (2012)

本章将建立一个基本框架，以了解电子-电子 (e-e)、电子-离子 (e-i) 和离子-离子 (i-i) 相互作用如何影响固体的性质。首先证明，电子和离子的自由度是可以分离的。产生这种分离的原因是离子和电子在固体中的速度相差很大；大致上，电子的速度是离子速度的 1000 倍。因此，电子将离子视为其运动的静态背景。这种物理图像是 Born-Oppenheimer 近似的核心。

1 基本 Hamiltonian

从一开始就考虑总 Hamiltonian，有助于理解如何将电子运动与离子运动分开。分别用 \mathbf{R}_i 和 \mathbf{P}_i 表示第 i 个离子的位置和动量，用 \mathbf{r}_j 和 \mathbf{p}_j 表示第 j 个电子的位置和动量。假设所有离子都具有质量 M 和核电荷 Ze 。总 Hamiltonian 为

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \frac{(Ze)^2}{2} \sum_{i,i'} \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|} + \frac{e^2}{2} \sum_{j,j'} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} - Ze^2 \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i|} \quad (1)$$

这个 Hamiltonian 不包括外电场或磁场，也不包括各成分之间的磁相互作用。最后三项分别是 i-i、e-e 和 e-i 相互作用。为了在此 Hamiltonian 中取得进展，我们根据电子的结合程度将其分为两组-核电子和价电子或传导电子-取决于它们的结合程度。这种分离是有用的，因为核电子会随原子核移动。而传导电子或价电子则在整个固体中输运。考虑到这种分离，可以得到

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + \sum_{j=\text{cond.elec.}} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \sum_{i,i'} V_{i,i'}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}|) + \frac{e^2}{2} \sum_{j,j'=\text{cond.elec.}} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} + \sum_{i,j} V_{ei}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i|) + E_{\text{core}} \quad (2)$$

作为分割的 Hamiltonian。在式 (2) 中， $V_{i,i'}$ 和 V_{ei} 分别代表离子间的有效势和价电子与离子间的有效势。核电子的能量为 E_{core} 。在 Na 的例子中，总 Z 为 11，轨道填充为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ 。只有一个未成对的价电子。在这种表示中，离子的有效电荷为 $Z = 1$ 。

2 绝热近似

为了简化式 (2)，我们将核运动与电子运动分开，这种分离是合理的，因为离子的质量比电子大得多。通常 $m/M \sim 1/1200$ 至 $1/500000$ 。表征展开式的小参数是 $(m/M)^{1/4}$ 。现在要说明的是，离子速度与 Fermi 速度的比值为 $(m/M)^{3/4}$ 。因此，相对于电子，离子基本上是静态的。这样就可以在假设离子固定在平衡位置的前提下求解电子运动。离子运动的影响可被视为微扰；也就是说，电子会根据离子运动进行绝热调整。从离子的角度来看，电子的快速运动产生了它们所感受到的整体平均电子势。这种分离就是 Born-Oppenheimer 近似的本质。

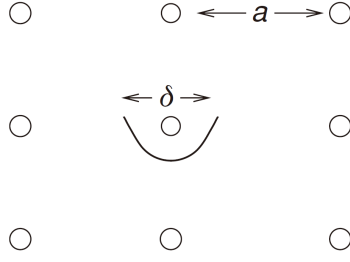


图 1: 间距为 a 的离子晶格。每个离子在简谐势阱中振荡，其离原点偏移相对于离子间距来说很小。偏移大致为 $\delta \sim (m/M)^{1/4} a \sim 10^{-4}a$ ，其中 m 为电子质量， M 为离子质量。因此，相对于电子自由度，离子基本上可以被视为是固定的。离子为电子运动提供了一个固定的、几乎是刚性的背景，这就是 **Born-Oppenheimer** 近似的本质。

为了解离子与电子速度和能量的相对数量级，假定离子在简谐势阱中独立运动，其形式为 $V_{\text{osc}} = M\omega^2 R^2/2$ ，其中 R 表示离子偏离其原点（或平衡位置）的程度。考虑将一个离子移动晶格间距 a 。这样做所需的能量 $\sim M\omega^2 a^2/2$ ，基本上是扭曲电子波函数所需的能量，因此能量为 $\hbar^2/2ma^2$ 量级，而这又是电子动能 $p_F^2/2m$ 的量级。因此 $M\omega^2 a^2/2 \sim p_F^2/2m$ 。求解 ω 可发现

$$\omega \sim (m/M)^{1/2} \frac{\hbar}{ma^2} \quad (3)$$

然而，对于简谐势阱中的离子， $P^2/2M = \hbar\omega/2$ ，或等价地，离子速度的平方是 $\hbar\omega/M$ 。将这一结果与 ω 的结果结合起来，可以看到

$$v_{\text{ion}} \sim (m/M)^{3/4} v_F \sim (10^{-2} \text{到} 10^{-3}) v_F \quad (4)$$

估算一下离子从平衡位置移动了多远。对于位移 δ ， $M\omega^2 \delta^2/2 \sim \hbar\omega/2$ 。代入 $\omega \sim (m/M)^{1/2} \hbar/ma^2$ ，可以得到离子位移

$$\delta \sim a (m/M)^{1/4} \sim 10^{-4}a \quad (5)$$

这可以忽略不计。就电子而言，离子是静态的。可以通过小量 δ/a 或 $(m/M)^{1/4}$ 的微扰级数计算电子自由度的作用。还要注意的，由于 $P^2/2M \sim \hbar\omega/2 \sim \epsilon_F (m/M)^{1/2} \ll \epsilon_F$ ，离子动能相对较小。

Born-Oppenheimer 近似的形式构建首先假定整个波函数是多电子位置 $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_j\}$ 和离子位置 $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_j\}$ 的函数，并可展开为

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) \Psi_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (6)$$

其中 $\Psi_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ （以 n 为指标）是一组固定离子位置 \mathbf{R} 的电子-离子问题的解。离子波函数 $\Phi_n(\mathbf{R})$ 一方面描述了在位置 \mathbf{R} 上发现的离子的振幅；另一方面，它们可以被视为电子波函数的膨胀系数。 $\Psi_{e,n}$ 构成了一个完备的正交集。因此

$$\int d\mathbf{r} \Psi_{e,n}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{e,m}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \langle en|em \rangle = \delta_{nm} \quad (7)$$

再加上核波函数的正交性条件,

$$\int d\mathbf{R} \Phi_n^*(\mathbf{R}) \Phi_m(\mathbf{R}) = \delta_{nm} \quad (8)$$

完整的电子-离子波函数是归一化的,

$$\langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle = 1$$

根据 Φ_n 和 $\Psi_{e,n}$ 遵循的运动方程来确定每个膨胀系数。接下来, 将公式 (2) 重写为

$$H = T_i + T_e + V_{ii} + V_{ee} + V_{ei} + E_{\text{core}} \quad (9)$$

其中 (9) 的项与 (2) 的项之间存在一一对应关系。(9) 的本征值方程为

$$(T_i + T_e + V_{ii} + V_{ee} + V_{ei} + E_{\text{core}}) \Psi = E \Psi \quad (10)$$

$$(T_i + V_{ii} + E_{\text{core}}) \Psi + \sum_n \Phi_n (T_e + V_{ee} + V_{ei}) \Psi_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi \quad (11)$$

注意到 $T_e + V_{ee} + V_{ei}$ 只作用于乘积波函数的电子部分, 从而简化了这个方程。令 $E_{e,n}(\mathbf{R})$ 为一组固定核坐标下电子系统的能量。因此, 核和电子的本征值方程

$$\sum_n (T_i + V_{ii} + E_{\text{core}} + E_{e,n} - E) \Phi_n \Psi_{e,n} = 0 \quad (12)$$

及

$$(T_e + V_{ee} + V_{ei}) \Psi_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{e,n}(\mathbf{R}) \Psi_{e,n} \quad (13)$$

可以分离。

将核本征值方程乘以 $\Psi_{em}^* = \langle em | \mathbf{r}, \mathbf{R} \rangle$ 并进行积分:

$$\sum_n \int d\mathbf{r} \Psi_{e,m}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) T_i \Phi_n(\mathbf{R}) \Psi_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + (V_{ii} + E_{\text{core}} + E_{e,m}(\mathbf{R}) - E) \Phi_m(\mathbf{R}) = 0 \quad (14)$$

由于矩阵元 $\langle en | V_{ii}(\mathbf{R}) | em \rangle$ 涉及纯代数算符, 因此只有对角元。而动能项则有非对角元; 显式有

$$\begin{aligned} \sum_i \left\langle em \left| \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} \Phi_n(\mathbf{R}_i) \right| en \right\rangle &= -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \int d\mathbf{r} \Psi_{e,m}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) [(\nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \Phi_n(\mathbf{R})) \\ &+ 2(\nabla_{\mathbf{R}_i} \Phi_n(\mathbf{R})) \cdot \nabla_{\mathbf{R}_i} + \Phi_n(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}_i}^2] \Psi_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (15)$$

由于 $\nabla_{\mathbf{R}}^2$ 只作用于积分第一项 $\Phi_n(\mathbf{R})$, 因此得到的矩阵元是纯对角的。暂时忽略动能矩阵元中的最后两项, 得到

$$\sum_n (T_i + V_{ii} + E_{\text{core}} + E_{e,n}(\mathbf{R})) \Phi_n(\mathbf{R}) = \sum_n E_n \Phi_n(\mathbf{R}) \quad (16)$$

或等价地，

$$[T_i + V_{ii} + E_{\text{core}} + E_{e,n}(\mathbf{R})] \Phi_n(\mathbf{R}) = E_n \Phi_n(\mathbf{R}) \quad (17)$$

这可作为核自由度的本征值方程。式 (13) 和 (17) 是 Born-Oppenheimer 方法的主要结果。在核本征值方程中， $E_{e,n}(\mathbf{R})$ 是积分掉电子自由度后产生的有效核势。(17) 的解将描述离子的声子模式。

为了证明这种对离子动能项处理方法的合理性，要分析式 (15) 中三个贡献的相对大小。首先需要核波函数的合理精确的形式。就我们的目的而言，在推导离子速度时使用的简谐近似就足够了。在此情况下，

$$\Phi_n \sim e^{-M\omega(\mathbf{R}-\mathbf{R}^0)^2/2\hbar} \quad (18)$$

其中 \mathbf{R}^0 是离子的平衡位置。因此

$$\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \Phi_n \cdot \Psi_{e,n} \sim \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{M\omega}{\hbar} \delta \right)^2 \Phi_n \Psi_{e,n} \sim \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} \epsilon_F \Phi_n \Psi_{e,n} \quad (19)$$

现在来看式 (15) 中的第二项。电子波函数变化的逆长度尺度是 $\nabla_R \sim 1/a$ 。因此

$$\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_i} \Phi_n \cdot \nabla_{\mathbf{R}_i} \Psi_{e,n} \sim \frac{\hbar^2}{2M} \frac{M\omega}{\hbar} \frac{\delta}{a} \Psi_{e,n} \Phi_n \sim \left(\frac{m}{M} \right)^{3/4} \epsilon_F \Phi_n \Psi_{e,n} \quad (20)$$

且

$$\frac{\hbar^2}{2M} \Phi_n \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \Psi_{e,n} \sim \frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{a^2} \Psi_{e,n} \Phi_n \sim \frac{m}{M} \epsilon_F \Phi_n \Psi_{e,n} \quad (21)$$

显而易见，核动能矩阵元的最大贡献来自 $\nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \Phi_n$ 。主要原因是 Φ_n 的梯度比 $\Psi_{e,n}$ 的梯度大 $(M/m)^{1/4}$ 倍。因此，去掉式 (15) 中的最后两项会产生 $(m/M)^{1/4}$ 数量级的可忽略误差。

在 m/M 的最低阶，忽略离子动能并令 $\mathbf{R} = \mathbf{R}^0$ 。基态电子波函数为 $\Psi_{e,n=0}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^0)$ ；其相应的能量 $E_{e,n=0}(\mathbf{R}^0)$ 遵循 Schrödinger 方程

$$[T_e + V_{ee} + V_{ei}(\mathbf{r} - \mathbf{R}^0)] \Psi_{e,n=0}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^0) = E_{e,n=0}(\mathbf{R}^0) \Psi_{e,n=0}(\mathbf{r}, \mathbf{R}^0) \quad (22)$$

随后的基态核波函数和能量可以通过有效势 $E_{e,n=0}(\mathbf{R}^0)$ 求得。如果在一个简谐振子模型中考虑对平衡离子位置的偏离，则每个低能态的总能量为

$$E_n = E_{e,n}(\mathbf{R}^0) + E_{\text{core}} + V_{ii}(\mathbf{R}^0) + \sum_q \hbar\omega_q \left(n_q + \frac{1}{2} \right) + \text{非谐波项} \quad (23)$$

3 紧束缚近似

根据前面的讨论，等效电子问题为

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \quad (24)$$

其中

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} V_{ei}(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i^0) \quad (25)$$

这里的 $V_{\text{ion}}(\mathbf{r})$ 是离子在平衡位置产生的电子所感受到的势。近似地讲，这个势是周期性的。将所有单体项归纳为 $h_e(\mathbf{r}) = T_e + V_{\text{ion}}(\mathbf{r})$ 。简化后的电子 Hamiltonian 为

$$H_e = h_e + V_{ee} \quad (26)$$

本书的其余部分将主要讨论这个 Hamiltonian。

有必要仔细研究一下 Hamiltonian 的单体部分。上一章中把金属中的电子看成是不与任何离子绑定的自由粒子。这当然是错误的。电子知道离子的存在，并与之发生强烈的相互作用。那么为什么可以把电子看作是自由的呢？事实证明，如果从 Wannier 提出的局域图像出发，最终还是会得到相同的答案。Hamiltonian 单体部分的解是由一组周期性 Bloch 波来描述的，对于动量为 \mathbf{k} 的第 n 个能带，

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (27)$$

这里 $c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是一个具有晶格周期性的函数。由于 Bloch 函数是完备的，可以通过适当展开在特定的晶格位点 \mathbf{R} 上构建一个局域态，

$$w_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (28)$$

因为 Bloch 态是正交的，所以 Wannier 态也是正交的，

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}' | \mathbf{R} \rangle &\equiv \int d\mathbf{r} w_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) w_m^*(\mathbf{R}', \mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} + i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) u_{m\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} + i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'} \delta_{m,n} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \\ &= \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \delta_{m,n} \end{aligned} \quad (29)$$

直接计算即可得出。关于 Wannier 状构成正交基的说法有些问题。如果通过使用与 Wannier 态相关的态矢 $|\mathbf{R}\rangle$ 的完备性关系，用 Wannier 态来重写 h_e ，

$$h_e = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} |\mathbf{R}'\rangle \langle \mathbf{R}' | h_e | \mathbf{R} \rangle \langle \mathbf{R} | \quad (30)$$

定会得出结论，Hamiltonian 不含非对角矩阵元。也就是说，如果两个相邻位点上的 Wannier 态没有任何重叠，那么 Hamiltonian 的任何矩阵元都应为零。Wannier 基实际上形成了一组正交基，这意味着除最近邻之外，波函数没有可观测的振幅。这就是紧束缚近似，由此产生的 Hamiltonian 被称为紧束缚 (TB) Hamiltonian。限于最近邻，将 TB 模型的参数定义为

$$\langle \mathbf{R} | h_e | \mathbf{R} \rangle \equiv E_0 \quad (31)$$

最近邻矩阵元为

$$\langle \mathbf{R} | h_e + \delta | \mathbf{R} \rangle \equiv -t \quad (32)$$

其中 δ 是位点 \mathbf{R} 到最近邻的单位矢量。Hamiltonian 简化为

$$H^{\text{TB}} = -t \sum_{\mathbf{R}, \delta} |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R} + \delta| + E_0 \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}| \quad (33)$$

无论底层晶格的形式如何，紧束缚模型都可以通过 Fourier 变换精确求解，

$$|\mathbf{R}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{k}\rangle \quad (34)$$

由此得到的 Hamiltonian,

$$H^{\text{TB}} = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| \quad (35)$$

取决于一个参数，即能带结构

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - t \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} \quad (36)$$

能带 $E(\mathbf{k})$ 定义了动量为 \mathbf{k} 的无相互作用粒子的能量，因此是自由粒子色散的 TB 类比。TB 模型可以看作是自由粒子问题的晶格类比。