

四川师范大学本科毕业论文

单层过渡金属硫族化合物的紧束缚模型的  
构建

学生姓名	曾晨曦
院系名称	物理与电子工程学院
专业名称	物理学
班 级	2019 级 3 班
学 号	2019070339
指导教师	程才
完成时间	2023 年 5 月 20 日

# 单层过渡金属硫族化合物紧束缚模型的构建

物理学专业

学生姓名:曾晨曦 指导教师:程才

**摘要:**认识紧束缚近似的过程离不开另一种近似:近自由电子近似。紧束缚近似和近自由电子近似是描述电子结构的两种极端情况,具有一定的相关性。在周期性势场中,若电子的势能随位置的变化(起伏)比较小,而电子的平均动能要比其势能的绝对值大得多,则电子的运动几乎是自由的。因此,我们可以把自由电子看成是它的零级近似,而将周期场的影响看成小的微扰。

本篇文章,我们首先对过渡金属硫族化合物的结构和性质进行概述,随后对能带理论和紧束缚近似进行详细推导和介绍,并以简单立方晶格的能带结构和紧束缚模型为实际例子。第3章主要是理论推导部分,我们会进行微扰的计算,了解量子态 $k$ 的取值,掌握波函数和色散关系,并将它们运用到紧束缚模型的构建中。第4章或许是本篇最难理解的部分,我们会将紧束缚模型运用在二维过渡金属硫族化合物的研究上,本文主要研究的是以 $\text{MoS}_2$ 为例构建紧束缚模型,同时也会采用第一性原理计算它们的能带结构以及紧束缚模型参数拟合。

紧束缚模型在我们的生活中和科学的探索中运用非常广,被广泛运用于拓扑物理学、拓扑光学等,甚至在DNA分子的研究中也大展拳脚。所以,鼓励对紧束缚模型有兴趣的人能坚持下来,静心钻研。本文的最后会对一些关于学习和使用能带理论和紧束缚模型的软件进行一个分享和介绍,以及使用的一些实际例子(如运用在石墨烯,或单层 $\text{MoS}_2$ )。希望这对阅读本文的读者,能有一定的收获。

**关键词:** 石墨烯; 单层 $\text{MoS}_2$ ; 能带结构; 谷电子学; 紧束缚模型

# The tight-binding model construction of the monolayer transition metal chalcogenides

Specialty: Physics

Undergraduate: Chenxi Zeng    Supervisor: Cai Cheng

**ABSTRACT:** The process of understanding the tight-binding approximation cannot be separated from another approximation: the nearly-free electron approximation. The tight-binding approximation and the nearly-free electron approximation are two extreme cases to describe the electronic structure, and they have a certain correlation. In the periodic potential field, if the potential energy of the electrons is relatively small (ups and downs), and the average kinetic energy of electrons is much greater than the absolute value of its potential energy, the electrons' movement is almost free. Therefore, we can consider free electrons as their zero-order approximation, and consider the influence of periodic fields as a small perturbation.

In this article, we first provide an overview of the structure and properties of transition metal chalcogenides, followed by a detailed derivation and introduction of energy band theory and tight-binding approximation, and practical examples of simple cubic lattice energy band structures and tight-binding models. Chapter 3 is mainly about theoretical derivation. We will calculate the perturbation, understand the value of quantum state  $k$ , and master the wave function and dispersion relation. Chapter 4 may be the most difficult part to understand in this article. We will apply the tight-binding model to the study of two-dimensional transition metal chalcogenides. The main focus of this article is to construct a tight-binding model using  $\text{MoS}_2$  as an example, and also use the first principles to calculate their band structures and fit the parameters of the tight-binding model.

The tight-binding model is widely used in our daily lives and scientific exploration and is widely used in topological physics, topological optics, and even in the study of DNA molecules. So, encourage those people who are interested in the tight-binding model to persevere and study calmly. At the end of this article, some software related to learning and using band theory and tight-binding models will be shared and introduced, as well as some practical examples used (such as in graphene or monolayer  $\text{MoS}_2$ ). We hope our work will benefit the ones who have read this

article.

**Keywords:** Graphene; Monolayer MoS<sub>2</sub>; Band structure; Valley Electronics;  
Tight-binding model

# 目 录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
1 引言.....	1
2 背景介绍.....	2
2.1 过渡金属硫族化合物.....	2
2.1.1 过渡金属.....	2
2.1.2 硫族元素和过渡金属硫族化合物.....	2
2.2 紧束缚模型.....	3
2.2.1 能带理论.....	3
2.2.2 紧束缚近似.....	4
3 理论推导.....	7
3.1 微扰的计算.....	7
3.2 量子态 $k$ 的取值、波函数和色散关系.....	8
3.3 紧束缚色散关系计算.....	9
3.4 有效质量近似.....	11
3.5 原子能级与能带的对应.....	13
4 过渡金属硫族化合物的紧束缚模型.....	14
4.1 以 $\text{MoS}_2$ 为例构建紧束缚模型.....	14
5 总结与展望.....	29
参考文献.....	30
附录.....	31
致谢.....	40

# 单层过渡金属硫族化合物的紧束缚模型的构建

## 1 引言

我们都知道，石墨烯在我们的日常生活中用处非常广泛，它具有优异的导电性、高的电子迁移率、大的比表面积以及好的柔韧性等独特的性质<sup>[1]</sup>。这也使得它能够在纳米电子器件、电化学储能还有能源转换等多个领域取得广泛的作用。

近几年，一种新的纳米片材料在慢慢进入人们的视线：过渡金属硫族化合物，也叫 TMDCs<sup>[2]</sup>。过渡金属硫族化合物纳米片材料展现出来非常不同寻常的物理和化学特性，这也使得它在场效应晶体管、光电子器件等方面具有重要的应用前景。可以这么说，如何更好地、更科学地使用过渡金属硫族化合物，对于科技的发展会带来重大的影响。那么，如何正确描述单层过渡金属硫族化合物的电子结构性质就显得尤其重要。目前比较流行的方式就是通过紧束缚模型来描述电子结构性质。

紧束缚模型在我们的生活中和科学的探索中运用非常广，被广泛运用于拓扑物理学、拓扑光学等，甚至在 DNA 分子的研究中也大展拳脚。紧束缚模型是一种描述固体材料的理论模型，它可以用来计算电子在固体中的能带结构、电学性质、磁学性质等物理量。由于固体是人们日常生活和工业生产中必不可少的基础材料，因此理解和研究固体的性质对于现代科技发展具有重要意义。此外，紧束缚模型还是当今凝聚态物理学中的重要研究方向之一。通过将不同类型的材料的差异抽象为不同的紧束缚模型参数，研究者可以更好地理解不同材料的电子结构和性质，推进新材料的研发以及相关应用的发展。因此，紧束缚模型在材料科学领域有着极高的重要性。既然紧束缚模型可以用来研究物质的结构和性质，那么我们便可以一举两得，同时兼顾紧束缚模型的学习以及过渡金属硫族化合物结构和性质的研究。

在本文中，我们会用过渡金属硫族化合物来尝试构建紧束缚模型，并在后续进行一些物理性质的相关计算。

## 2 背景介绍

### 2.1 过渡金属硫族化合物

#### 2.1.1 过渡金属

我们在初中初次认识化学这门学科的时候，就已经见识过“过渡元素”这个词了。“过渡金属”这一名词首先是由俄罗斯的科学家门捷列夫提出来的，并被用于指代元素周期表中的 8、9、10 三族元素<sup>[3]</sup>。门捷列夫认为，从碱金属到锰族元素是一个周期，而铜族到卤素元素又是一个周期，那么夹在这两个周期之间的元素一定有着过渡的性质，于是便称这些元素为“过渡元素”<sup>[4]</sup>。

过渡金属的特点是具有可变价电子和多种氧化态，在元素化学和配位化学中发挥着重要作用。过渡金属的物理和化学性质介于金属和非金属之间，具有高的熔点、良好的导电性、热稳定性和强的催化活性等特点。

由于有着丰富的氧化态和多种价电子构型，过渡金属可以形成多种不同的化合物，这些化合物在化学反应中经常充当催化剂和反应物。例如，铁催化剂在工业生产中广泛应用于氢化反应、加氢反应、氧化反应等领域。

此外，过渡金属还具有重要的生物学功能。例如，人体内的血红蛋白和骨组织中的骨化蛋白均含有铁和钙元素，具有重要的生理作用。过渡金属的研究对于理解生命系统和开发新材料具有重要意义。

#### 2.1.2 硫族元素和过渡金属硫族化合物

硫族元素是指位于周期表第 16 族的 6 种元素，分别为氧(O)、硫(S)、硒(Se)、碲(Te)、钋(Po)和六个卤素单质，它们在同一族中具有相似的物理和化学性质。

硫族元素的最外层电子属于  $p$  壳层电子，因此它们的化合价通常为-2，但其氧化态可达到+6 或更高。其中的氧和硫是地球上最重要的元素之一，在自然界中普遍存在于矿物、水、空气中，起着非常重要的生态与环保作用。

硫族元素还具有很多实际应用，如硫常用于制备硫酸等化合物，被广泛运用于纸浆漂白、化肥制造、橡胶工业等领域；硒、碲在半导体材料、核聚变反应堆中有着重要的应用；钋在医学放射性示踪剂、航天器能源等方面也有着广泛的应用。

而过渡金属硫族化合物，顾名思义指的是由过渡金属和硫族元素组成的化合物，通常具有复杂的晶体结构和多样的物理性质。它们广泛存在于自然界中，也是一类具有重要应用价值的材料。

过渡金属硫族化合物的晶体结构可以分为两种类型：层状结构和隧道结构。其中，层状结构的化合物，如  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$ ，通过层层叠加的方式组成六方晶格，每个晶格中央是一个由过渡金属和硫原子交替排列的“单层石墨烯”。这些层之间通过范德华力相互作用粘在一起，形成整个晶体。隧道结构的化合物，如  $\text{TiS}_2$

和  $\text{ZrS}_2$ ，则由一维链状结构堆积而成。

过渡金属硫族化合物通常具有优异的电学、磁学和光学性质，例如在光伏器件、催化剂、传感器等领域均有广泛应用。此外，它们还被应用于锂离子电池、润滑剂、薄膜材料等领域。

总之，过渡金属硫族化合物是目前研究和应用最广泛的功能材料之一，因其复杂的晶体结构和多样的性质而备受关注<sup>[5]</sup>。

## 2.2 紧束缚模型

### 2.2.1 能带理论

能带理论的产生与发展：

能带理论是物体学中一个非常重要的理论，能够描述材料中电子的行为和性质。它的产生与发展源于对金属导电机制的研究。

19 世纪末 20 世纪初，由于电学实验的发展，人们逐渐认识到金属导电是由自由电子运动所致。然而，自由电子模型无法解释金属在低温下呈现出的电阻等现象，这引起了科学家的关注。因此，人们开始探索材料中电子行为更深层次的机理和规律。

1913 年，德国物理学家索末菲(A. Sommerfeld)提出了能带理论中的第一项基本假设：材料中的电子不再被看作像自由电子那样随意地运动，而是只能位于确定的能量区域内。这些能量区域就被称为“能带”。这个概念被广泛接受，并成为固体物理学的奠基之一。

1928 年，英国物理学家布拉赫(F. Bloch)进一步发展了能带理论，提出了著名的布拉赫定理，该定理描述了晶体中电子在外场作用下的行为，建立了能带理论的核心数学形式。此后，能带理论得到了不断的完善和发展，包括引入材料局域化效应、开发有效的计算方法和应用于各种新型材料等领域，使其成为材料科学中的重要理论之一<sup>[6]</sup>。

能带理论是固体物理学中的重要理论，它解释了金属的导电性、半导体和绝缘体的差异等现象。能带理论的核心思想是将原子的价电子看作是在全晶体势场下运动的电子而非单个原子的电子。伴随能带理论进入人们视野的还有两个基本假设：

①玻恩-奥本海默绝热近似是用于描述电子运动的重要近似方法。该近似假设电子和原子的运动在时间上是分离的，即在电子的运动过程中，原子核的位置可以被视为固定不变的，这样就可以将问题简化为只考虑电子的运动，并以此来计算电子的能量、结构和振动等性质<sup>[7]</sup>。

②平均场近似是一种用于处理多体物质中相互作用效应的方法。其基本思想是将一个粒子所受到的所有相互作用都视为由周围其他粒子造成的平均场，而不



考虑粒子之间的具体相互作用。根据这个近似，材料中单个粒子的行为只受其它粒子的平均效应影响，从而方便地推导出许多复杂多体问题的解析解或数值解<sup>[7]</sup>。

这两种近似方法在物理学中被广泛使用。玻恩-奥本海默绝热近似在理论化学中尤为重要，在计算分子结构、反应活性、光谱和电荷转移等问题时都发挥了重要的作用。平均场近似在统计物理学领域中得到广泛应用，可以解决多体问题的统计力学性质，并被广泛应用于材料科学、凝聚态物理学和核物理学等方面。

### 2.2.2 紧束缚近似

紧束缚近似是一种在固体物理学中常用的计算方法，用于描述原子间电子的相互作用和能带结构。紧束缚近似假设，晶体中的电子主要由离散的原子提供，电子在一个原子与另一个相邻原子之间运动时，只感受到这两个原子的局部势场。这样，将整个晶体看作是一个集合了许多局部势场的电子组成的系统，可以采用单个原子波函数的线性组合来计算晶体中电子的波函数。

紧束缚近似的基本思想是，在每个原子上，电子首先填满内层电子轨道，而价层电子处于相对较高的能量状态中。这些价层电子在附近的原子之间被局限在小的空间区域内，并且只在离开它们所在的原子时才会输运到其它原子上。

对于给定的晶体，紧束缚近似通过求解特征方程来确定能带结构，这个公式给出了电子能量随着动量的变化而变化的关系。这个经典的计算方法也考虑了局部的势能以及相邻原子之间的相互作用，因此可以用于许多不同类型的材料。紧束缚近似方法的优点在于可以考虑到原子之间的相互作用，计算结果比较准确，尤其适用于描述具有局域化电子的物质。同时，由于该方法只需考虑少量自由度，因此计算速度快，适用于计算大型晶体的电子结构。

我们先回忆一下能带理论的三个基本近似：

1. Born-Oppenheimer (绝热近似)：电子运动与核运动分离，将多粒子的多体问题简化为多电子的问题。将晶体中电子的能量分为多个能量区间（能带），并假设每个能带内的电子具有相同的能量。这个近似假定在能隙中不存在电子能量状态，而且仅考虑了价带和导带之间的跃迁，不考虑其他能带之间的跃迁。这简化了计算过程并提高了计算速度，同时也比较适用于描述晶体的导电性质。

2. Hartree-Fock 近似（平均场近似）：将多电子问题化为单电子问题。更精确的单电子理论是密度泛函理论。这个近似假定晶体中每个电子都是在平均势场下运动，并且不受其他电子的干扰。这意味着我们可以将所有电子看作是独立的，通过求解每一个电子的单粒子薛定谔方程来研究整个晶体的电子结构。

3. 周期场近似：所有离子势场和其他电子的平均势场被简化为周期性势场。晶体中的原子形成周期性排列的结构，这会导致晶体中的电子所感受到的势场也

具有同样的周期性。因此，我们可以将周期性势场视为一个周期性函数并进行傅里叶级数展开，展开后的项数可以根据需要选取合适的截断值以保证计算精度。

这三种基本近似使得我们可以比较容易地理解和计算晶体中电子的能量状态，并研究这些状态在材料性质中所起的作用。虽然这些近似存在一定的局限性，但它们为现代固态物理提供了重要的信息基础。在这三个基本近似下我们只考虑两个极端情况：近自由电子近似和紧束缚近似。

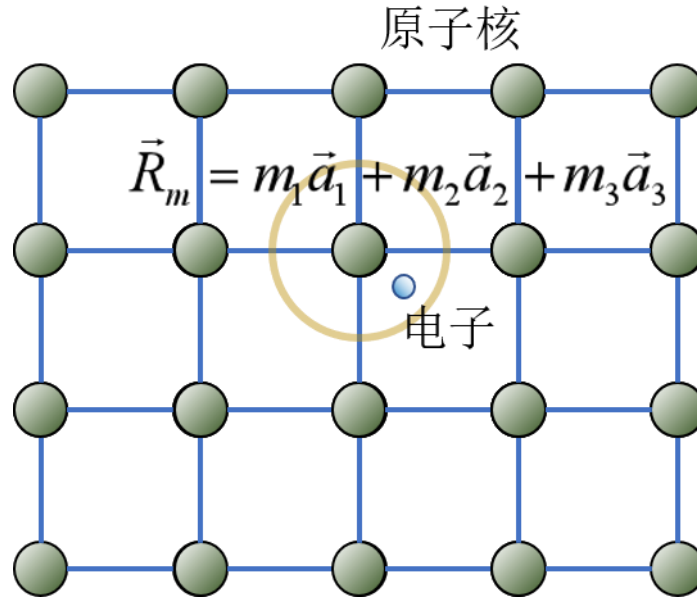


图 1. 紧束缚近似示意图

紧束缚近似方法的思想：1.能带形成的另一种思路。2.如图 1 所示，电子在一个原子（格点）附近运动时，主要受到该原子势场的作用，而将其他原子势场的作用看作是微扰。3.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。4.原子轨道线性组合法<sup>[8]</sup>。

假定是简单晶体，每个原胞中只有一个原子，电子在第  $m$  个原子附近运动，其他原子的作用是微扰  $\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$

零级近似，孤立原子中电子满足的薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m)\right]\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \quad (2.2.1)$$

其中  $\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$  为电子的束缚态波函数， $V(\vec{r} - \vec{R}_m)$  为  $\vec{R}_m$  格点的原子在  $\vec{r}$  处的势场， $\varepsilon_i$  为电子第  $i$  个束缚态的能级。在紧束缚近似中，这些看作微扰的零级近似。

晶体中电子的波函数  $\psi(\vec{r})$  满足的薛定谔方程  $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$

$U(\vec{r})$  为晶体的周期性势场也就是所有原子的势场之和。

对方程进行变换：先加上一个  $V(\vec{r}-\vec{R}_m)$  再减去一个  $V(\vec{r}-\vec{R}_m)$ ，可得：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}-\vec{R}_m)\right]\psi(\vec{r}) + [U(\vec{r}) - V(\vec{r}-\vec{R}_m)]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.2.2)$$

其中  $U(\vec{r}) - V(\vec{r}-\vec{R}_m)$  为微扰作用。 $U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})$  指的是周期性势场减去原子的势场，它仍为负值。

### 3 理论推导

#### 3.1 微扰的计算

微扰以后电子的运动状态：假如晶体中有  $N$  个原子（也就是有  $N$  个格点），环绕不同的格点，就有  $N$  个类似的波函数，它们具有相同的能量本征值  $\varepsilon_i$  [9]。或者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：

$$\psi(\vec{r}) = \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \quad (3.1.1)$$

电子的薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})\right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (3.1.2)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m)\right] \psi(\vec{r}) + [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (3.1.3)$$

将 (3.1.1) 带入 (3.1.2) 可得：

$$\sum_m a_m [\varepsilon_i + U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = E \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \quad (3.1.4)$$

近似：由于原子半径要比原子间距小很多，我们认为重叠积分几乎是 0，不同格点的  $\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$  重叠很小，我们用  $\phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n)$  左乘上面方程，再通过积分得到：

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

$$\sum_m a_m \{ \varepsilon_i \delta_{nm} + \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) d\vec{r} \} = E a_n \quad (3.1.5)$$

化简后得到：

$$\sum_m a_m \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) d\vec{r} = (E - \varepsilon_i) a_n \quad (3.1.6)$$

$\phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n)$  有  $N$  种可能选取，方程是  $N$  个联立方程中的一个方程，我们把变量替换一下： $\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{R}_m$

由于势场是一个晶格周期函数，所以势场具有周期性  $U(\vec{\xi} + \vec{R}_m) = U(\vec{\xi})$ ，我们引入一个新的函数：

$J(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$  只依赖于两个晶格矢量的差——表示方程中的积分项得到：

$$\int \phi_i^*[\vec{\xi} - (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi} = -J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \quad (3.1.7)$$

所以这个积分只取决于原子相对位置  $(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$ ，而  $U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})$  由于是周期性势场减去原子的势场，所以它仍为负值。

方程化简后得到

$$-\sum_m a_m J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) = (E - \varepsilon_i) a_n \quad (3.1.8)$$

它为  $N$  个线性齐次方程组中的一个。为了使波函数满足布洛赫定理，我们令方程的解为：  $a_m = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$  和  $a_n = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$ 。其中  $\vec{k}$  为任意常数矢量，得到

$$E - \varepsilon_i = -\sum_m J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \quad (3.1.9)$$

再令  $\vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m$ ，则有

$$E - \varepsilon_i = -\sum_m J(\vec{R}_s) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \quad (3.1.10)$$

对于确定的  $\vec{k}$ ，有波函数：  $\psi_k(\vec{r}) = \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ，  $a_m = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$   
晶体中电子的波函数：

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \quad (3.1.11)$$

其中  $N$  为原胞数，能量的本征值为

$$E - \varepsilon_i = -\sum_m J(\vec{R}_s) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \quad (3.1.12)$$

### 3.2 量子态 $k$ 的取值、波函数和色散关系

晶体中电子的波函数具有布洛赫函数形式  $\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ ，我们

将它改写为：

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left[ \sum_m e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_m)} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \right] \quad (3.2.1)$$

其中  $\left[ \sum_m e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_m)} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \right]$  为晶格周期性函数根据布洛赫定理推论

$\psi_n(\vec{r} + \vec{R}_m, r)$  与  $\psi_n(\vec{r}, r)$  等价， $\vec{k}$  为简约波矢，取值限制在简约布里渊区。

周期性边界条件：

$$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3 \quad (3.2.2)$$

$\vec{k}$  的取值有  $N$  个（原胞数），每一个  $\vec{k}$  值对应波函数  $\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$

(1) 晶体中电子波函数  $\psi_k(\vec{r})$ 。(2) 原子束缚态波函数  $\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$ 。(1) 和 (2) 存

在么正变换。  $\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$  ——  $N$  个波函数表示为：

$$\begin{pmatrix} \psi_{k_1} \\ \psi_{k_2} \\ \vdots \\ \psi_{k_N} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_1} & e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_2} & \dots & e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_N} \\ e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_1} & e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_2} & \dots & e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}_1} & e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}_2} & \dots & e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_1) \\ \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_2) \\ \vdots \\ \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_N) \end{pmatrix} \quad (3.2.3)$$

这与一般的简并微扰一样，相当于进行了表象变换；由 $\{\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)\}$ 表象变换成了 $\{\psi_k(\vec{r})\}$ 表象；在新的表象 $\{\psi_k(\vec{r})\}$ 中哈密顿矩阵是对角化的；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， $E(\vec{k})$ 将形成一个准连续的能带。原子结合成固体后，电子具有的能级形成一系列能带。

### 3.3 紧束缚色散关系计算

能量的本征值：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \quad (3.3.1)$$

将上式简化处理后可得

$$-J(\vec{R}_s) = \int \phi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi} \quad (3.3.2)$$

其中 $\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{R}_m$ ， $\vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m$ 。 $\phi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s)$ 和 $\phi_i(\vec{\xi})$ 表示相距 $(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$

两个格点的孤立原子波函数。且当两个函数有一定重合时，积分才不为0。再观察式子

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

若完全的重叠，有 $\vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m = 0$

$$J_0 = - \int \phi_i^*(\vec{\xi}) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi} \quad (3.3.3)$$

$$J_0 = - \int |\phi_i(\vec{\xi})|^2 [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] d\vec{\xi} \quad (3.3.4)$$

其次考虑近邻格点的格矢， $\vec{R}_s$ 对应的矩阵元（最近邻项）

能量本征值：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{\vec{R}_s = n \cdot n} J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \quad (3.3.5)$$

在简单立方晶格晶体中由原子 $s$ 态形成的能带 $E_s(k)$ 数是球对称的，在各个方向重叠积分相同。 $J(\vec{R}_s)$ 具有相同的值，表示为 $J_1 = J(\vec{R}_s)$ 。

S态波函数为偶宇称， $\phi_s(-\vec{r}) = \phi_s(\vec{r})$

$$J_1 = J(\vec{R}_s) = -\int \phi_i^*(\vec{\xi})[U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})]\phi_i(\vec{\xi})d\vec{\xi} > 0$$

所以：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - J_1 \sum_{\vec{R}_s = n \cdot \vec{a}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \quad (3.3.6)$$

在探究紧束缚色散关系的计算时，我们以简单立方为例，简单立方有 6 个近邻格点，如图 2(a) 所示，6 个最近邻格点的晶格矢量我们用  $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \vec{R}_4, \vec{R}_5, \vec{R}_6$  来表示，其中  $\vec{R}_1 = a\vec{i}, \vec{R}_2 = -a\vec{i}, \vec{R}_3 = a\vec{j}, \vec{R}_4 = -a\vec{j}, \vec{R}_5 = a\vec{k}, \vec{R}_6 = -a\vec{k}$ 。

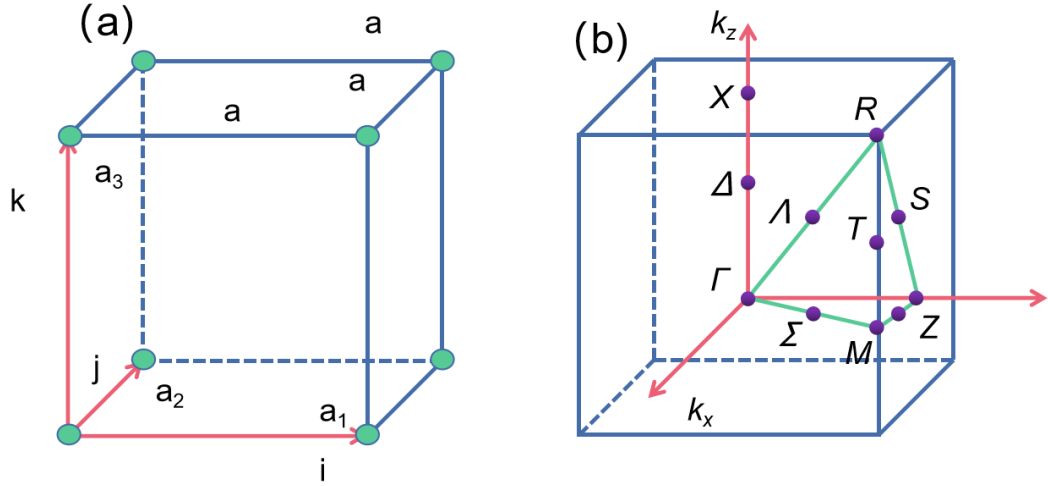


图 2. (a) 简单立方晶体中的原子的最近邻示意图；(b) 简单立方晶体中的第一布里渊区。

在坐标系中我们把  $k$  的分量用  $\vec{k} = k_x\vec{i} + k_y\vec{j} + k_z\vec{k}$  来表示，将它代入

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - J_1 \sum_{\vec{R}_s = n \cdot \vec{a}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}, \text{ 可以得到:}$$

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

$J_1$  一共有 6 项，分别对应 6 个最近邻原子。我们可以把这 6 项两两整合起来，得到：

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

将第一布里渊区中的几个点，如图 2 (b)，分别都带入到上式中，可以得到每个点分别对应的能量：

$$\Gamma : \vec{k} = (0, 0, 0), E^\Gamma = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1$$

$$X : \vec{k} = (0, 0, \frac{\pi}{a}), E^X = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1$$

$$R : \vec{k} = (\pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{a}), E^R = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1$$

$$M: \vec{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0), E^M = \varepsilon_i - J_0 + 2J_1$$

$$Z: \vec{k} = (\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{a}, 0), E^Z = \varepsilon_i - J_0$$

这样我们就可以沿着不同的  $k$  方向画一个能量  $E$  和  $k$  的关系，最终就可以得到这条带的色散曲线。

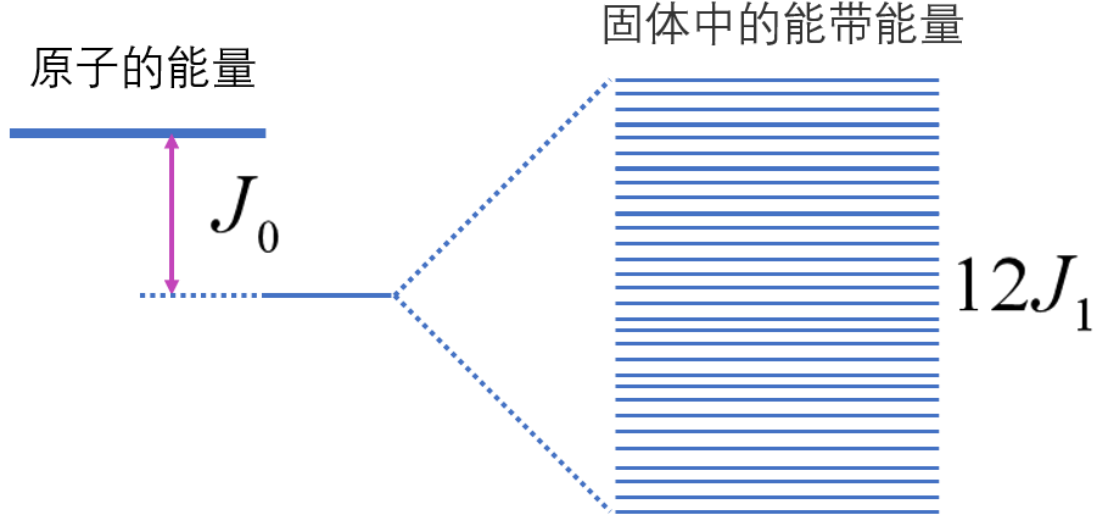


图 3. 能带的色散曲线。

其中  $\Gamma$  点和  $R$  点分别对应能带底和能带顶，有：

$$\Gamma: E^\Gamma = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1, \quad J_1 > 0; \quad R: E^R = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1, \quad J_1 = J(\vec{R}_s)$$

$$-J(\vec{R}_s) = \int \phi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi} \quad (3.3.7)$$

带宽取决于  $J_1$ ，大小取决于近邻原子波函数之间的相互重叠，重叠越多，形成能带越宽，有效质量越小，越容易公有化运动。而外层价电子波函数交叠程度大，形成的能带宽，内层电子波函数交叠程度小，能带比较窄，有效质量大，越难公有化运动。

### 3.4 有效质量近似

有效质量近似就是周期场的影响概况成有效质量的变化，一般能带顶和能带底附近常常可以采用有效质量近似。在有效质量近似下，前面自由电子情况的结论，可以推广到晶体中的电子，只需要用有效质量  $m^*$  替代自由电子质量  $m$ 。

$$[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (3.4.1)$$

能带顶或能带底附近  $E(\vec{k})$  关系可以用自由电子关系代替，仅仅  $m$  变为  $m^*$ 。

$$E(\vec{k}) \rightarrow E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$



以简单立方晶体为例讨论有效质量，在  $E_s(k)$  能带底部  $\Gamma: \vec{k} = (0,0,0)$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (3.4.2)$$

将上式在  $\vec{k} = (0,0,0)$  附近按泰勒级数展开：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1\left\{(1 - \frac{1}{2}k_x^2 a^2) + (1 - \frac{1}{2}k_y^2 a^2) + (1 - \frac{1}{2}k_z^2 a^2)\right\} \quad (3.4.3)$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1 + J_1(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)a^2 \quad (3.4.4)$$

我们将与  $k^2$  无关的项，也就是  $\varepsilon_i - J_0 - 6J_1$  定义为能量的最小值，

$$E_{\min} = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1$$

$$E(\vec{k}) = E_{\min} + \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (3.4.5)$$

能带底部电子的有效质量  $m^* = \frac{\hbar^2}{2J_1 a^2}$ 。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：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1\{\cos(\pi + a\delta k_x) + \cos(\pi + a\delta k_y) + \cos(\pi + a\delta k_z)\} \quad (3.4.6)$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(-\cos a\delta k_x - \cos a\delta k_y - \cos a\delta k_z) \quad (3.4.7)$$

因为  $\cos x \approx 1 - \frac{1}{2}x^2$ ，所以：

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(-1 + \frac{1}{2}a^2\delta k_x^2 - 1 + \frac{1}{2}a^2\delta k_y^2 - 1 + \frac{1}{2}a^2\delta k_z^2) \quad (3.4.8)$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1 - J_1 a^2(\delta k_x^2 + \delta k_y^2 + \delta k_z^2) \quad (3.4.9)$$

同样地，将与  $k^2$  无关的项  $\varepsilon_i - J_0 + 6J_1$  定义为能量的最大值，

$$E_{\max} = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1$$

$$E(\vec{k}) = E_{\max} + \frac{\hbar^2}{2m^*}(\delta k_x^2 + \delta k_y^2 + \delta k_z^2) \quad (3.4.10)$$

能带顶部电子的有效质量  $m^* = \frac{\hbar^2}{2J_1 a^2}$ 。

### 3.5 原子能级与能带的对应

原子能级与能带的对应：(1) 一个原子能级 $\varepsilon_i$ 对应一个能带，不同的原子能级对应不同的能带。当原子形成固体后，形成了一系列能带。(2) 能量较低的能级对应于内层的电子，不同原子间很少重叠，能带较窄。(3) 能量较高的能级对应于外层的电子，不同原子间重叠很多，能带较宽。(4) 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。(5) 由于  $p$  态是三重简并的，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<sup>[10]</sup>。

在紧束缚讨论中，如果对于内层电子能级和能带有一一对应的关系，可以只考虑不同原子、相同原子态之间的相互作用。如果对于外层电子，能级和能带的对应关系较为复杂，主要由几个能量相近的原子态相互组合形成能带，例如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。

解决这类问题一般的处理方法：先将各原子态组成布洛赫和，再将能带中的电子态写成布洛赫和的线性组合，最后代入薛定谔方程求解组合系数和能量本征值<sup>[11]</sup>。

## 4 过渡金属硫族化合物的紧束缚模型

### 4.1 以 $\text{MoS}_2$ 为例构建紧束缚模型

过渡金属硫化物是一类层状材料，基本化学式可写作  $\text{MX}_2$ ，其中  $\text{M}$  代表的是过渡金属元素， $\text{X}$  表示硫属元素。近几年来，单层 VIB 族过渡金属二硫化物由于其独特的、非凡的电子特性和光学特性而引起了人们的注意。这些二维半导体在可见光频率范围内具有的直接带隙，并在室温下有出色的迁移率，使其成为电子和光电应用的有前途的候选者<sup>[12]</sup>。

单层 VIB 族过渡金属二硫化物可被视为石墨烯的半导体类似物，其导带底和价带顶均位于第一布里渊区 (BZ) 的两个角： $K$  点和  $-K$  点，如图 4(c) 所示。因此，电子和空穴获得了额外的“谷自由度”（谷自由度这个名词来源于谷电子学，由于电子具有不同的内秉自由度，比如电荷，自旋。通过电荷进行操纵，就形成了电荷器件，电荷器件已经得到了长足的发展。而数十年来通过对自旋进行操纵，自旋电子学已经发展成熟，自旋电子学器件也成为了具有理想性质的电子器件。而最近几年，谷自由度的发现和操纵已经让谷电子学器件成为了可能，而过渡金属硫族化合物是研究谷电子学非常理想的平台。）

根据早期的理论研究和预测，单层 VIB 族过渡金属二硫化物中的空间反演对称性破缺会产生依赖于谷的光学跃迁选择规则，其中  $K$  和  $-K$  中的带间跃迁谷优先耦合左旋或右旋圆偏振光。这一预测导致了在单层  $\text{MoS}_2$  中通过圆偏振光对谷极化进行动态泵浦的首次实验观察，随后证明了双层  $\text{MoS}_2$  中谷圆二色性和谷相干性的电控制在单层  $\text{WSe}_2$  中。此外，由于材料中存在巨大的自旋轨道耦合，空间反演对称性的破缺也允许自旋和谷自由度之间存在强耦合。

为了解决过渡金属二硫化物系统中所有有趣的现象，要有一个简单而准确的模型来指导所涉及的物理和对称性。到目前为止，只有两种类型的方法已被考虑用于实现此目标：有效哈密顿量模型（ $k \cdot p$  模型）和紧束缚哈密顿量。虽然这两种方法都很有价值也十分有趣，但它们各自都有一定的缺陷：在有效哈密顿量模型方法中，由于涉及的基函数和参数数量很少，物理是透明的，但不一定准确或可靠。在紧束缚哈密顿量的方法中，拟合模型具有所需的精度，但缺乏简单的物理基础和透明性；拟合中涉及的大量参数不是唯一的，也可能导致结果不一致，尤其是与表面态等相关的结果。

我们决定从  $\text{MoS}_2$  入手，提出一个三带紧束缚模型。用于描述以  $\text{MoS}_2$  为例子的 VIB 族过渡金属二硫化物  $\text{MX}_2$  单层中的低能物理模型。由于导带底和价带顶主要由  $\text{M}$  原子的  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道贡献，因此基于单层的对称性使用这三个轨道构建三带紧束缚 (TB) 模型。TB 模型的参数是根据单层  $\text{MX}_2$  的第一性原理计算能带拟合所得。涉及到次近邻跳跃的 TB 模型可以很好地再现整个布里渊区的能带。通过包括  $\text{M}$  原子的自旋轨道相互作用，可以很好地解释价带

中的自旋轨道耦合。导带还表现出小的谷依赖性自旋分裂，其在  $\text{MoX}_2$  和  $\text{WX}_2$  之间具有整体符号差异。我们讨论了对三能带模型进行这些修正的起源。这里开发的三能带 TB 模型可以有效地解释  $\text{MX}_2$  中的低能物理单分子层，其简单性在研究多体物理和边缘态物理时特别有用。

我们仅使用 M 原子的  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道开发了一个基于最小对称性的三能带 TB 模型。通过仅包括最近邻 (NN) 跳跃，此 TB 模型足以捕获  $\pm k$  谷中的带边特性，包括能量色散和 Berry 曲率。我们模型中的所有参数都是通过拟合第一性原理 (FP) 能带准确确定的，并且  $\text{X} = \text{Te}$  的结果也出于系统目的显示，尽管  $\text{MTe}_2$  单分子层现在还没有通过实验实现。SOC 效应是在自旋轨道相互作用的近似下研究的，这会导致  $K$  点处的大价带自旋分裂。此外，对于最近提到的  $K$  处的小而有限的导带自旋分裂，这里揭示了符号差异在  $\text{MoX}_2$  和  $\text{WX}_2$  之间，并表明这种分裂可以部分解释为对三能带模型的微扰校正。我们的模型提供了一个包含各种交互作用的最初起点。

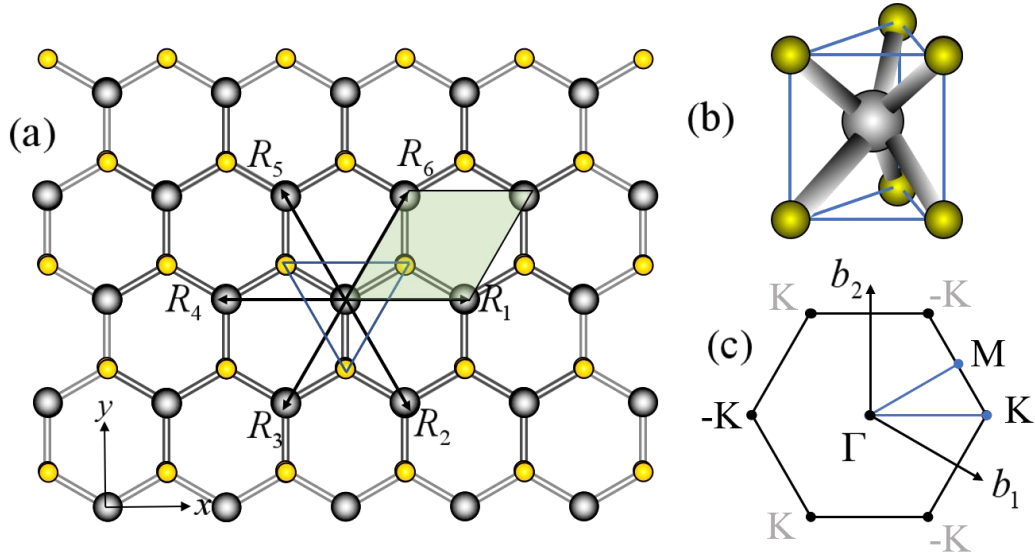


图 4. (a) 单层  $\text{MX}_2$  的顶视图，大的小球表示 M 原子，小的球表示 X 原子， $R_1$ - $R_6$  表示最近邻跃迁，阴影部分表示二维晶格原胞；(b) 三棱柱配位结构示意图；(c) 具有高对称  $k$  点的二维第一布里渊区。

在如图 4 中的(a)图所示，当我们观察单层  $\text{MX}_2$  的顶视图时，大球体表示的是过渡金属元素，小球体表示的是硫族元素。 $R_1$  到  $R_6$  显示的是 MM 的最近邻。透明的阴影菱形区域显示的是具有晶格常数  $a$  的二维 (2D) 晶胞。图 (b) 对应的是图(a)中的蓝色三角形部分（在  $a$  图中正中心的三个黄色小球体连接的蓝色三角形图案）。在图(c)表示的二维第一布里渊区示意图中， $b_1$  和  $b_2$  是倒数基向量，两个不等价的谷用黑色的  $K$  和  $-K$  来表示，而它们的等效对应物以灰色显示。

我们首先分析对称性和轨道以确定基数，然后给出涉及 NN、MM 跳跃的三能带 TB 模型，最后引入最多 TNN 跃迁来完善 TB 模型。单层  $\text{MX}_2$  具有  $D_{3h}$  点群对称性，其结构如图 5、图 6 所示。从早期的理论研究和最近的 FP 调查我们知道，带边附近的单层  $\text{MoS}_2$  的布洛赫态主要由 Mo 原子  $d$  轨道组成，尤其是  $d_{z^2}$ 、

$d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道。图中清楚地表明来自  $s$  轨道的贡献是可以忽略不计，来自  $p$  轨道的那些在带边附近非常小， $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道是导带和价带的主要成分。

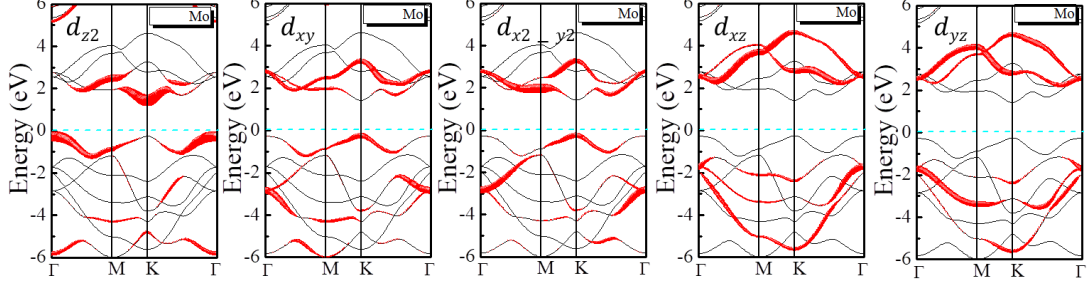


图 5. M 原子的 5 个  $d$  轨道贡献 (以  $\text{MoS}_2$  为列), 从左到右分别为  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道的贡献, 红色圈的大小表示轨道贡献的权重, 费米能量设置为零。

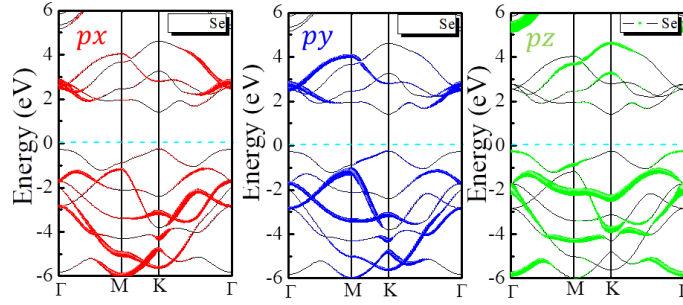


图 6. X 原子的 3 个  $p$  轨道贡献 (以  $\text{MoS}_2$  为列), 从左到右分别为  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  轨道的贡献, 圆圈的大小表示轨道贡献的权重, 费米能量设置为零。

三角棱柱配位将 Mo 原子的  $d$  轨道分为三类:  $A'_1\{d_{z^2}\}$ 、 $E'\{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\}$  和  $E''\{d_{xz}, d_{yz}\}$ , 点群  $D_{3h}$  的不可约表示(IR)的 Mulliken 符号。x-y 平面的反射对称性  $\hat{\sigma}_h$  允许仅在  $A'_1$  和  $E'$  类别中的轨道之间进行杂化, 使  $A'_1$  与  $E'$  带解耦。上述分析也适用于  $\text{MX}_2$  的所有单层。因此, 构建单层  $\text{MX}_2$  的三能带 TB 模型是合理的, 该模型可以通过使用 M 原子的  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道的最小集合考虑  $d$ - $d$  跃迁来捕获主要的低能物理作为基础。显然, 仅使用三个  $d$  轨道而忽略碱基的 X- $p$  轨道是一种近似, 以下称为“三能带近似”。为了方便地用  $D_{3h}$  点群的对称性来描述原子基, 我们把它表示为  $|\phi_\mu^j\rangle (\mu=1, \dots, l_j)$ 。其中  $|\phi_1^1\rangle = d_{z^2}$ ,  $|\phi_2^1\rangle = d_{xy}$ ,

$|\phi_2^2\rangle = d_{x^2-y^2}$ 。  $J=1$  对应  $A'_1$ ，  $j=2$  对应  $E'$ ，  $l_j$  对应  $j$  个 IR 维数。然后是哈密顿量的矩阵元素  $\hat{H}$  可以很容易地获得，因为  $H_{\mu\mu'}^{jj'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} E_{\mu\mu'}^{jj'}(\vec{R})$ ，其中  $E_{\mu\mu'}^{jj'}(\vec{R}) = \langle \phi_{\mu}^j(\vec{r}) | \hat{H} | \phi_{\mu'}^{j'}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$  是原子轨道之间的跃迁积分， $|\phi_{\mu}^j\rangle$  为 0 并且  $|\phi_{\mu'}^{j'}\rangle$  为晶格常量  $\vec{R}$ 。我们假定一个值  $E_{\mu\mu'}^{jj'}(\vec{R})$ ，所有相邻位置的跃迁积分可以由  $E_{\mu\mu'}^{jj'}(\hat{g}_n \vec{R}) = D^j(\hat{g}_n) E_{\mu\mu'}^{jj'}(\vec{R}) [D^{j'}(\hat{g}_n)]$  来表示。其中  $D^j(\hat{g}_n)$  是第  $j$  个 IR 矩阵，其维度为  $l_j \times l_j$ ，而具有  $l_j \times l_j$  维度的矩阵  $E^{jj'}(\vec{R})$  是由  $E_{\mu\mu'}^{jj'}(\vec{R})$  组成的。 $\hat{g}$ 's 是  $D_{3h}$  对称运算的子集，包括  $\{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}'_v, \hat{\sigma}''_v\}$ 。其中  $\hat{E}$  表示恒等运算， $\hat{C}_3$  表示绕  $z$  轴旋转  $\frac{2\pi}{3}$ ， $\hat{\sigma}_v$  表示在图 4 (a) 中垂直于  $x$ - $y$  平面且通过  $R_1$  和  $R_6$  角平分线的平面上的反射。而  $\hat{\sigma}'_v$  和  $\hat{\sigma}''_v$  可以通过将  $\hat{\sigma}_v$  绕  $z$  轴旋转  $\frac{2\pi}{3}$  和  $\frac{4\pi}{3}$  获得。使用以上对称关系，我们可以将参数，即跃迁积分，减少到一个最小集合。我们强调这些基于对称性的  $d$ - $d$  跃迁不仅包括 M 原子的直接  $d$ - $d$  相互作用，还包括由 X- $p$  轨道介入的间接相互作用。

我们介绍仅涉及 NN  $d$ - $d$  跃迁的三能带 TB 模型，以下简称为“NN TB”。确定每个哈密顿矩阵元素后，我们得到三能带 NN TB 哈密顿量

$\Gamma = (0,0)$	$K = (\frac{4\pi}{3a}, 0)$	$M = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{\sqrt{3}a})$
$\varepsilon_1 + 6t_0$	$\varepsilon_2 - \frac{3}{2}(t_{11} + t_{22}) - 3\sqrt{3}t_{12}$	$f_1 - f_2$
$\varepsilon_2 + 3(t_{11} + t_{22})$	$\varepsilon_1 - 3t_0$	$\varepsilon_2 + t_{11} - 3t_{22}$
	$\varepsilon_2 - \frac{3}{2}(t_{11} + t_{22}) + 3\sqrt{3}t_{12}$	$f_1 + f_2$

表 I ( $f_1$  和  $f_2$  是独立于  $t_1$  的函数)

$$f_1 = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - t_0 - \frac{3}{2}t_{11} + \frac{1}{2}t_{22} \quad (4.1.1)$$

$$f_2 = \frac{1}{2}\sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - 2t_0 + 3t_{11} - t_{22})^2 + 64t_2^2} \quad (4.1.2)$$

$$H^{NN}(k) = \begin{bmatrix} h_0 & h_1 & h_2 \\ h_1^* & h_{11} & h_{12} \\ h_2^* & h_{12}^* & h_{22} \end{bmatrix} \quad (4.1.3)$$

其中

$$h_0 = 2t_0(\cos 2\alpha + 2\cos \alpha \cos \beta) + \varepsilon_1 \quad (4.1.4)$$

$$h_1 = -2\sqrt{3}t_2 \sin \alpha \sin \beta + 2it_1(\sin 2\alpha + 2\sin \alpha \cos \beta) \quad (4.1.5)$$

$$h_2 = 2t_2(\cos 2\alpha - \cos \alpha \cos \beta) + 2\sqrt{3}it_1 \cos \alpha \sin \beta \quad (4.1.6)$$

$$h_{11} = 2t_{11} \cos 2\alpha + (t_{11} + 3t_{22}) \cos \alpha \cos \beta + \varepsilon_2 \quad (4.1.7)$$

$$h_{22} = 2t_{22} \cos 2\alpha + (3t_{11} + t_{22}) \cos \alpha \cos \beta + \varepsilon_2 \quad (4.1.8)$$

$$h_{12} = \sqrt{3}(3t_{22} - t_{11}) \sin \alpha \sin \beta + 4it_{12} \sin \alpha (\cos \alpha - \cos \beta) \quad (4.1.9)$$

$$(\alpha, \beta) = \left( \frac{1}{2}k_x a, \frac{\sqrt{3}}{2}k_y a \right) \quad (4.1.10)$$

其中,  $t_0 = E_{11}^{11}(\mathbf{R}_1)$ ,  $t_1 = E_{11}^{12}(\mathbf{R}_1)$ ,  $t_2 = E_{12}^{12}(\mathbf{R}_1)$ ,  $t_{11} = E_{11}^{22}(\mathbf{R}_1)$ ,  $t_{12} = E_{12}^{22}(\mathbf{R}_1)$ ,

$t_{22} = E_{22}^{22}(\mathbf{R}_1)$ 。

并且,  $\varepsilon_j$  是对应于原子轨道  $|\phi_\mu^j\rangle$  的在位能。需要注意的是, 为了简单起见, 我们假设每对不同基底之间是正交的; 因此, 省略了基的重叠矩阵, 仅考虑哈密顿矩阵  $H^{MN}(\mathbf{k})$ 。受限于系统的对称性, 在和  $t_{22}$  中有八个独立的参数:  $H^{MN}(\mathbf{k})$ :  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_{11}$ ,  $t_{12}$  和  $t_{22}$ 。

为了准确确定 TB 模型中的八个参数, 我们根据 FP 结果拟合能带结构。由于我们主要对  $\pm K$  点附近的低能物理感兴趣, 并且我们的分析完全基于对称性, 我们在高对称性  $K$  点处拟合能带能量, 以及根据导带和价带附近的能量进行最小二乘拟合  $K$ 。通过在广义梯度近似 (GGA) 和情况下拟合  $\text{MX}_2$  弛松单层的 FP 带结构, 我们得到下表 II 中列出的 TB 参数和下图 7 中所示的相应带结构:

	$a$ (Å)	$z_{x-x}$ (Å)	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_{11}$	$t_{12}$	$t_{22}$
GGA										
MoS <sub>2</sub>	3.190	3.130	1.046	2.104	-0.184	0.401	0.507	0.218	0.338	0.057
WS <sub>2</sub>	3.191	3.144	1.130	2.275	-0.206	0.567	0.536	0.286	0.384	-0.061
MoSe <sub>2</sub>	3.326	3.345	0.919	2.065	-0.188	0.317	0.456	0.211	0.290	0.130
WSe <sub>2</sub>	3.325	3.363	0.943	2.179	-0.207	0.457	0.486	0.263	0.329	0.034
MoTe <sub>2</sub>	3.557	3.620	0.605	1.972	-0.169	0.228	0.390	0.207	0.239	0.252
WTe <sub>2</sub>	3.560	3.632	0.606	2.102	-0.175	0.342	0.410	0.233	0.270	0.190

表 II

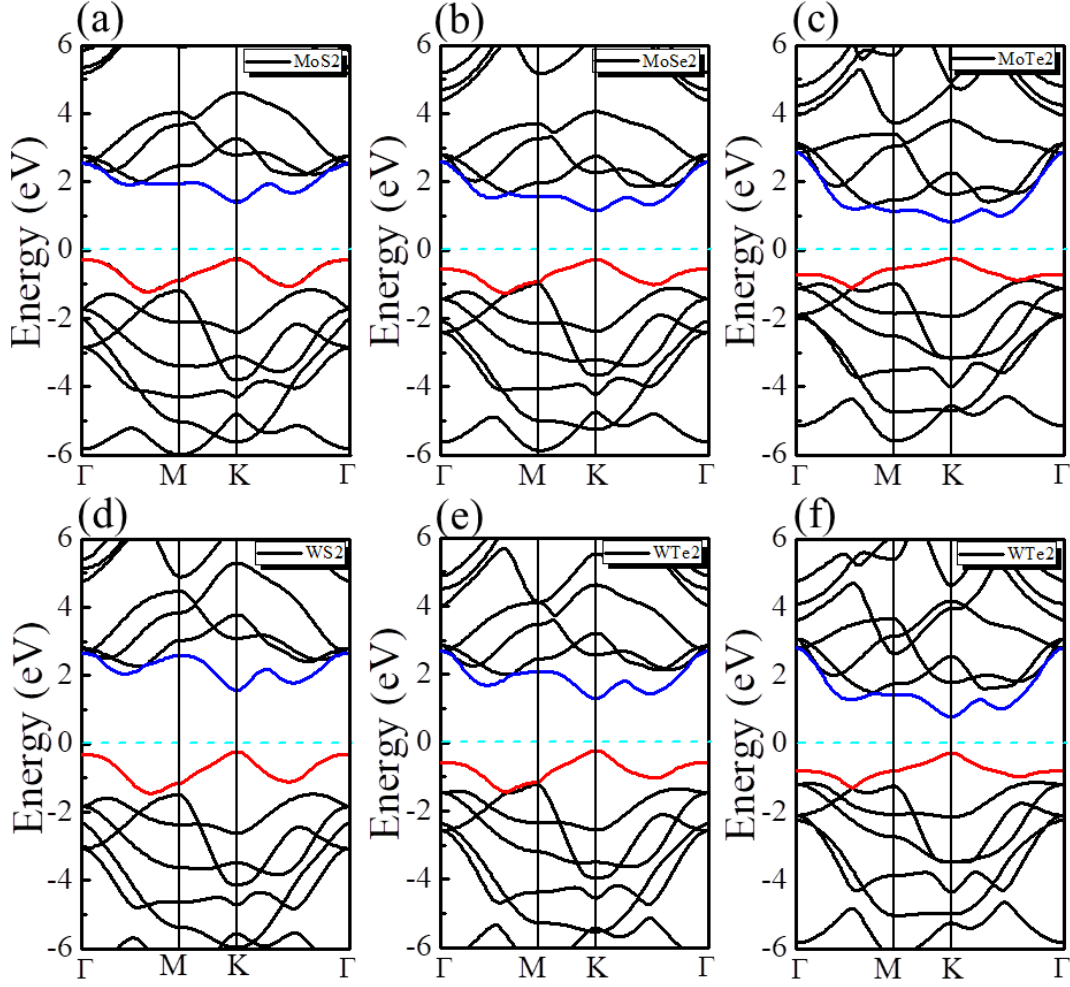


图 7.  $\text{MX}_2$  单层的能带结构，红色表示价带顶（VBM），蓝色表示导带底（CBM）

在图 7 中，通过比较来自  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  的 TB 波段和 FP 波段轨道，我们可以看到对于所有  $\text{MX}_2$  单层，前者与后者在 K 处的导带最小值（CBM）和价带最大值（VBM）附近非常吻合，但它们在其它区域明显偏离后者。这是因为三能带近似忽略了 X 原子的  $p$  轨道，它仍然对 M 处的导带和价带有实质性贡献。尽管如此，这个简单的 NNTB 模型足以描述  $\pm K$  谷中导带和价带的物理特性。

为了再现整个 BZ 中的能带，我们进一步考虑最多 TNN MM 跳跃。通过相同的基于对称的程序，我们推导出三近邻 TNN 模型哈密顿量  $H^{NN}(k)$  作为：

$$H^{NN}(k) = \begin{bmatrix} V_0 & V_1 & V_2 \\ V_1^* & V_{11} & V_{12} \\ V_2^* & V_{12}^* & V_{22} \end{bmatrix} \quad (4.1.11)$$

其中：



$$V_0 = \varepsilon_1 + 2t_0(2\cos\alpha\cos\beta + \cos 2\alpha) + 2r_0(2\cos 3\alpha\cos\beta + \cos 2\beta) + 2u_0(2\cos 2\alpha\cos 2\beta + \cos 4\alpha) \quad (4.1.12)$$

$$\begin{aligned} \text{Re}[V_1] &= -2\sqrt{3}t_2\sin\alpha\sin\beta + 2(r_1 + r_2)\sin 3\alpha\sin\beta \\ &\quad - 2\sqrt{3}u_2\sin 2\alpha\sin 2\beta \end{aligned} \quad (4.1.13)$$

$$\begin{aligned} \text{Im}[V_1] &= 2t_1\sin\alpha(2\cos\alpha + \cos\beta) + 2(r_1 - r_2)\sin 3\alpha\cos\beta \\ &\quad + 2u_1\sin 2\alpha(2\cos 2\alpha + \cos 2\beta) \end{aligned} \quad (4.1.14)$$

$$\begin{aligned} \text{Re}[V_2] &= +2t_2(\cos 2\alpha - \cos\alpha\cos\beta) \\ &\quad - \frac{2}{\sqrt{3}}(r_1 + r_2)(\cos 3\alpha\cos\beta - \cos 2\beta) \\ &\quad + 2u_2(\cos 4\alpha - \cos 2\alpha\cos 2\beta) \end{aligned} \quad (4.1.15)$$

$$\begin{aligned} \text{Im}[V_2] &= 2\sqrt{3}t_1\cos\alpha\sin\beta + \frac{2}{\sqrt{3}}\sin\beta(r_1 - r_2)(\cos 3\alpha + 2\cos\beta) \\ &\quad + 2\sqrt{3}u_1\cos 2\alpha\sin 2\beta \end{aligned} \quad (4.1.16)$$

$$\begin{aligned} V_{11} &= \varepsilon_2 + (t_{11} + 3t_{22})\cos\alpha\cos\beta + 2t_{11}\cos 2\alpha \\ &\quad + 4r_{11}\cos 3\alpha\cos\beta + 2(r_{11} + \sqrt{3}r_{12})\cos 2\beta \\ &\quad + (u_{11} + 3u_{22})\cos 2\alpha\cos 2\beta + 2u_{11}\cos 4\alpha \end{aligned} \quad (4.1.17)$$

$$\begin{aligned} \text{Re}[V_{12}] &= \sqrt{3}(t_{22} - t_{11})\sin\alpha\sin\beta + 4r_{12}\sin 3\alpha\sin\beta \\ &\quad + \sqrt{3}(u_{22} - u_{11})\sin 2\alpha\sin 2\beta \end{aligned} \quad (4.1.18)$$

$$\text{Im}[V_{12}] = 4t_{12}\sin\alpha(\cos\alpha - \cos\beta) + 4u_{12}\sin 2\alpha(\cos 2\alpha - \cos 2\beta) \quad (4.1.19)$$

$$\begin{aligned} V_{22} &= \varepsilon_2 + (3t_{11} + t_{22})\cos\alpha\cos\beta + 2t_{22}\cos 2\alpha \\ &\quad + 2r_{11}(2\cos 3\alpha\cos\beta + \cos 2\beta) + \frac{2}{\sqrt{3}}r_{12}(4\cos 3\alpha\cos\beta - \cos 2\beta) \\ &\quad + (3u_{11} + u_{22})\cos 2\alpha\cos 2\beta + 2u_{22}\cos 4\alpha \end{aligned} \quad (4.1.20)$$

附加参数定义为：

$$r_0 = E_{11}^{11}(\tilde{\mathbf{R}}_1), \quad r_1 = E_{11}^{12}(\tilde{\mathbf{R}}_1), \quad r_2 = E_{12}^{12}(\tilde{\mathbf{R}}_1), \quad r_{11} = E_{11}^{22}(\tilde{\mathbf{R}}_1), \quad r_{12} = E_{12}^{22}(\tilde{\mathbf{R}}_1);$$

$$u_0 = E_{11}^{11}(2\mathbf{R}_1), \quad u_1 = E_{11}^{12}(2\mathbf{R}_1), \quad u_2 = E_{12}^{12}(2\mathbf{R}_1), \quad u_{11} = E_{11}^{22}(2\mathbf{R}_1), \quad u_{12} = E_{12}^{22}(2\mathbf{R}_1),$$

$$u_{22} = E_{22}^{22}(2\mathbf{R}_1)。$$

其中  $\tilde{\mathbf{R}}_1 = \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2$  是下一个 NN 向量之一， $2\mathbf{R}_1$  是 TNN 向量之一。

$H^{TNN}(\mathbf{k})$  的拟合参数列于表 III，相应的能带如图 7 所示，从中我们可以看

出三条紧束缚带与  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  贡献的 FP 波段吻合得很好， $d_{x^2-y^2}$  轨道在整个 BZ 中。良好再现的条带意味着可以通过此 TNN TB 模型准确获得有效质量。此外，我们在图 9 (b) 中显示了使用此 TB 模型计算的 Berry 曲率，这与中的结果非常吻合。

	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_{11}$	$t_{12}$	$t_{22}$	$r_0$	$r_1$
	$r_2$	$r_{11}$	$r_{12}$	$u_0$	$u_1$	$u_2$	$u_{11}$	$u_{12}$	$u_{22}$	
GGA										
MoS <sub>2</sub>	0.683	1.707	-0.146	-0.114	0.506	0.085	0.162	0.073	0.060	-0.236
	0.067	0.016	0.087	-0.038	0.046	0.001	0.266	-0.176	-0.150	
WS <sub>2</sub>	0.717	1.916	-0.152	-0.097	0.590	0.047	0.178	0.016	0.069	-0.261
	0.107	-0.003	0.109	-0.054	0.045	0.002	0.325	-0.206	-0.163	
MoSe <sub>2</sub>	0.684	1.546	-0.146	-0.130	0.432	0.144	0.117	0.075	0.039	-0.209
	0.069	0.052	0.060	-0.042	0.036	0.008	0.272	-0.172	-0.150	
WSe <sub>2</sub>	0.728	1.655	-0.146	-0.124	0.507	0.117	0.127	0.015	0.036	-0.234
	0.107	0.044	0.075	-0.061	0.032	0.007	0.329	-0.202	-0.164	
MoTe <sub>2</sub>	0.588	1.303	-0.226	-0.234	0.036	0.400	0.098	0.017	0.003	-0.025
	-0.169	0.082	0.051	0.057	0.103	0.187	-0.045	-0.141	0.087	
WTe <sub>2</sub>	0.697	1.380	-0.109	-0.164	0.368	0.204	0.093	0.038	-0.015	-0.209
	0.107	0.115	0.009	-0.066	0.011	-0.013	0.312	-0.177	-0.132	

表 III：基于 GGA 情况下的 FP 波段的三近邻 TNN TB 模型的拟合参数（以 eV 为单位）。

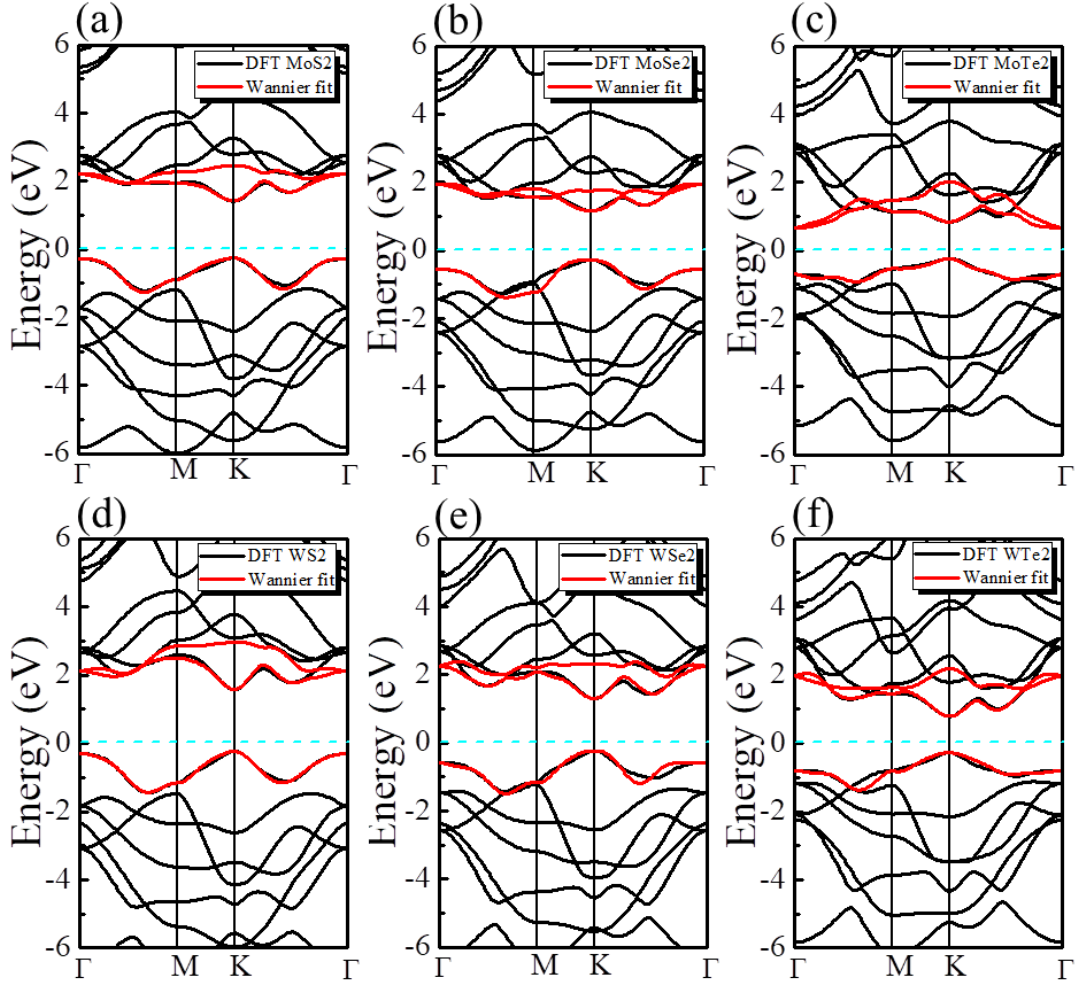


图 8:  $\text{MX}_2$  单层的 Wannier90 轨道拟合。主要应用  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道的来拟合第一原理计算得到的能带。

这里需要注意的是，能带只是物理特性的一个方面，因此不足以捕捉所有物理特性。我们还计算了吸收光子的  $\mathbf{k}$  分辨圆偏振度  $\eta(\mathbf{k})$ 。 $\eta(\mathbf{k})$  在每个  $K$  点或  $-K$  点周围的 BZ 的  $\frac{1}{6}$  的每个区域中具有相同的符号并且在每个区域的大部分中表现出高度偏振。我们可以看到，此处使用 TB 模型计算的  $\eta(\mathbf{k})$  可以在  $\pm K$  的大邻域内给出正确的值，但在周围的小范围内 [见图 9(a)和 9(c)] 由于三能带近似的限制，它给不出正确的值。从图 7 和图 9 可以看出，三能带近似在  $\pm K$  谷附近运行良好。

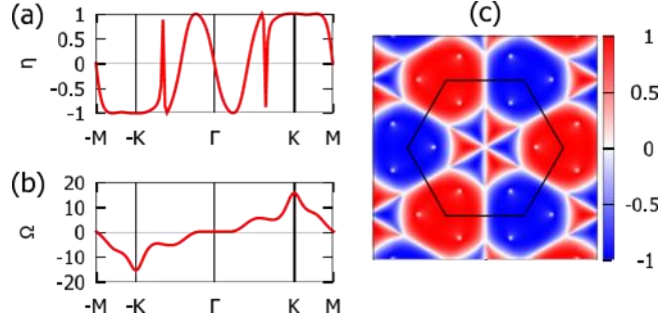


图 9: 在 GGA 参数下, 来自单层 MoS<sub>2</sub> 的 TNN TB 的数量: (a) 圆偏振度,  $\eta(\mathbf{k})$ , 和 (b) Berry 曲率  $\Omega(\mathbf{k})$  沿  $k$  路径以  $\text{\AA}^2$  为单位  $-M \rightarrow -K \rightarrow \Gamma \rightarrow K \rightarrow M$ 。 (c)  $\eta(\mathbf{k})$  的颜色图, 其中六边形显示 BZ。

	$\Delta_{SOC}^V$	$\lambda$	$\Delta_{SOC}^{c(pt)}$	$\Delta_{SOC}^{c(FP)}$	$E_{1,2}$	$E_{-1,0}$	$E_{1,0}$
MoS <sub>2</sub>	0.148	0.073	0.003	-0.003	4.840	1.395	3.176
WS <sub>2</sub>	0.430	0.211	0.026	0.029	5.473	1.526	3.667
MoSe <sub>2</sub>	0.184	0.091	0.007	-0.021	4.296	1.128	2.862
WSe <sub>2</sub>	0.466	0.228	0.038	0.036	4.815	1.267	3.275
MoTe <sub>2</sub>	0.215	0.107	0.015	-0.034	3.991	0.798	2.918
WTe <sub>2</sub>	0.486	0.237	0.059	0.051	4.412	1.004	3.347

表 IV:  $K\Delta_{SOC}^V$  处价带的 SOC 分裂, 二阶校正 SOC 参数  $\lambda$ 。还有价带点, 其中  $d$  轨道占主导地位, 但不在  $X-p$  轨道很重要的  $k$  空间区域。所有数量均以 eV 为单位。

由于重过渡金属 M 原子, 其 SOC 可能很大。单层 MX<sub>2</sub> 的巨大自旋轨道耦合是一个迷人的特征, 这导致了其丰富的物理特性。为简单起见, 我们在这里通过仅考虑来自 M 原子的现场贡献来近似 SOC。使用基  $\{|d_{z^2}, \uparrow\rangle, |d_{xy}, \uparrow\rangle, |d_{x^2-y^2}, \uparrow\rangle,$

$|d_{z^2}, \downarrow\rangle, |d_{xy}, \downarrow\rangle, |d_{x^2-y^2}, \downarrow\rangle$ , 我们将 SOC 对哈密顿量的贡献作为:

$$H' = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{\lambda}{2} \begin{bmatrix} L_z & 0 \\ 0 & -L_z \end{bmatrix} \quad (4.1.21)$$

其中

$$L_z = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2i \\ 0 & -2i & 0 \end{bmatrix} \quad (4.1.22)$$

是基于  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  的  $\hat{L}_z$ （轨道角动量的  $z$  分量）的矩阵，并且  $\lambda$  表征了 SOC 的强度。在三个基下， $\hat{L}_x$  和  $\hat{L}_y$  的矩阵元素都为零。然后我们得到了带有 SOC 的完整 TB 哈密顿量，如下所示：

$$H_{soc}(k) = I_2 \otimes H_0(k) + H' = \begin{bmatrix} H_0(k) + \frac{\lambda}{2} L_z & 0 \\ 0 & H_0(k) - \frac{\lambda}{2} L_z \end{bmatrix} \quad (4.1.23)$$

其中  $I_2$  是  $2 \times 2$  单位矩阵， $H_0 = H^{NN}$  或  $H^{TNN}$ 。上面的哈密顿量是块对角线，这意味着自旋  $z$  分量没有被 SOC 混合，因此由于  $\hat{\sigma}_h$  对称性，它仍然是一个很好的量子数。

观察图 8 中的  $\text{MoX}_2$ ，可以看出，NN TB 带仅在  $K$  点附近的导带和价带与 FP 带一致，而 TNN TB 带在整个 BZ 处一致。

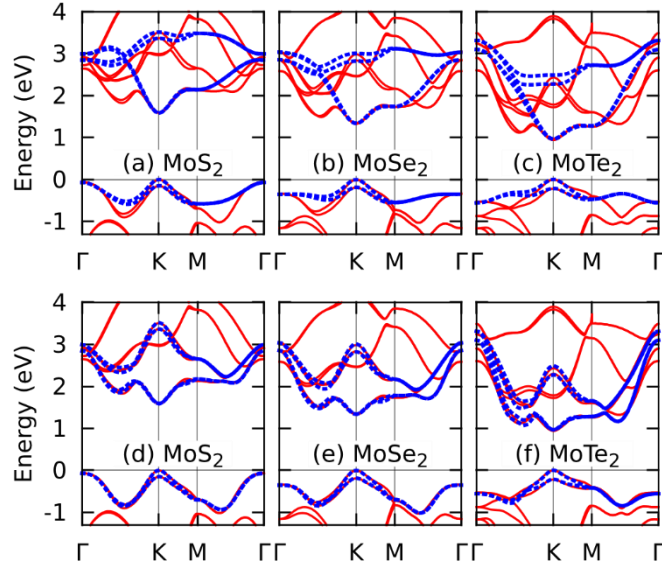


图 10. 单层  $\text{MoX}_2$  与 SOC 的能带。蓝色粗虚线是 TB 带：(a - c) 来自 NN TB 模型和 (d - f) 来自 TNN TB 模型。红色细实线是 GGA 的 FP 结果。VBM 移至零。Berry 曲率和自旋 Berry 曲率均在  $\pm K$  点达到峰值，前者在  $K$  和  $-K$  之间具有相反的符号 [图 11(b)] 而后者在  $K$  和  $-K$  之间具有相同的符号 [图 11(c)]。当存在面内电场时，这些会导致谷霍尔效应和自旋霍尔效应。TB 结果如图 5 和图 6 所示。图 11(b) 和 11(c) 与参考文献中的 FP 结果非常吻合。

因此，NN TB 模型足以正确描述  $\pm K$  谷中的物理现象。

对于 SOC 强度的一阶，此处单层  $\text{MX}_2$  的 TB 模型只能再现  $K$  处价带的大自旋分裂，即  $\Delta_{soc}^v$  但没有给出  $K$  处导带的自旋分裂，表示为  $\Delta_{soc}^c$ 。事实上，导带自旋分裂 (CBSS) 不是零，而是一个有限的小值，之前的工作已经对  $\text{MoS}_2$  进行了分析。类似于价带中的强谷自旋耦合，由于时间反转对称性，CBSS 也依赖于谷，并导致弱谷自旋耦合。通过仔细检查 FP 结果，我们注意到  $\text{MoX}_2$  的 CBSS 与  $\text{WX}_2$  的 CBSS 符号相反。通过分析 FP 数据，我们知道 CBSS 是由  $M-d_{xz}$ ， $d_{yz}$

和  $X - p_x$ ,  $p_y$  的贡献引起的轨道。在这里, 我们超越了三近邻近似, 表明二阶考虑相同基下的一阶 SOC 相互作用。

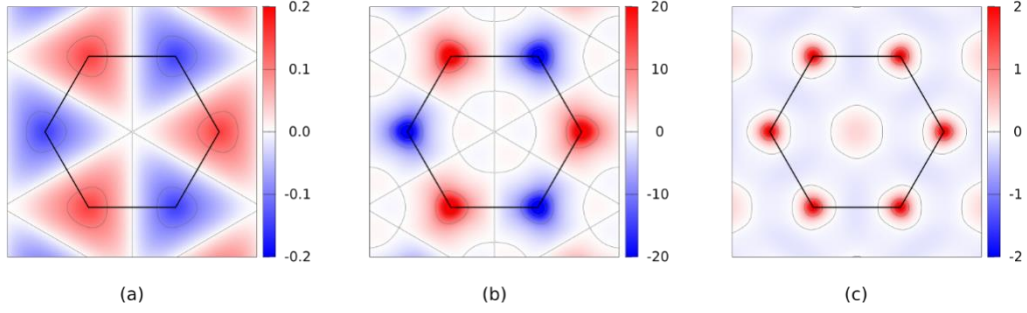


图 11. 来自 NN TB 模型 (使用 GGA 参数) 的单层 MoS<sub>2</sub> 在  $k$  空间中的等高线图: (a) 以 eV 为单位的价带 SOC 分裂, (b) Berry 曲率, 以及 (c) 以 Å<sup>2</sup> 为单位的自旋 Berry 曲率。六边形显示 BZ。灰色细曲线是与颜色条上的刻度值对应的等高线。

FP 波函数表明, 在  $K$  点, Bloch Lowdin 分配方程: 5 个 Bloch 波, 一个在带隙以下, 四个在带隙以上, 主要是能量顺序, 分别在没有 SOC 的情况下, 由  $d_{+2}$ ,  $d_0$ ,  $d_{-1}$ ,  $d_{-2}$  和  $d_{+1}$  轨道组成, 其中  $d_{\pm 2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{x^2-y^2} \pm id_{xy})$ ,  $d_0 = d_{z^2}$ , 以及

$$d_{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xz} \pm id_{xy}).$$

状态分别完全由上述五个  $d$  轨道组成, 这是一个很好的近似, 由以下结果显示。将从  $d_{\pm 1}$  对 CBSS 的贡献结合起来, 我们用二阶部分解释  $H' = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$

$$H_{mm'}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_l H'_{ml} H'_{lm'} \left[ \frac{1}{E_m - E_l} + \frac{1}{E_{m'} - E_l} \right] \quad (4.1.24)$$

其中  $H'_{ml} = \langle d_m | H' | d_l \rangle$  ( $m = \pm 2, 0$  且  $l = \pm 1$ )。

上式可变形为

$$H^{(2)} = \text{diag} \left\{ 0, \frac{-\lambda^2}{E_{+1} - E_{+2}}, \frac{-3\lambda^2}{2(E_{+1} - E_0)}, \frac{-3\lambda^2}{2(E_{-1} - E_0)}, \frac{\lambda^2}{E_{-2} - E_{-1}}, 0 \right\} \quad (4.1.25)$$

同样

$$H^{(1)} = \text{diag} \{ \lambda, -\lambda, 0, 0, -\lambda, \lambda \} \quad (4.1.26)$$

$$\Delta_{soc}^v = 2\lambda + \frac{\lambda^2}{E_{+1} - E_{+2}} \quad (4.1.27)$$

$$\Delta_{soc}^c = \frac{3}{2} \lambda^2 \left[ \frac{1}{(E_{-1} - E_0)} - \frac{1}{(E_{+1} - E_0)} \right] \quad (4.1.28)$$

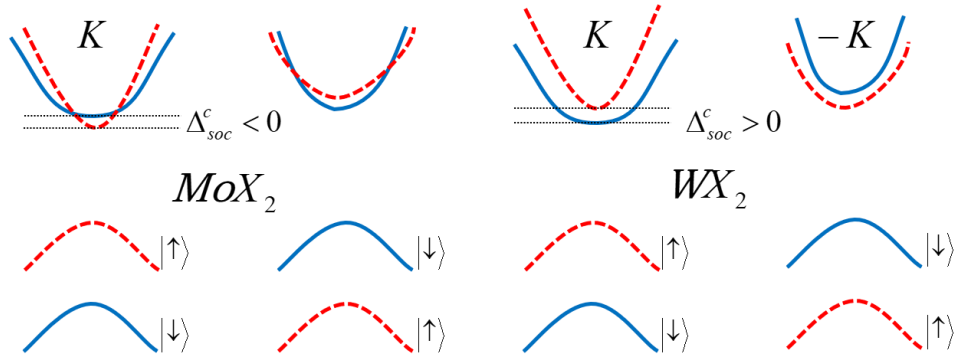


图 12.  $\text{MoX}_2$  (左) 和  $\text{WX}_2$  (右) 在  $\pm K$  谷中的导带和价带自旋分裂示意图。红色虚线曲线是自旋向上状态, 蓝色实线曲线是自旋向下状态。导带自旋分裂在  $\text{MoX}_2$  和  $\text{WX}_2$  之间具有整体符号变化。 $\text{MoX}_2$  的自旋分裂导带存在交叉。

来自扰动的 CBSS,  $\Delta_{soc}^{c(pt)}$ , 列于表 IV 中, 并与 FP 结果,  $\Delta_{soc}^{c(FP)}$  进行比较。有符号的 CBSS 避免了  $\text{MoS}_2$  的假巧合  $\Delta_{soc}^{c(pt)} = |\Delta_{soc}^{c(FP)}| = 3\text{meV}$  (见表 IV)。我们可以看到, 由方程(4.1.28)确定的 CBSSs 与  $\text{WX}_2$  的 FP 分裂非常吻合, 但与  $\text{MoX}_2$  不一致。我们认为这是 CBSS 两个来源之间的竞争导致的: (i) 与远程  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道耦合的二阶扰动和(ii)来自  $X-p_x$  和  $p_y$  轨道小组分的一阶效应。方程(4.1.28)仅包含源(i), 而没有(ii)。W 原子比 Mo 原子重, 因此  $W-d$  轨道对于 CBSSs 的主要贡献优于  $X-p$  轨道, 因此方程(4.1.28)适用于  $\text{WX}_2$ , 而对于  $\text{MoX}_2$ , 相对于  $\text{Mo}-d$  轨道,  $X-p$  轨道变得不可忽略, 因此方程(4.1.28)在  $\text{MoX}_2$  中失效。

我们使用仅包含 M 中的  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道的最小对称性三带 TB 模型, 为  $\text{MX}_2$  单层开发了一个模型。当仅包括 NN M-M 跳跃时, 该 TB 模型足以捕捉  $\pm K$  谷中的带边特性, 包括能量色散和 Berry 曲率。通过包括多达 TNN M-M 跃迁, 该模型可以很好地再现整个 BZ 中的能带。尽管 NN TB 模型简单, 但它可以合理地描述由  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道组成的锯齿  $\text{MX}_2$  带状体的边缘态。通过在重 M 原子中引入 L·S 相互作用的近似, 我们引入了 SOC, 在  $K$  处导致了价带的巨大 SOC 分裂。此外, 我们通过涉及  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道的二阶微扰分析了  $K$  处相对较小的 CBSSs, 这在  $\text{WX}_2$  方面运行得非常好, 但在  $\text{MoX}_2$  方面则不然。这归因于我们的模型中不存在的  $X-p$  轨道。我们还指出,  $\text{WX}_2$  和  $\text{MoX}_2$  之间的有符号 CBSSs 具有不同的符号。本文研究的三带 TB 模型非常有效地解释了  $\text{MX}_2$  单层的低能物理特性, 并且其简洁性可以特别有用地应用于多体物理和边缘态的研究。

我们应用了三能带 NN TB 模型来研究  $\text{MX}_2$  纳米带。以  $x$  方向宽度为  $W$  的锯齿状纳米带为例, 在  $x$  方向的一个单位平移单元中, 有  $W$  个化学式单元在  $y$  方向上排列, 即  $\text{MX}_2 \times W$ 。哈密顿算子的矩阵元素有三种类型:

$$H_{n\gamma, n\gamma'}^{ribbon} = \delta_{\gamma\gamma'} e_{\gamma} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} E_{\gamma\gamma'}(\vec{R}_1) + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_4} E_{\gamma\gamma'}(\vec{R}_4) \quad (n=1, \dots, W), \quad (4.1.29)$$



$$H_{n\gamma', (n-1)\gamma'}^{ribbon} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} E_{\gamma\gamma'}(\vec{R}_2) + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_3} E_{\gamma\gamma'}(\vec{R}_3) \quad (n = 2, \dots, W), \quad (4.1.30)$$

$$H_{n\gamma', (n+1)\gamma'}^{ribbon} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_5} E_{\gamma\gamma'}(\vec{R}_5) + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_6} E_{\gamma\gamma'}(\vec{R}_6) \quad (n = 1, \dots, W-1), \quad (4.1.31)$$

其中,  $\gamma, \gamma' \in \left\{ \begin{smallmatrix} 1 & 2 & 2 \\ 1 & 1 & 2 \end{smallmatrix} \right\}$ ,  $e_1^1 = \varepsilon_1$ ,  $e_1^2 = e_2^2 = \varepsilon_2$ 。然后我们可以得到如下的  $3W \times 3W$

的锯齿状纳米带哈密顿矩阵:

$$H^{ribbon}(k_x) = \begin{bmatrix} h'_1 & h'_2 & & & \\ h'_2 & h'_1 & h'_2 & & \\ & h'_2 & h'_1 & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & h'_2 \\ & & & h'_2 & h'_1 \end{bmatrix} \quad (4.1.32)$$

其中  $h'_1 = H_{nn}^{ribbon}$ ,  $h'_2 = H_{n, n-1}^{ribbon}$ , 并且

$$h'_1 = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 + 2\cos(k_x a)t_0 & 2i\sin(k_x a)t_1 & 2\cos(k_x a)t_2 \\ -2i\sin(k_x a)t_1 & \varepsilon_2 + 2\cos(k_x a)t_{11} & 2i\sin(k_x a)t_{12} \\ 2\cos(k_x a)t_2 & -2i\sin(k_x a)t_{12} & \varepsilon_2 + 2\cos(k_x a)t_{22} \end{bmatrix} \quad (4.1.33)$$

$$h'_2 = \begin{bmatrix} 2\cos(\frac{1}{2}k_x a)t_0 & i\sin(\frac{1}{2}k_x a)(t_1 - \sqrt{3}t_2) & -\frac{1}{2}\cos(\frac{1}{2}k_x a)(\sqrt{3}t_1 + t_2) \\ -i(\frac{1}{2}k_x a)(t_1 + \sqrt{3}t_2) & \frac{1}{2}\cos(\frac{1}{2}k_x a)(t_{11} + 3t_{22}) & -i\sin(\frac{1}{2}k_x a)(\frac{\sqrt{3}}{2}t_{11} + 2t_{12} - \frac{\sqrt{3}}{2}t_{22}) \\ \cos(\frac{1}{2}k_x a)(\sqrt{3}t_1 - t_2) & -i\sin(\frac{1}{2}k_x a)(\frac{\sqrt{3}}{2}t_{11} - 2t_{12} - \frac{\sqrt{3}}{2}t_{22}) & \frac{1}{2}\cos(\frac{1}{2}k_x a)(3t_{11} + t_{22}) \end{bmatrix} \quad (4.1.34)$$

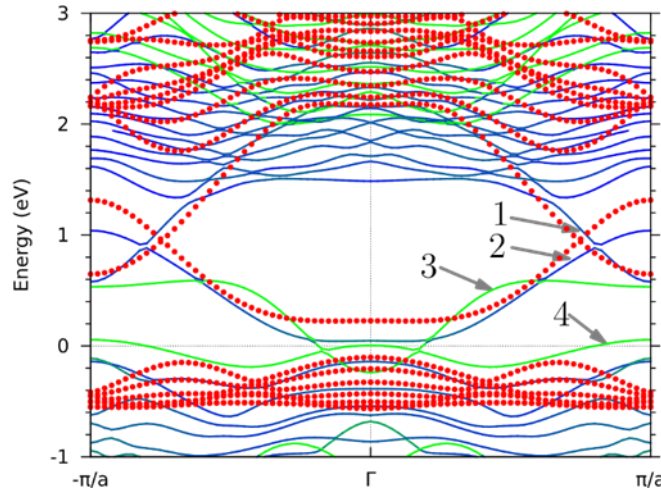


图 13. 宽度为  $W = 8$  的锯齿形  $\text{MoS}_2$  纳米带的能带。红点是使用 GGA 参数的 TB 模型的能带。曲线是 FP 带，其中蓝色显示  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道的贡献，绿色显示其他轨道。



图 13 给出了使用表 II 中的 GGA 参数得到的  $W=8$  锯齿状  $\text{MoS}_2$  纳米带的能带，其中包括来自 TB 模型和 FP 计算的结果。从 FP 计算的结果可以看出，在图 13 中用箭头表示的 1 和 2 号带是由于 Mo 原子两端  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道形成的边缘态；3 号带来源于 Mo 终止端的  $\text{Mo}-d_{yz}$  轨道；4 号带则来自于 S-终止端的  $\text{S}-p_y$  和  $p_z$  轨道。由于 TB 模型忽略了  $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  和  $\text{S}-p$  轨道，因此 3 号和 4 号带在 TB 计算中不存在。但是，TB 模型对 1 和 2 号带的预测结果是比较合理的。因此，如果研究的重点是边缘态的 1 和 2 号带， $\text{MX}_2$  锯齿带的简单 NN-TB 模型可以得到令人满意的结果。

用于拟合参数的 FP 能带结构是通过 VASP 软件包使用投影增强波方法进行计算的。GGA 交换相关函数是用来给出可比较的结果的。平面波基组的能量截断设置为 400 电子伏特，收敛标准为  $10^{-6}$  电子伏特。使用了一个  $10 \times 10 \times 1$  的  $K$  网格，并且层之间的分离大于  $15 \text{\AA}$ 。对于所有的  $\text{MX}_2$  单层材料，晶格常数被优化，原子位置则被松弛直至每个原子受到的力小于  $0.005 \text{ eV/\AA}$ 。

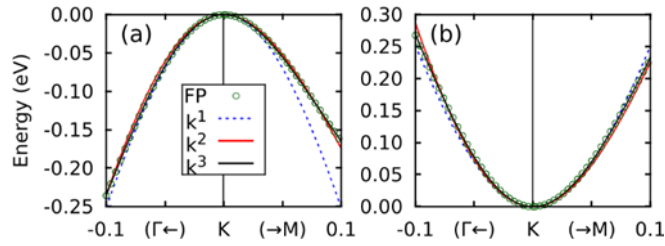


图 14. (a) 单层  $\text{MoS}_2$  的 K 谷中的价带和 (b) 导带， $H_{kp}^{(1)}$ ， $H_{kp}^{(2)}$  和  $H_{kp}^{(3)}$  在 0.1 和 M 方向的范围内。空心圆圈是 FP 结果（GGA 案例）。

以  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  为例，它们都是属于二维材料的一种，它们的晶体结构都采用了六角晶系。然而，它们之间的区别在于它们的原子组成和排列方式不同。

具体来说， $\text{MoS}_2$  的晶体结构由一层 Mo 原子和两层 S 原子组成，其中 Mo 原子位于中心位置，S 原子以 S-Mo-S 的顺序依次排列。而  $\text{WS}_2$  的晶体结构则是由一层 W 原子和两层 S 原子组成，其中 W 原子位于中心位置，S 原子以 S-W-S 的顺序依次排列。因此，这两种材料的基本单元是相似的，但是它们的化学成分不同。

通过紧束缚模型的计算，可以得知两种材料的能带结构不同。其中， $\text{MoS}_2$  比  $\text{WS}_2$  更具有半导体特性。这是因为  $\text{MoS}_2$  的价带和导带之间的能隙较大，而  $\text{WS}_2$  的价带和导带之间的能隙较小，所以  $\text{WS}_2$  具有更好的导电性质。

另外， $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  的分子间作用力也不同。由于 Mo 原子的半径比 W 原子小， $\text{MoS}_2$  的静电相互作用比  $\text{WS}_2$  更强，而  $\text{WS}_2$  的范德华作用比  $\text{MoS}_2$  更强。

因此，通过紧束缚模型的计算，可以解释  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  之间结构和性质差异的原因是化学成分的不同导致能带结构和相互作用力的不同。

## 5 总结与展望

在本文中，我们为了研究  $\text{MoS}_2$  这种二维材料的电子结构和输运性质，构建了 3 带的  $\text{MoS}_2$  紧束缚模型。我们考虑了材料中三条能带（价带、导带和传导带），并通过计算得出它们之间的相互作用。通过对该模型进行研究，我们得出了  $\text{MoS}_2$  与外界的交互效应等重要物理量信息。我们仅使用了  $\mathbf{M}$  中的  $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道为单层  $\text{MX}_2$  开发了基于最小对称性的三跃迁 TB 模型，并证明了该模型可以很好地再现整个布里渊区中的能带。此外，我们分析了涉及  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道的二阶微扰下  $K$  点处相对较小的 CBSS，并且发现该微扰对  $\text{WX}_2$  效果良好，但对  $\text{MoX}_2$  效果不佳。总的来说，通过本文中紧束缚模型的构建，除了让我们更加了解了相关物质的结构和性质，更重要的是帮助我们很好地学习和理解紧束缚模型，为我们未来在其他研究方向上运用紧束缚模型打下了基础。

紧束缚模型是一种描述固体中电子行为的数学模型，其拟合参数可以通过实验数据或理论计算来确定。在实验数据方面，我们可以通过对材料的物理性质进行测量来获取相关信息，如能带结构、密度状态等。然后，我们可以使用这些数据来拟合紧束缚模型的参数，以便更好地描述材料的电子行为。在理论计算方面，我们可以使用各种计算方法（如密度泛函理论、紧束缚近似等）来计算材料的能带结构、电子密度等性质，并进一步利用这些结果来拟合紧束缚模型的参数。

我很感激能有这么一次深入了解和使用紧束缚模型的机会，紧束缚模型的学习虽然有一定的难度，需要大量的时间，但它的过程却充满了趣味。我还有很多需要学习的地方，在接下来的时间里，我会尝试构建更复杂结构的紧束缚模型，把 MagneticTB 软件包构建紧束缚模型学习更加通透，并让自己对于对称性的理解变得更加深刻。

这些年来，紧束缚在我们的生活中被运用得越来越多，被广泛运用于拓扑物理学、拓扑光学等，甚至在 DNA 分子的研究中也大展拳脚。而且目前人们对紧束缚模型的构建的掌握程度还好很大的提升空间，研究紧束缚模型仍然具有巨大的潜力。随着科技的不断发展，紧束缚模型在未来一定更多可能的运用，我们可以学习去构建更复杂的紧束缚模型，将它们运用于材料设计和探索、半导体器件的设计和优化、功能性材料的应用、量子计算领域等。通过我们的努力，这些“可能”很快就会变成“现实”。

## 参考文献:

- [1] 席岩.《石墨烯及类石墨烯量子点结构设计和自旋调控的第一性原理研究》,2013,(10).
- [2] 诸佩菊.《过渡金属配合物单体及其共聚物的合成、表征和性能研究》 - 《中国优秀硕士学位论文全文数据库》,2010.
- [3] 李红宇.《过渡金属—苯配合物结构与性质的研究》,2010,(04).
- [4] 徐芹.《对靶磁控溅射法沉积类三明治结构过渡金属纳米薄膜的磁特性和微结》,2009,(11).
- [5] 许冠辰.《化学气相沉积法控制合成低维过渡金属硫族化合物的研究》,2015,(01).
- [6] 石锋,韩秀君,张灵翠,徐越,张川江.固体物理学发展简史[J].物理学进展,2021,41(04).
- [7] 《固体物理总结能带理论完全版 - 百度文库》
- [8] 席岩.《石墨烯及类石墨烯量子点结构设计和自旋调控的第一性原理研究》,2013,(10).
- [9] 杨加恩.《类石墨烯纳米带的自旋和谷电子输运研究》,2021,(10).
- [10] 洪祥.《应变对 NMOSFET 性能影响的研究》,2011,(10).
- [11] 固体物理学/黄昆著; 韩汝琦改编.高等教育出版社,1988.10.
- [12] 陶影影.《基于第一性原理对二维过渡金属卤化物电子性质的研究》,2019.
- [13] John A. Paulson School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA
- [14] Department of Physics, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania 15213, USA (2013)
- [15] Mildred S. Dresselhaus、Gene Dresselhaus 和 Ado Jorio, 群论: 在凝聚态物理学中的应用 (Springer, 柏林, 2008 年)
- [16] Sheneve Z. Butler, Shawna M. Hollen, Linyou Cao, ACS Nano 7, 2898 (2013).
- [17] X. Shao, X. Liu, X. Zhao, J. Wang, X. Zhang, M. Zhao, Electronic properties of a  $\pi$ -conjugated Cairo pentagonal lattice: Direct band gap, ultrahigh carrier mobility, and slanted Dirac cones, Phys. Rev. B 98 (2018) 085437.
- [18] H. Peelaers and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 86, 241401(R) (2012).
- [19] Gui-Bin Liu, Wen-Yu Shan, Yugui Yao, Wang Yao, Di Xiao. PHYSICAL REVIEW B 88, 085433 (2013).
- [20] Shiang Fang, Rodrick Kuate Defo, Sharmila N. Shirodkar, Simon Lieu, Georgios A. Tritsarlis, and Efthimios Kaxiras. PHYSICAL REVIEW B 92, 205108 (2015).

## 附录

### 紧束缚模型软件 MagneticTB 的介绍

MagneticTB 是一款基于 Mathematica 语言的紧束缚模型软件，由北京理工大学姚裕贵组的张泽英（一作）等编写。基于该代码的文章发表在 *Computer Physics Communications* 期刊上。下面简单介绍该软件的下载、使用案例。

MagneticTB 是一款开源免费软件包。该软件包基于磁群的共表示理论开发，可生成符合任意 1651 个磁群对称性的紧束缚模型。具体功能如下：

1. 仅需简单输入磁群编号和每个 Wyckoff 位置信息即可构造出相应的紧束缚模型。

2. 获取 1651 个磁群的对称操作。

3. 与其他软件接口。

4. 画能谱图，并且能谱可随参数大小动态显示。

5. 可以构造非磁性材料的紧束缚模型。

6. 可以考虑非共线磁结构。

7. 可以构造单群(无自旋)和磁双群(有自旋)的紧束缚模型。

使用方法：

MagneticTB 的核心功能是构造对称化的紧束缚模型。主要有三个函数构成，分别是 `msgop`, `init` 和 `symham`。在附件中探究石墨烯的例子中，我们的输入端第 2 行的 `gray[191]` 为获取 191 号灰群(即为考虑时间反演对称性的空间群)的编码，`init` 有五个选项必须设置，其中 `lattice` 为晶格矢量和 `symminformation` 为对称操作的集合可以直接使用 `msgop` 的输出作为选项的值，也可以使用自己定义的对称操作。`lattpar` 为晶格矢量中参数的数值。`wyckoffposition` 为要考虑的 Wyckoff 点。运行完 `init` 后可获取的基本性质如下：

`atompos`: 给出原胞中每个原子的原子坐标和磁化方向；`wcc`: 给出每条轨道的中心；`reclatt`: 倒格子；`symmetryops`: 对称操作的(共)表示矩阵；`unsymham[n]`: 生成除平移对称性外没有任何对称性约束的  $n-1$  阶近邻的哈密顿量；`symham[n]`: 生成对称性约束的  $n-1$  阶近邻的哈密顿量；`symmcompile`: 给出对称操作、表示矩阵等信息；`bondclassify`: 给出所有近邻的键长信息；`showbonds[n]`: 给出  $n-1$  阶近邻的键长信息。

输入 `symham[1]`，会生成仅考虑在位能的哈密顿量。若输入 `Sum[symham[n], {n, 1, 3}]`；会生成考虑在位能、最近邻和次近邻的哈密顿量。画图模块有两个函数 `bandplot` 和 `bandManipulate`。输入 `bandplot`，可以得到：能带路径、每段能带中点的数目、`symham` 生成的哈密顿量和参数大小。输入 `bandManipulate`，可以得到：能带路径、每段能带中点的数目和 `symham` 生成的

哈密顿量。其中，`bandplot` 可以画出较为美观的能带图。

光是文字叙述可能会很难以理解，所以我们将具体操作步骤和输出效果放在了附录部分，可以更直观地感受和体会如何使用 **MagneticTB**。

石墨烯(graphene)的 MagneticTB 程序

Needs["MagneticTB`"];

sgop=msgop[gray[191]];

init[

$$lattice \rightarrow \{ \{a, 0, 0\}, \{-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0\}, \{0, 0, c\} \},$$

$$lattpar \rightarrow \{a \rightarrow 2.46, c \rightarrow 17\},$$

$$wyckoffposition \rightarrow \{ \{ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0.5 \}, \{0, 0, 0\} \},$$

$$symminformation \rightarrow sgop,$$

$$basisFunctions \rightarrow \{ \{ "pz" \} \}$$

$$ham = Sum[symham[n], \{n, 1, 2\}]; MatrixForm[ham]$$

$$Magnetic\ space\ group\ (BNS) \{191.234, P6/mmm1'\}$$

$$Lattice: HexagonalP$$

$$Primitive\ Lattice\ Vector: \{ \{a, 0, 0\}, \{-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}, 0\}, \{0, 0, c\} \}$$

$$Conventional\ Lattice\ Vector: \{ \{a, 0, 0\}, \{-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2}, 0\}, \{0, 0, c\} \}$$

$$Generators: \{ \{ "6z", F \}, \{ "2x", F \}, \{ "-1", F \}, \{ "1", T \} \}$$

$$params: \{e1\}$$

$$params: \{t1\}$$

$$Out[ ] // MatrixForm =$$

$$\begin{pmatrix} e1 & e^{i(-\frac{kx}{3}-\frac{2ky}{3})}t1 + e^{i(-\frac{kx}{3}+\frac{ky}{3})}t1 + e^{i(\frac{2kx}{3}+\frac{ky}{3})}t1 \\ e^{i(-\frac{2kx}{3}-\frac{ky}{3})}t1 + e^{i(\frac{kx}{3}-\frac{ky}{3})}t1 + e^{i(\frac{kx}{3}+\frac{2ky}{3})}t1 & e1 \end{pmatrix}$$

$$ham = Sum[symham[n], \{n, 1, 3\}]; MatrixForm[FullSimplify[ham]]$$

$$params: \{e1\}$$

$$params: \{t1\}$$

$params : \{r1\}$

$$\begin{pmatrix} e1 + 2r1(\cos[kx] + \cos[ky] + \cos[kx + ky]) & e^{-\frac{1}{3}i(kx+2ky)}(1 + e^{iky} + e^{i(kx+ky)})t1 \\ e^{-\frac{1}{3}i(2kx+ky)}(1 + e^{ikx} + e^{i(kx+ky)})t1 & e1 + 2r1(\cos[kx] + \cos[ky] + \cos[kx + ky]) \end{pmatrix}$$

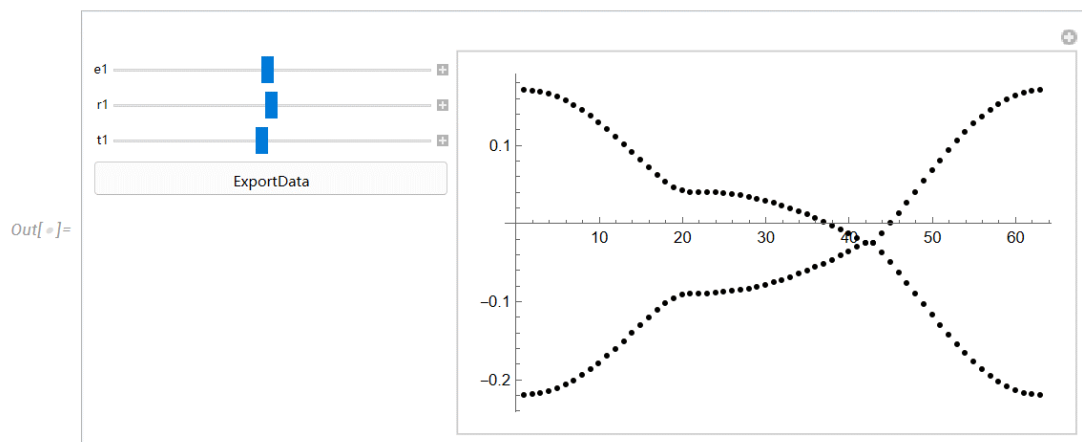
$path = \{ \{ \{0,0,0\}, \{0, \frac{1}{2}, 0\} \}, \{ " \Gamma ", " M " \} \}, \{ \{0, \frac{1}{2}, 0\}, \{ \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0 \} \},$

$\{ " M ", " K " \} \}, \{ \{ \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0 \}, \{0,0,0\} \}, \{ " K ", " \Gamma " \} \} \};$

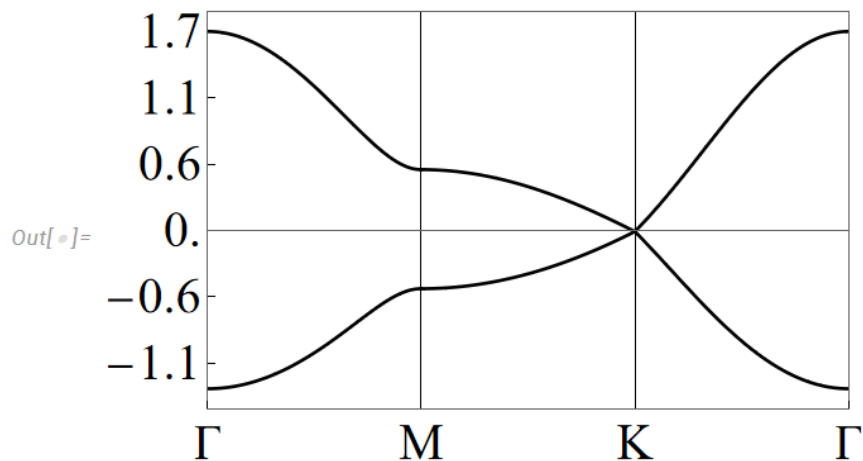
$bandManipulate[path, 20, ham]$

Number of params: 3

$params : \{e1, r1, t1\}$



$bandplot[path, 200, ham, \{e1 \rightarrow 0.05, r1 \rightarrow 0.02, t1 \rightarrow 0.5\}]$



单层 MoS<sub>2</sub> 的 MagneticTB 程序

Needs["MagneticTB`"];

sgop = msgop[gray[187]];

tran = {{1, -1, 0}, {0, 1, 0}, {0, 0, 1}};

sgoptr = MapAt[FullSimplify[tran . # . Inverse@tran] &, sgop, {;;, 2}];

init[

lattice → {{1,0,0},{ $\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0$ },{0,0,100}},

lattpar → {},

wyckoffposition → {{0,0,0},{0,0,0}},

symminformation → sgoptr,

basisFunctions → {"dz2","dxy","dx2-y2"}]

Magnetic space group (BNS):{187.210,P-6m21}

Lattice: HexagonalP

Primitive Lattice Vector: {{a,0,0},{ $-\frac{a}{2},\frac{\sqrt{3}}{2}a,0$ },{0,0,c}}

Conventional Lattice Vector: {{a,0,0},{ $-\frac{a}{2},\frac{\sqrt{3}}{2}a,0$ },{0,0,c}}

Generators: {"3z",F},{"21",F},{"-6z",F},{"1",T}}

mos2 = Sum[symham[i,symmetryset → {9,11,13}],{i,{1,2}}];

MatrixForm[ExpToTrig[mos2]]

MatrixForm[mos2]

params: {e1,e2}

params: {t1,t2,t3,t4,t5,t6}

Out[ ]//MatrixForm=

$$\begin{pmatrix} E_{11} & E_{12} & E_{13} \\ E_{21} & E_{22} & E_{23} \\ E_{31} & E_{32} & E_{33} \end{pmatrix}$$

其中



$$E_{11} = e1 + 2t1 \cos[kx] + 2t1 \cos[kx - ky] + 2t1 \cos[ky]$$

$$E_{12} = -\sqrt{3}t4 \cos[kx - ky] + \sqrt{3}t4 \cos[ky] + 2it2 \sin[kx] + it2 \sin[kx - ky] + it2 \sin[ky]$$

$$E_{13} = 2t4 \cos[kx] - t4 \cos[kx - ky] - t4 \cos[ky] - i\sqrt{3}t2 \sin[kx - ky] + i\sqrt{3}t2 \sin[ky]$$

$$E_{21} = -\sqrt{3}t4 \cos[kx - ky] + \sqrt{3}t4 \cos[ky] - 2it2 \sin[kx] - it2 \sin[kx - ky] - it2 \sin[ky]$$

$$E_{22} = e2 + 2t3 \cos[kx] + \frac{1}{2}t3 \cos[kx - ky] + \frac{3}{2}t6 \cos[kx - ky] + \frac{1}{2}t3 \cos[ky] + \frac{3}{2}t6 \cos[ky]$$

$$E_{23} = -\frac{1}{2}\sqrt{3}t3 \cos[kx - ky] + \frac{1}{2}\sqrt{3}t6 \cos[kx - ky] + \frac{1}{2}\sqrt{3}t3 \cos[ky] - \frac{1}{2}\sqrt{3}t6 \cos[ky] + 2it5 \sin[kx] - 2it5 \sin[kx - ky] - 2it5 \sin[ky]$$

$$E_{31} = 2t4 \cos[kx] - t4 \cos[kx - ky] - t4 \cos[ky] + i\sqrt{3}t2 \sin[kx - ky] - i\sqrt{3}t2 \sin[ky]$$

$$E_{32} = -\frac{1}{2}\sqrt{3}t3 \cos[kx - ky] + \frac{1}{2}\sqrt{3}t6 \cos[kx - ky] + \frac{1}{2}\sqrt{3}t3 \cos[ky] - \frac{1}{2}\sqrt{3}t6 \cos[ky] - 2it5 \sin[kx] + 2it5 \sin[kx - ky] + 2it5 \sin[ky]$$

$$E_{33} = e2 + 2t6 \cos[kx] + \frac{3}{2}t3 \cos[kx - ky] + \frac{1}{2}t6 \cos[kx - ky] + \frac{3}{2}t3 \cos[ky] + \frac{1}{2}t6 \cos[ky]$$

Out[ ]//MatrixForm=

$$\begin{pmatrix} E'_{11} & E'_{12} & E'_{13} \\ E'_{21} & E'_{22} & E'_{23} \\ E'_{31} & E'_{32} & E'_{33} \end{pmatrix}$$

其中

$$E'_{11} = e1 + e^{-ikx}t1 + e^{ikx}t1 + e^{i(kx-ky)}t1 + e^{-iky}t1 + e^{iky}t1 + e^{i(-kx+ky)}t1$$

$$E'_{12} = -e^{-ikx}t2 + e^{ikx}t2 + \frac{1}{2}e^{i(-kx+ky)}(-t2 - \sqrt{3}t4) + \frac{1}{2}e^{i(kx-ky)}(t2 - \sqrt{3}t4) + \frac{1}{2}e^{-iky}(-t2 + \sqrt{3}t4) + \frac{1}{2}e^{iky}(t2 + \sqrt{3}t4)$$

$$E'_{13} = \frac{1}{2}e^{i(kx-ky)}(-\sqrt{3}t2 - t4) + \frac{1}{2}e^{-iky}(-\sqrt{3}t2 - t4) + \frac{1}{2}e^{iky}(\sqrt{3}t2 - t4) + \frac{1}{2}e^{i(-kx+ky)}(\sqrt{3}t2 - t4) + e^{-ikx}t4 + e^{ikx}t4$$

$$\begin{aligned}
E'_{21} &= e^{-ikx}t2 - e^{ikx}t2 + \frac{1}{2}e^{i(kx-ky)}(-t2 - \sqrt{3}t4) + \frac{1}{2}e^{i(-kx+ky)}(t2 - \sqrt{3}t4) + \frac{1}{2}e^{iky}(-t2 + \sqrt{3}t4) \\
&\quad + \frac{1}{2}e^{-iky}(t2 + \sqrt{3}t4) \\
E'_{22} &= e2 + e^{-ikx}t3 + e^{ikx}t3 + \frac{1}{4}e^{i(kx-ky)}(t3 + 3t6) + \frac{1}{4}e^{-iky}(t3 + 3t6) + \frac{1}{4}e^{iky}(t3 + 3t6) + \frac{1}{4}e^{i(-kx+ky)}(t3 + 3t6) \\
E'_{23} &= -e^{-ikx}t5 + e^{ikx}t5 + \frac{1}{4}e^{iky}(\sqrt{3}t3 - 4t5 - \sqrt{3}t6) + e^{-iky}\left(\frac{\sqrt{3}t3}{4} + t5 - \frac{\sqrt{3}t6}{4}\right) + e^{i(-kx+ky)}\left(-\frac{\sqrt{3}t3}{4} + t5 + \frac{\sqrt{3}t6}{4}\right) \\
&\quad + \frac{1}{4}e^{i(kx-ky)}(-\sqrt{3}t3 - 4t5 + \sqrt{3}t6) \\
E'_{31} &= \frac{1}{2}e^{iky}(-\sqrt{3}t2 - t4) + \frac{1}{2}e^{i(-kx+ky)}(-\sqrt{3}t2 - t4) + \frac{1}{2}e^{i(kx-ky)}(\sqrt{3}t2 - t4) + \frac{1}{2}e^{-iky}(\sqrt{3}t2 - t4) + e^{-ikx}t4 \\
&\quad + e^{ikx}t4 \\
E'_{32} &= e^{-ikx}t5 - e^{ikx}t5 + \frac{1}{4}e^{-iky}(\sqrt{3}t3 - 4t5 - \sqrt{3}t6) + e^{iky}\left(\frac{\sqrt{3}t3}{4} + t5 - \frac{\sqrt{3}t6}{4}\right) + e^{i(kx-ky)}\left(-\frac{\sqrt{3}t3}{4} + t5 + \frac{\sqrt{3}t6}{4}\right) \\
&\quad + \frac{1}{4}e^{i(-kx+ky)}(-\sqrt{3}t3 - 4t5 + \sqrt{3}t6) \\
E'_{33} &= e2 + e^{-ikx}t6 + e^{ikx}t6 + \frac{1}{4}e^{i(kx-ky)}(3t3 + t6) + \frac{1}{4}e^{-iky}(3t3 + t6) + \frac{1}{4}e^{iky}(3t3 + t6) + \frac{1}{4}e^{i(-kx+ky)}(3t3 + t6)
\end{aligned}$$

hop[mos2, {e1 → 1.046, e2 → 2.104, t1 → -0.184, t2 → 0.401, t3 → 0.218, t4 → 0.507, t5 → 0.338, t6 → 0.057}]

Generated by MagneticTB

3

7

1	1	1	1	1	1	1
-1	0	0	1	1	-0.18400000	0.00000000
-1	0	0	2	1	0.40100000	0.00000000
-1	0	0	3	1	0.50700000	0.00000000
-1	0	0	1	2	-0.40100000	0.00000000
.....						
1	0	0	3	2	-0.33800000	0.00000000
1	0	0	1	3	0.50700000	0.00000000
1	0	0	2	3	0.33800000	0.00000000
1	0	0	3	3	0.05700000	0.00000000

mos2Liu = mos2 / Thread[{{kx, ky, kz} → ({kx, ky, kz} (2Pi)).Inverse @ reclatt}];

*Expand @ Simplify[ExpToTrig @ mos2Liu /. {kx → 2α, ky →  $\frac{2}{\sqrt{3}}\beta$ , t1 → T0, t4 → T2, t2 → T1, t3 → T11, t6 → T22, t5 → T12}] // MatrixForm*

Out[ ]//MatrixForm=

$$\begin{pmatrix} E''_{11} & E''_{12} & E''_{13} \\ E''_{21} & E''_{22} & E''_{23} \\ E''_{31} & E''_{32} & E''_{33} \end{pmatrix}$$

$$E''_{11} = e1 + 2T0 \cos[\alpha]^2 + 4T0 \cos[\alpha] \cos[\beta] - 2T0 \sin[\alpha]^2$$

$$E''_{12} = 4iT1 \cos[\alpha] \sin[\alpha] + 2iT1 \cos[\beta] \sin[\alpha] - 2\sqrt{3}T2 \sin[\alpha] \sin[\beta]$$

$$E''_{13} = 2T2 \cos[\alpha]^2 - 2T2 \cos[\alpha] \cos[\beta] - 2T2 \sin[\alpha]^2 + 2i\sqrt{3}T1 \cos[\alpha] \sin[\beta]$$

$$E''_{21} = -4iT1 \cos[\alpha] \sin[\alpha] - 2iT1 \cos[\beta] \sin[\alpha] - 2\sqrt{3}T2 \sin[\alpha] \sin[\beta]$$

$$E''_{22} = e2 + 2T11 \cos[\alpha]^2 + T11 \cos[\alpha] \cos[\beta] + 3T22 \cos[\alpha] \cos[\beta] - 2T11 \sin[\alpha]^2$$

$$E''_{23} = 4iT12 \cos[\alpha] \sin[\alpha] - 4iT12 \cos[\beta] \sin[\alpha] - \sqrt{3}T11 \sin[\alpha] \sin[\beta] + \sqrt{3}T22 \sin[\alpha] \sin[\beta]$$

$$E''_{31} = 2T2 \cos[\alpha]^2 - 2T2 \cos[\alpha] \cos[\beta] - 2T2 \sin[\alpha]^2 - 2i\sqrt{3}T1 \cos[\alpha] \sin[\beta]$$

$$E''_{32} = -4iT12 \cos[\alpha] \sin[\alpha] + 4iT12 \cos[\beta] \sin[\alpha] - \sqrt{3}T11 \sin[\alpha] \sin[\beta] + \sqrt{3}T22 \sin[\alpha] \sin[\beta]$$

$$E''_{33} = e2 + 2T22 \cos[\alpha]^2 + 3T11 \cos[\alpha] \cos[\beta] + T22 \cos[\alpha] \cos[\beta] - 2T22 \sin[\alpha]^2$$

$$path = \{ \{ \{ \{ 0, 0, 0 \}, \{ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0 \} \}, \{ " \Gamma ", " K " \} \}, \{ \{ \{ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0 \}, \{ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \} \}, \{ " K ", " M " \} \},$$

$$\{ \{ \{ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \}, \{ 0, 0, 0 \} \}, \{ " M ", " \Gamma " \} \} \}$$

*bandManipulate[path, 60, mos2]*

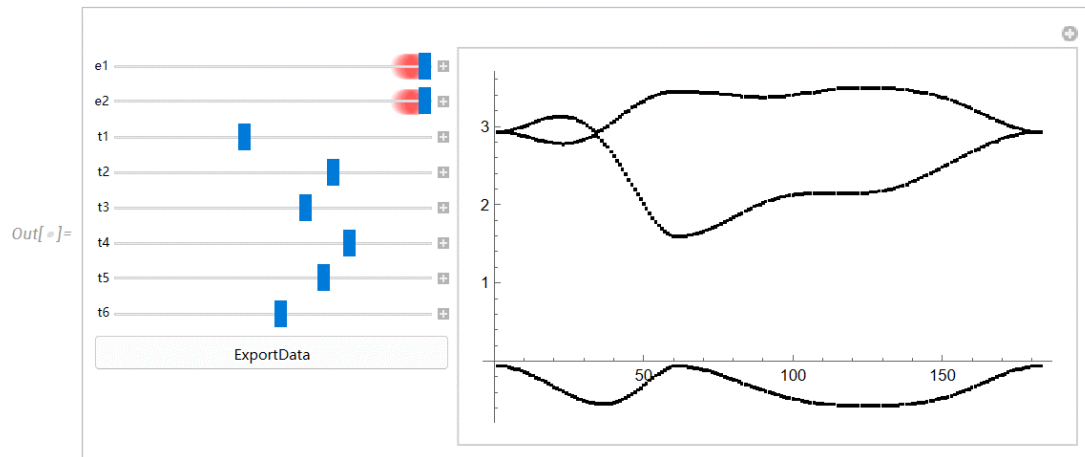
*Number of params: 8*

*params: {e1, e2, t1, t2, t3, t4, t5, t6}*

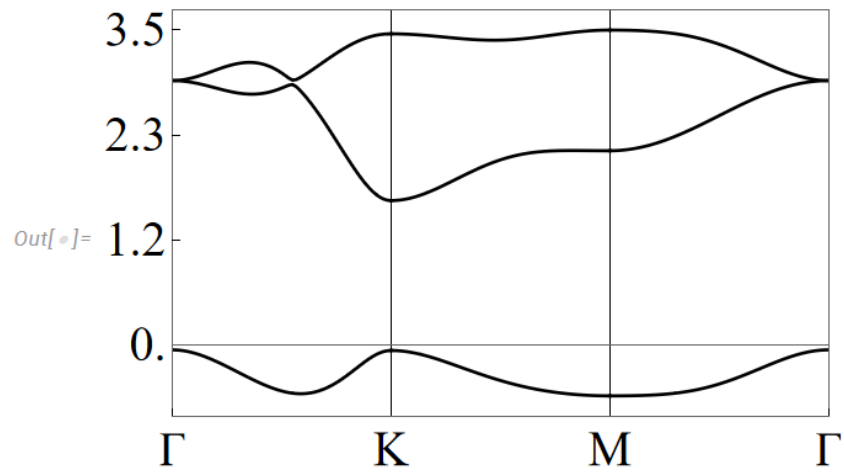
Out[ ] =

$$\{ \{ \{ \{ 0, 0, 0 \}, \{ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0 \} \}, \{ " \Gamma ", " K " \} \}, \{ \{ \{ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0 \}, \{ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \} \}, \{ " K ", " M " \} \},$$

$$\{ \{ \{ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \}, \{ 0, 0, 0 \} \}, \{ " M ", " \Gamma " \} \} \}$$



$bandplot[path, 60, mos2, \{e1 \rightarrow 1.046, e2 \rightarrow 2.104, t1 \rightarrow -0.184, t2 \rightarrow 0.401, t3 \rightarrow 0.218, t4 \rightarrow 0.507, t5 \rightarrow 0.338, t6 \rightarrow 0.057\}]$



## 致谢

当我写到这句话时，也意味着我的大学生涯即将结束。光阴似箭，日月如梭，不知不觉中毕业设计已接近尾声，这也代表着我的大学生活即将到达终点站。我与川师的缘分，始于 2019 年夏，将终于 2023 年夏。

大学这四年是我生命中最美好的四年，这四年也是我活得最像我自己的四年，因为只有在这里，我才能遇到一群与我志同道合，兴趣相投的朋友，和能在我最感兴趣的科目上给予我教诲的老师。高考考上川师，我们没有辜负父母；大学期间认真学习、顺利毕业，我们没有辜负老师；分道扬镳、步入社会，我们也定将不辜负自己。

此刻，我要特别感谢我的专业导师程才老师，在毕业论文开始和定稿前的一个多月内对我和与我同组的其他学生不厌其烦地指导与帮助，细心地指出我毕业论文中的问题并提出宝贵的修改意见。我从大二时候的线性代数开始认识的程才老师，从他的身上我学到了严谨认真的学术态度，并发现了自身的许多不足。

感谢物理学院的任课老师和其他学院的公共课老师，他们的谆谆教诲我将铭记于心，感谢辅导员赵奕熹老师和张康康老师对我的帮助和指导，感谢院所物理有的行政老师们，是他们让我的学习生活没有后顾之忧。感谢我的室友们，感谢我的同学们，这四年，承蒙关照了！

我还要感谢我自己，感谢自己当初坚持选择川师、感谢自己这么久以来一直热爱着物理、感谢自己一直以来对于生活和学习的坚持！我的热情从不曾因为任何挫折而消散！

最后，我还要衷心感谢在百忙中评阅本文和参加答辩的各位老师，感谢你们的悉心指导和付出的辛勤劳动！

诸君，我们相见一个美好的地方，下次遇见，我们一定要都比现在的自己更好！