

Tổng ôn kiến thức về lý thuyết gần đúng điện tử liên kết chặt

TRẦN KHÔI NGUYỄN

VẬT LÝ LÝ THUYẾT

05 Jul, 2025

1 Giới thiệu

Trong phần này, chúng ta sẽ tổng hợp lại kiến thức về mô hình liên kết chặt hay mô hình gần đúng điện tử liên kết chặt. Bằng cách đi qua những gần đúng liên quan gần đúng điện tử tự do hoặc so sánh nó với phương pháp $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ để tìm ra những điểm khác nhau và giống nhau của hai phương pháp.

Bên cạnh đó ở mục ... cũng có đi qua một mô hình được sử dụng từ bài báo thực tế để cho cái nhìn trực quan hơn.

Phần code và file latex được publish ở trên [github cá nhân](#)

2 Gần đúng điện tử tự do

Trong gần đúng điện tử độc lập, trạng thái dừng của điện tử trong chất rắn được mô tả bởi phương trình Schrödinger một hạt không phụ thuộc thời gian

$$H_{1e}\psi_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) \right) \psi_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\nu}(\mathbf{k}) \psi_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Tức là trong mô hình đơn giản nhất, khi tương tác Coulomb giữa các điện tử được bỏ qua, tức là bài toán một hạt thì chúng ta sử dụng gần đúng điện tử tự do này. Bên cạnh đó, nếu bỏ qua thế tương tác, $V_0(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, hàm sóng điện tử tự do có dạng sóng phẳng và năng lượng của nó có dạng hệ thức tán sắc (dispersion energy)

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2)$$

3 Gần đúng điện tử liên kết chặt

Trong trường hợp điện tử liên kết chặt với hạt nhân nguyên tử, hàm sóng điện tử có dạng tương tự như các orbital nguyên tử và ta có thể biểu diễn nó bởi tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử (LCAO)

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_a} \sum_{\alpha}^{N_{\text{orb}}} C_{\alpha}(\mathbf{r}_i^{\alpha}) \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^{\alpha}), \quad (3)$$

trong đó ϕ_{α} là các orbital của một nguyên tử định xứ (local) tại vị trí \mathbf{r}_i^{α} , N_a là tổng số nguyên tử và N_{orb} là tổng số orbital của một nguyên tử, C_{α} chính là nghiệm của bài toán có thể được giải bằng phương trình hàm riêng trị riêng. Thay phương trình (15) vào phương trình Schrödinger trong gần đúng điện tử độc lập, (i.e phương trình (1))

$$H_{1e}\psi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \sum_i \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a|} \right) \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (4)$$

nhân trái với $\psi_{\beta}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a)$ và lấy tích phân theo \mathbf{r} , ta được hệ phương trình theo α và i

$$\sum_i^{N_a} \sum_{\alpha}^{N_{\text{orb}}} \left[H_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_j^a, \mathbf{r}_i^a) - \epsilon S_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_j^a, \mathbf{r}_i^a) \right] C_{\alpha}(\mathbf{r}_i^a) = 0, \quad (5)$$

trong đó ta gọi $H_{\alpha\alpha}$ là năng lượng “on-site”

$$H_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_i^a, \mathbf{r}_i^a) = \int d\mathbf{r} \phi_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a) H_{1e} \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a), \quad (6)$$

$H_{\beta\alpha}$ là năng lượng “hopping”

$$H_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_j^a, \mathbf{r}_i^a) = \int d\mathbf{r} \phi_\beta^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^a) H_{1e} \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a), \quad i \neq j, \quad (7)$$

và $S_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_j^a, \mathbf{r}_i^a)$ là tích phân chồng phủ “overlap integral”

$$S_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_j^a, \mathbf{r}_i^a) = \int d\mathbf{r} \phi_\beta^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^a) \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a) \quad (8)$$

Để thuận tiện người ta thường sử dụng các orbital của nguyên tử Hydro

Orbital s hàm sóng là hàm chẵn	$\phi_s(\mathbf{r}) = R_0(r) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} .$
Orbital p hàm sóng là hàm các hàm lẻ	$\phi_X(\mathbf{r}) = R_1(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} .$
	$\phi_Y(\mathbf{r}) = R_1(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} .$
	$\phi_Z(\mathbf{r}) = R_1(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} .$

Bảng 1: Một số orbital nguyên tử (xem thêm trong Griffiths [1])

Giả sử hàm sóng phân tử được cho bởi tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử s của hai nguyên tử.

$$\psi(\mathbf{r}) = C_1 \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1^a) + C_2 \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2^a), \quad (9)$$

phương trình (5) có dạng

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon S_{12} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (10)$$

trong đó

$$H_{ij} = \int d\mathbf{r} \phi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Z_1 e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1^a|} - \frac{Z_2 e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2^a|} \right) \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^a), \quad (11)$$

$$S_{ij} = \int d\mathbf{r} \phi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^a) \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^a). \quad (12)$$

Các yếu tố ma trận ở phương trình (11) là không thể tính được bằng lý thuyết, thay vì đi tính các yếu tố ma trận trên, người ta xem chúng như các thông số của mô hình

đang được áp dụng. Các thông số này sẽ được chọn sao cho kết quả của mô hình phù hợp với thực nghiệm nhất có thể ví dụ như DFT.

4 Mô hình điện tử liên kết chặt áp dụng cho tinh thể

Vector vị trí của nguyên tử trong tinh thể được biểu diễn bởi

$$\mathbf{r}_i^a = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_c, \quad (13)$$

trong đó \mathbf{R}_n là vị trí ô mạng Bravais và \mathbf{r}_c là vị trí tương đối của nguyên tử trong ô mạng.

Hàm sóng LCAO (3) được viết dưới dạng

$$\psi_{\text{LCAO}}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{orb}}} C_{\alpha c}(\mathbf{R}_n) \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_c), \quad (14)$$

trong đó ϕ_{α} là hàm orbital nguyên tử, N_{orb} là tổng số orbital của 1 nguyên tử, N_c là tổng số nguyên tử trong 1 ô cơ sở và N là tổng số ô cơ sở trong mạng.

Dựa trên hàm sóng LCAO, người ta xây dựng hàm sóng Bloch có dạng

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{orb}}} C_{\alpha c}(\mathbf{k}) \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_c)} \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_c). \quad (15)$$

Để thấy hàm sóng (15) thỏa mãn định lý Bloch, tức là

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m}. \quad (16)$$

Hàm sóng Bloch (15) cũng có thể biểu diễn như

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (17)$$

trong đó

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{orb}}} C_{\alpha c}(\mathbf{k}) \sum_{n=1}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_c)} \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_c). \quad (18)$$

Lưu ý: Để ý rằng nghiệm riêng $C_{\alpha c}(\mathbf{k})$ ở phương trình (15) là một hàm không tuần hoàn trong không gian thực, tức là không thoả mãn định lý Bloch (16), nhưng toàn bộ hàm sóng LCAO thì thoả mãn được định lý Bloch.

Thay hàm sóng Bloch (17) vào phương trình Schrödinger một hạt (1), và nhân trái với liên hợp Hermitian $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{c'}}\phi_{\alpha'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{c'})$ và lấy tích phân theo \mathbf{r} ta được hệ phương trình theo α, c

$$\sum_{c=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{orb}}} (H_{\alpha'c',\alpha c}(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k})S_{\alpha'c',\alpha c}(\mathbf{k})) C_{\alpha c}(\mathbf{k}) = 0, \quad (19)$$

trong đó

$$H_{\alpha'c',\alpha c}(\mathbf{k}) = \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n+\mathbf{r}_c-\mathbf{r}_{c'})} \int d\mathbf{r} \phi_{\alpha'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{c'}) H_{1e} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_c), \quad (20)$$

$$S_{\alpha'c',\alpha c}(\mathbf{k}) = \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n+\mathbf{r}_c-\mathbf{r}_{c'})} \int d\mathbf{r} \phi_{\alpha'}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{c'}) \phi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n-\mathbf{r}_c). \quad (21)$$

Lưu ý: Phép tổng trong phương trình (19) chỉ bao gồm tổng các orbital của các nguyên tử trong một ô cơ sở, không bao gồm tổng các ô cơ sở của mạng.

Nếu bỏ qua tích phân chồng phủ giữa hai nguyên tử khác nhau thì phương trình (19) trở thành

$$\sum_{c=1}^{N_c} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{orb}}} H_{\alpha'c',\alpha c} C_{\alpha c}(\mathbf{k}) = 0. \quad (22)$$

Phương trình (22) mang tính bán thực nghiệm, các yếu tố ma trận Hamiltonian trên không thể tính bằng phương pháp lý thuyết thuần được mà phải được định nghĩa bởi các thông số hiện tượng luận mô tả năng lượng “on-site” và năng lượng “hopping”. Chéo hoá ma trận Hamiltonian sau khi đã thông số hoá để nhận được cấu trúc dải năng lượng. Ma trận Hamiltonian có kích thước là $N_c N_{\text{orb}} \times N_c N_{\text{orb}} \Rightarrow$ số dải năng lượng là $N_{\text{band}} = N_c N_{\text{orb}}$, tức là số dải bằng tổng số orbital trong một ô cơ sở. (Xem thêm ví dụ trong slide Thầy Đức).

5 Phương pháp gần đúng k.p

Tài liệu

- [1] David J Griffiths and Darrell F Schroeter. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge university press, 2018.