

键轨道的近似计算

钟学富

(中国科学院半导体研究所)

1985年12月3日收到

本文用杂化轨道上电子受近邻原子作用能量的平均来代替键轨道模型中原子间相互作用的矩阵元的计算,使问题简化,从而能以真实的原子波函数来组成键波函数。这不仅赋予键轨道实际的意义,而且显示出各种基本的相互作用对价键形成的影响。根据所得的结果讨论了“极性的两种选择”以及原子间矩阵元与最近邻原子间距的平方成反比的经验规律,计算中直接用原子的内层轨道组成了裸离子实势,由它决定的键轨道性质与半经验的结果基本吻合表明,将真实的离子实势用于固体的计算也是可行的。还附带给出了一个任意阶 Slater 轨道的双心积分的表达式。

一、引言

在固体的化学键理论中 Harrison 的键轨道模型^[1] (BOM) 是引人注目的。虽然它目前仍只具有半经验的性质,但其公式体系却是直接以原子轨道为基函数的变分原理作为出发点,并不引进其它特殊的假定,因而有可能作为较严格的计算的基础。Harrison 本人曾经指出过这种可能性^[2],但他认为这会导致复杂的计算,从而使他的模型失去简单性的特色。不过在现代条件下,中小型计算机已经相当普及,采用 BOM 的实验和理论工作者未必需要把自己严格限制于袖珍计算器的范围,如果适当增加一些工作量,而能在理论和其它方面获得某些好处,显然更为可取。

根据键轨道模型, A-B 型晶体(四面体对称, sp^3 杂化)价键的基本性质表征为所谓的极性 α_p^A , 它的定义是

$$\alpha_p^A = \frac{V_{ij}^A}{(V_i^A + V_j^A)^{1/2}} \quad (1)$$

其中 V_{ij}^A 表示 A、B 原子两个相对的杂化轨道之间的矩阵元, V_i^A 则是两个杂化轨道的能量之差的一半。很显然,如果忽略带宽,键态和反键态之间的距离 $2(V_i^A + V_j^A)^{1/2}$ 应当具有平均能隙的意义(图1)。这也就是说, BOM 认定能隙由 V_i^A 和 V_j^A 两部分组成,它和 Phillips、Van Vechten 提出的另一个半经验模型,即介电模型 (DM)^[3] 中的能隙具有相同的结构,尽管两者的出发点是完全不同的。

BOM 的半经验性质主要表现在,决定价键性质的 V_{ij}^A 不是由严格的计算得到的,而是由经验规律,即 V_{ij}^A 与最近(邻)原子间距的平方成反比导出来的(类似的经验规律在 DM 中也采用)。不管这个规律的数值精度如何,只要不从原子波函数认真计算 V_{ij}^A , 表征键轨道的波函数就只具有符号的意义,不能将它用于实际的目的。这自然是一个很大的限

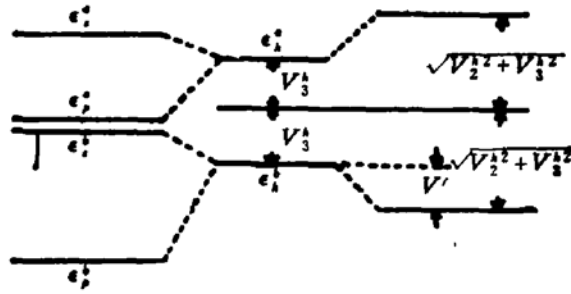


图1 键轨道的形成

制。我们的任务就是要寻找一种方法,使得能够从真实的原子波函数获得 V_i^A , 它既不导致太大的工作量,又有相当的严格性。这样就能确立键波函数的地位,为 BOM 的应用探索新的可能性。

二、极性的计算

由(1)式,极性 α_i^A 中的 V_i^A 是直接来自原子能级的数据,所以核心是计算 V_i^A 。按照定义

$$V_i^A = M_2 / (1 - S^2) \quad (2)$$

而

$$M_2 = -\langle h_A | H | h_B \rangle, \quad S = \langle h_A | h_B \rangle \quad (3)$$

其中 $|h_A\rangle$ 和 $|h_B\rangle$ 是 A、B 原子的两个相对的杂化轨道, S 是它们之间的重叠积分, H 是晶体的哈密顿量。进一步用原子的 s 和 p 轨道之间的矩阵元写出,则

$$M_2 = (-V_{ss} + 2\sqrt{3}V_{sp\sigma} + 3V_{pp\sigma})/4 \quad (4)$$

其中各量 (V_{ss} , $V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$) 都和文献[2]表示相同的意义。如果直接计算 M_2 , 就要算出(4)式右端的各个矩阵元和重叠积分 S 。考虑到原子波函数的复杂形式和晶体哈密顿量的选取,它的工作量虽然并非不现实,但毕竟是相当可观的。

然而从物理上看, V_i^A (或 M_2) 表示的不过是 A、B 原子的处于杂化轨道上的电子(通过晶体势)相互作用的强度,它当然也可以体现为这些电子受近邻原子作用的能量大小,包括在近邻离子实场中的势能,与近邻价电荷的库仑能以及交换关联能三部分。对于 A、B 原子这些能量的大小是不同的,而作为两能级系统, BOM 中的键态和反键态相对于原来杂化轨道的移动距离却是相同的,所以我们取它们的平均值来近似地代替图 1 中的 V^A , 于是可以同样得出 V_i^A 。这种做法的依据是,实际上可以把导致键轨道的久期方程看作准简并情况下(原子间的相互作用与其杂化能级之间的距离可以相比拟)的微扰论,因而允许直接用每个能级受到的微扰来代替矩阵元的计算。

这种替代的好处是,第一,因为分别计算了近邻原子间的这些基本相互作用,所以能清楚地看出它们对价键形成的影响;第二,这些计算可以对每个原子的四条杂化轨道同时进行,因而允许把每个原子的价电荷当成一个球对称的电荷分布。不仅如此,因为近邻四个原子对中心原子说来是平等的,所以简单乘上配位数就全部包括了它们的影响。相反,如果直接计算 V_i^A , 那就难免不对晶体哈密顿量采取“双心近似”,即只计入一对 A、B 原

子的离子实, 否则就会导致复杂的三心积分的计算。因此这种代替能稍微精确地考虑晶体的哈密顿量。图 2 具体表示出我们的计算和直接计算 V_i^A 的区别。

现在的问题就归结到计算由原子波函数组成的杂化轨道产生的微扰。受近邻离子实势场和价电荷的库仑作用比较直接, 就是用原子波函数写出电荷分布 ρ , 然后由 ρ 决定库仑势:

$$V(r) = \int \rho(r')/|r-r'| dr' \quad (5)$$

假如是离子实势场, $\rho(r')$ 就代表内层电子的密度分布, 另外再加上一项核电荷的势 ($-Z/r$)。假如是价电荷的库仑势, $\rho(r')$ 就代表近邻原子价电荷的密度分布, 并假定它们都

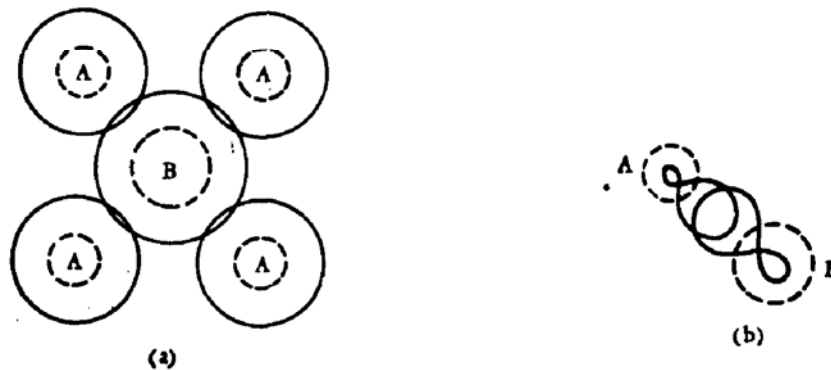


图 2 两种计算方法的区别

(a) 本文的计算 (b) 原子间矩阵元的计算

处于杂化轨道。所有这两部分能量最后都归结为双心积分的计算, 下一节中还要更具体地说明。

近邻原子的价电荷之间的交换关联作用我们采用文献 [4] 中的方案处理。由总价电荷密度

$$\rho_T = \rho_A + \rho_B \quad (6)$$

按照 Slater 近似计算总的交换关联能, 然后从中扣除 ρ_A 和 ρ_B 各自内部的交换关联作用, 因为它们已经包括在孤立原子的计算中了。因此

$$E_{xc}^{AB} = x \int (\rho_T^{4/3} - \rho_A^{4/3} - \rho_B^{4/3}) dr \quad (7)$$

x 是常数。积分方法是将空间分为两个区域, 一个区域中 $\rho_A > \rho_B$, 另一个中 $\rho_B > \rho_A$, 然后将 $\rho_T^{4/3}$ 作为二项式分别对 ρ_B/ρ_A 或 ρ_A/ρ_B 展开, 即

$$\rho_T^{4/3} = (\rho_A + \rho_B)^{4/3} = \begin{cases} \rho_A^{4/3}(1 + \rho_B/\rho_A)^{4/3} & \text{在 } \rho_A > \rho_B \text{ 的区域} \\ \rho_B^{4/3}(1 + \rho_A/\rho_B)^{4/3} & \text{在 } \rho_B > \rho_A \text{ 的区域} \end{cases} \quad (8)$$

由于在各自的区域中 ρ_B/ρ_A 或 ρ_A/ρ_B 均小于 1, 展开式的收敛很快。一般取前四项即可。最后以数值方法积分。

三、原子波函数的应用

如何使用现有原子计算的结果是一个值得考究的问题。Harrison 是用的 Herman-

Skillman 1963 年给出的一套数据^[5], 其中原子波函数是以数值形式给出的, 使用很不方便。相反, Roothaan 1974 年给出的数据中原子波函数却表示为解析形式^[6], 而且无论就精度和可靠性而言, Roothaan 的结果都优于 H-S 的计算。因此我们决定选用后者。但这又引起一个问题, 就是两套计算的结果并不一致, 而且有相当重要的差别(表 1)。这不能不影响我们的计算与 Harrison 的对比。因此, 我们将着重于考察结果的化学趋势。

另一方面, Roothaan 的原子波函数是一系列 Slater 轨道的线性组合, 从内层到外层, 总数也相当可观, 特别是较重的元素, 计算量很大, 我们不得不采用数值方法进行简化处理。

表 1 Herman-Skillman 和 Roothaan 的价电子能级的对比

单位: eV, 带 * 号的是由外插得到的值(见 [1] pp50—51)

元 素	$-s_1$		$-s_2$		$-s_3$	
	H-S	Roothaan	H-S	Roothaan	H-S	Roothaan
Li	5.48	5.34				
Be	8.17	8.42	4.14*	5.38*	5.15*	6.14*
B	12.54	13.46	6.64	8.43	8.12	9.69
C	17.52	19.19	8.97	11.79	11.11	13.64
N	23.04	25.71	11.47	15.44	14.36	18.01
O	29.14	33.85	14.13	17.19	17.88	21.35
F	35.80	42.77	16.99	19.86	21.69	25.68
Na	5.13	4.95				
Mg	6.86	6.88	2.99*	3.53*	3.95*	4.36*
Al	10.11	10.70	4.86	5.71	6.18	6.96
Si	13.55	14.63	6.52	8.10	8.27	9.72
P	17.10	18.94	8.33	10.66	10.52	12.72
S	20.80	24.10	10.27	11.30	12.90	14.49
Cl	24.63	29.19	12.31	13.78	15.38	17.63
Cu	6.92	6.47	1.83*		3.10*	
Zn	8.40	7.96	3.38*	3.98*	4.64*	4.97*
Ga	11.37	11.55	4.90	5.67	6.52	7.13
Ge	14.38	15.05	6.36	7.81	8.37	9.62
As	17.33	18.66	7.91	10.05	10.27	12.20
Se	20.32	22.78	9.53	10.96	12.23	13.92
Br	23.35	27.00	11.20	12.43	14.27	16.07
Ag	6.41	5.97	2.05*		3.14*	
Cd	7.70	7.20	3.38*	3.61*	4.46*	4.50*
In	10.12	10.13	4.69	5.36	6.05	6.55
Sn	12.50	12.96	5.94	7.21	7.58	8.64
Sb	14.80	15.82	7.24	9.10	9.13	10.78
Te	17.11	19.05	8.59	9.78	10.72	12.10
I	19.42	22.33	9.97	10.97	12.33	13.81

首先是离子实势。我们用四至五个零阶的 Slater 轨道对它们进行拟合。为了提高精度, 采用了单纯形法, 就是在多次最小二乘的基础上进一步调整轨道参数, 选择均方误差最小的指数和系数的组合。这样得到的离子实势用试验波函数检查能量误差只在百分

之一左右(绝大多数低于 1%)。因此我们的离子实势表示为

$$V_c(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_{i=1}^n c_i e^{-\alpha_i r} \quad (9)$$

其中 c_i 和 α_i 是拟合得到的, n 等于 4 或 5。由于 n 不大, 双心积分的数目大大减少了。

其次是价电子的波函数, 我们也用数值方法将它拟合为一个与原波函数同阶的 Slater 函数。这样做当然会损失一些精度, 但它主要是抹掉了价波函数在离子实内部的振荡部分, 在两个原子之间仍然保持了原波函数的形状。假如用它来计算价电子在它所属的离子实势场中的能量误差可能较大, 而对于考察和近邻原子的相互作用却不应当有重要的影响。这和一般采用赝波函数(由赝势计算得到)或求原子的薛定谔方程的无节点解相似, 不过我们的办法更简单。因此, 最后由杂化轨道决定的价电荷密度分布为:

$$\rho = \frac{N}{4} \cdot \frac{(2\alpha_s)^{2n+1}}{4\pi(2n)!} r^{2n-2} e^{-2\alpha_s r} + \frac{3N}{4} \frac{(2\alpha_p)^{2n+1}}{4\pi(2n)!} r^{2n-2} e^{-2\alpha_p r} \quad (10)$$

其中 N 是价电子总数, α_s 和 α_p 是分别对原子的 s 和 p 轨道进行拟合得到的参数。因为是单参数拟合, 所以 I、II 族元素的 α_p 仍然由外插决定, 这和取它们的能量外插值一样。

采取了以上的步骤之后, 和近邻离子实及价电荷之间的库仑作用都归结为 Slater 轨道之间的双心积分。尽管这些积分的计算已经没有原则的困难, 但就笔者见到的文献[7], 对于高阶的 Slater 轨道都需要采用微分的技术。在功能较强的大型计算机中微分运算可以由机器自动执行, 然而一般中小型机器却不具备这种功能。所以我们推导了一个任意阶 Slater 轨道的双心积分的普遍公式, 它很容易用通常的机器语言写进程序中。这个公式列在附录中。

四、结果和讨论

计算显示的一个主要趋势是: 相邻原子的价电荷之间的交换关联能比它们之间的库仑能要小很多, 但因后者与近邻离子实的作用大部抵消, 所以这些交换关联能并不能忽略, 必须考虑它们对成键过程的影响, 即使是离子性较强的 II-VI 族化合物也不例外。

将我们用替代算法得到的 V_s^h 和直接由 Roothaan 的原子能级数据算出的 V_s^h 代入 (1) 就立即得到表征键轨道性质的主要参量 α_p^h 。另外, 由公式

$$E_b = 2 \sqrt{V_s^h + V_s^{h*}} - \Delta Z V_s^h / 2 \quad (11)$$

算出成键能量^[9], 就可以将结果同 Harrison 用半经验方法得到的数据对比了。表 2 列出了对若干最重要的半导体计算的结果, 可以看出主要的化学趋势同半经验的数据是相当一致的。

这里需要指出, Harrison 一共给出了极性的两套数据, 一套是由杂化轨道得出的, 另一套则是单独由 p 轨道得出的。为了表示区别, 后者的右上角不写 h 。Harrison 并指出, α_p 更适合于讨论晶体的介电性质, 因为在这类过程中主要是 p 电子起作用。相反 α_p^h 则适合于讨论如结合能之类的整体性质。因此他提出了极性的两种选择, 即 α_p 和 α_p^h 。从

表 2 计算结果同半经验数据的对比
带 * 的值是由 [1] 中给出的 V_s^{\dagger} 和 V_p^{\dagger} 按公式 (11) 计算的

晶 体	极 性			成键能量 (eV)	
	本文结果	半 经 验 结 果		本文结果	半经验结果
		α_s^{\dagger}	α_p		
AlP	0.47	0.34	0.51	10.71	11.64
GaP	0.46	0.32	0.51	10.86	11.61*
InP	0.54	0.40	0.58	9.90	10.13*
AlAs	0.48	0.34	0.48	9.53	10.98*
GaAs	0.46	0.32	0.47	9.78	10.78
InAs	0.56	0.40	0.55	8.67	9.60*
AlSb	0.42	0.30	0.45	8.04	9.13*
GaSb	0.41	0.27	0.45	7.93	9.18*
InSb	0.47	0.34	0.53	7.88	8.21
ZnS	0.59	0.56	0.75	11.29	10.57*
CdS	0.67	0.63	0.80	9.94	9.17*
ZnSe	0.62	0.56	0.75	10.01	9.65
CdSe	0.71	0.63	0.79	8.54	8.48*
ZnTe	0.57	0.54	0.74	9.01	8.29*
CdTe	0.62	0.60	0.78	8.55	7.38

具体数值看, α_p 总是大于 α_s^{\dagger} (表 2), 尽管两者的化学趋势是完全一致的。然而我们发现, 这个差别与 Harrison 采用的 H-S 的原子能级数值有密切关系。 α_p 和 α_s^{\dagger} 分别由 V_s 、 V_p 和 V_s^{\dagger} 、 V_p^{\dagger} 决定。根据表 1 很容易检查, 用 H-S 的数据得到的 V_s (等于 p 能级之差的一半) 总是大于 V_s^{\dagger} (杂化能级之差的一半), 而用 Roothaan 的数据情况正好相反。至于 V_p 和 V_p^{\dagger} , 从受近邻原子作用的角度来看, 因为 p 轨道更远离所属的原子, 应当是 V_p 略大一点, 至少不应当像 [1] 中给出的那样, V_p^{\dagger} 差不多是 V_p 的两倍。我们仿照对杂化轨道的方式单独就 p 轨道进行了计算, 发现 α_p 也是略小于 α_s^{\dagger} 。所以我们怀疑 Harrison 所谓的极性的两种选择是否真具有道理。事实上, 采用两种极性的原因是由于 α_s^{\dagger} 太小, 不能给出正确的原子有效电荷, 从而影响晶体的偶极矩以及晶格振动等性质。另一方面, α_p 又太大, 因而不适合讨论晶体的结合能一类问题。可是我们看到, 由 Roothaan 的原子数据计算的 α_s^{\dagger} 既接近于半经验的 α_p , 而成键能量 (结合能的一部分) 又接近于半经验的 α_s^{\dagger} 给出的数值。这表明, 一种统一的键态概念是可能的, 它显然比极性的两种选择更可取。

在采用原子轨道进行了认真的计算之后再回过头来看看 V_s^{\dagger} 与最近邻原子间距平方成反比的经验规律是有意义的。图 3 具体画出由替换计算得到的 V_s^{\dagger} 与 d^{-2} 的关系, 它清楚显示出, 不是所有的化合物都遵从统一的平方反比律, 而是 IV 族, III-V 族和 II-VI 族化合物各自遵从稍微不同的平方反比律。Harrison 根据用键轨道进行的 LCAO 计算和由自由电子计算的能带结构对比证明, V_s^{\dagger} 和 d 之间确实呈平方反比的关系, 比例系数只依赖于晶体结构的类型 [9]。但这个分析并不能认为是完全严格的, 因为自由电子是一个很粗略的近似。从我们的微扰计算方法来说, 当 A、B 原子不同时, 有可能由于取平均而引入某种系统误差。但仅仅根据这点还不能判定图 3 的性质, 即它究竟是由于原来 (统

一的)平方反比律不够精确(没有区分 III-V 族、II-IV 族等化合物),或者是一种真正的误差,但这个发现应当是有意义的。

我们的全部计算没有采用任何调节参量。假如直接用这种方法去考察具体的物理性质还会有相当的误差,这与模型中引入的各种近似有密切关系。为了使计算具有一定的灵活性,适当引入某些调节参量是可以考虑的。一个简单的办法是给交换关联能乘上一个因子,这相当于能带计算中 X_c 的作法。更进一步,甚至可以考虑用某种原子轨道来代替杂化轨道,使轨道参数本身成为调节参量。实际上,键轨道模型建立的物理图象就是给每个原子(更准确地说是正负离子)以一个球对称的电荷分布,不过包含了由极性决定的电荷转移。构造键波函数的目的就是要研究这些球对称分布的价电荷的具体形式,希望从中获得更多的信息。任何有利于实现这一目的的其他选择都应当是可取的。

值得指出的是,晶体势在固体物理中常常是一个困难的问题。而我们上面的计算是直接采用了原子的自洽计算的结果,加上简单的数值处理。这就避免了某种势或模型势带来的概念上的麻烦。而得到的结果与半经验的数据大致是吻合的。这说明将真实的裸离子实势用于固体的计算也是可行的。但能否推广却需要进一步的验证。

作者感谢与夏建白、王炳燊等同志的讨论。

附录: Slater 轨道的双心积分

在量子化学和其它计算中常常遇到如下的积分:

$$I = \int r_A^m e^{-\alpha r_A} r_B^n e^{-\beta r_B} dQ \quad (\text{A-1})$$

其中 $m, n \geq -1$, 是整数, r_A 和 r_B 是分别以 A 和 B 点为原点的矢径, A 和 B 之间的距离为 r 。以往的计算是利用 $m = n = 0$ (即 $1s$ 轨道)的公式求对 α 或 β 的微商,从而得到 $m, n > 0$ (高阶轨道)的积分值。这样的缺点已在正文中说明。但是由变量代换和指数函数的积分公式实际上可以推出 I 的普遍的解析表达式,它们是

$$I = -\frac{2\pi}{r} \sum_{i=0}^{n+1} \frac{(n+1)!}{\beta^{i+1}} \sum_{j=0}^{n+1-i} \frac{(m+n+2-i-j)!}{j!(n+1-i-j)!} \left\{ \frac{1}{(\alpha+\beta)^{m+n+3-i-j}} \right.$$

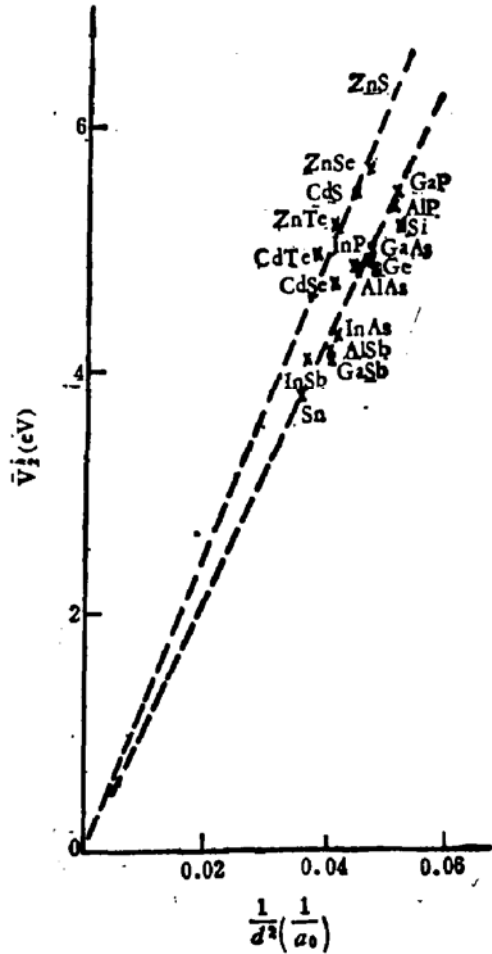


图3 V_i 与最近邻原子间距的关系

$$+ \frac{(-1)^{n-i-j}}{(\alpha - \beta)^{m+n+3-i-j}} \left] \tau^j e^{-\beta\tau} - \sum_{k=0}^{m+n+2-i-j} \frac{1}{(m+n+2-i-j-k)!} \right. \\ \left. \times \left[\frac{(-1)^j}{(\alpha + \beta)^{k+1}} + \frac{(-1)^{n-i-j}}{(\alpha - \beta)^{k+1}} \right] \tau^{m+n+2-i-k} e^{-\alpha\tau} \right\} \alpha \approx \beta \quad (\text{A-2})$$

$$I = - \frac{2\pi}{\tau} \sum_{i=0}^{n+1} \frac{(n+1)!}{\alpha^{i+1}} \sum_{j=0}^{n+1-i} \frac{1}{j!(n+1-i-j)!} \left\{ (m+n+2-i-j)! \right. \\ \left. \times \left[\frac{\tau^j}{(2\alpha)^{m+n+3-i-j}} - (-1)^j \sum_{k=0}^{m+n+2-i-j} \frac{\tau^{m+n+2-i-k}}{(m+n+2-i-j-k)! (2\alpha)^{k+1}} \right] \right. \\ \left. + (-1)^{n-i-j} \frac{\tau^{m+n+3-i}}{m+n+3-i-j} \right\} e^{-\alpha\tau} \alpha = \beta \quad (\text{A-3})$$

$$I = - \frac{2\pi}{\tau} \sum_{i=0}^{n+1} \frac{(n+1)!}{\beta^{i+1}} \sum_{j=0}^{n+1-i} \frac{(m+n+2-i-j)!}{j!(n+1-i-j)!} \left\{ [1 - (-1)^{m+2}] \right. \\ \left. \times \frac{\tau^j}{\beta^{m+n+3-i-j}} e^{-\beta\tau} - \sum_{k=0}^{m+n+2-i-j} \frac{1}{(m+n+2-i-j-k)!} [(-1)^j \right. \\ \left. - (-1)^{n-i-j-k}] \frac{\tau^{m+n+2-i-k}}{\beta^{k+1}} \right\} \alpha = 0 \quad (\text{A-4})$$

这些公式可以直接写入计算程序。但应当注意,当 α 和 β 相差不大时,(A-2)中以 $(\alpha - \beta)$ 的方次为分母的项将产生较大的振荡,特别当 m 和 n 较高时更为剧烈。如果采用双精度仍不能得到满意的结果,那么可改用导致以上公式的一个中间结果:

$$I = - \frac{2\pi}{\tau} \sum_{i=0}^{n+1} \frac{(n+1)!}{(n+1-i)! \beta^{i+1}} \int_0^{\infty} r_A^{m+1} e^{-\alpha r_A} [(r_A + \tau)^{n+1-i} e^{-\beta(r_A + \tau)} \\ - (|r_A - \tau|)^{n+1-i} e^{-\beta|r_A - \tau|}] dr_A \quad (\text{A-5})$$

这是 n 个一维积分相加,容易用数值方法处理。它的计算比采用完全的解析式略费时间,但结果更可靠一些。

参 考 文 献

- [1] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman & Company, 1980.
- [2] 同[1], p. 47.
- [3] J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, 1973.
- [4] E. M. Голобов и Н. Н. Сирога, *Химическая Связь в Полупроводниках и Твёрдых Телах*. стр. 97, Наука и Техника, Минск, 1965.
- [5] Herman and Skillman, *Atomic Structure Calculation*, Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall, 1963.
- [6] Roothaan, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14 178 (1974).
- [7] E. E. Lafon and C. C. Lin, *Phys. Rev.*, 152, 579, (1966).
- [8] 同[1], p. 170.
- [9] S. Froyen and W. Harrison, *Phys. Rev.*, B20 2420 (1979).

An Approximate Calculation for Bond Orbitals

Zhong Xuefu

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

An average of interaction energies for valence electrons in hybrids with neighbour atoms has been calculated as a substitute for interatomic matrix elements in BOM. This demonstrates the bond orbitals from the true atomic wave functions and reveals the influence of various fundamental interactions on bond forming. A discussion is given to the d^{-2} dependence of interatomic matrix elements and so-called "two choices of polarity". The bare core potentials are constructed from inner atomic orbitals leading to a result in agreement with semiempirical data. It suggests the applicability of the true core potentials in solids. An analytical expression for two centre integral of Slater orbitals of arbitrary order is given in Appendix.