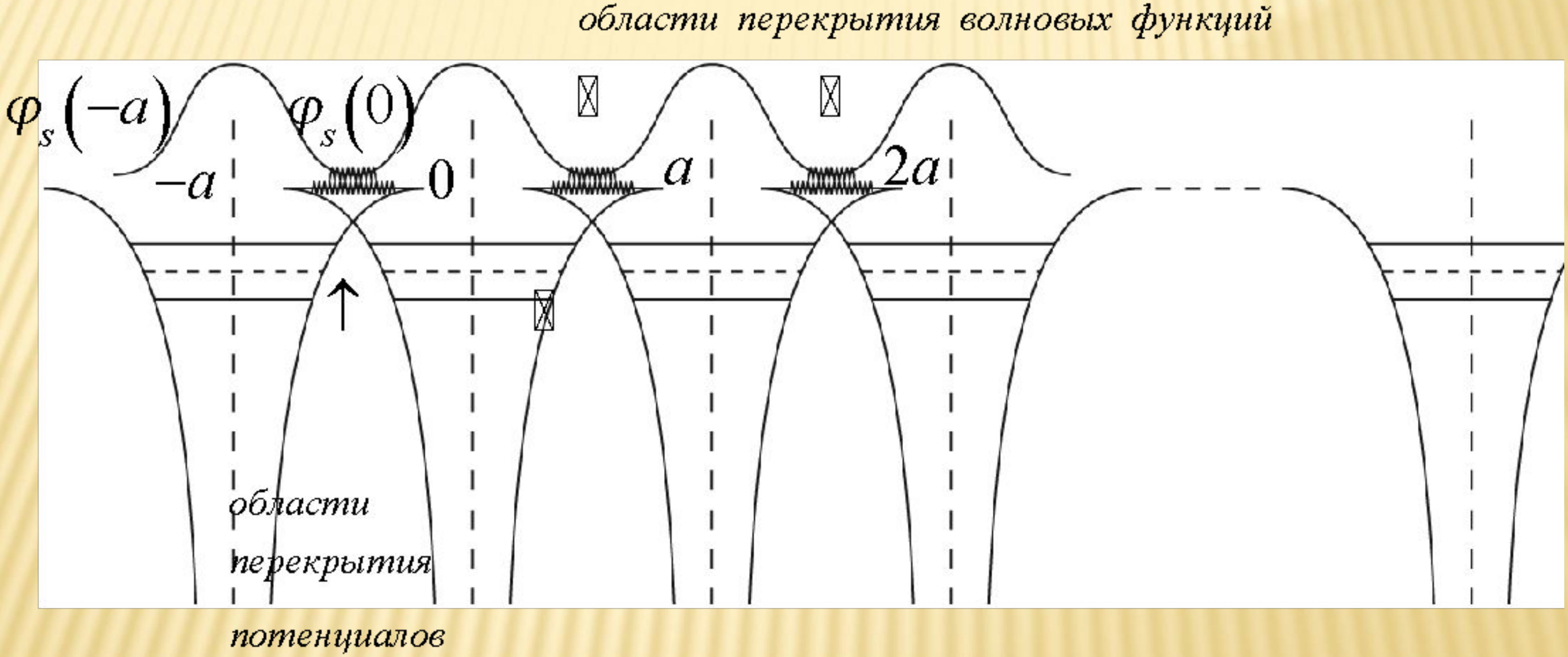
Лекция 13.

Приближение сильной связи. Характер перекрытия волновых функций атомов. Интеграл перекрытия. Эффективная масса электронов в приближение сильной связи. Зависимость ширины зоны от количества ближайших соседей. Спектр возбуждений для простой, ОЦК и ГЦК решеток

Приближение узкой зоны.



Волновые функции электронов идентичны для любого узла n, следовательно, есть вырождение по номеру узла.

$$\hat{H}\psi\left(\vec{r}\right)=E\psi\left(\vec{r}\right)$$

$$\psi\left(\vec{r}\right)=\sum_{\vec{n}} C_{\vec{n}}\varphi_s\left(\vec{r}-\vec{n}\right)$$ Будем искать решение в виде линейной комбинации

узельных функций. Все узлы одинаковы (в силу решеточного устройства), следовательно,

1. $\left|C_n\right|^2 = \geq \left|C\right|^2 = \frac{1}{N}!$

2. $\psi\left(\vec{r}+\vec{n}_1\right)\equiv e^{i\vec{q}\vec{n}_1}\psi\left(\vec{r}\right)$ - волновая функция должна иметь блоховский вид

(т.к. это волновая функция электрона)

Выберем $C_n = \frac{e^{i\vec{q}\vec{n}}}{\sqrt{N}}$

Тогда первое условие автоматически выполняется, второе – тоже

$$\psi\left(\vec r\right)=\sum_n \frac{e^{i\vec q\vec n}}{\sqrt N}\varphi_s\left(\vec r-\vec n\right)$$

$$\psi\left(\vec r+\vec n_1\right)=\sum_n \frac{e^{i\vec q\vec n}}{\sqrt N}\varphi_s\underbrace{\left(\vec r+\vec n_1-\vec n\right)}_{\vec r-\left(\vec n-\vec n_1\right)=\vec r-\vec n'}=$$

$$\left(\vec n=\vec n'+\vec n_1\right)$$

$$=\sum_{n'}\frac{e^{i\vec q\left(\vec n'+\vec n\right)}}{\sqrt N}\varphi\left(\vec r-\vec n'\right)=e^{i\vec q\vec n'}\psi\left(\vec r\right)$$

Домножим уравнение Шредингера слева на $\psi^*\left(\vec r\right)$ и проинтегрируем

$$\int d\vec{r} \to \psi^*\left(\vec{r}\right) \to \hat{H}\psi\left(\vec{r}\right) = E\psi\left(\vec{r}\right);$$ получим:

$$\int d\vec{r}\,\psi^*\left(\vec{r}\right)\hat{H}\psi\left(\vec{r}\right) = E\underbrace{\int \left|\psi\left(\vec{r}\right)\right|^2 d\vec{r}}_{1} = E,$$

$$E = \int d\vec{r}\,\underbrace{\sum_{\vec{n}_1}\frac{e^{-i\vec{q}\vec{n}_1}}{\sqrt{N}}\varphi_s^*\left(\vec{r}-\vec{n}_1\right)}_{\psi^*\left(\vec{r}\right)}\hat{H}\underbrace{\sum_{\vec{n}_2}\frac{e^{-i\vec{q}\vec{n}_2}}{\sqrt{N}}\varphi_s\left(\vec{r}-\vec{n}_2\right)}_{\psi\left(\vec{r}\right)} =$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\vec{n}_1}\sum_{\vec{n}_2} e^{i\vec{q}\left(-\vec{n}_1+\vec{n}_2\right)}\int d\vec{r}\,\underbrace{\varphi_s^*\left(\vec{r}-\vec{n}_1\right)}_{\varphi_s^*\left(\vec{r}\,' + \underbrace{\vec{n}_2-\vec{n}_1}_{\vec{n}}\right)}\hat{H}\underbrace{\varphi_s\left(\vec{r}-\vec{n}_2\right)}_{\varphi_s\left(\vec{r}\,'\right)} =$$

(Обозначим $\vec r' \equiv \vec r - \vec n_2$)

$$= \frac{1}{N}\left(\sum_{\vec n_1}^{N} 1\right)\sum_{\vec n} e^{i\vec q\vec n}\int d\vec r'\,\varphi_s^*\left(\vec r'+\vec n\right)\hat H\varphi_s\left(\vec r'\right)$$

При этом мы учли, что $\hat H\Big|_{\vec r} = \hat T + U\left(\vec r\right)$; $\hat H\Big|_{\vec r+\vec n} = \hat T + U\left(\vec r\right)$,

$$U\left(\vec r+\vec n\right)\equiv U\left(\vec r\right)$$

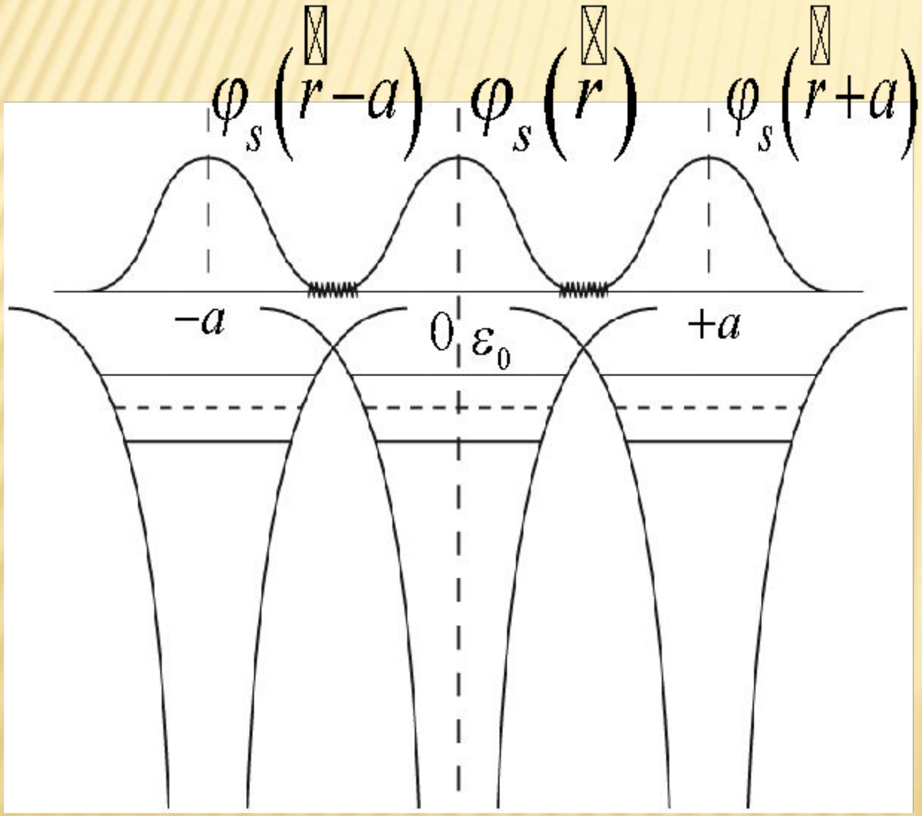
$\hat T$ -это ∇^2, не меняется из-за сдвига на постоянный вектор.

В результате получим:

$$E = \underbrace{\int d\vec r\,\varphi_s^*\left(\vec r\right)\hat H\varphi_s\left(\vec r\right)}_{\varepsilon_a\cdot 1} + \underbrace{\sum_{\vec n\neq 0} e^{i\vec q\vec n}\int d\vec r\,\varphi_s^*\left(\vec r+\vec n\right)\hat H\varphi_s\left(\vec r\right)}_{\sum_{\vec g} e^{i\vec q\vec g}\left(-t_{\vec g}\right)}$$

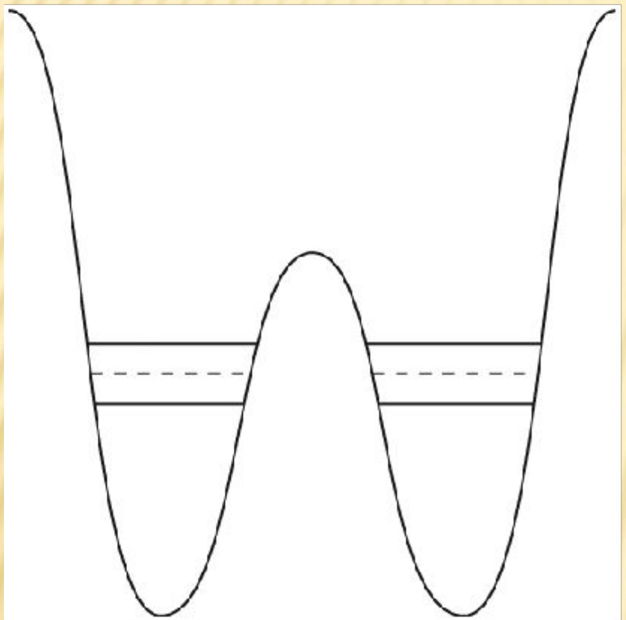
ε_a отличается от электронного уровня в изолированном атоме, так как учитывает искажение потенциала.

Второй интеграл дает не ноль только в областях перекрестия волновых функций, ближайших к нулевому узлу.



$-t_{\vec{g}} \equiv \int d\vec{r}\, \varphi_s^*(\vec{r}+\vec{g})\hat{H}\varphi_s(\vec{r})$ - интеграл перекрытия

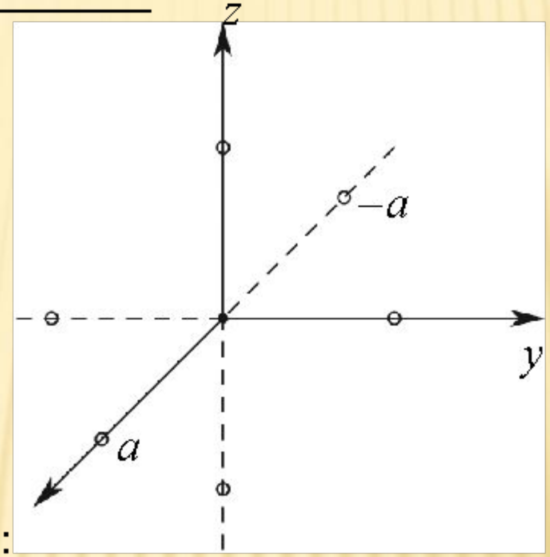
g отличается от n выборкой ближайших к $n=0$ соседей.



Посмотреть задачу про штаны Лифшица (в Ландау), там явно вычислена величина расщепления.

Написав $-t_{\vec{g}}$, мы учитываем только нижний уровень (основное состояние) – он единственно возможен.

В итоге получаем $\boxed{\varepsilon(\vec{q}) = \varepsilon_a - \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{q}\vec{g}} t_{\vec{g}}}$ - спектр в приближении сильной связи.



Для простой кубической решетки (ПК):

$$\vec{g} = \begin{cases} (\pm a, 0, 0) \\ (0, \pm a, 0) \\ (0, 0, \pm a) \end{cases} \Bigg| \; t_{\vec{g}} \equiv t$$ - одна и та же для всех направлений.

Тогда в сумме по $\vec{g}$ всего 6 слагаемых;

$$E\left(\vec{q}\right)=\varepsilon_a-t\left(e^{iq_xa}+e^{-iq_xa}+e^{iq_ya}+e^{-iq_ya}+e^{iq_za}+e^{-iq_za}\right)=$$

$$=\underline{\varepsilon_a-2t\left(\cos q_xa+\cos q_ya+\cos q_za\right)}$$

Получилась явная аналитическая форма закона дисперсии для этой задачи.

$$E\left(\vec{q}+\frac{2\pi}{a}\left(m_1,m_2,m_3\right)\right)\equiv E\left(\vec{q}\right)\rightarrow-\frac{\pi}{a}<q_\alpha\leq\frac{\pi}{a}$$

Таким образом автоматически подтверждается периодичность, $\vec{q}$ - квазиволновой вектор

$$\left.\begin{aligned}&E(0)=\varepsilon_a-6t=E_{\min}\\&E\left(\frac{\pi}{a}(1,1,1)\right)=\varepsilon_a+6t=E_{\max}\end{aligned}\right\}E_{\min}\leq E\left(\vec{q}\right)\leq E_{\max}$$

Все значения энергии E образуют сплошную энергетическую зону.

1) Будем рассматривать электронные состояния вблизи минимума энергии:

$$\vec{q} \to 0 \quad \rightarrow \quad \cos \underbrace{q_\alpha a}_{\ll 1} \approx 1 - \frac{1}{2}\left(q_\alpha a\right)^2$$

$$E\left(\vec{q} \to 0\right) \approx \varepsilon_a - 2t\left(1 - \frac{a^2}{2}q_x^2 + \ldots + 1 - \frac{a^2}{2}q_y^2 + \ldots + 1 - \frac{a^2}{2}q_z^2 + \ldots\right) \approx$$

$$\approx \left(\varepsilon_a - 6t\right) + a^2 t\left(q_x^2 + q_y^2 + q_z^2\right) = E_{\min} + a^2 t q^2$$

$$E\left(\vec{q} \to 0\right) \approx E_{\min} + \frac{\hbar^2}{2m^*}q^2 \quad \text{, где } \frac{\hbar^2}{2m^*} \equiv a^2 t \rightarrow \boxed{m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 t}}$$

Поскольку t - интеграл перекрытия, по мере уменьшения области перекрывания эффективная масса m^* растет , следовательно, взаимодействие падает (вся динамика сходит на нет), и наоборот.

2) Рассмотрим поведение энергии на границе зоны .

$$E\left(\vec{q} \approx \frac{\pi}{a}(1,1,1)\right) \approx \varepsilon_a - 2t\left(\cos\left(\frac{\pi}{a} - \delta_x\right)a + \cos\left(\frac{\pi}{a} - \delta_y\right)a + \cos\left(\frac{\pi}{a} - \delta_z\right.\right.$$

$$\cos\left(\pi - a\delta_\alpha\right) = -\cos\underbrace{\delta_\alpha a}_{\delta_\alpha a \ll 1} \approx -1 + \frac{a^2}{2}\delta_\alpha^2$$

δ_α - мало

Тогда $E \approx \varepsilon_a - 2t\left\{-1 + \frac{a^2}{2}\delta_x^2 - 1 + \frac{a^2}{2}\delta_y^2 - 1 + \frac{a^2}{2}\delta_z^2\right\} =$

$$= \left(\varepsilon_a + 6t\right) - \frac{a^2}{2}\cdot 2t\left(\delta_x^2 + \delta_y^2 + \delta_z^2\right) = E_{\max} - a^2 t\left(\frac{\pi}{a}(1,1,1) - \vec{q}\right)^2$$

δ_α - компоненты вектора

$$\boxed{E\left(\vec{q} - \frac{\pi}{a}(1,1,1)\right) \approx E_{\max} - \frac{\hbar^2}{2m^*}\delta^2}$$

Эффективная масса стала отрицательной, сохранив свою величину.

Мы все это уже получали из общих соображений, а теперь получили явно.

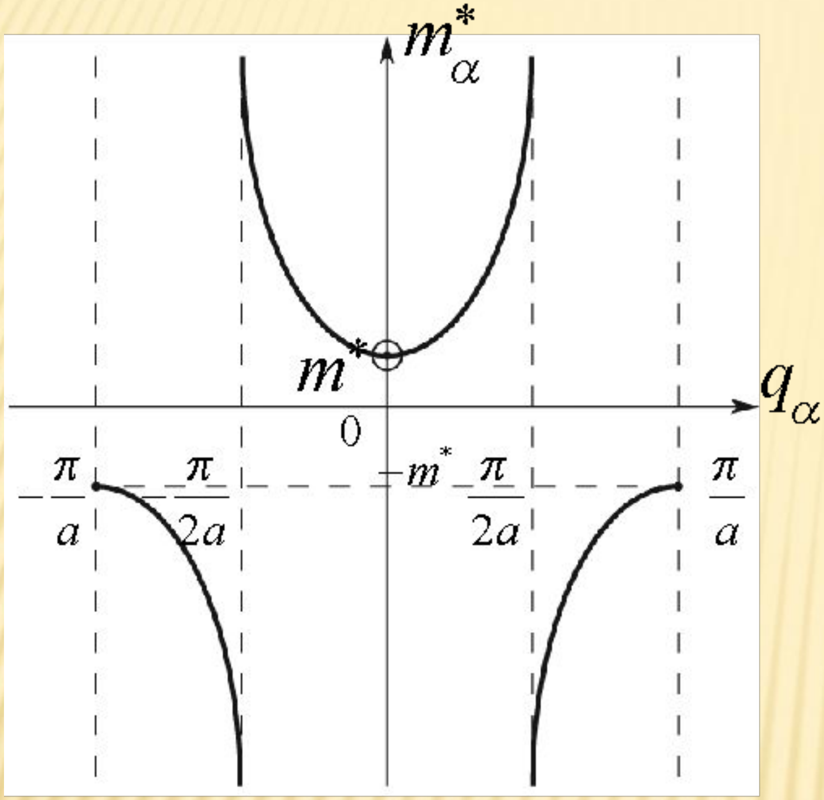
$$\left(\frac{1}{m^*}\right)^{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial E\left(\vec{q}\right)}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2}{\partial q_\alpha \partial q_\beta}\left(-2t\right)\left(\ldots+\cos q_\beta a+\ldots\right)$$

$$\boxed{\left(\frac{1}{m^*}\right)^{\alpha\beta} = \frac{\delta^{\alpha\beta}}{m^*}\cos q_\alpha a; m^* = \frac{\hbar^2}{2ta^2}}$$

Если определить $m_\alpha^* \equiv \left[\left(\frac{1}{m^*}\right)^{\alpha\alpha}\right]^{-1} = \frac{m^*}{\cos q_\alpha a^2}$

(здесь $\alpha\alpha$ - диагональные компоненты, суммирования нет).
Обращение косинуса в ноль происходит внутри первой ячейки и есть области, где где эффективной массы не существует.

$$m_\alpha^*$$



$$\boxed{\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = 12t \equiv 2t \cdot z}$$

У нас $z = 6$ - число ближайших соседей.

$\boxed{\Delta E = 2t \cdot z}$ - это общая формула.

Чем меньше величина перекрытия, тем меньше ширина зоны (эффективная масса m^* возрастает).

Рассмотрим кубическую решетку; вставляем в нее такую же, размещая вершины в центрах главных диагоналей. Получаем объемно-центрированную решетку; 8 ближайших соседей; расстояние до них равно половине главной диагонали, т.е. $\frac{a}{2}\sqrt{3}$.

ОЦК $\rightarrow \vec{g} = \frac{\sqrt{3}}{2}a\left(\pm 1, \pm 1, \pm 1\right)$; (задача для самостоятельного решения --получить E_{min} и E_{max}). $z = 8$, Найти ΔE (будет такая же)

Аналогично, для ГЦК решетки :

$$\text{ГЦК} \rightarrow \vec{g} = \frac{\sqrt{2}}{2}a\begin{cases}\left(\pm 1, \pm 1, 0\right)\\ \left(\pm 1, 0, \pm 1\right)\\ \left(0, \pm 1, \pm 1\right)\end{cases}$$

12 соседей $\left(z = 12\right)$

$$\Delta E = 2t \cdot z$$