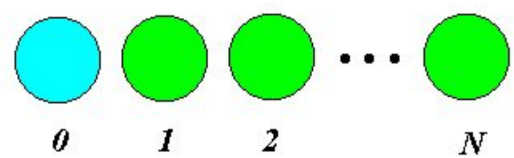
3.2.Поверхностные состояния. Метод ЛКАО

На поверхности

Энергетический спектр электронов отличается от имеющегося в бесконечном кристалле

Рассмотрим конечную одномерную цепочку, состоящую из N+1 атомов



Необходимо найти волновые функции ψ и собственные значения энергии ε

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Метод ЛКАО

ψ в виде линейной комбинации атомных орбиталей ϕ

$$\psi = \sum_m c_m \varphi_m$$

$$\varphi_m \equiv \varphi\left(\vec{r} - \vec{R}_m\right)$$

атомная орбиталь, центрированная на атоме *m*

c_m - коэффициент, характеризующий удельный вес *m*-орбитали.

случай *s* -атома, т.е. имеющего один электрон на внешней оболочке

$$\boxed{\sum_m c_m \hat{H}\varphi_m = E\sum_m c_m\varphi_m}$$

при $n \neq m$.

$$\boxed{\sum_m c_m H \varphi_m = E \sum_m c_m \varphi_m}$$

Умножим слева на комплексно сопряженную волновую функцию *n*-атома и проинтегрируем по всему пространству.

Элементы

$$H_{nm} = \int \varphi_n^* H \varphi_m d\tau$$

H_{nn}

Энергия электронного состояния на *n*-атоме

Была бы равна энергии ионизации свободного атома, если можно было бы пренебречь влиянием его соседей по цепочке

H_{nm} при $n \neq m$.

резонансный интеграл

$$S_{nm} = \int \varphi_n^* \varphi_m d\tau$$

интеграл **перекрытия.**

характеризует перекрытие атомных волновых функций

Матричные элементы неравнозначны. Атомные волновые функции сосредоточены в области ядра “своего” атома и быстро спадают при удалении от него.

Концевой атом в особом положении

Положим

Концевой атом в особом положении

$H_{nn}=\alpha; \quad n\neq 0$

$H_{00}=\alpha^{/}$

$H_{m,n\pm 1}=\beta$

$H_{n,m}=0; \quad |m-n|\geq 2$

$S_{nm}=\delta_{nm}$

$$\boxed{\sum_m c_m \hat{H}\varphi_m = E\sum_m c_m\varphi_m}$$

Система из *N+1* взаимно зацепляющихся уравнений:

$$\begin{cases} (E-\alpha)c_n = \beta(c_{n+1}+c_{n-1}) \\ (E-\alpha^{/})c_0 = \beta c_1 \end{cases}$$

Необходимо найти c_n и допустимые значения *E*

Граничное условие на другом конце цепочки

$$\boxed{c_N=0}$$

Большое число атомов.
Конкретный вид этого условия не скажется на значении волновой функции при *n=0.*

Решение известно

Решение известно ⇒ $c_n = \sin[(N-n)\theta]$ ⇒ θ - новая переменная

Действительно ⇒ $c_N = \sin[(N-N)\theta] = 0$

$$\begin{cases} (E-\alpha)c_n = \beta(c_{n+1} + c_{n-1}) \\ (E-\alpha')c_0 = \beta c_1 \end{cases}$$

$(E-\alpha)\sin(N-n)\theta = \beta[\sin(N-n-1)\theta + \sin(N-n+1)] = 2\beta\sin(N-n)\theta\cos\theta$

$$\boxed{E = \alpha + 2\beta\cos\theta}$$

Чтобы определить допустимые значения θ, *используем второе*

$(E-\alpha')\sin N\theta = \beta\sin(N-1)\theta$

$(\alpha - \alpha' + 2\beta\cos\theta)\sin N\theta = \beta(\sin N\theta\cos\theta - \cos N\theta\sin\theta)$

Обозначение ⇒ $z = \dfrac{\alpha' - \alpha}{\beta}$

Трансцендентное уравнение

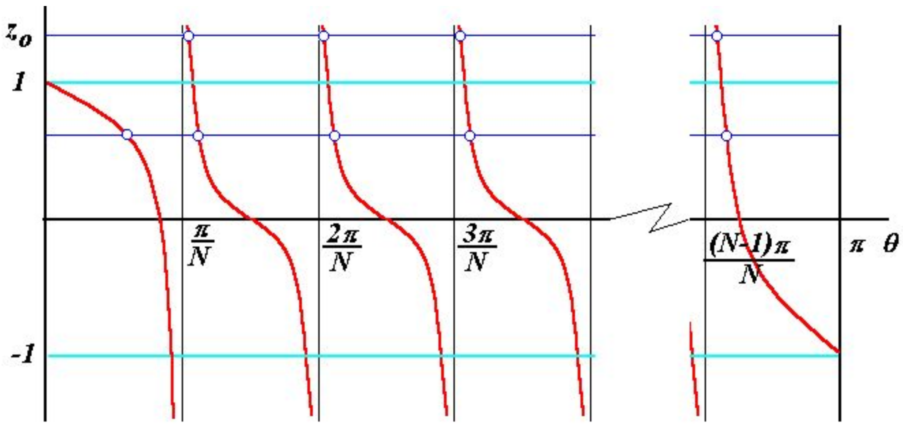
$-z + 2\cos\theta = \cos\theta - \sin\theta \operatorname{ctg} N\theta$ ⇒ $\boxed{z = \cos\theta + \sin\theta \operatorname{ctg} N\theta}$

Графическое решение

Графическое решение

$z=\cos\theta+\sin\theta\, ctgN\theta$

Введем функцию $f(\theta) = \cos\theta+\sin\theta\, ctgN\theta$



При $\theta = 0$ или π требуется особое рассмотрение

Неопределенность $\Rightarrow$ $0 \cdot \infty$

$$\lim_{\theta\to 0}\frac{\sin\theta}{tgN\theta} = \lim_{\theta\to 0}\frac{\cos\theta}{N\dfrac{1}{\cos^2 N\theta}} = \frac{1}{N} \to 0$$

Аналогично для $\theta = \pi$. $\Rightarrow$ $f(0)=1$ и $f(\pi) = -1$

Точки, в которых $z=f(\theta)$, есть решения уравнения

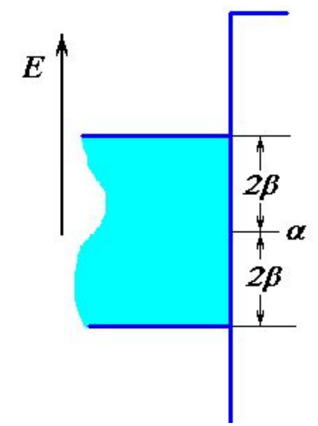
Ширина разрешенной зоны $4|\beta|$

При $|z|<1$ имеется N допустимых значений θ, т.е. столько, сколько и нужно

Волновые функции периодичны,
энергия в интервале: $\alpha - 2|\beta| \leq E \leq \alpha + 2|\beta|$

Ширина разрешенной зоны $4|\beta|$

Ширина разрешенной зоны $4|\beta|$



β - величина резонансного интеграла, характеризующего взаимодействие между соседними атомами ⇒ Чем сильнее атомы связаны друг с другом, тем шире полоса разрешенных состояний.

Наиболее интересен случай $|z|>1$ ⇒ Количество решений на одно меньше

Недостающее решение → в области комплексных чисел

Даст ли комплексное решение физически разумный результат?

Даст ли комплексное решение физически разумный результат?

Обязательное условие - реальность энергии

Положим ⇒ $\theta=\varsigma+i\xi,$ ⇒ где $\xi\neq 0$

Потребуем, чтобы мнимая часть энергии равнялась нулю

$$ImE=0=Im\,[\alpha+2\beta\cos(\varsigma+i\xi)]=2\beta\,Im\,[\cos\varsigma\cos(i\xi)-\sin\varsigma\sin(i\xi)]=$$
$$=2\beta\,Im\,[\cos\varsigma\,ch\xi-I\sin\varsigma\,sh\xi\,]=-2\beta\sin\varsigma\,sh\xi$$

Имеющее физический смысл решение возможно при условии ⇒ $\sin\varsigma=0$ $\varsigma=k\pi$, где $k=0,1,2,...$

Функция периодична

Интерес представляют два значения: $\varsigma=0$ или π.

Второе условие, которому должно удовлетворять решение, ⇒ Волновая функция ограничена во всем пространстве

$$\boxed{\psi=\sum_m c_m\varphi_m}$$

c_m - ограничен

$c_m = i\, sh N\xi\, [ch\, m\xi - sh\, m\xi] = i\, sh\, N\xi\, e^{-m\xi}$

$c_m = sin[(N-m)i\xi] = i\, sh\, [(N-m)\xi] = i\, [sh\, N\xi\, ch\, m\xi - sh\, m\xi\, ch\, N\xi] =$

$= i\, sh\, N\xi\, [ch\, m\xi - cth\, N\xi\, sh m\xi]$

При больших *N* $\lim_{x \to \infty} cth\, x = 1$ $c_m = i\, sh N\xi\, [ch\, m\xi - sh\, m\xi] = i\, sh\, N\xi\, e^{-m\xi}$

Комплексное решение физически разумно при $\xi > 0$.

Наибольший c_m при малых *m*.

Экспоненциально спадает
по мере удаления от концевого атома.

Электронные состояния,
располагающиеся у конца цепочки

Электронные состояния,
располагающиеся у конца
цепочки

С физической точки зрения.

С физической точки зрения.

Положим $E_{vacuum} = 0$

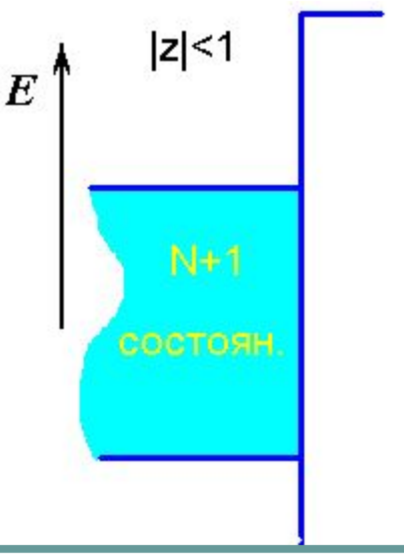
α и α$^{/}$ меньше нуля

$$z = \frac{\alpha^{/} - \alpha}{\beta}$$

Положим, что и β отрицательна.

Если потенциал у атома на конце цепочки не отличается от объемного, то α=α$^{/}$ и $z=0$

N+1 делокализованных состояний, образуют зону разрешенных состояний



При понижении энергии электрона у концевого атома α$^{/}$ уменьшается, *z* становится больше *0*.

Величина ξ

Z превышает *1*

$E=\alpha+2\beta\cos\theta$

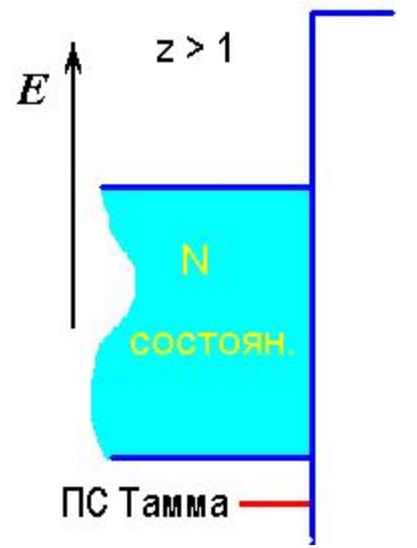
$z=\cos\theta+\sin\theta\,\mathrm{ctg}N\theta$

$$\boxed{z=\frac{\alpha^{/}-\alpha}{\beta}}$$

Соответствует притяжению электрона к концевому атому.

Величина ξ

$$z=ch\xi+(ish\xi)(-icthN\xi)\underset{N\to\infty}{\to}ch\xi+sh\xi=e^{\xi}$$



$$\boxed{z=e^{\xi}}$$

ξ>0 и тем больше, чем больше *z*

$E=\alpha+2\beta\cos i\xi=\alpha+2\beta\, ch\xi$

α и *β* отрицательны, *ch x≥1* всегда,

Энергия ПС ниже зоны разрешенных состояний

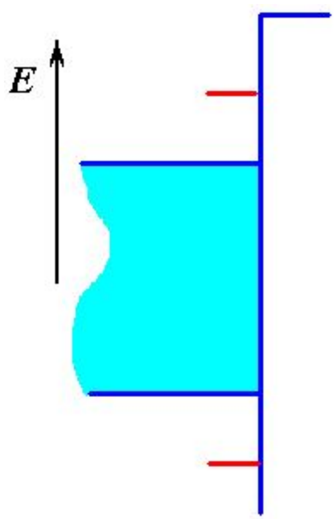
- Тем сильнее локализовано состояние на поверхности.

$E=\alpha+2\beta \cos i\xi=\alpha+2\beta\, ch\xi$

$c_m = i\, sh\, N\xi\, e^{-m\xi}$

Чем сильнее притяжение электрона к концу цепочки → Тем больше ξ

- Тем глубже расположен его уровень
- Тем сильнее локализовано состояние на поверхности.



Отталкивание электрона от поверхности, также при $|z|>1$, также приводит к появлению ПС.
Располагается **выше** зоны разрешенных состояний

Наличие поверхности может привести к изменению потенциала не только на атоме с *m=0*, но и на нескольких ближайших к поверхности

Область измененного
потенциала оказывается
более протяженной,
Увеличивается область
локализации электронов

Область измененного
потенциала оказывается
более протяженной,
Увеличивается область
локализации электронов

Приповерхностные состояния

Физическая причина
возникновения ПС

Изменение потенциала
на поверхности,

Поверхностные
состояния Тамма

Трехмерный кристалл.

n цепочек, где *n* - поверхностная
концентрация атомов, на каждой из них
возможно поверхностное состояние.

Расстояния
между ними
не велики

Взаимодействуют
друг с другом

- Влияет на энергию состояний
- Возможно образование зоны поверхностных состояний