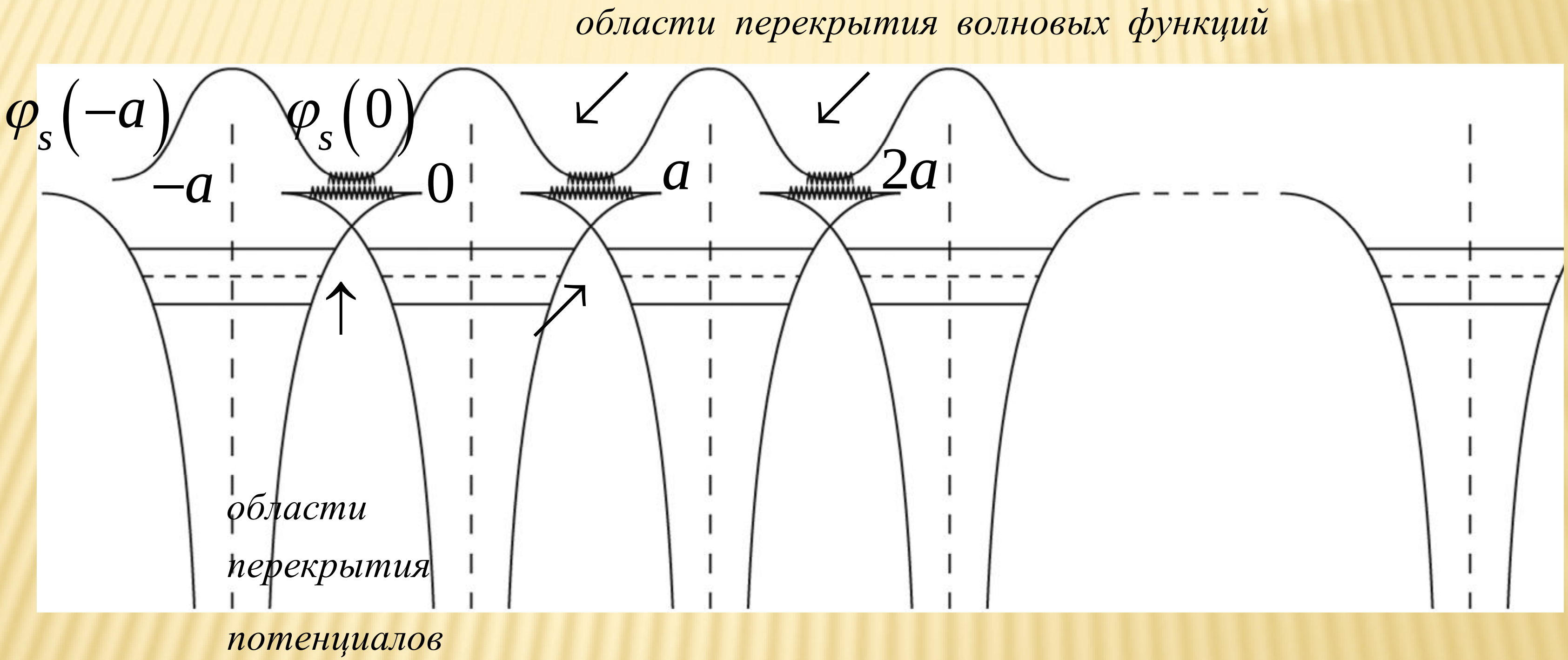
Лекция 13.

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.

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

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

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

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

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

(т.к. это волновая функция электрона)

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

Тогда первое условие автоматически выполняется, второе – тоже

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(Обозначим $\vec{r'} \equiv \vec{r} - \vec{n}_2$)

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

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

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

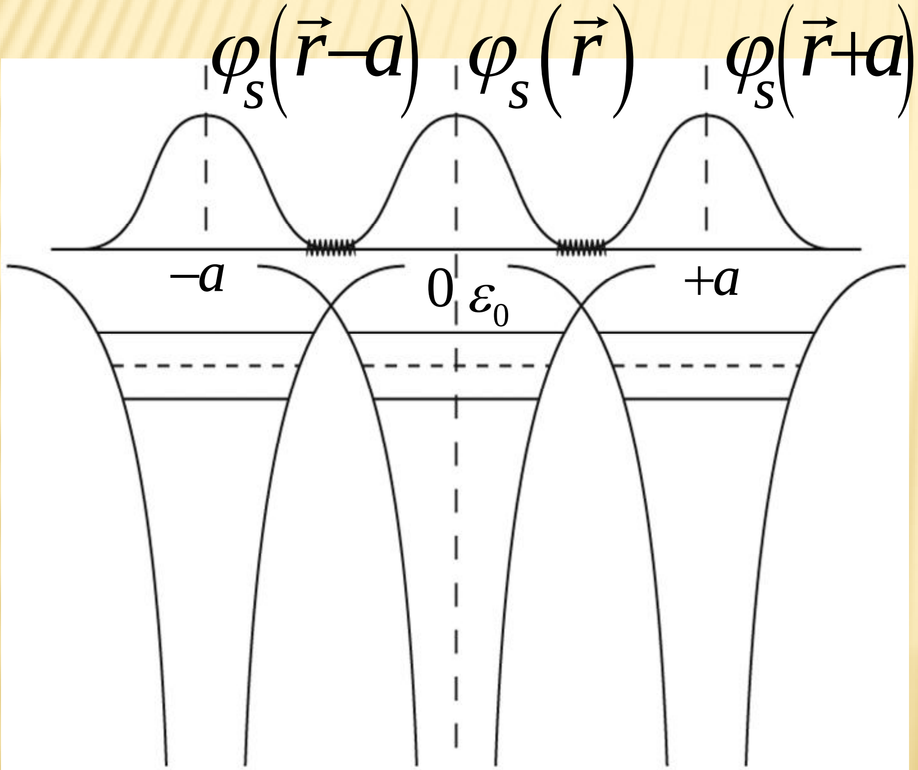
$\widehat{T}$ -это ∇^2, не меняется из-за сдвига на постоянный вектор.

В результате получим:

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

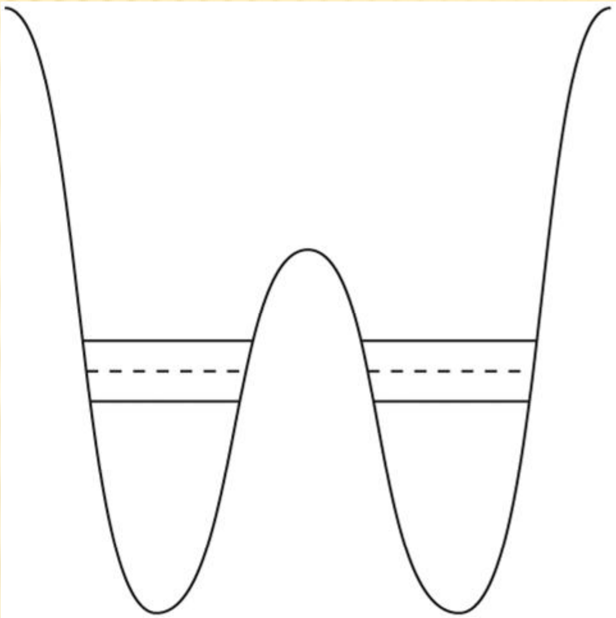
ε_a отличается от электронного уровня в изолированном атоме, так как учитывает искажение потенциала.

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



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

$\vec{g}$ отличается от $\vec{n}$ выборкой ближайших к $\vec{n}=0$ соседей.

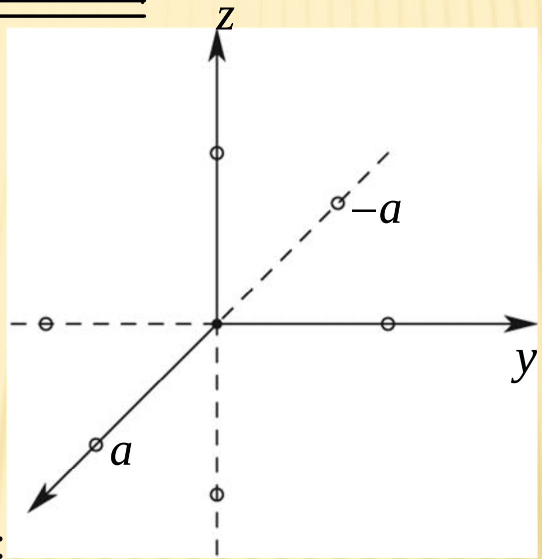


Посмотреть задачу про штаны Лифшица (в Ландау), там явно вычислена величина расщепления.

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

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

Для простой кубической решетки (ПК):



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

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

$$E(\vec{q}) \simeq \varepsilon_a - t\left(e^{iq_x a} + e^{-iq_x a} + e^{iq_y a} + e^{-iq_y a} + e^{iq_z a} + e^{-iq_z a}\right) =$$

$$= \underline{\varepsilon_a - 2t\left(\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a\right)}$$

Получилась явная аналитическая форма закона дисперсии для этой задачи.

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

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

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

Все значения энергии E образуют сплошную энергетическую зону.

1) Будем рассматривать электронные состояния вблизи минимума энергии:

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

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

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

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

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 .

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

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

δ_α - мало

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

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

δ_α - компоненты вектора

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

Эффективная масса стала отрицательной, сохранив свою величину.

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

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

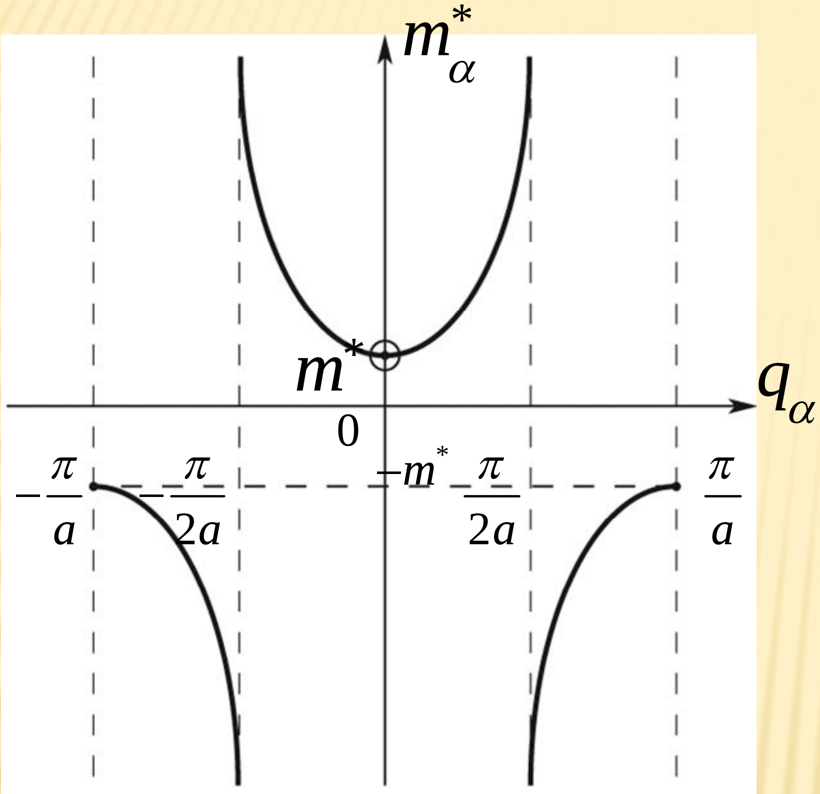
$$\boxed{\left(\frac{1}{m^*}\right)^{\alpha\beta}=\frac{\delta^{\alpha\beta}}{m^*}\cos q_\alpha a; m^*=\frac{\hbar^2}{2ta^2}}$$

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^*_α



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

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 :

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 $\left(z = 12\right)$

$\Delta E = 2t \cdot z$