

## Temat 18. Model silnego wiązania.

Przybliżenie silnego wiązania stosuje się gdy występuje znaczne nakładanie się atomowych funkcji falowych i trzeba wprowadzić poprawki do energii elektronów ale nakrywanie nie jest tak silne by atomowe funkcje falowe straciły sens. Model ten ma zastosowanie zarówno do dielektryków jak i elektronów w metalach na wewnętrznych powłokach atomów.

W modelu silnego wiązania zakłada się, że znane są już rozwiązania równania Schrödingera dla elektronu w atomie izolowanym

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0(\mathbf{r}) \right] \phi = E_0 \phi, \quad (18.1)$$

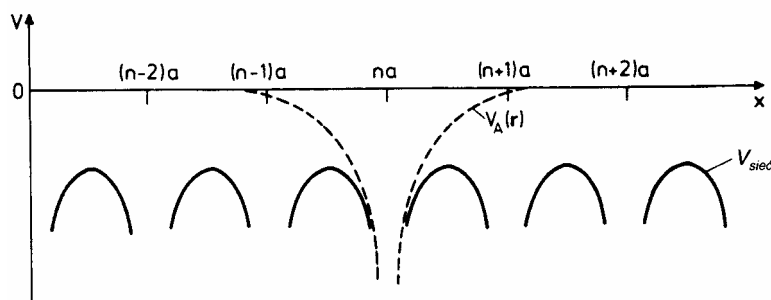
gdzie  $E_0$  jest energią elektronu w atomie izolowanym, zaś  $V_0(\mathbf{r})$  jest potencjałem w atomie izolowanym. Analogiczne równanie obowiązuje dla pojedynczego elektronu w potencjale całej sieci krystalicznej złożonej z oddziaływujących jednakowych atomów

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi = E \psi, \quad (18.2)$$

gdzie energia  $E$ , potencjał  $V(\mathbf{r})$  (rys. 18.1) i funkcja falowa  $\psi$  w kryształach różnią się od wartości w atomie izolowanym. Potencjał w kryształach jest sumą potencjałów pochodzących od wszystkich  $N$  atomów

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (18.3)$$

gdzie  $\mathbf{R}_n$  są wektorami translacji sieci Bravais'go.



**Rys. 18.1.** Potencjał w atomie swobodnym (-----)  $V_A$  i potencjał sieciowy (——)  $V_{siec}$  otrzymany przez sumowanie potencjałów atomowych.

Funkcje falowych  $\psi$  dla  $N$ -atomowego orbitalu molekularnego będziemy szukali w postaci liniowej kombinacji funkcji  $\phi$  w atomach nieoddziaływujących. Przybliżenie to jest nazywane w literaturze metodą *LCAO* (ang. *Linear Combination of Atomic Orbitals*)

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N c_n \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (18.4)$$

Zgodnie z twierdzeniem Blocha, funkcje falowe  $\psi$  elektronu w potencjale okresowym możemy przedstawić w postaci

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (18.5)$$

Wymóg spełnienia twierdzenia Blocha powoduje, że współczynniki rozwinięcia (18.4) należy przyjąć  $c_n = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n)$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (18.6)$$

W celu upewnienia się, że funkcja (18.6) rzeczywiście spełnia twierdzenie Blocha zauważmy, że

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \sum_{n=1}^N \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \varphi[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R})] = \\
&= e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_{n=1}^N \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R})] \varphi[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R})] = \\
&= e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_{n=1}^N \exp(i \mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{R}}_n) \varphi(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}_n) = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{18.7}$$

Pomnóżmy równanie Schrödingera (18.2) stronami przez  $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$  i scałkujmy po  $\mathbf{r}$

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^* \hat{H} \psi_{\mathbf{k}} d^3 r = E(\mathbf{k}) \int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d^3 r. \tag{18.8}$$

Prawą całkę w tym równaniu wyznaczmy korzystając z rozwinięcia funkcji falowych (18.6)

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d^3 r = \sum_{n,m} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 r. \tag{18.9}$$

Funkcje falowe różnych atomów izolowanych cechuje mały stopień nakładania się i w pierwszym przybliżeniu założymy, że całka nakrywania takich funkcji znika z wyjątkiem  $m = n$

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d^3 r \approx \sum_{n,m} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \delta_{mn} = N, \tag{18.10}$$

zatem energia elektronu ze wzorów (18.8) i (18.10)

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\int \psi_{\mathbf{k}}^* \hat{H} \psi_{\mathbf{k}} d^3 r}{\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d^3 r} = \frac{1}{N} \int \psi_{\mathbf{k}}^* \hat{H} \psi_{\mathbf{k}} d^3 r. \tag{18.11}$$

Zgodnie z zasadą rachunku zaburzeń przedstawimy szukaną energię elektronu w kryształach w postaci sumy energii  $E_0$  elektronu w atomie izolowanym i poprawki energii związanej z potencjałem zaburzającym  $V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned}
E(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 r = \\
&= \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \right] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 r + \\
&+ \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) [V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 r = \\
&= E_0 + \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) [V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3 r.
\end{aligned} \tag{18.12}$$

W przybliżeniu silnego wiązania ograniczamy się tylko do sumowania wyrazów dla których  $n = m$  oraz wyrazów, w których  $\mathbf{R}_m$  i  $\mathbf{R}_n$  opisują najbliższych sąsiadów. Wprowadzając nową zmienną  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}_n$ , odległość najbliższych sąsiadów  $\boldsymbol{\rho}_m = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$  oraz wykorzystując okresowość potencjału  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  otrzymujemy

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - A - B \sum_m \exp[i \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho}_m], \tag{18.13}$$

gdzie sumowanie przebiega po najbliższych sąsiadach, zaś  $A$  i  $B$  oznaczają

$$A = - \int \varphi^*(\mathbf{r}') [V(\mathbf{r}') - V_0(\mathbf{r}')] \varphi(\mathbf{r}') d^3 r, \tag{18.14}$$

$$B = - \int \varphi^*(\mathbf{r}' + \boldsymbol{\rho}_m) [V(\mathbf{r}') - V_0(\mathbf{r}')] \varphi(\mathbf{r}') d^3 r. \tag{18.15}$$

Całki  $A$  i  $B$  są stałymi charakterystycznymi dla danej sieci. Ich wartość można potraktować jak parametry dobierane na podstawie wyników eksperymentalnych. Ponieważ  $V - V_0 < 0$  (rys. 18.1) parametr  $A$  jest dodatni.

### Przykład 18.1

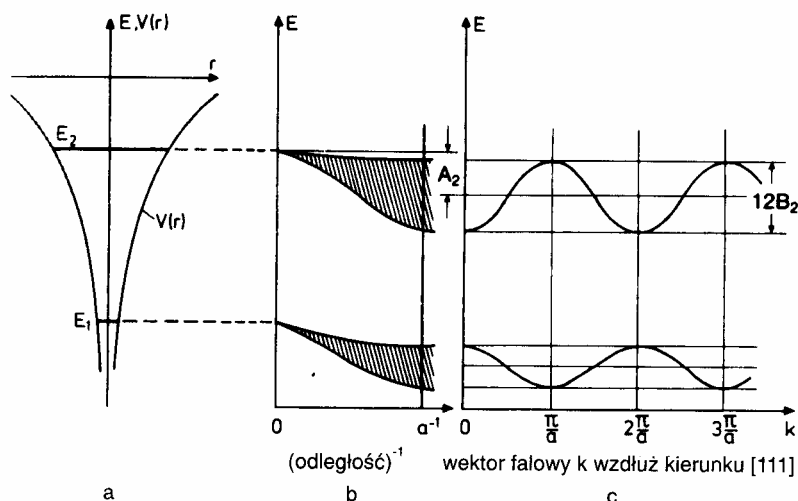
Rozważmy sieć regularną prostą, której stała wynosi  $a$ . Wektor wskazujący najbliższych sąsiadów pewnego ustalonego atomu przyjmuje następujące wartości

$$\mathbf{p}_m = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m = (\pm a, 0, 0); \quad (0, \pm a, 0); \quad (0, 0, \pm a), \quad (18.16)$$

a więc dla tej sieci

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - A - 2B(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (18.17)$$

Wykres zależności  $E$  od wartości  $k$  dla jednego wybranego kierunku pokazano na rys. 18.2.c.



**Rys. 18.2.** Jakościowa ilustracja wyników obliczeń w modelu ciasnego wiązania dla sieci regularnej prostej. (a) Potencjał  $V(r)$  w atomie swobodnym, (b) Obniżenie i rozszczepienie poziomów energetycznych w kryształach, (c) zależność  $E(k)$  w kierunku  $[111]$  (źródło: [4]).

Równanie (18.17) prowadzi do następujących wniosków:

- 1). Uwzględnienie oddziaływań między atomami prowadzi do obniżenia atomowego poziomu energetycznego o  $A$ .
- 2). Pojedynczy poziom atomowy rozszczepia się na szereg podpoziomów określonych przez wartości wektora falowego  $\mathbf{k}$ . Z cyklicznych warunków brzegowych Born-Karmana wynika, że wektor  $\mathbf{k}$  może przybierać  $N$  wartości w obrębie I strefy Brillouina. Liczba podpoziomów jest tak duża, że tworzą one pasmo quasi-ciągłe (rys. 18.2.b).
- 3). Szerokości pasm powiększają się, gdy rośnie przekrywanie funkcji falowych sąsiadujących atomów. Pasma leżące niżej w skali energii wywodzą się z bardziej zlokalizowanych stanów i są węższe od pasm leżących wyżej (rys. 18.2.a-b).
- 4). W przypadku pasm typu  $s$  minimum energii znajduje się w punkcie  $\mathbf{k} = 0$ . Dla pasm  $p$  i  $d$  sytuacja nie jest jednoznaczna. Na rys. 18.2.c przedstawiono sytuację, w której punktowemu  $\mathbf{k} = 0$  odpowiada maksimum energii w paśmie walencyjnym i minimum energii w paśmie przewodnictwa. Taka sytuacja występuje np. w GaAs.

Dla małych wartości  $|\mathbf{k}|$  kosinus można przybliżyć szeregiem potęgowym obciętym za wyrazem kwadratowym  $\cos z \approx 1 - z^2/2$  i równanie (18.17) przyjmie postać funkcji kwadratowej

$$E(k) \approx E_0 - A - 6B - Ba^2k^2, \quad (18.18)$$

gdzie  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ . W tym przybliżeniu energia  $E$  nie zależy od kierunku wektora  $\mathbf{k}$  i powierzchnie stałej energii są sferami w otoczeniu punktu  $\mathbf{k} = 0$ .