Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης
Μάθημα ασκήσεων 11/12/2006

Μελέτη μονοδιάστατου στοιχειακού στερεού με δύο τροχιακά ανά άτομο με χρήση υβριδικών ατομικών τροχιακών

Θεωρούμε δύο τροχιακά ανά άτομο, π.χ. έστω τα 1s και $1p_x$.
Δηλαδή $\varphi_{1,\nu} \equiv \varphi_{1s}(r-R_\nu)$ και $\varphi_{2,\nu} \equiv \varphi_{1p}(r-R_\nu)$
Για τα ατομικά τροχιακά θα θεωρήσουμε ότι:

- είναι ορθοκανονικοποιημένα, $\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{i,\nu}(r)^* \phi_{j,\mu}(r)\, dr = \delta_{ij}\delta_{\nu\mu}}$

δηλαδή ότι το τροχιακό κάθε ατόμου είναι κανονικοποιημένο, ενώ διαφορετικά τροχιακά ή τροχιακά διαφορετικών ατόμων δεν έχουν καθόλου αλληλοεπικάλυψη.

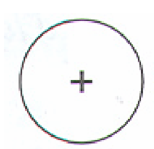
- αλληλεπιδρούν μόνο μέχρι πρώτους γείτονες, με τα εξής στοιχεία μήτρας να είναι μη μηδενικά

$$\int \varphi_{1,\nu}^* H \varphi_{1,\nu} dx = \varepsilon_1 \qquad \int \varphi_{2,\nu}^* H \varphi_{2,\nu} dx = \varepsilon_2$$

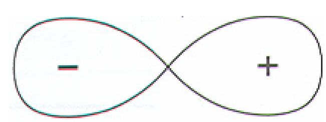
$$\int \varphi_{1,\nu}^* H \varphi_{1,\nu+1} dx = V_2 = -|V_2| \text{ γιατί } V_2<0 \qquad \int \varphi_{2,\nu}^* H \varphi_{2,\nu+1} dx = V_2' \text{ (συνήθως } V_2' > 0\text{)}$$

$$\int \varphi_{1,\nu}^* H \varphi_{2,\nu+1} dx = V_2'' \qquad \int \varphi_{2,\nu}^* H \varphi_{1,\nu+1} dx = -V_2''$$

Σχηματικά μπορούμε να συμβολίσουμε τα τροχιακά φ_1, φ_2 ως εξής (δεδομένου ότι η φ_1 είναι σφαιρικά συμμετρική και παντού θετική, ενώ η φ_2 έχει κατευθυντικότητα – κατά τον άξονα x, εφόσον πρόκειται για την p_x – και ένα σημείο μηδενισμού, εκατέρωθεν του οποίου αλλάζει πρόσημο):

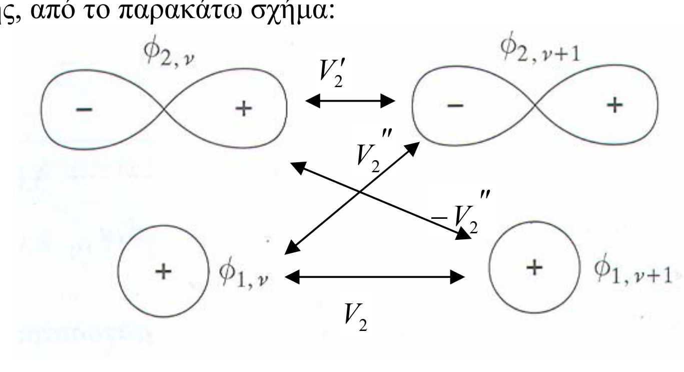


φ_1



φ_2

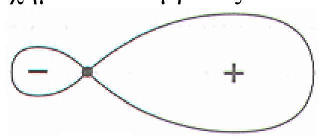
Επίσης μπορούμε να θυμόμαστε ποιά είναι τα μη μηδενικά στοιχεία μήτρας της Χαμιλτονιανής, από το παρακάτω σχήμα:



Χρήση των υβριδικών ατομικών τροχιακών:

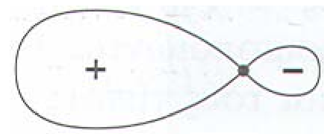
Ορίζουμε τα $\boxed{\chi_{1,\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{1,\nu} + \varphi_{2,\nu}\right)}$ και $\boxed{\chi_{2,\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{1,\nu} - \varphi_{2,\nu}\right)}$

τα οποία σχηματικά συμβολίζονται ως εξής:



χ_1

και



χ_2

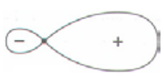
Σκοπός μας είναι να χρησιμοποιήσουμε τα χ_1, χ_2, αντί των φ_1, φ_2, ως βάση στην οποία θα γράψουμε την κυματοσυνάρτηση Ψ. Χρειάζεται επομένως να βρούμε τα στοιχεία της μήτρας της Χαμιλτονιανής σ' αυτή τη βάση.

Κάθε τέτοιο στοιχείο μήτρας θα περιγράφει αλληλεπίδραση μεταξύ δύο τροχιακών συγκεκριμένων ατόμων. ***Για γειτονικά άτομα***, θα έχουμε, σχηματικά:

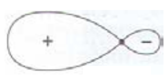
$\chi_{1,\nu}$

$\chi_{1,\nu+1}$

περιγράφεται από το $\int \chi_{1,\nu}^* H \chi_{1,\nu+1} dx$

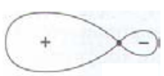


$\chi_{1,\nu}$



$\chi_{2,\nu+1}$

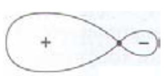
περιγράφεται από το $\int \chi_{1,\nu}^* H \chi_{2,\nu+1} dx$



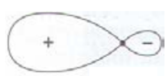
$\chi_{2,\nu}$

$\chi_{1,\nu+1}$

περιγράφεται από το $\int \chi_{2,\nu}^* H \chi_{1,\nu+1} dx$



$\chi_{2,\nu}$



$\chi_{2,\nu+1}$

περιγράφεται από το $\int \chi_{2,\nu}^* H \chi_{2,\nu+1} dx$

Σε μία πρώτη ***προσέγγιση*** θα αγνοήσουμε (θα θεωρήσουμε μηδενικά) όλα τα στοιχεία, εκτός του $\int \chi_{1,\nu}^* H \chi_{2,\nu+1} dx$, το οποίο αναφέρεται σε τροχιακά τα οποία «πλησιάζουν» πιο πολύ μεταξύ τους[1]......

Επομένως

- $\int \chi_{1,\nu}^* H \chi_{2,\nu+1} dx = \frac{1}{2}\int \left(\varphi_{1,\nu}^* + \varphi_{2,\nu}^*\right) H \left(\varphi_{1,\nu+1} - \varphi_{2,\nu+1}\right) dx =$

$$= \frac{1}{2}\left[\int \varphi_{1,\nu}^* H \varphi_{1,\nu+1} dx - \int \varphi_{1,\nu}^* H \varphi_{2,\nu+1} dx + \int \varphi_{2,\nu}^* H \varphi_{1,\nu+1} dx - \int \varphi_{2,\nu}^* H \varphi_{2,\nu+1} dx\right] =$$

$$= \frac{1}{2}\left(V_2 - V_2'' - V_2'' - V_2'\right) \equiv V_2^{(h)}$$

[1] Αποδεικνύεται ότι η προσέγγιση αυτή είναι ισοδύναμη με τα: $V_2' = V_2'' \cong |V_2| = -V_2$

Για το ίδιο άτομο έχουμε:

- $$\int \chi_{i,\nu}^{*} H \chi_{i,\nu} dx = \frac{1}{2}\int \left(\varphi_{1,\nu}^{*} \pm \varphi_{2,\nu}^{*}\right) H \left(\varphi_{1,\nu} \pm \varphi_{2,\nu}\right) dx =$$
$$= \frac{1}{2}\left[\int \varphi_{1,\nu}^{*} H \varphi_{1,\nu} dx \pm \int \varphi_{1,\nu}^{*} H \varphi_{2,\nu} dx \pm \int \varphi_{2,\nu}^{*} H \varphi_{1,\nu} dx + \int \varphi_{2,\nu}^{*} H \varphi_{2,\nu} dx\right] =$$
$$= \frac{1}{2}\left(\varepsilon_1 \pm 0 \pm 0 + \varepsilon_2\right) \equiv \varepsilon$$
- $$\int \chi_{1,\nu}^{*} H \chi_{2,\nu} dx = \frac{1}{2}\int \left(\varphi_{1,\nu}^{*} + \varphi_{2,\nu}^{*}\right) H \left(\varphi_{1,\nu} - \varphi_{2,\nu}\right) dx =$$
$$= \frac{1}{2}\left[\int \varphi_{1,\nu}^{*} H \varphi_{1,\nu} dx - \int \varphi_{1,\nu}^{*} H \varphi_{2,\nu} dx + \int \varphi_{2,\nu}^{*} H \varphi_{1,\nu} dx - \int \varphi_{2,\nu}^{*} H \varphi_{2,\nu} dx\right] =$$
$$= \frac{1}{2}\left(\varepsilon_1 - 0 + 0 - \varepsilon_2\right) \equiv -V_1$$

Όροι που αναφέρονται σε αλληλεπίδραση ατόμων που απέχουν *παραπάνω από πρώτοι γείτονες* είναι μηδενικοί.
Επίσης τα ολοκληρώματα επικάλυψης είναι $\int \chi_{i,\mu}^{*} H \chi_{j,\nu} dx = \delta_{i,j}\ \delta_{\mu,\nu}$ (i,j=1,2)

Έτσι...
1ο βήμα: Γράφω την κυματοσυνάρτηση του στερεού ως γραμμικό συνδυασμό των τροχιακών της βάσης $\Psi = \sum_{\nu} c_{1,\nu}\chi_{1,\nu} + c_{2,\nu}\chi_{2,\nu}$ (σχέση 1)

2ο βήμα: Εξίσωση Schrödinger Η Ψ = Ε Ψ

$$\sum_{\nu} c_{1,\nu} H \chi_{1,\nu} + c_{2,\nu} H \chi_{2,\nu} = E \sum_{\nu} c_{1,\nu}\chi_{1,\nu} + c_{2,\nu}\chi_{2,\nu}$$

3ο βήμα (α): Πολλαπλασιάζω από αριστερά με $\chi_{1,\mu}^{*}$ και ολοκληρώνω για $-\infty < r < \infty$

$$\sum_{\nu} c_{1,\nu}\int \chi_{1,\mu}^{*} H \chi_{1,\nu} dx + c_{2,\nu}\int \chi_{1,\mu}^{*} H \chi_{2,\nu} dx = E \sum_{\nu} c_{1,\nu}\int \chi_{1,\mu}^{*}\ \chi_{1,\nu} dx + c_{2,\nu}\int \chi_{1,\mu}^{*}\ \chi_{2,\nu} dx$$

Από το άθροισμα θα επιζήσουν οι όροι για ν=μ, μ±1, καταλήγοντας σε:

$$c_{1,\mu}\varepsilon - c_{2,\mu}V_1 + c_{2,\mu+1}V_2^{(h)} = E c_{1,\mu} \qquad \text{(σχέση 2α)}$$

3ο βήμα (β): Πολλαπλασιάζω από αριστερά με $\chi_{2,\mu}^{*}$ και ολοκληρώνω για $-\infty < r < \infty$

$$\sum_{\nu} c_{1,\nu}\int \chi_{2,\mu}^{*} H \chi_{1,\nu} dx + c_{2,\nu}\int \chi_{2,\mu}^{*} H \chi_{2,\nu} dx = E \sum_{\nu} c_{1,\nu}\int \chi_{2,\mu}^{*}\ \chi_{1,\nu} dx + c_{2,\nu}\int \chi_{2,\mu}^{*}\ \chi_{2,\nu} dx$$

Από το άθροισμα θα επιζήσουν οι όροι για ν=μ, μ±1, καταλήγοντας σε:

$$c_{1,\mu-1}V_2^{(h)} - c_{1,\mu}V_1 + c_{2,\mu}\varepsilon = E c_{2,\mu} \qquad \text{(σχέση 2β)}$$

4ο βήμα: Χρήση θεωρήματος Bloch, γιατί υπάρχει περιοδικότητα μετατόπισης κατά α

$$c_{j,\mu \pm 1} = c_{j,\mu}\ e^{\pm ik\alpha}, \ (j=1,2)$$

Έτσι οι (2α), (2β) γράφονται ως σύστημα

$$\boxed{\begin{aligned} &(\varepsilon - E)\ c_{1,\mu} + \left(V_2^{(h)} e^{ika} - V_1\right) c_{2,\mu} = 0 \\ &\left(V_2^{(h)} e^{-ika} - V_1\right) c_{1,\mu} + (\varepsilon - E)\ c_{2,\mu} = 0 \end{aligned}}$$

το οποίο για να έχει λύση, εκτός της τετριμμένης ($c_{1,\mu} = 0 = c_{2,\mu}$), πρέπει

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - E & V_2^{(h)} e^{ika} - V_1 \\ V_2^{(h)} e^{-ika} - V_1 & \varepsilon - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\Leftrightarrow (\varepsilon - E)^2 - \left(V_2^{(h)} e^{-ika} - V_1\right)\left(V_2^{(h)} e^{ika} - V_1\right) = 0$$

$$\Leftrightarrow (\varepsilon - E)^2 = \left(V_2^{(h)}\right)^2 + \left(V_1\right)^2 - V_1 V_2^{(h)} e^{-ika} - V_1 V_2^{(h)} e^{ika}$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon - E = \mp\sqrt{\left(V_2^{(h)}\right)^2 + \left(V_1\right)^2 - 2V_1 V_2^{(h)} \cos(ka)}$$

$$\boxed{\Leftrightarrow E_\pm = \varepsilon \pm \sqrt{\left(V_2^{(h)}\right)^2 + \left(V_1\right)^2 - 2V_1 V_2^{(h)} \cos(ka)}}$$

με $\boxed{\varepsilon \equiv \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}$ και $\boxed{V_1 \equiv \frac{1}{2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$

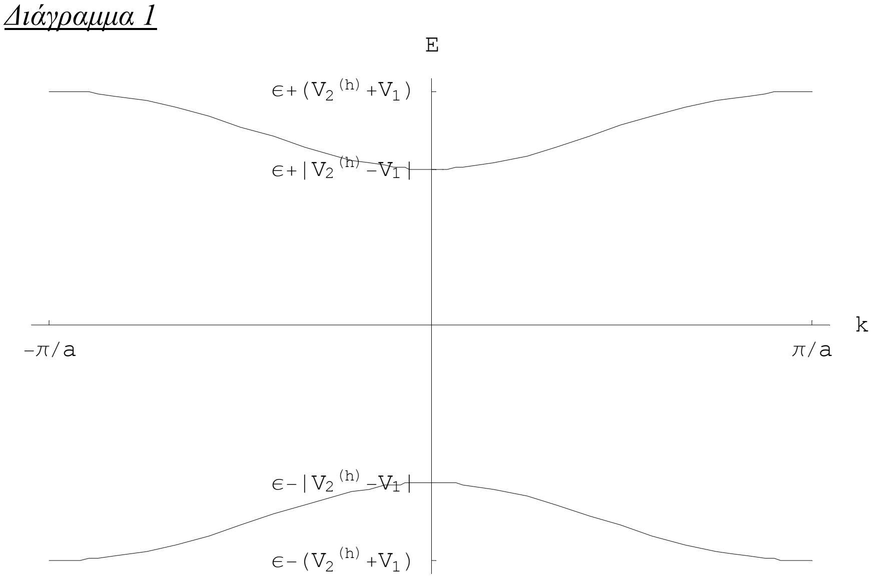
Εφόσον $-1 \le \cos(ka) \le 1$, το εύρος των δύο κλάδων θα είναι

$$\varepsilon - \left|V_2^{(h)} + V_1\right| \le E_- \le \varepsilon - \left|V_2^{(h)} - V_1\right|$$

$$\varepsilon + \left|V_2^{(h)} - V_1\right| \le E_+ \le \varepsilon + \left|V_2^{(h)} + V_1\right|$$

Για παράδειγμα, για $\varepsilon_1=1$, $\varepsilon_2=2$ (οπότε $\varepsilon=1.5$ και $V_1=0.5$) παίρνουμε τα παρακάτω διαγράμματα, για διάφορες τιμές του $V_2^{(h)}$...

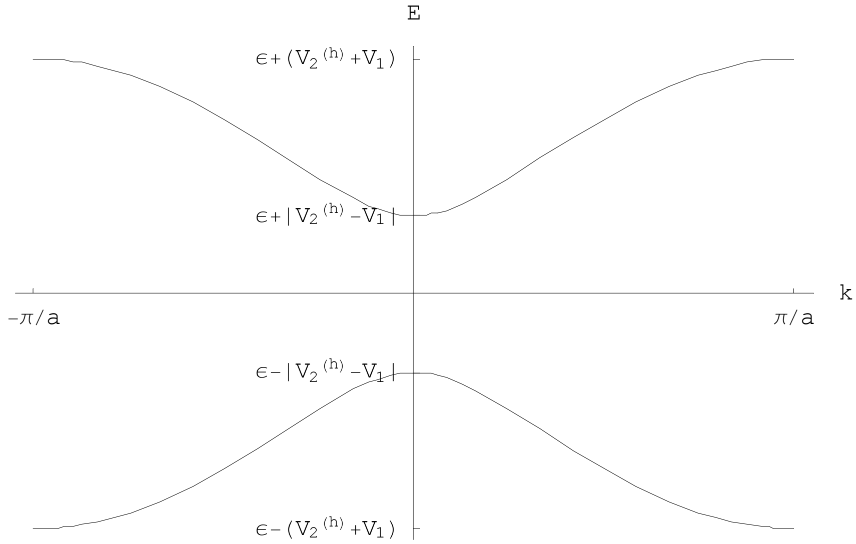
Διάγραμμα 1



για $V_2^{(h)}=0.15$: $0.85 \le E_- \le 1.15$ και $1.85 \le E_+ \le 2.15$

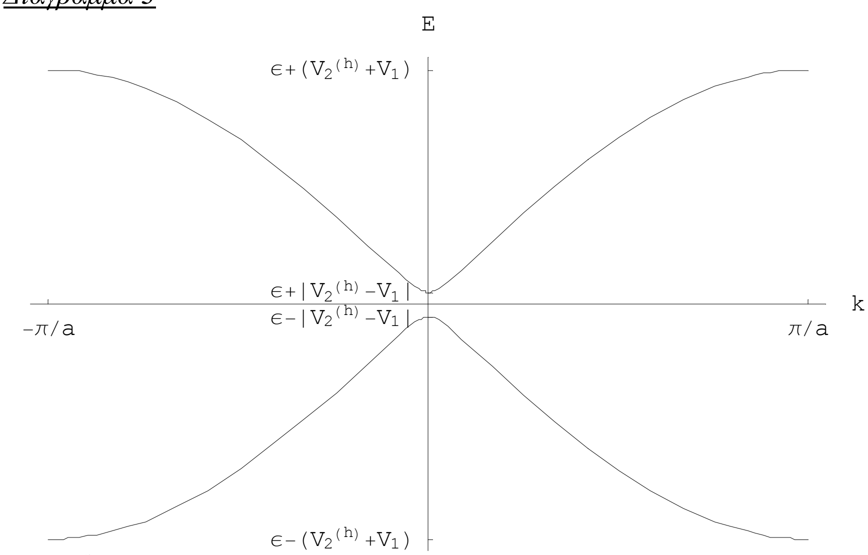
το χάσμα είναι αρκετά μεγάλο (μονωτής)

<u>Διάγραμμα 2</u>



για $V_2^{(h)}$=0.25: $0.75 \le E_- \le 1.25$ και $1.75 \le E_+ \le 2.25$
το χάσμα είναι μικρότερο

<u>Διάγραμμα 3</u>



για $V_2^{(h)}$=0.45: $0.55 \le E_- \le 1.45$ και $1.55 \le E_+ \le 2.45$
το χάσμα είναι ακόμα μικρότερο…

Για $V_2^{(h)}=V_1 = 0.50$, δεν υπάρχει καθόλου χάσμα (αγωγός)!
Για $V_2^{(h)} > V_1$, το χάσμα αυξάνεται συνεχώς!