

Domača naloga pri predmetu
Fizika trdne snovi

KRONIG-PENNEYEV MODEL
V PRIBLIŽKU TESNE VEZI

Jernej Mazej

(Junij 2009)

Naloga (*Mihaly, Problem 3.3*): Atome v enodimenzionalni verigi z mrežno razdaljo a predstavimo z delta potenciali oblike $V(x) = aV_0 \delta(x)$.

- a) Določi osnovno stanje enoatomnega problema.
- b) Izračunaj širino pasu najnižjega energijskega pasu v približku tesne vezi.

a) Schroedingerjeva enačba za naš primer ima obliko:

$$aV_0\delta(x) \cdot \psi - \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} = E \cdot \psi. \quad [*]$$

Ker je delta funkcija povsod razen v izhodišču enaka nič, se enačba [*] za vse vrednosti $x \neq 0$ prepíše v:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} = E \cdot \psi$$

Rešitve tega so linearne kombinacije funkcij $e^{\pm\kappa|x|}$. Če naj gre $\psi \rightarrow 0$, ko pošljemo $x \rightarrow \pm\infty$, moramo (ob simetriji levo-desno) seveda izbrati:

$$\psi(x) = Ae^{-|\kappa|x} \text{ za } x > 0 \text{ in}$$

$$\psi(x) = Ae^{|\kappa|x} \text{ za } x < 0.$$

Krajše povedano:

$$\psi(x) = Ae^{-|\kappa| \cdot |x|}.$$

Konstanto $|\kappa|$ lahko določimo iz Schroedingerje enačbe [*], če jo integriramo okrog izhodišča:

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} aV_0\delta(x) \cdot \psi dx - \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} E \cdot \psi dx.$$

$$aV_0\psi(x=0) - \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=-\varepsilon}^{x=\varepsilon} = E \cdot \bar{\psi} (\xi \in (-\varepsilon, \varepsilon)) \cdot 2\varepsilon$$

Zdaj limitiramo $\varepsilon \rightarrow 0$. Desna stran gre za radi omejenosti valovne funkcije proti 0, na levi pa pridelamo levi in desni odvod ψ v točki $x = 0$:

$$aV_0\psi(x=0) - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d\psi}{dx}(0^+) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d\psi}{dx}(0^-) \right).$$

Ostanemo torej z enačbo:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d\psi}{dx}(0^+) - \frac{d\psi}{dx}(0^-) \right] = aV_0\psi(0) \quad [**]$$

Ker je:

$$\frac{d\psi}{dx}(0^+) = \frac{d}{dx}(A \cdot e^{-|\kappa|x}) \Big|_{x=0} = -|\kappa| \cdot A \cdot e^{-|\kappa|x} \Big|_{x=0} = -|\kappa| \cdot A$$

in podobno:

$$\frac{d\psi}{dx}(0^-) = \frac{d}{dx}(A \cdot e^{|\kappa|x}) \Big|_{x=0} = |\kappa| \cdot A \cdot e^{|\kappa|x} \Big|_{x=0} = |\kappa| \cdot A,$$

se enačba [**] prepíše v:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot 2|\kappa|A = aV_0\psi(0).$$

Ob upoštevanju $\psi(0) = 1$, od tod preberemo:

$$|\kappa| = -maV_0/\hbar^2 \quad [***]$$

(rezultat nas mimogrede še opomni, da mora biti $V_0 < 0$). Drugo konstanto, A , pa bomo dobili iz pogoja normalizacije:

$$1 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 2A^2 \int_0^{\infty} e^{-2|\kappa|x} dx = \frac{2A^2}{-2|\kappa|} \cdot e^{-2|\kappa|x} \Big|_0^{\infty} = \frac{A^2}{|\kappa|} \Rightarrow A = \sqrt{|\kappa|}.$$

Končna rešitev za osnovno stanje enoatomnega problema je tedaj:

$$\psi(x) = \sqrt{|\kappa|} \cdot e^{-|\kappa| \cdot |x|}.$$

b) Ker upoštevamo v vsakem atomu le en (osnovni) nivo, lahko z računanjem v približku tesne vezi začnemo (namesto z matričnimi enačbami za lastne vrednosti) kar z eksplicitnim izrazom za energijo (npr.: Ashcroft&Mermin, enačba 10.15):

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_0 - \frac{\beta + \sum \gamma(\vec{R}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{1 + \sum \alpha(\vec{R}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}, \quad [****]$$

kjer so:

$$\begin{aligned} \beta &= -\int \Delta U(\vec{r}) \cdot |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}, \\ \gamma &= -\int \psi^*(\vec{r}) \cdot \Delta U(\vec{r}) \cdot \psi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}, \\ \alpha &= \int \psi^*(\vec{r}) \cdot \psi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}. \end{aligned}$$

Količina ΔU pomeni razliko med celotnim periodičnim potencialom kristala in potencialom izoliranega atoma v izhodišču ($\Delta U = U_{\text{periodični}} - U_{\text{at}}$), E_0 pa je energija osnovnega stanja osamljenega atoma.

Enodimenzionalnost problema prinese takojšnje poenostavitve ($\vec{k} \rightarrow k$, $\vec{R} \rightarrow \pm na$, $\vec{r} \rightarrow x$). Ker ima vsak e^{ikna} svoj par v e^{-ikna} in poleg tega velja $\gamma, \alpha(\mathbf{R}) = \gamma, \alpha(-\mathbf{R})$, lahko začetno enačbo zapišemo tudi takole:

$$\varepsilon(k) = E_0 - \frac{\beta + 2 \sum \gamma(R) \cdot \cos(kr)}{1 + 2 \sum \alpha(R) \cdot \cos(kr)} = E_0 - \frac{\beta + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \gamma(R) \cdot \cos(nka)}{1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \alpha(R) \cdot \cos(nka)}.$$

Če upoštevamo le najbližje sosede (t. j. neposredno levega in neposredno desnega), pa je:

$$\varepsilon(k) \approx E_0 - \frac{\beta + 2\gamma(a) \cdot \cos(ka)}{1 + 2\alpha(a) \cdot \cos(ka)}.$$

Zdaj eksplicitno izračunajmo integrale α , β in γ . Slednji je pri omenjenem približku upoštevanja zgolj najbližjih sosedov en sam in enak:

$$\gamma = -aV_0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \cdot \delta(x \pm a) \cdot \psi(x \pm a) dx,$$

kjer smo že razpisali ΔU za naš primer atomov s potenciali v obliki delta funkcij; na prekrivalne integrale, v katerih bi nastopali členi $\psi(x \pm 2a)$, $\psi(x \pm 3a)$ itd., bomo pozabili.

Če v zadnji izraz nesemo na prejšnji strani izračunano valovno funkcijo enega atoma, dobimo:

$$\gamma = -aV_0 \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\kappa} e^{-\kappa|x|} \cdot \delta(x-a) \cdot \sqrt{\kappa} e^{-\kappa|x-a|} dx.$$

Upoštevamo lastnost delta funkcije (integrand je od 0 različen le pri $x = a$) in ostanemo z:

$$\gamma = -aV_0 |\kappa| \cdot e^{-\kappa|a|}.$$

Podobno izračunajmo še α (zopet upoštevamo le najbližje sosede):

$$\begin{aligned} \alpha &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \cdot \psi(x \pm a) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\kappa} e^{-\kappa|x|} \cdot \sqrt{\kappa} e^{-\kappa|x-a|} dx. \end{aligned}$$

Ker sta meji različnega tretiranja absolutnih vrednosti pri $x = 0$ in $x = a$, integral takole razdelimo na tri dele:

$$\begin{aligned}
 \alpha &= |\kappa| \int_{-\infty}^0 e^{|\kappa|x} \cdot e^{|\kappa|(x-a)} dx + |\kappa| \int_0^a e^{-|\kappa|x} \cdot e^{|\kappa|(x-a)} dx + |\kappa| \int_a^{\infty} e^{-|\kappa|x} \cdot e^{-|\kappa|(x-a)} dx = \\
 &= |\kappa| \int_{-\infty}^0 e^{-|\kappa|a} \cdot e^{2|\kappa|x} dx + |\kappa| \int_0^a e^{-|\kappa|a} dx + |\kappa| \int_a^{\infty} e^{-|\kappa|a} \cdot e^{-2|\kappa|x} dx = \\
 &= |\kappa| \frac{e^{-|\kappa|a}}{2|\kappa|} \cdot e^{2|\kappa|x} \Big|_{-\infty}^0 + |\kappa| e^{-|\kappa|a} \cdot x \Big|_0^a + |\kappa| \frac{e^{-|\kappa|a}}{-2|\kappa|} \cdot e^{-2|\kappa|x} \Big|_a^{\infty} = \\
 &= \frac{1}{2} \cdot e^{-|\kappa|a} + |\kappa| a \cdot e^{-|\kappa|a} + e^{-3|\kappa|a} = \\
 &= |\kappa| a \cdot e^{-|\kappa|a} + e^{-|\kappa|a} \left(\frac{1}{2} + e^{-2|\kappa|a} \right).
 \end{aligned}$$

V skladu s približkom tesne vezi, da se valovne funkcije »sicer prekrivajo, a ne premočno« in so atomske orbitale še vedno dobro lokalizirane, lahko privzamemo $|\kappa|a \gg 1$ (torej: atomska valovna funkcija na razdalji $|\kappa|a$ od atoma že znatno upade), iz česar sledi $\alpha \ll 1$. Zaradi enostavnosti členov z α tedaj niti ni treba jemati v račun in dejansko bomo tako tudi ravnali. Kako pa je z integrali β ? Ker smo člene z α v začetnem izrazu za ε [****] pravkar zanemarili, je imenovalec izraza zdaj konstanten; ker poleg tega tudi v samih izrazih za β ni funkcijske odvisnosti od k , člani z β sploh ne morejo več vplivati na širino pasu, ki jo računamo.

Ob vseh narejenih poenostavitvah ima končni izraz za energijo pasov [****] naslednjo obliko:

$$\varepsilon(k) = E_0' - 2\gamma \cos(ka),$$

oziroma, ko vstavimo še izraz za prekrivalni integral γ :

$$\begin{aligned}
 \varepsilon(k) &= E_0' + 2V_0 \kappa a \cdot \cos(ka) = \\
 &= E_0' - 2|V_0| \kappa a e^{-|\kappa|a} \cdot \cos(ka).
 \end{aligned}$$

Zadnji izraz ima minimum, ko je $\cos(ka) = 1$ (torej pri $k = 0$), maksimum pa pri $\cos(ka) = -1$. Celotni razmah je $4V_0 \kappa a e^{-|\kappa|a}$ in je enak širini energijskega pasu.

Upoštevamo še $|\kappa| = -maV_0/\hbar^2$ [***] in povzamemo v podanih količinah, da je širina energijskega pasu v našem modelu enaka

$$w = 4(aV_0)^2 m/\hbar^2 \cdot \exp[a^2|V_0|m/\hbar^2].$$