МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ЗАДАЧА

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. ТЕОРЕМА БЛОХА.

СПЕЦПРАКТИКУМ КАФЕДРЫ МАГНЕТИЗМА

МОСКВА 2020

Составители: Грановский А.Б.

Стрелков Н.В.

Андрианов Т.А.

Шапаева Т.Б.

Цель работы – изучить закон дисперсии электрона, находящегося в периодическом потенциале и сравнить его с законом дисперсии свободного электрона.

Периодический потенциал. Теорема Блоха.

В любом металле газ свободных электронов не является абсолютно идеальным. Электроны взаимодействуют как между собой, так и с ионами кристаллической решётки. Поэтому, теории металлов, основанные на приближении свободных электронов (Друде и Зоммерфельда), не всегда дают точные предсказания для электрических и термодинамических свойств некоторых материалов. Отсюда следует необходимость учёта потенциала кристаллической решётки, который меняет свойства свободного электрона.

В идеальном бесконечном кристалле соблюдается строгая периодичность расположения атомов, которая определяется *решеткой Браве*. Общее количество всевозможных решёток Браве равно 14 (Рис. 1). При этом, потенциал, в котором будут находиться электроны также будет обладать данной периодичностью:

$$U(\boldsymbol{r}) = U(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}), \tag{1}$$

где $\boldsymbol{R}$ – *вектор решетки Браве или вектор трансляции*. Плотность электронов в точке $\boldsymbol{r}$, определяемая как квадрат модуля волновой функции электрона $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$, в силу периодичности потенциала тождественна плотности электронов в точке $\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}$. Значит волновая функция в точке $\boldsymbol{r}$ может отличаться от волновой функции в точке $\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}$ только на фазовый множитель, зависящий от вектора трансляции $\boldsymbol{R}$:

$$\psi(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) = e^{i\boldsymbol{kR}}\psi(\boldsymbol{r}), \tag{2}$$

где $\boldsymbol{k}$ – волновой вектор электрона в периодическом потенциале (1) или *блоховского электрона*. Выражение (2) называется *теоремой Блоха*, согласно которой волновые функции одноэлектронного гамильтониана, содержащего периодический потенциал $U(\boldsymbol{r})$ можно записать в виде:

$$\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = u_n(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{kr}}, \tag{3}$$

где $u_n(\boldsymbol{r}) = u_n(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R})$ – некая периодическая функция, $n \in [0, \infty)$ – номер решения, или номер *зоны Бриллюэна*. Нетрудно видеть, что выражения (2) и (3) эквивалентны.

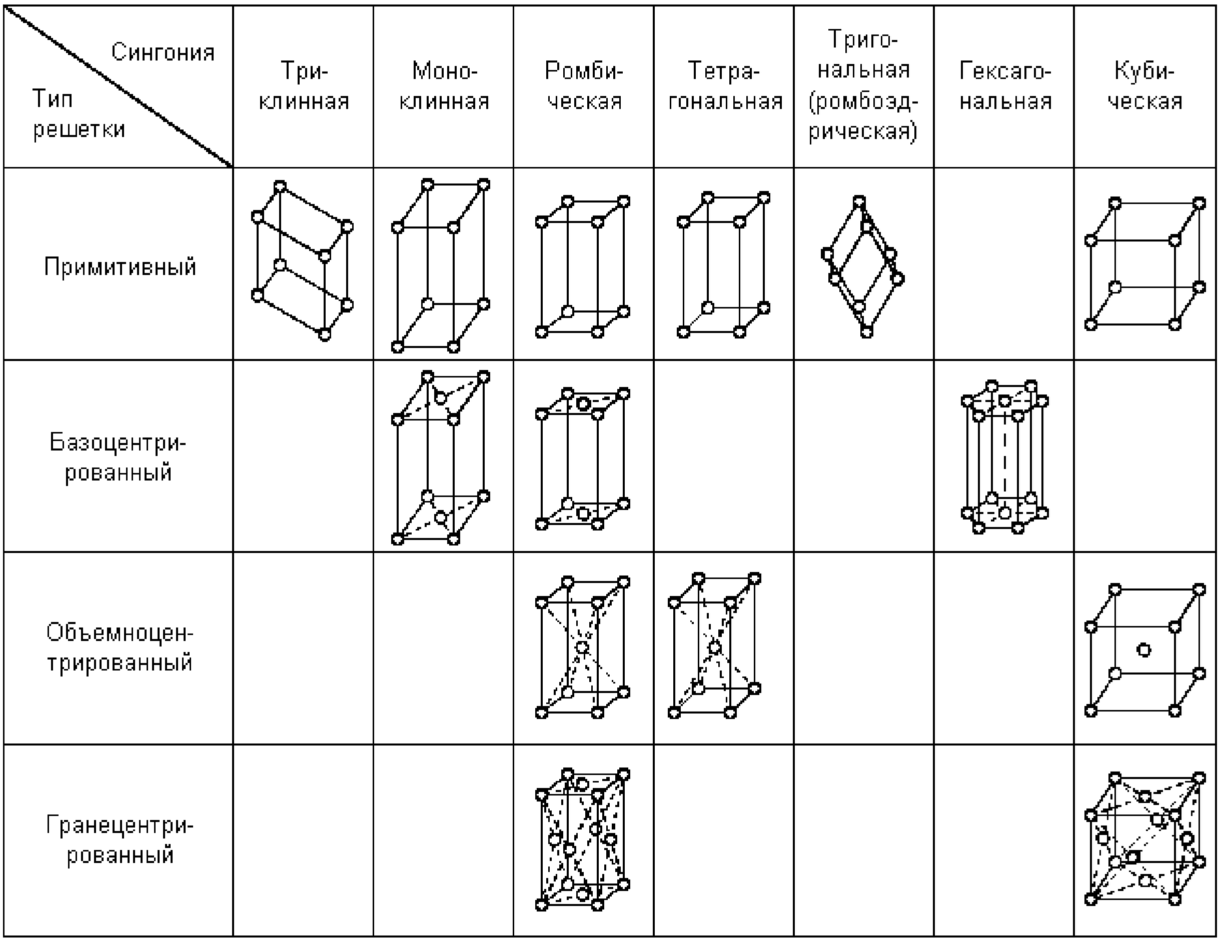

Рис. 1:Решетки Браве [1]

Из теоремы Блоха следует, что волновая функция электрона периодична в обратном пространстве с периодом равным произвольному *вектору обратной решетки* $\boldsymbol{K}$. Это вытекает из выражения (2), так как по определению обратной решетки $e^{i\boldsymbol{KR}} = 1$. Но если волновая функция блоховского электрона периодична в обратном пространстве, то и его энергия также периодична с этим же периодом $\varepsilon_n(\boldsymbol{k}) = \varepsilon_n(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K})$. Поэтому расчет закона дисперсии блоховского электрона $\varepsilon_n(\boldsymbol{k})$ достаточно проводить только для первой зоны Бриллюэна.

Модель Кронига-Пенни

Модель Кронига-Пенни является простейшей моделью электронной структуры одномерного кристалла. В этой модели периодический потенциал представляется в виде прямоугольных потенциальных ям шириной a и прямоугольных потенциальных барьеров шириной b (период $a + b$) и высотой V_0, как это изображено на Рис. 2.

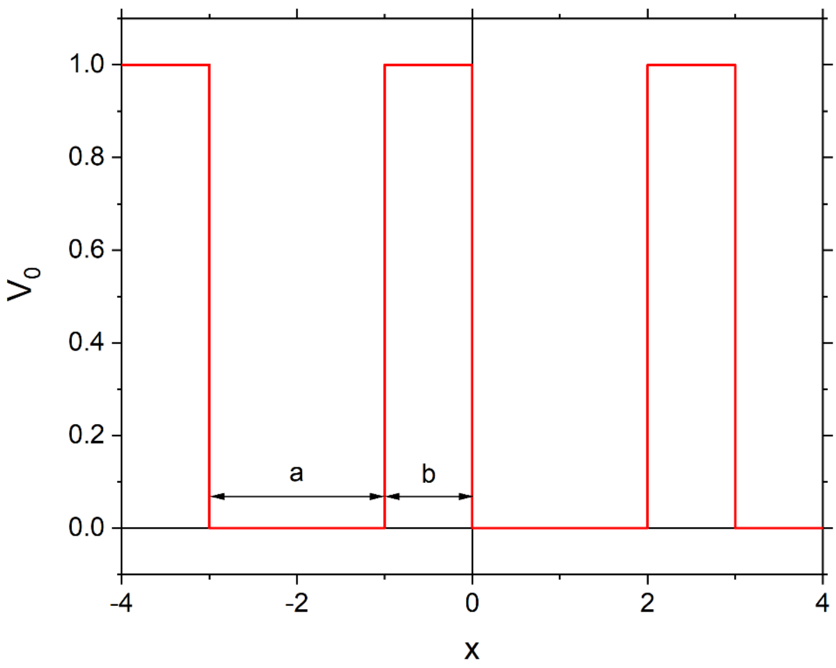

Рис. 2: Периодический потенциал из прямоугольных барьеров

Дираковская потенциальная гребёнка

Если $b \to 0$ и $V_0 \to \infty$ так, что $bV_0 = \hbar^2\Omega/m$, где параметр Ω имеет размерность волнового вектора, то потенциал в модели Кронига-Пенни называют *дираковской потенциальной гребёнкой*, и его записывают в виде:

$$V(x) = \frac{\hbar^2\Omega}{m}\sum_{l=-\infty}^{\infty}\delta(x + la)\,, \tag{4}$$

где a – период решётки. На интервале $x \in (0, a)$ волновая функция электрона с энергией E является суперпозицией набегающих и отражённых плоских волн:

$$\psi_1(x) = Ae^{i\varkappa x} + Be^{-i\varkappa x}, \tag{5}$$

где A и B – неизвестные коэффициенты, $\varkappa = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ – волновой вектор свободного электрона с энергией E. Из теоремы Блоха следует, что волновая функция на соседнем интервале $x \in (a, 2a)$ будет отличаться на фазовый множитель e^{ika}:

$$\psi_2(x) = e^{ika}\left(Ae^{i\varkappa(x-a)} + Be^{-i\varkappa(x-a)}\right), \tag{6}$$

где k – неизвестный волновой вектор блоховского электрона в периодическом потенциале.

Условия «сшивания» на границе $x = a$ дают систему уравнений:

$$\psi_1(a) = \psi_2(a)\,,$$

$$\left.\frac{\partial \psi_2(x)}{\partial x}\right|_{x=a} = \left.\frac{\partial \psi_1(x)}{\partial x}\right|_{x=a} + 2\Omega\psi_1(a)\,, \qquad (7)$$

или:

$$Ae^{i\varkappa a} + Be^{-i\varkappa a} = e^{ika}(A + B),$$

$$e^{ika}(A - B) = Ae^{i\varkappa a} - Be^{-i\varkappa a} - \imath\frac{2\Omega}{\varkappa}\left(Ae^{i\varkappa a} + Be^{-i\varkappa a}\right). \qquad (8)$$

Нетрудно убедиться, что решение для e^{ika} будет являться решением квадратного уравнения:

$$e^{ika} = \cos ka + i\sin ka$$
$$= \cos\varkappa a + \frac{\Omega}{\varkappa}\sin\varkappa a \pm i\sqrt{1 - \left(\cos\varkappa a + \frac{\Omega}{\varkappa}\sin\varkappa a\right)^2}\,. \qquad (9)$$

Действительная часть решения равная $\cos ka$ не должна превышать по модулю значения 1, следовательно можно записать условие для допустимых значений волнового вектора свободного электрона $\varkappa$ и энергии E:

$$\left|\cos\varkappa a + \frac{\Omega}{\varkappa}\sin\varkappa a\right| \le 1. \qquad (10)$$

Результат представлен на Рис. 3 при a=3 Å, Ω=3 Å^{-1}. Из уравнения:

$$\cos ka = \cos\varkappa a + (\Omega/\varkappa)\sin\varkappa a \qquad (11)$$

видно, что волновой вектор блоховского электрона k совпадает с волновым вектором свободного электрона $\varkappa$, также как и их энергии, при условии $\varkappa a = \pi n$. В остальных случаях они различаются. Если искать решение этого трансцендентного уравнения относительно импульса $\varkappa_n$, где n определяет интервал значений $[\pi n,\ \pi(n+1)]$, для произвольного ka на интервале $[-\pi, \pi\ ]$ и построить зависимость энергии $E_n = \hbar^2\varkappa_n^2/(2m)$ от ka (*закон*

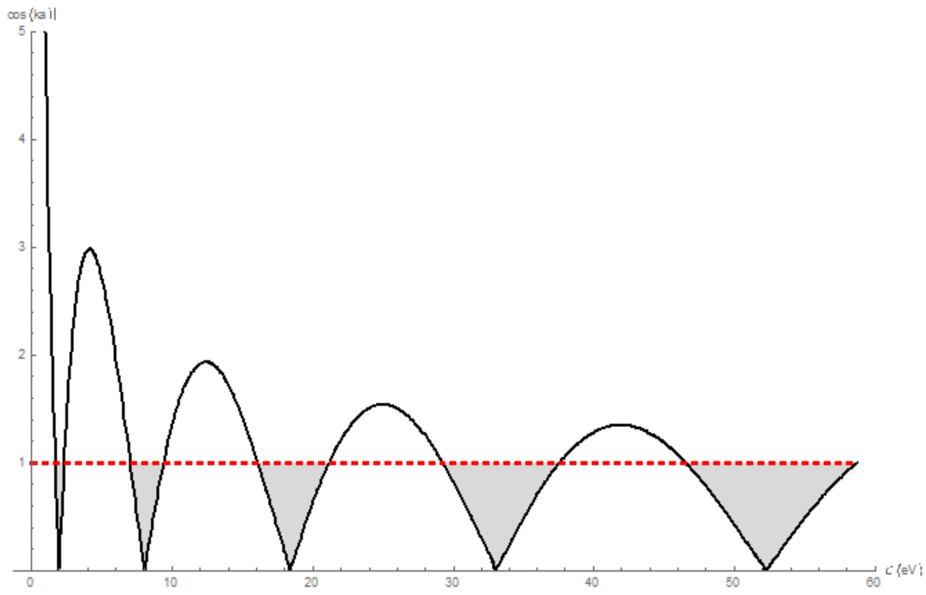

*Рис. 3: Области разрешенных (≤1) и запрещённых (>1) значений энергий электрона **E**, определяемые соотношением (10).*

дисперсии), то можно увидеть области разрешенных и запрещенных энергий для электрона в периодическом потенциале (Рис. 4). Закон дисперсии блоховского электрона уже не является квадратичным, как в случае свободных электронов. Таким образом, он превращается в квазичастицу со своим законом дисперсии и эффективной массой, не равной массе свободного электрона.

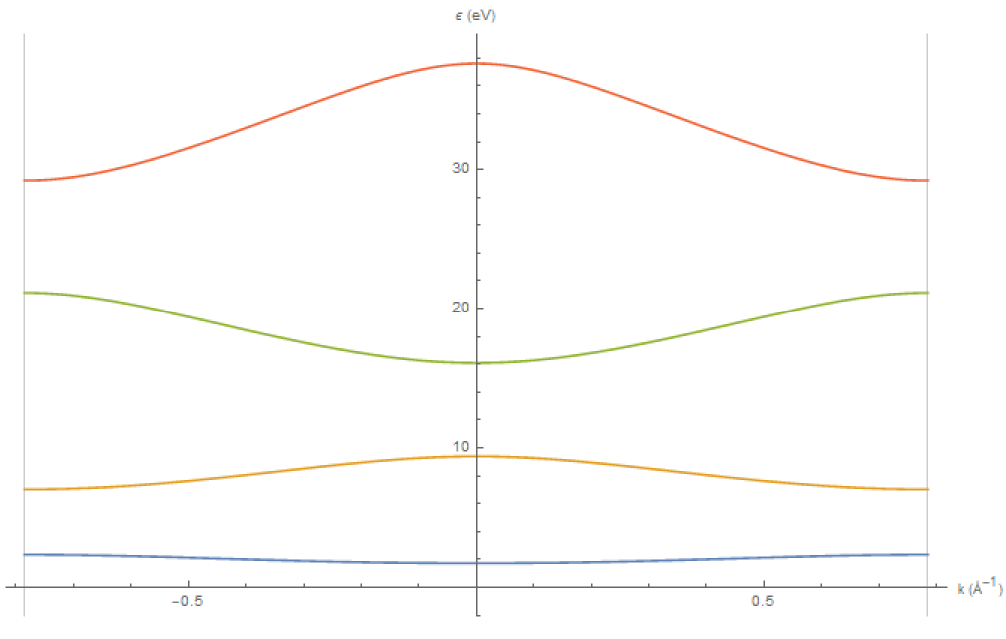

*Рис. 4: Зависимость энергии электрона в периодическом потенциале от **k** для первой зоны Бриллюэна и трёх первых энергетических зон (схема приведённых зон).*

Если устремить параметр Ω к нулю (*предел свободных электронов*), то энергетические зоны начнут расширяться, а барьеры между ними исчезать. При этом, закон дисперсии будет стремиться к квадратичному. Если, наоборот, устремить Ω к бесконечности (*предел сильной связи*), то энергетические барьеры будут увеличиваться, а разрешённые значения энергии будут сужаться до дискретных значений в точках $\varkappa a = \pi n$.

Периодические потенциальные барьеры

Для примера рассмотрим теперь периодический потенциал следующего вида: прямоугольные потенциальные барьеры высотой V_0 , шириной b и расстоянием между ними a (Рис. 2).

Запишем искомые волновые функции электронов внутри области (b) и вне области (w) барьеров:

$$\begin{gathered}\psi_{b1} = A_b e^{qx} + B_b e^{-qx} \,, \\ \psi_{w1} = A_w e^{\imath\varkappa x} + B_w e^{-\imath\varkappa x} \,,\end{gathered} \tag{12}$$

где $q^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2$, $E < V_0$, $\varkappa^2 = 2mE/\hbar^2$. Тогда, согласно теореме Блоха, волновые функции в соседней области, смещённой на шаг $a + b$ будут иметь вид:

$$\begin{gathered}\psi_{b2} = e^{\imath k(a+b)}\left(A_b e^{q(x-a-b)} + B_b e^{-q(x-a-b)}\right), \\ \psi_{w2} = e^{\imath k(a+b)}\left(A_w e^{\imath\varkappa(x-a-b)} + B_w e^{-\imath\varkappa(x-a-b)}\right).\end{gathered} \tag{13}$$

Условия «сшивания» на границах самих функций и их производных в точках $x = 0$ и $x = a$ приводят к системе уравнений:

$$\begin{gathered}\psi_{b1}(0) = \psi_{w1}(0) \,, \qquad \psi'_{b1}(0) = \psi'_{w1}(0) \,, \\ \psi_{w1}(a) = \psi_{b2}(a), \qquad \psi'_{w1}(a) = \psi'_{b2}(a) \,.\end{gathered} \tag{14}$$

Или:

$$\begin{gathered}A_b + B_b = A_w + B_w \,, \\ q(A_b - B_b) = \imath\varkappa(A_w - B_w) \,, \\ e^{\imath k(a+b)}(A_b e^{-qb} + B_b e^{qb}) = A_w e^{\imath\varkappa a} + B_w e^{-\imath\varkappa a} \,, \\ e^{\imath k(a+b)} q(A_b e^{-qb} - B_b e^{qb}) = \imath\varkappa(A_w e^{\imath\varkappa a} - B_w e^{-\imath\varkappa a}) \,.\end{gathered} \tag{15}$$

Решение получившейся однородной системы линейных уравнений относительно коэффициентов A_b , B_b , A_w , B_w даёт тривиальный нулевой результат. Условие существования нетривиального решения такой системы – это равенство нулю её определителя:

$$\det\begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 \\ q & -\imath\varkappa & -q & \imath\varkappa \\ -e^{\imath(a+b)k-qb} & e^{\imath\varkappa a} & -e^{\imath(a+b)k+qb} & e^{-\imath\varkappa a} \\ -qe^{\imath(a+b)k-qb} & \imath k e^{\imath\varkappa a} & qe^{\imath(a+b)k+qb} & -\imath k e^{-\imath\varkappa a} \end{pmatrix} = 0\,. \tag{16}$$

Решение уравнения (16) даёт выражение для волнового вектора блоховского электрона k:

$$\cos(a+b)k \ = \cos\varkappa a \cosh qb + \frac{q^2-\varkappa^2}{2\varkappa q}\sin\varkappa a \sinh qb\,. \tag{17}$$

Следовательно, условие для допустимых значений волнового вектора свободного электрона $\varkappa$:

$$\left|\cos\varkappa a \cosh qb + \frac{q^2-\varkappa^2}{2\varkappa q}\sin\varkappa a \sinh qb\right| \le 1\,. \tag{18}$$

Решение трансцендентного уравнения (17) относительно энергии $E_n = \hbar^2\varkappa_n^2/(2m)$, где n определяет энергетическую зону, для произвольного $k(a+b)$ на интервале $[-\pi,\pi]$ (первая зона Бриллюэна) даст закон дисперсии блоховского электрона в данном периодическом потенциале. Но задача, по сравнению с первым примером, осложняется тем, что периоды левой и правой частей уравнения не совпадают, так как присутствует экспоненциальный множитель в виде гиперболической функции. Тем не менее, задача решается численно, и результаты для первых четырёх энергетических зон для случая a=4 Å, b=1 Å, V_0=3 эВ в первой зоне Бриллюэна представлены на Рис. 5 (*схема приведённых зон*). Если транслировать кривые энергий в приведенной схеме на соседние зоны Бриллюэна, то в результате получится *периодическая зонная схема*, изображенная на Рис. 6. Кроме этих двух схем, представленных на Рис. 5 и Рис. 6, различают ещё одну (Рис. 7), где различные энергетические зоны размещены в обратном пространстве в различных зонах Бриллюэна (*расширенная зонная схема*), из которой видно, что при больших значениях волнового вектора ($k \gg 2mV_0/\hbar^2$) закон дисперсии стремится к квадратичному пределу свободного электрона. Нетрудно убедиться, что если $V_0 = 0$, то решением будет являться $k = \varkappa$ (предел свободных частиц).

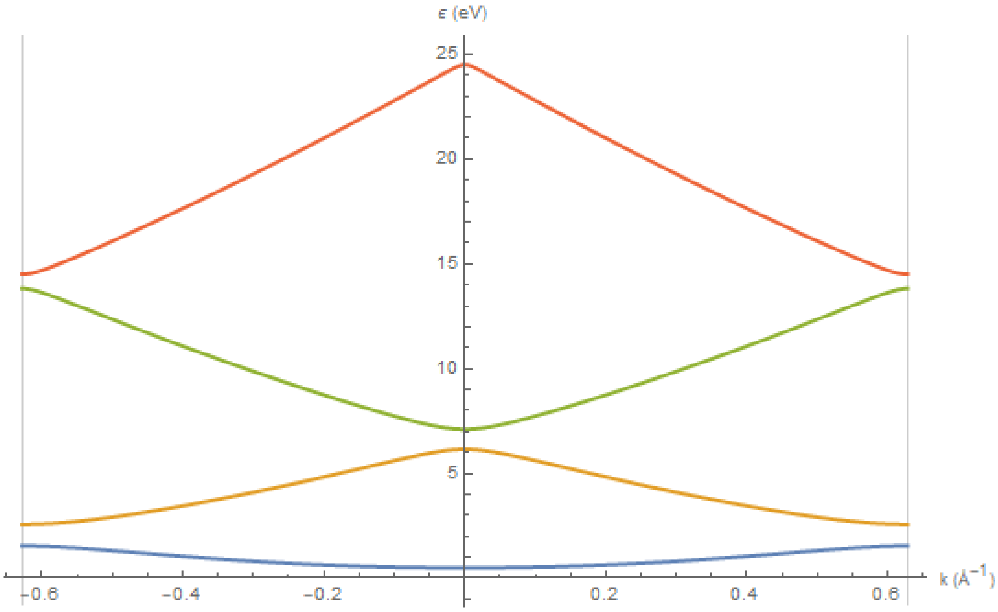

Рис. 5: Зависимость энергии электрона в периодическом потенциале от ***k*** *для четырёх первых энергетических зон в первой зоне Бриллюэна (схема приведённых зон). Параметры задачи:* a=4Å, b=1Å, V_0=3эВ.

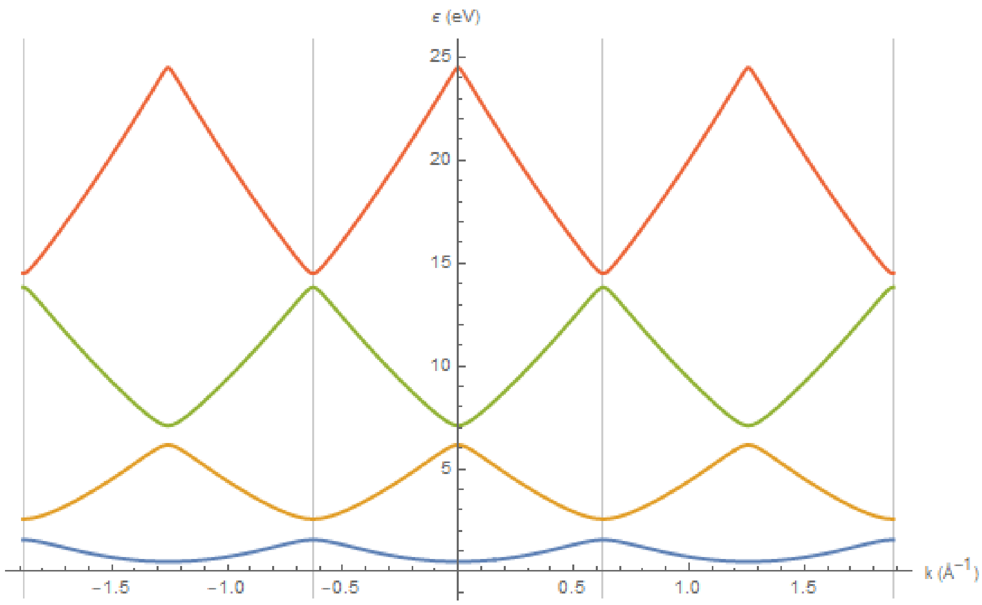

Рис. 6: Зависимость энергии электрона в периодическом потенциале от ***k*** *для четырёх первых энергетических зон в трёх зонах Бриллюэна (схема периодических зон). Параметры задачи как на Рис. 5.*

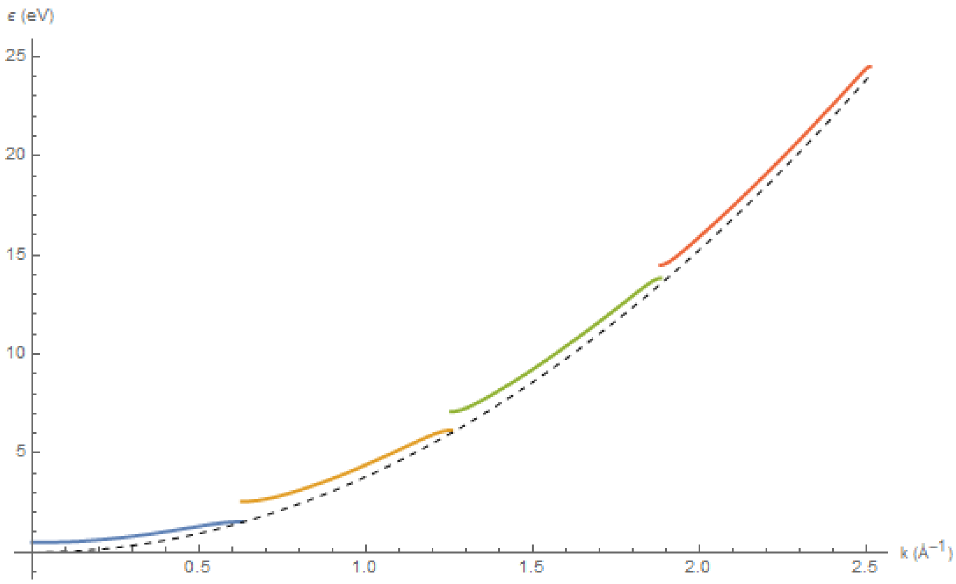

Рис. 7: Зависимость энергии электрона в периодическом потенциале от ***k*** *для первых четырёх энергетических зон и зон Бриллюэна, расположенных друг за другом (расширенная зонная схема). Штриховая линия соответствует квадратичному закону дисперсии свободного электрона. Параметры задачи как на Рис. 5.*

Вопросы к задаче

1. Рассчитайте энергетическую щель между первой и второй энергетической зоной для электрона в периодическом δ – образном потенциале с параметрами a=3 Å, Ω=4 Å.
2. На сколько отличается энергия электрона в периодическом δ – образном потенциале с параметрами a=3 Å, Ω=4 Å в центре зоны Бриллюэна в первой и второй энергетической зоне от энергии свободного электрона.
3. Рассчитайте разницу между шириной первой энергетической зоны в периодическом δ – образном потенциале с параметрами a=3 Å, Ω=4 Å и a=3 Å, Ω=20 Å.

Литература

1. Б.К. Вайнштейн, Современная кристаллография, т.1, М. Наука, 1979.
2. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела, т.1, М. Мир, 1979.
3. Дж. Займан, Принципы теории твёрдого тела, М. Мир, 1966.
4. Ч. Киттель, Введение в физику твёрдого тела, М. Наука, 1978.

Ссылка на интерактивную версию задачи:
http://magn.ru/prakt/online/periodic.html