

Elettrone fortemente legato

Introduzione

Vogliamo studiare un'altra strada, cioè un'altra approssimazione per ottenere le bande elettroniche, e cioè quella del metodo dell'elettrone fortemente legato.

Si tratta di ragionare in termini degli stati legati degli oggetti i quali avvicinati insieme costituiscono il reticolo cristallino.

Dunque abbiamo un sistema fisico che ha tanti stati localizzati su tanti nuclei (o ioni) che all'inizio stanno a distanza infinita l'uno dall'altro.

Vogliamo studiare cosa succede se avviciniamo tali nuclei.

Si tratta quindi di un'approssimazione che costruisce le bande a partire dagli stati legati.

Con l'altro metodo (Krönig e Penney) abbiamo invece usato un modello in cui avevamo degli elettroni liberi, su cui agiva come una perturbazione un potenziale periodico, ed eravamo arrivati al risultato che a qualunque energia si susseguivano bande permesse e gap.

In un certo senso possiamo re-interpretare le prime bande che compaiono : invece di essere relative all'effetto della perturbazione sugli stati di elettrone libero (che hanno quindi un'energia molto più grande dei coefficienti dello sviluppo di Fourier del potenziale), le possiamo interpretare come 'stati atomici'.

Infatti abbiamo visto che, mandando il periodo del potenziale (distanza tra le buche) all'infinito, la prima banda si riduce allo stato legato della delta (vedi).

Vogliamo qui generalizzare questo modo di procedere, costruendo le bande elettroniche (almeno le prime) a partire dagli stati legati dei vari atomi che compongono il reticolo.

Sebbene questo modo di procedere renda ragione solo delle bande più basse, esso è istruttivo e indicativo, perché lega la formazione delle bande alla formazione del legame tra gli atomi.

Ricordiamo che abbiamo già visto la formazione del legame tra due atomi di idrogeno partendo dai due atomi isolati ed avvicinandoli.

Mano a mano che si avvicinano, usando lo stato legante e lo stato antilegante e fecandone una combinazione lineare, posso realizzare stati in cui l'elettrone è localizzato solo sull'uno o sull'altro atomo.

Questo diventa ancora più istruttivo nella molecola ione idrogeno, quando ho un solo elettrone su due protoni.

Anzi questo è un paragone più calzante con i conti che vogliamo fare, perché la struttura a bande la stiamo calcolando in approssimazione di singolo elettrone, cioè stiamo supponendo che gli elettroni si muovono in modo indipendente in un potenziale unico, avendo incluso in questo potenziale periodico pure l'effetto medio (repulsivo) degli altri elettroni.

Dallo studio della molecola ione idrogeno abbiamo ottenuto due stati, uno legante e uno antilegante. Nel limite in cui i due protoni vengono mandati all'infinito, questi due stati si riducono a due stati (fondamentali) di atomo di idrogeno, che quindi sono degeneri in energia (hanno la stessa energia di stato fondamentale di atomo di idrogeno).

In questa configurazione ho un unico stato due volte degenero : un elettrone sul primo protone e l'altro all'infinito, e viceversa.

Che succede se la distanza diminuisce? Succede che la degenerazione viene rimossa, e abbiamo due stati, uno con energia maggiore ed uno con energia minore.

Mano a mano che diminuisco la distanza, la differenza in energia tra i due stati aumenta.

Immaginiamo dunque di fare questo non con due soli protoni, ma con un numero N di protoni.

Inizialmente ho N protoni a distanza infinita ed un elettrone.

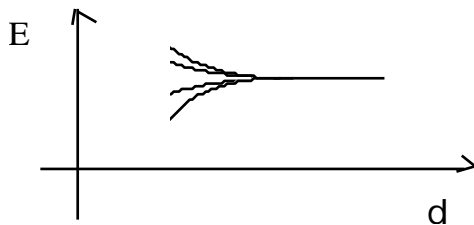
Ho N stati degeneri (con la stessa energia), che descrivono l'elettrone nello stato fondamentale di atomo di idrogeno centrato su ognuno degli N atomi.

Avvicinando tra loro questi protoni, ch  una probabilit  finita che l'elettrone passi per effetto tunnel da un protone all'altro, e quindi abbassa la sua energia delocalizzandosi.

Questo rimuove la degenerazione, e ottengo N stati distinti, con diverse energie.

Inoltre, al diminuire della distanza tra i protoni, gli stati si allargano (cio  aumenta la loro differenza in energia), dando origine ad una banda. Questa, se vogliamo,   la ragione per cui una banda contiene tanti stati quanti sono gli atomi del cristallo che la costituisce : posso pensare che ogni stato   dovuto alla rimozione della degenerazione dei livelli atomici relativi a ciascun atomo.

Un grafico dell'energia dei livelli in funzione della distanza tra i protoni   chiarificatore :



Ripetiamo che questo approccio rende ragione solo delle bande a pi  bassa energia, tuttavia   interessante perch  per queste bande si pu  istituire una corrispondenza tra bande e livelli atomici.

Caso unidimensionale

Nel caso unidimensionale le cose sono semplici, perch  a ciascuno stato legato corrisponde una banda, mentre vedremo che a tre dimensioni le cose si complicano, perch  le bande provenienti dai singoli livelli atomici si possono mischiare.

In altri termini, quella propriet  che abbiamo visto in una dimensione, per cui ogni banda   separata da gap, e la monotonia della relazione di dispersione $E(\mathbf{k})$ vengono meno, e dunque non si possono pi  individuare le bande con un indice.

In realt  lo si pu  ancora fare, perch  nello spazio delle \mathbf{k} (reticolo reciproco) gli insiemi per cui ch  degenerazione sono di misura nulla, e quindi si pu  usare il prolungamento analitico.

Esercizio : reticolo tridimensionale con R atomi per cella

(vedi Cohen, complemento F_{XL}, vol. II, pag 1156 e segg.)

Consideriamo un sistema costituito da N atomi, e supponiamo per semplicit  che abbiano tutti soltanto uno stato legato.

Supponiamo che gli stati legati di tutti gli atomi sono degeneri in energia, cio  hanno lo stesso autovalore dell'energia.

Attorno a questi atomi c'  un unico elettrone.

Se gli atomi stanno a distanza infinita tra loro abbiamo N stati possibili, in cui l'elettrone   localizzato su ognuno degli N atomi.

Studiamo che succede se avviciniamo gli atomi tra loro.

Vogliamo usare un metodo affine all' L.C.A.O..

Infatti usiamo un metodo variazionale, e usiamo come funzione di prova una combinazione lineare degli stati legati degli atomi.

Il metodo variazionale ci fornirà gli autovalori dell'energia del sistema.

La funzione di prova che usiamo è dunque

$$\psi_n(\mathbf{x}) = \sum_{n=1}^N c_n \psi_n(\mathbf{x})$$

dove i c_n sono dei coefficienti e le ψ_n sono le funzioni d'onda dell'unico stato legato di ogni atomo.

Stiamo dunque trascurando gli altri stati atomici (legati + continuo).

Proseguendo col metodo variazionale, dobbiamo calcolare l'elemento di matrice dell'Hamiltoniana su questa funzione di prova.

Nella situazione in cui gli atomi sono infinitamente lontani, le funzioni d'onda degli stati legati di ogni atomo non si sovrappongono, e cioè sono ortogonali. Allora, almeno in un sottospazio, queste costituiscono una base ortogonale, e dunque l'Hamiltoniana (di cui sono autofunzioni) è ortogonale.

Inoltre, poiché abbiamo supposto che tutti gli stati legati atomici sono degeneri in energia, sulla diagonale comparirebbe lo stesso elemento, chiamiamolo E_0 .

Man mano che avviciniamo gli atomi, le funzioni d'onda cominciano a sovrapporsi, e dunque in linea di principio tutti gli elementi dell'Hamiltoniana sono non nulli.

Possiamo però per semplicità adottare un'approssimazione di interazione ai primi vicini, e dunque supporre che la matrice dell'Hamiltoniana è 'bidiagonale' :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ & E_0 & -A & 0 & 0 \\ & -A & E_0 & -A & 0 \\ & 0 & -A & E_0 & -A \\ & 0 & 0 & -A & E_0 \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

ossia

$$\langle \psi_n | \mathbf{H} | \psi_n \rangle = E_0$$

$$\langle \psi_n | \mathbf{H} | \psi_{n+1} \rangle = -A$$

e tutti gli altri elementi nulli.

Poiché il sistema lo vogliamo invariante per traslazione, deve essere

$$\psi_n(\mathbf{x}) = \psi_0(\mathbf{x} - n\mathbf{a})$$

che rappresenta il fatto che ogni funzione d'onda degli stati legati è uguale alle altre, ma è centrata su un diverso sito del reticolo, di passo a .

Il significato di A è lo stesso del cosiddetto 'integrale di sovrapposizione' che abbiamo incontrato studiando le molecole biatomiche, e che era fatto come l'elemento di matrice del potenziale prodotto da un protone, e calcolato sulla funzione d'onda centrata sull'altro protone.

Dunque usiamo una funzione di prova che è definita nel sottospazio generato dagli stati legati di singolo atomo centrati sui vari atomi.

Quindi stiamo cercando una soluzione al problema variazionale, all'interno di questo sottospazio.

Infatti, come visto anche in precedenza (adesso non mi ricordo dove...molecola d'idrogeno o molecola ione idrogeno) la procedura 'standard' del metodo variazionale (minimizzare l'elemento di matrice rispetto ai coefficienti della funzione di prova) è equivalente a diagonalizzare l'Hamiltoniana nel sottospazio generato dalla funzione di prova (vedi).

Scriviamo dunque l'equazione di Schrödinger, cioè l'equazione agli autovalori dell'Hamiltoniana, in questo sottospazio :

$$H \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x})$$

$$H \left| \sum_{n=1}^N c_n v_n(\mathbf{x}) \right\rangle = E \left| \sum_{n=1}^N c_n v_n(\mathbf{x}) \right\rangle$$

e proiettiamola a sinistra sulla stessa $\psi(\mathbf{x})$:

$$\left\langle \sum_{n=1}^N c_n v_n(\mathbf{x}) \right| H \left| \sum_{n=1}^N c_n v_n(\mathbf{x}) \right\rangle = \left\langle \sum_{n=1}^N c_n v_n(\mathbf{x}) \right| E \left| \sum_{n=1}^N c_n v_n(\mathbf{x}) \right\rangle$$

[...]

$$-A c_{n-1} + (E_0 - E) c_n - A c_{n+1} = 0$$

e cioè otteniamo un sistema di equazioni per i coefficienti c_n .

Se non impongo nessuna condizione al contorno sul reticolo, sono infinite equazioni, ma se impongo condizioni al contorno periodiche (o di Born - Von Karman), diventano solo N equazioni :

$$(E_0 - E)c_0 - A c_1 = 0$$

$$-A c_0 + (E_0 - E)c_1 - A c_2 = 0$$

...

$$-A c_{N-1} + (E_0 - E) c_0 = 0$$

dove $c_N = c_0$.

Tuttavia si tratta di equazioni accoppiate.

Come visto altre volte, l'introduzione dell'ipotesi di Bloch disaccoppia le equazioni.

Poniamo cioè

$$c_n = c_0 e^{i k n a}.$$

Infatti, sostituendo questa forma si ha che tutte le N equazioni del sistema diventano uguali, semplificandosi la dipendenza dall'indice n :

$$-A c_0 e^{i k (n-1) a} + (E_0 - E) c_0 e^{i k n a} - A c_0 e^{i k (n+1) a} = 0$$

$$-A c_0 e^{i k n a} e^{-i k a} + (E_0 - E) c_0 e^{i k n a} - A c_0 e^{i k n a} e^{i k a} = 0$$

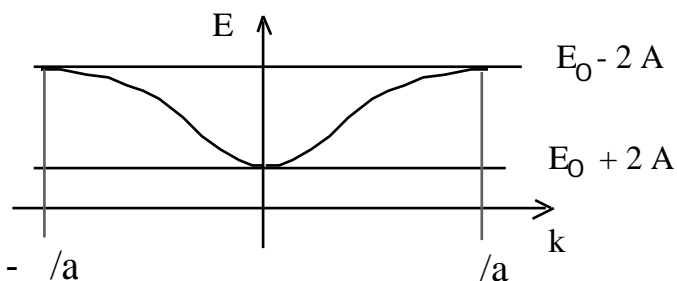
e, semplificando il fattore comune

$$-A e^{-i k a} + (E_0 - E) - A e^{i k a} = 0$$

$$E(k) = E_0 - 2 A \cos k a \quad (\text{relazione di dispersione elettronica}).$$

Abbiamo dunque trovato la relazione di dispersione.

Anche in questo caso questa relazione di dispersione, essendo espressa da una funzione limitata, definisce una sola banda :



dove A è una quantità negativa pari all'elemento di matrice del potenziale d'interazione tra due atomi contigui (attraente quindi negativa) calcolato sulle due funzioni d'onda dei due stati legati dei due atomi.

Utilizziamo il fatto che la $v_n(x)$ è la stessa funzione per ogni atomo, ma centrata in punti diversi :

$$A = \int v(x) W(x) v(x+a) dx.$$

Condizioni al contorno periodiche

All'interno di questa banda, se si impongono le condizioni al contorno periodiche, ci sono poi N frequenze permesse.

Infatti, dalle condizioni al contorno periodiche

$$c_N = c_0$$

si ha

$$c_N = e^{i k N a} c_0 = c_0 \quad e^{i k N a} = 1 \quad k N a = 2 n \quad k = \frac{2 n}{N a}$$

con n che va da 0 a $N-1$.