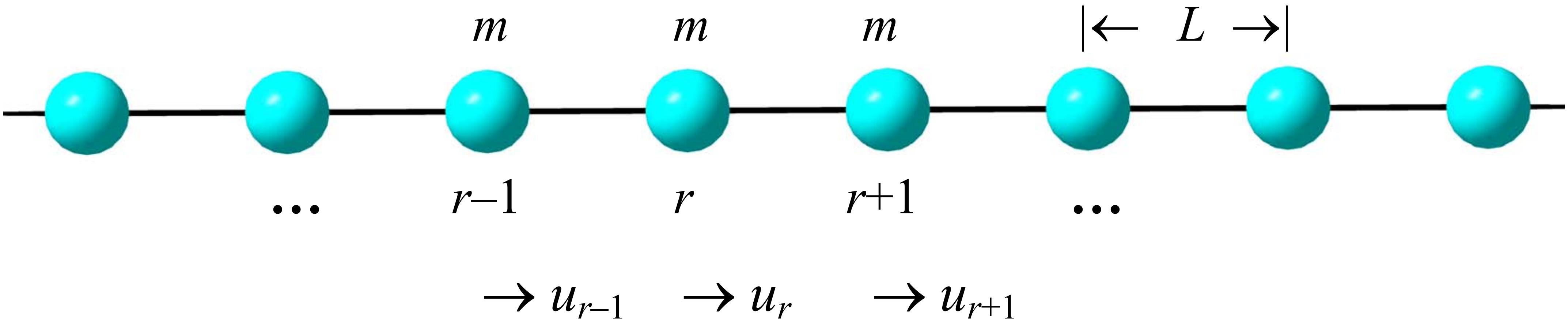
Периодические модели квантовой химии

С.н.с., к.ф.-м.н. Щербинин Андрей Владимирович

Содержание:

- Простейшие атомистические модели твердого тела
- Трансляционная симметрия и ее применения
- Зонные расчеты
- Принципы теоретического моделирования конденсированных сред

Продольные колебания бесконечной одноатомной цепочки



В приближении закона Гука сила, действующая на r-й атом:

$$F_r = f\left(u_{r+1} - u_r\right) - f\left(u_r - u_{r-1}\right) = f\left(u_{r+1} + u_{r-1} - 2u_r\right)$$

Здесь f – силовая постоянная (учитываем только соседние связи).

Уравнение Ньютона для r-го атома:

$$m\left(d^2u_r / dt^2\right) = f\left(u_{r+1} + u_{r-1} - 2u_r\right), \quad r = \ldots -2, -1, 0, 1, 2 \ldots$$

Ищем решение в виде монохроматической волны (*нормальное колебание*):

$$u_r(t) = A e^{i(krL - \omega t)}$$

(ω – *частота волны*, k – *волновое число*: $k = 2\pi/\lambda$, λ – *длина волны*)

Отсюда:

$$d^2 u_r / dt^2 = -\omega^2 u_r \;;\; u_{r+1} = e^{ikL} u_r \;;\; u_{r-1} = e^{-ikL} u_r$$

Подставляем в уравнение Ньютона и сокращаем $u_r \neq 0$:

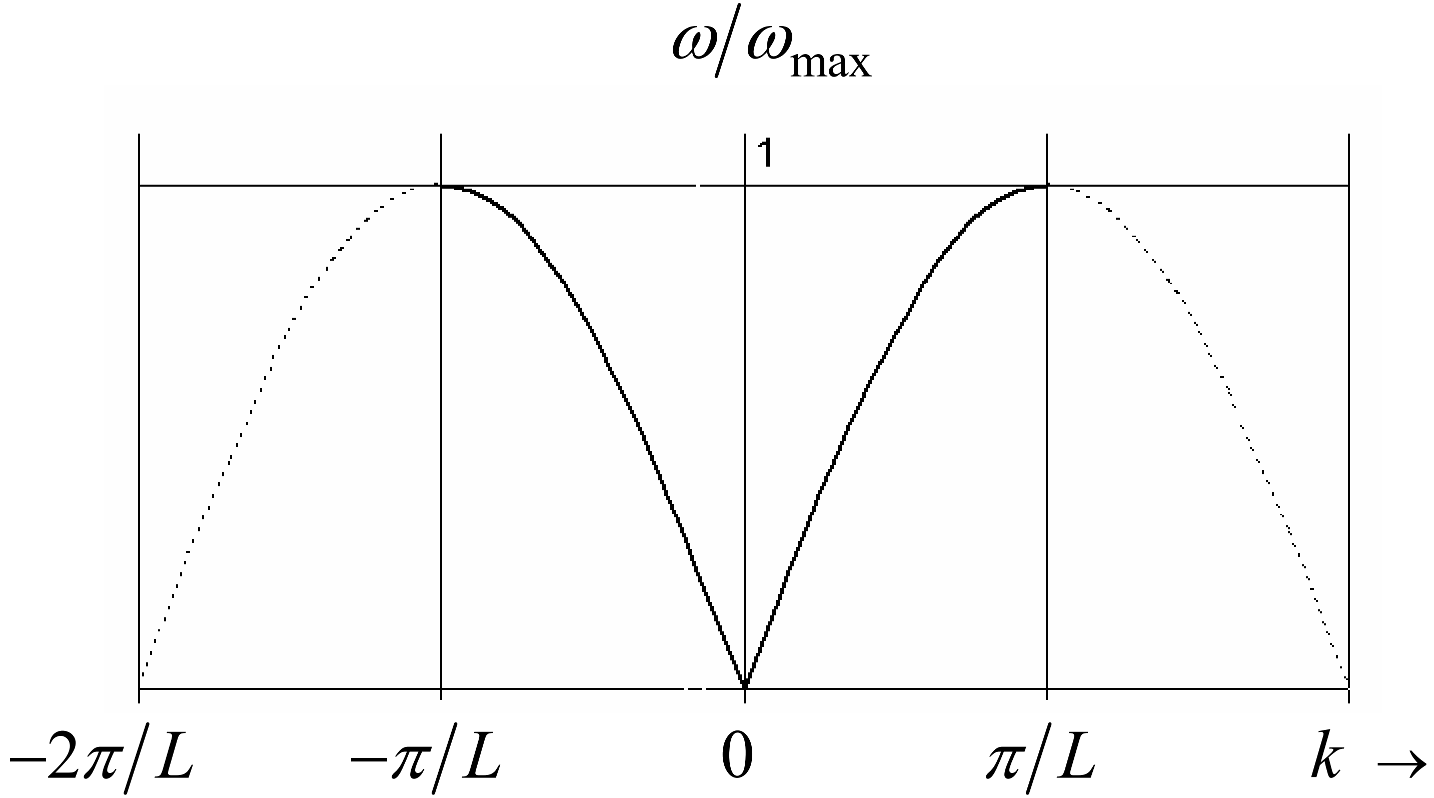
$$-m\omega^2 = f\left(e^{ikL} + e^{-ikL} - 2\right) = 2f\left(\cos(kL) - 1\right) = -4f\sin^2(kL/2)$$

Получаем *закон дисперсии частоты* $\omega = \omega(k)$ (с учетом $\omega > 0$):

$$\omega(k) = \omega_{\max}\left|\sin(kL/2)\right|, \quad \omega_{\max} = 2\sqrt{f/m}$$

Поскольку никаких граничных условий на цепочку не наложено,

$\forall k \in \mathbb{R} \Rightarrow \forall \omega \in [0,\ \omega_{\max}]$ – *непрерывный спектр колебаний (зона)*.



- Промежуток $\left[-\pi/L;\ \pi/L\right]$ – *первая зона Бриллюэна (ЗБ)*.
- Пусть $k \mapsto k + 2\pi m/L$, где $m \in \mathbb{Z}$. Что произойдет с решением?

$$u_r(t) \mapsto A e^{i\left(\left(k+2\pi m/L\right)rL-\omega t\right)} = e^{2\pi i r m} u_r(t) \equiv u_r(t)$$

$\Rightarrow$ k и $k + 2\pi m/L$ называются *эквивалентыми k-точками (ЗБ)*

$\Rightarrow$ *первая зона Бриллюэна содержит все нормальные колебания.*

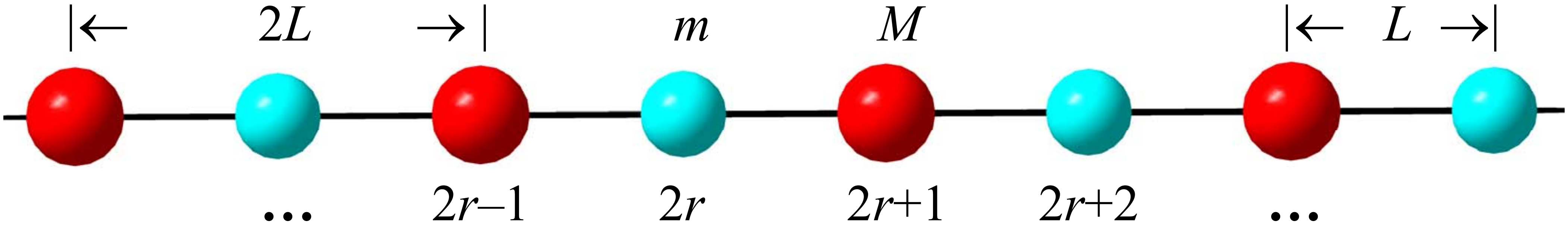
- 1-я зона Бриллюэна симметрична относительно замены $k \mapsto -k$:

$$u_r(t) \mapsto A e^{i(-krL-\omega t)} = A e^{-i(krL+\omega t)}$$

Получаем линейно независимое решение с той же частотой – описывает волну, бегущую вдоль цепочки в обратную сторону. *Квантовая механика*: волне сопоставляется частица с импульсом $p = \hbar k$ (*фонон*). При $k \mapsto -k \Rightarrow p \mapsto -p \Rightarrow$ частица летит обратно.

- $u_r(t) = A e^{i(krL-\omega t)} + B e^{-i(krL+\omega t)}$, $A, B = \mathrm{const}$ – тоже решение.
- При $k = 0$ (*гамма-точка* ЗБ) $\Rightarrow \omega = 0 \Rightarrow$ решение имеет особый вид: $u_r(t) = A + Bt, \quad \forall r \quad \Rightarrow$ поступательное движение цепочки.
- При малых k ($kL \ll 1$): $\omega(k) = \omega_{\max} \left| \sin(kL/2) \right| \approx c_s |k|$, где $c_s = L\sqrt{f/m}$ – *скорость звука* (NB: *световая волна:* $\omega = c|k|$)

Продольные колебания бесконечной двухатомной цепочки



Замечание: *период цепочки* равен $2L$; расстояния между атомами = L.

По аналогии с предыдущим случаем, запишем уравнения Ньютона:

$$m\left(d^2u_{2r}/dt^2\right) = f\left(u_{2r+1} + u_{2r-1} - 2u_{2r}\right),$$

$$M\left(d^2u_{2r+1}/dt^2\right) = f\left(u_{2r+2} + u_{2r} - 2u_{2r+1}\right)$$

Будем искать нормальные колебания в виде:

$$u_{2r}(t) = A\,e^{i(2rkL-\omega t)}; \qquad u_{2r+1}(t) = B\,e^{i((2r+1)kL-\omega t)}$$

(Полагаем $M > m \;\Rightarrow$ разные амплитуды смещений A и B).

Подставляя искомые решения в уравнения Ньютона, получим:

$$-m\,\omega^2 A = f\,B\left(e^{ikL} + e^{-ikL}\right) - 2\,f\,A$$

$$-M\,\omega^2 B = f\,A\left(e^{ikL} + e^{-ikL}\right) - 2\,f\,B$$

После элементарных преобразований и исключения A и B:

$$\left(2\,f - m\omega^2\right)\left(2\,f - M\,\omega^2\right) = 4\,f^{\,2}\cos^2(kL)$$

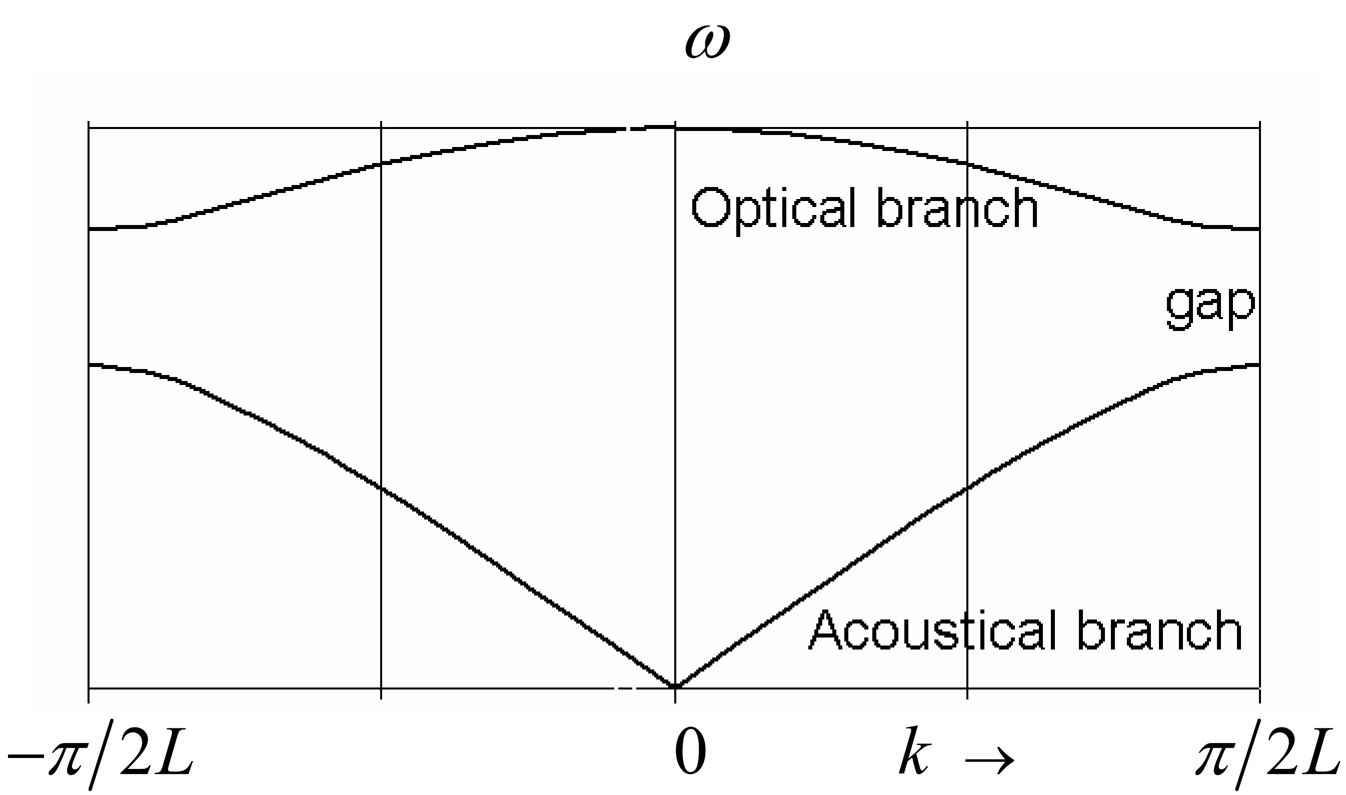
Это – квадратное уравнение относительно ω^2; находим два корня:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{f}{\mu}\left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu^2 \sin^2(kL)}{mM}}\right],$$ где $\mu = \dfrac{mM}{m+M}$ – *приведенная масса*.

С учетом $\omega > 0$ получаем *две ветви* закона дисперсии:

$$\omega = \omega_-(k); \quad \omega = \omega_+(k)$$

– *акустическую* и *оптическую ветвь,* соответственно.



- первая ЗБ: $\left[-\pi/2L;\ \pi/2L\right]$ (т.к. период цепочки равен $2L$).
- спектр частот состоит из двух зон $\left[0,\ \omega_{\max}^{ac}\right]$ и $\left[\omega_{\min}^{op},\ \omega_{\max}^{op}\right]$.
- При $M > m$ имеется щель $\left(\omega_{\max}^{ac},\ \omega_{\min}^{op}\right)$, в которой частоты отсутствуют – *запрещенная зона*.