# Приближение сильной связи и эффективная масса.

В современном виде эмпирический метод сильной связи (ETB) был представлен в основополагающей статье Слэтера и Костера в 1954 году [14]. Формализм основан на существовании (доказанном математически) набора ортонормальных орбиталей (которые называются орбитали Лёвдина).

Атомная структура графена представляет собой двумерную гексагональную решетку, которую можно представить, как вставленные друг в друга две треугольные подрешетки А и В. На рис.1 показана атомная структура графена, a1 и a2 – базисные векторы элементарной ячейки:

, ,

где есть расстояние между ближайшими соседями. Это соответствует так называемой сопряженной связи углерод-углерод (подобно бензолу) в промежутке между одинарной и двойной связями, с длинами и ; b1 и b2 – векторы обратной решетки:

, .

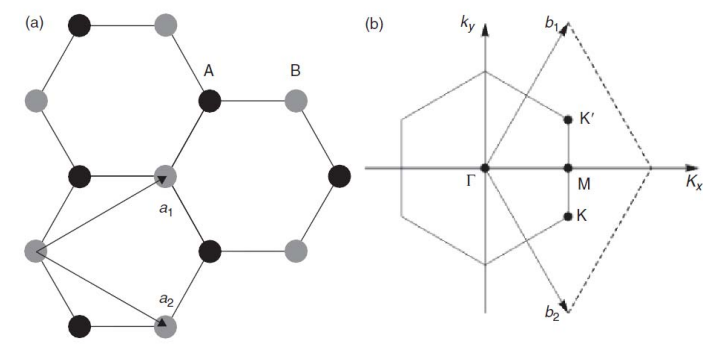
**

рис. 27. a) кристаллическая решетка графена, подрешетки A и B показаны черным и серым цветом, соответственно, b) обратная решетка и некоторые специальные точки в зоне Бриллюэна

(рисунок заимствован из [2]).

Особое значение для физики графена имеют две точки К и К’, которые расположены в углах зоны Бриллюэна. Они называются точками. Их положение в пространстве задаются формулами:

.

Три вектора ближайших соседей в пространстве задаются формулами:

, , .

Зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния для одномерной решетки в модели Кронига-Пенни показана на рис.28.

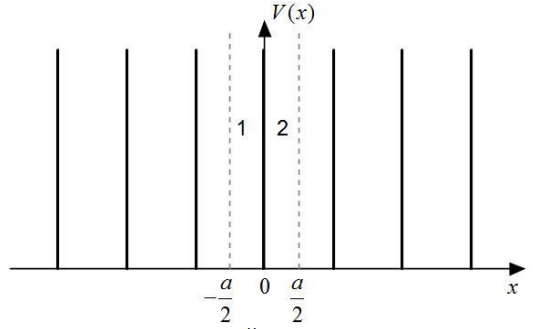


рис. 28. Зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния.

Функция Блоха на интервале имеет вид:

(2)

В областях 1 и 2 представим волновые функции в виде плоских волн:

(3)

(4)

На границе областей 1 и 2 функции будут непрерывны, а их первые производные подчиняются граничному условию для - функций, следовательно, запишем условия сшивания в *х=0*:

(5)

Подставляя в систему (5) явный вид функций (4) получим:

(6)

Из системы (5.6) выразим выражения для коэффициентов b1 и b2:

(7)

Так как функции подчиняются теореме блоха (2), то

(8)

С учетом формулы (3), (4), (7) и (8):

(9)

где . Мы получили однородную систему уравнений (9) относительно a1 и a2 – ее детерминант должен обращаться в нуль.

Простые преобразования уравнения (9) дают:

Учитывая, что получаем:

(10)

Следовательно, зоны разрешенных значений энергий определяются неравенством:

(11)

Перепишем уравнение (10) в другой форме:

(12).

Получим графическое решение(рис.29):

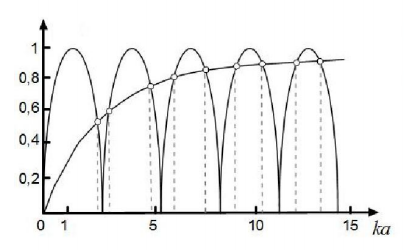
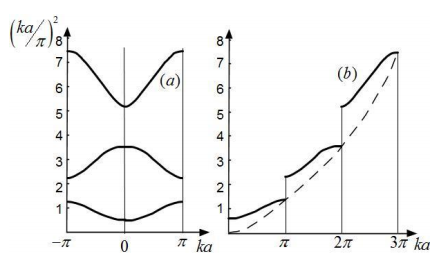


рис. .

А также зависимость энергии от переменной kа. Для трех первых зон (одномерные зоны Бриллюэна). Пунктирная кривая – парабола, отвечающая свободной частице(рис.12). Для графена, поскольку a = 1,42 Å, γ = 2,8 эВ, νF ≈ 9 × 107 см/с, т. е. νF ≈ c/300, где c – скорость света.



Трансляционная инвариантность позволяет ввести блоховские суммы:

где N – число элементарных ячеек, **k**– квазиволновой вектор, – атомная волновая функция -электрона, – радиус-векторы, определяющие положение атомов в подрешетках А и В, суммирование в формуле (1.1) ведется по положению узлов в подрешетках. Блоховские суммы формируют полный базис для кристаллических собственных состояний (Блоховские функции), которые могут быть выражены как

Гибридизованные sp2 состояния формируют заполненные и пустые состояния с огромной щелью, в то время, как π состояния образуют одну зону с коническим пересечением в точке К (такая же точка, в силу симметрии, существует и в К’). Эта коническая точка является особенностью уникальной электронной структуры графена и с этой точкой связаны уникальные электронные свойства. Она была впервые получена Уоллесом (1947) [16] в рамках простой модели сильной связи.

Если подставить предыдущее выражение в уравнение Шредингера

и явно воспользоваться ортогональностью орбиталей Лёвдина, получается набор линейных уравнений на коэффициенты

Так как явный вид орбиталей Лёвдина (так же как и потенциала) неизвестен, то матричные элементы не могут быть рассчитаны. В эмпирическом подходе они полагаются свободными параметрами и подгоняются чтобы получить известные особенности зонной структуры (которые получаются в эксперименте и/или в расчётах из первых принципов). Количество матричных элементов очевидно зависит от числа орбиталей на атом и от того, на каком расстоянии обрезается взаимодействие между атомами[17].

Координатную волновую функцию –электрона графена будем искать в виде суперпозиции:



 -коэффициенты. Уравнение Шредингера для – электрона с волновой функцией (1.2) может быть представлено в матричном виде для коэффициентов. Будем считать отличными от нуля матричные элементы оператора Гамильтона и равным нулю интеграл перекрытия.

В частном случае для графена гамильтониан модели сильной связи описывается матрицей 2\*2:

После раскрытия матрицы H(k), получаем матрицу H

.

Для энергии имеем

где *f(k)*

.

Решение уравнения Шредингера в данном случае позволяет найти энергию -электрона



,

 - матричные элементы, построенные на атомных волновых функциях, определяют амплитуды перехода электрона между ближайшими атомными соседями (см. рис.1.1), – энергия связи -электрона с атомом (в дальнейшем будет полагаться равной нулю). Вследствие симметрии решетки графена, матричные элементы. Отсюда, дисперсионное соотношение для графитовой плоскости в приближении сильной связи определяется формулой

где - интеграл перекрытия, знак «+» соответствует электронам, а «-» — дыркам.

Для описания зонной структуры полупроводников на основе элементов IV группы в рамках метода сильной связи с учетом только ближайших соседей минимально необходим учёт s− (момент импульса L = 0) и трех p− (L = 1) орбиталей. Эта модель успешно описывает дисперсию дырочных состояний, сформированных в основном из p орбиталей. Дисперсионные кривые фононов в графене представлены на рис.2.

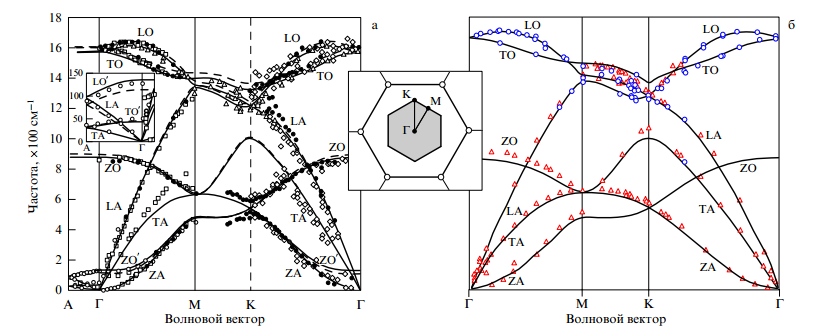


рис. 30. А) Расчет методами GGA и LDA, измерения методом СПЭЭ(квадраты, ромбы и темные круги), рассеяния нейтронов (светлые круги) и рентгеновского рассеяния (треугольники). Б) Расчет методом DFT (сплошные линии), измерения методом неупругого рентгеновского рассеяния (круги, треугольники). На вставке приведено изображение первой зоны Бриллюэна графена и направления, соединяющие точки высокой симметрии Г, М, К. (Рис. из работы [18]).