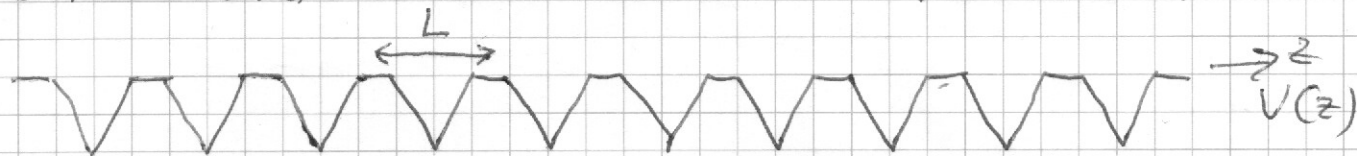


STRUKTURA ELEKTRONOWA SUPERSIĘCI



periodyczny potencjał o okresie L

$$V(z + nL) = V(z)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right) \psi(z) = E \psi(z) \quad \text{gdzie } k \in \left[-\frac{\pi}{L}, \frac{\pi}{L} \right]$$

$$\psi(z) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikz} u_k(z)$$

$$\text{gdzie } \int_0^L u_k^*(z) u_k(z) dz = 1 \quad u_k(z + nL) = u_k(z)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{d^2}{dz^2} + 2ik \frac{d}{dz} - k^2 \right) + V(z) \right] u_k(z) = E u_k(z) \quad z \in [0, L]$$

$$u_k(z_j) \equiv u_k(j) \quad z_j = j \Delta z \quad j = 0, 1, \dots, N-1$$

$$\Delta z = \frac{L}{N}$$

$$\left. \frac{d^2 u_k}{dz^2} \right|_{z=z_j} = \frac{u_k(j+1) + u_k(j-1) - 2u_k(j)}{(\Delta z)^2}$$

$$\left. \frac{d u_k}{dz} \right|_{z=z_j} = \frac{u_k(j+1) - u_k(j-1)}{\Delta z}$$

Periodyczne warunki brzegowe $u_k(z_l) \equiv u_k(-1) = u_k(N+1)$

→ równanie własne dla wektora niewiadomych $\begin{bmatrix} u_k(0) \\ \vdots \\ u_k(N-1) \end{bmatrix} \equiv \bar{u}_k$ $u_k(N) = u_k(0)$

$$\hat{H} \bar{u}_k = E \bar{u}_k$$

gdzie elementy maciernowe $\hat{H}$ mają następującą

$$H_{nl} = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{2}{(\Delta z)^2} + k^2 \right) + V(n) & \text{dla } n = l \\ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{1}{(\Delta z)^2} + \frac{ik}{\Delta z} \right) & \text{dla } n = l \pm 1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{1}{(\Delta z)^2} + \frac{ik}{\Delta z} \right) & \text{dla } n = 0; l = N-1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{1}{(\Delta z)^2} - \frac{ik}{\Delta z} \right) & \text{dla } n = N-1; l = 0 \end{cases}$$

$$\text{dla } n = l$$

$$\text{dla } n = l \pm 1$$

$$\text{dla } n = 0; l = N-1$$

$$\text{dla } n = N-1; l = 0 \oplus$$

Co jeszcze dowiedzieliśmy się na poprzednim wykładzie?

Dla $V(z) \equiv 0$ rozważaniem są fale płaskie

$$\phi_n(z) := \frac{1}{\sqrt{L}} e^{iG_n z}$$

gdzie

$$\phi_n(z+nL) = \phi_n(z)$$

$$G_n = \frac{2\pi}{L} n$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$u_n(z) = \phi_n(z)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (-G_n^2 - 2kG_n - k^2) e^{iG_n z} = E e^{iG_n z}$$

$$\Rightarrow E = E_n(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k + G_n)^2$$

n - numeruje pasma

$E_n(k)$ - energie własne, struktura pasmowa.

Teraz dla przypadku $V(z) \neq 0$

Rozwijamy szukaną funkcję $u_k(z)$ na fale płaskie

$$u_k(z) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{n=0, \pm 1, \dots, N_{\max}} e^{iG_n \cdot z} C_n^k$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(z)$$

energia kinetyczna

energia potencjalna

Współczynniki i energie własne znajdujemy z równania własnego

$$\bar{H} \bar{C}_k = E(k) \bar{C}_k$$

gdzie $\bar{H}$ macierz Hamiltonianu polimeru dla funkcji własnych bazy $\phi_n(z)$

Zwróćmy uwagę, że funkcje własne ϕ_n są ortogonalne

$$\langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L e^{i(n'-n)\frac{2\pi}{L}z} dz = \delta_{nn'}$$

$$\begin{aligned} \langle n | n' \rangle &= \frac{1}{L} \frac{L}{2\pi} \frac{1}{i(n'-n)} e^{i(n'-n)\frac{2\pi}{L}z} \Big|_0^L = \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{i(n'-n)} \left[e^{i(n'-n)2\pi} - 1 \right] = \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{i(n'-n)} \left[\cos(n'-n)2\pi - 1 \right] + \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(n'-n)2\pi}{(n'-n)} \end{aligned}$$

$$\langle n | n' \rangle \text{ dla } n \neq n' = 0$$

$$\langle n | n' \rangle \text{ dla } n \rightarrow n' = 1$$

$$\hat{H}_{nn'} = \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_{n'} \rangle = \langle \phi_n | T | \phi_{n'} \rangle +$$

$$\langle \phi_n | V | \phi_{n'} \rangle$$

$$\hat{H}_{nn'} = T_{nn'} + V_{nn'}$$

$$T \phi_{n'} = \frac{-\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{d^2}{dz^2} + 2ik \frac{d}{dz} - k^2 \right) \frac{1}{\sqrt{2}} e^{iG_{n'}z} =$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m^*} (k + G_{n'})^2 \phi_{n'}(z)$$

$$T_{nn'} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k + G_n)^2 \delta_{nn'}$$

$$V_{nn'} = \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_{n'} \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L V(z) e^{i(n'-n)\frac{2\pi}{L}z} dz$$

$$V_{nn'} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-i(G_n - G_{n'})z} V(z) dz = \tilde{V}(G_n - G_{n'})$$

$\uparrow$
 transformata
 Fouriera
 potencjału $V(z)$



$$\bar{H}_{nn} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k + G_n)^2 \delta_{nn} + \tilde{V}(G_n - G_n)$$

i równanie własne

$$\left\| \frac{\hbar^2}{2m^*} (k + G_n)^2 \delta_{nn} - \epsilon(k) \delta_{nn} + \tilde{V}(G_n - G_n) \right\| C_n^k = 0$$

równanie własne na współrzędną C_n^k
(wektory własne) i energie własne $\epsilon(k)$
kolejne rozwiązania numerują pasma
 $\epsilon_n(k)$

Metody algebry liniowej (diagonalizacja macierzy)

Jak wybrać $M_{\max}$ (czyli najgładszy wektor sieci odwrotnej)

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} (k + G_M)^2 \leq E_{\text{cut-off}}$$

'kinetic energy cut-off'
kinetyczna energia
odcigania

$e^{iG_M \cdot r}$ dla drgań w bandach oscylujących.

Nie potrzebujemy już rozpisać funkcji falowych zmiennych funkcji.

■ Różnice pomiędzy rozkładem na fale płaskie
a metodą różnic skończonych.

□ Fale płaskie

✓ prosta baza

✓ trywialna macierz energii kinetycznej

✓ łatwe rachunki $\tilde{V}(G_n - G_n)$



▽ Macierz jest pełna
(tzn. dla ogólnego potencjału dla
wszystkich u, u' $V(G_u - G_{u'}) \neq 0$).

o Metoda różnic skończonych

▽ energia potencjalna jest diagonalna

▽ macierz energii kinetycznej jest rzadka

Oba podejścia wykazane we współczesnych
kodach ab initio.

W kodach z rozkładem na fale płaskie
nie liczymy bezpośrednio

$V(G_u - G_{u'})$ ale $V(z_i)\psi(z_i)$ w przestrzeni
płaskiej i

transformujemy do przestrzeni odwrotnej
używając FFT (Fast Fourier Transform)

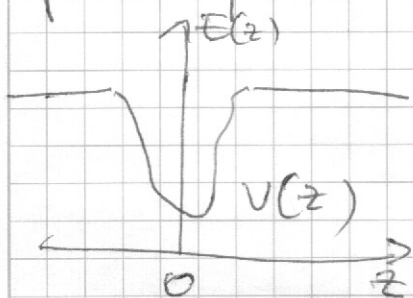
FFT wymaga dla N punktów

$N \ln N$ operacji a nie N^2 jak

w przypadku dyskretnej
transformacji Fouriera.

- Czy można użyć kodu ~~dla periodycznego~~
dla rozkładu na fale płaskie (periodyczne
funkcje) dla przypadku pojedynczego
potencjału?

np. pojedyncze
studnia fobowa

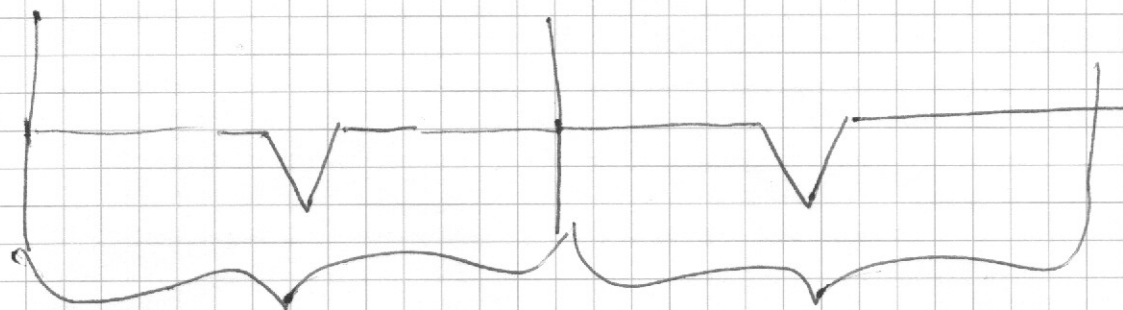


Szukamy stanu związanego więc z

wanulien $\psi(z) \rightarrow 0$ albo daleko od
potencjału



TAK, ale trzeba stworzyć sytuację (5-6)
periodyczność!



Superkomórka - musi być tak duża, że
funkcje falowe w sąsiednich
komórkach nie przekrywają się