

„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

ELEMENTY KRYSTALOGRAFII

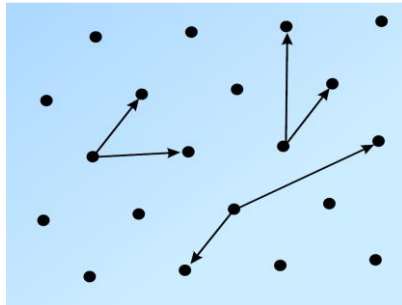
Elementy krystalografii (résumé)

- **Sieć punktowa (Bravais):**

zbiór wszystkich punktów przestrzeni, które są wyznaczone przez wektory:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

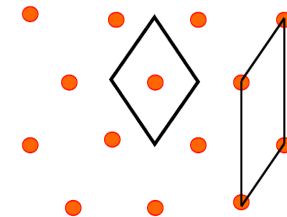
gdzie \vec{a}_i – wektory jednostkowe (prymitywne) rozpinające przestrzeń 3-wymiarową, tzn. $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \neq 0$, zaś $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$



Wybór wektorów jednostkowych dla danej sieci jest niejednoznaczny

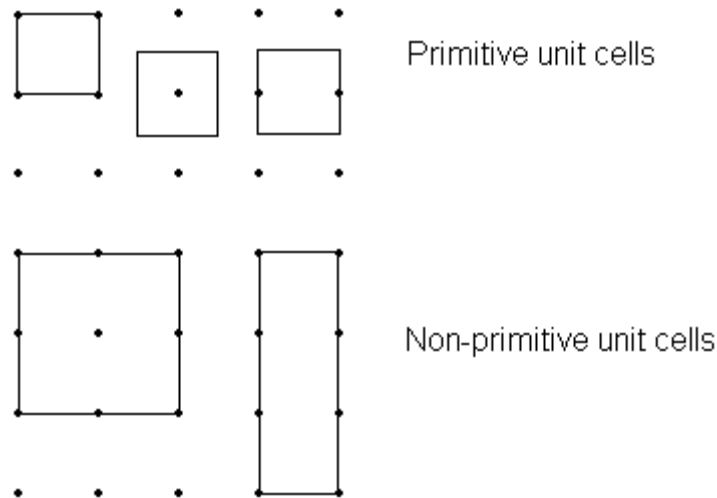
- **Prymitywna komórka elementarna:** wyróżniona objętość, która po translacjach *o wszystkie wektory danej sieci Bravais* wypełni całą przestrzeń – bez dziur i bez „przekryć”.

Każda prymitywna komórka elementarna zawiera jeden punkt sieci Bravais. Wybór takiej komórki nie jest jednoznaczny



Elementy krystalografii (résumé)

- **Komórka elementarna:**
wyróżniona objętość, która po translacjach *o pewien podzbiór wektorów danej sieci Bravais* wypełni całą przestrzeń – bez dziur i bez „przekryć”. Komórka elementarna może zawierać więcej niż jeden węzeł sieci Bravais (nie mylić z pojęciem „sieci z bazą” !)



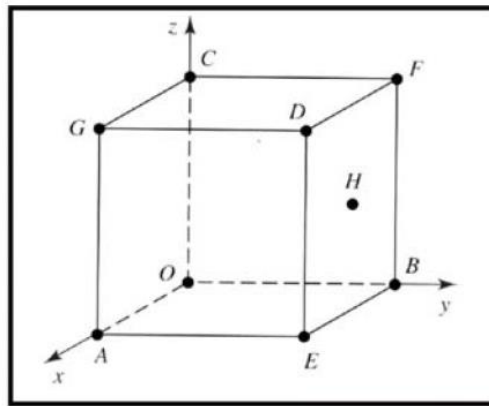
<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2003/cook/periodicstructures.htm>

Elementy krystalografii (résumé)

- ***Proste sieciowe:***
proste, na których leży nieskończenie wiele węzłów sieci
- ***Płaszczyzny sieciowe:***
płaszczyzny, na których leży nieskończenie wiele węzłów sieci

Elementy krystalografii (résumé)

- **Współrzędne punktów** (np. w komórce elementarnej):
wyraża się tak samo, jak w geometrii analitycznej, ale **jednostkami na osiach są parametry komórki**



Position	Coordinate
<i>O</i>	0, 0, 0 (Origin)
<i>A</i>	1, 0, 0
<i>B</i>	0, 1, 0
<i>C</i>	0, 0, 1
<i>D</i>	1, 1, 1
<i>E</i>	1, 1, 0
<i>F</i>	0, 1, 1
<i>G</i>	1, 0, 1
<i>H</i>	1/2, 1, 1/2

Elementy krystalografii (résumé)

- Wskaźniki kierunków sieciowych:**

wyrażane są przez trzy liczby całkowite, względem siebie pierwsze $[h k l]$. Jeżeli prosta przechodzi przez początek układu współrzędnych, to współrzędne pierwszego węzła leżącego na prostej, o ile są całkowite, stanowią wskaźniki prostej. Jeśli nie są całkowite, to trzeba je sprowadzić do wspólnego mianownika (najmniejszego), a liczniki będą wtedy poszukiwanymi wskaźnikami kierunku.

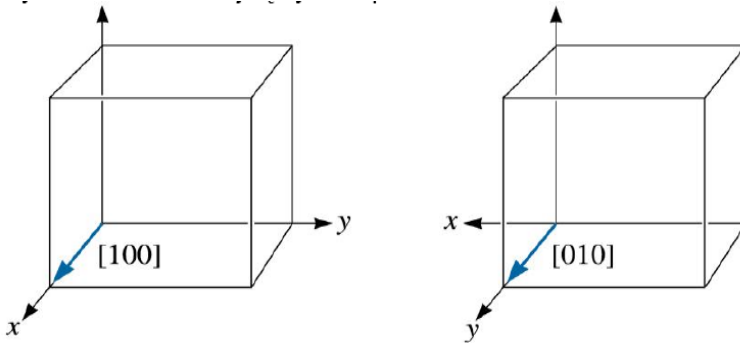


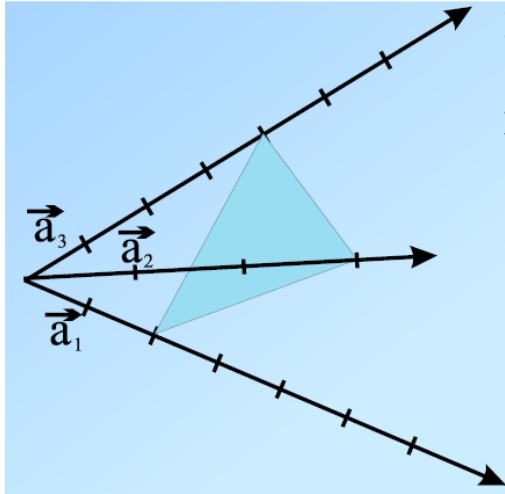
TABLE 3-3 ■ Directions of the form $\langle 110 \rangle$ in cubic systems

$\langle 110 \rangle =$	{	$[110]$	$[\bar{1}\bar{1}0]$
		$[101]$	$[\bar{1}0\bar{1}]$
		$[011]$	$[0\bar{1}\bar{1}]$
		$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}10]$
		$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}01]$
		$[10\bar{1}]$	$[\bar{1}01]$
		$[01\bar{1}]$	$[0\bar{1}1]$

rodzina kierunków równoważnych

Elementy krystalografii (résumé)

- *Wskaźniki płaszczyzn sieciowych.*



u nas:

$$n_1 = 2; n_2 = 3; n_3 = 4$$

stąd:

$$p = 12$$

$$(h k l) = (6 \ 4 \ 3)$$

Równanie płaszczyzny sieciowej przechodzącej przez punkty $(n_1 a_1, 0, 0)$, $(0, n_2 a_2, 0)$, $(0, 0, n_3 a_3)$:

$$\frac{x}{n_1 a_1} + \frac{y}{n_2 a_2} + \frac{z}{n_3 a_3} = 1$$

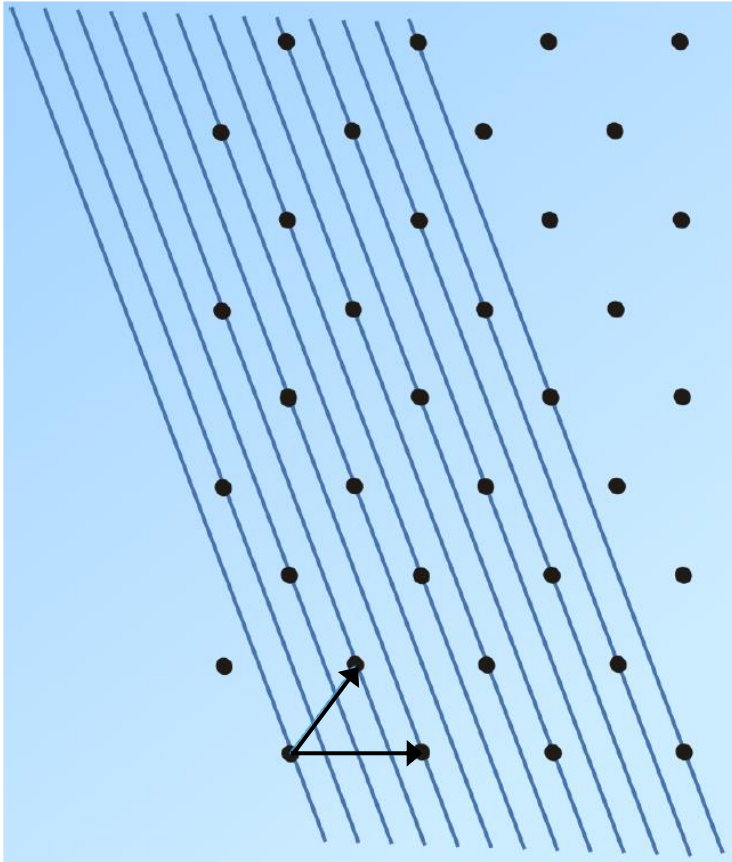
Po pomnożeniu przez p – najmniejszą wspólną wielokrotność n_1 , n_2 i n_3 otrzymujemy równanie z całkowitymi h, k, l :

$$h \frac{x}{a_1} + k \frac{y}{a_2} + l \frac{z}{a_3} = p$$

W ogólności: $p = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

$(h k l)$ – wskaźniki Millera opisujące zbiór równoległych płaszczyzn sieciowych

Elementy krystalografii (résumé)



Rodzina płaszczyzn sieciowych **(4 3)**

W ogólnym przypadku kierunek $[h k l]$ nie jest prostopadły do płaszczyzny $(h k l)$

Elementy krystalografii (résumé)

Rodzina płaszczyzn równoważnych

TABLE 3-4 ■ Planes of the form $\{110\}$ in cubic systems

$$\{110\} \left\{ \begin{array}{l} (110) \\ (101) \\ (011) \\ (1\bar{1}0) \\ (10\bar{1}) \\ (01\bar{1}) \end{array} \right.$$

Note: The negatives of the planes are not unique planes.

Sieć odwrotna

Sieć odwrotna do danej sieci Bravais jest to także sieć Bravais, rozpięta przez wektory \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* , \vec{a}_3^* takie, że: $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

czasami w definicji omija się 2π
(tak było na wykładzie prof.
Stępniewskiego)

a_1^* **jest** prostopadły do a_2
 a_1^* **może nie być** równoległy do a_1

Sieć odwrotna a płaszczyzny sieciowe

Twierdzenie 1

Wektor sieci odwrotnej $\vec{R}_{[h,k,l]}^*$ jest prostopadły do płaszczyzny sieciowej $(h\ k\ l)$

Dowód:

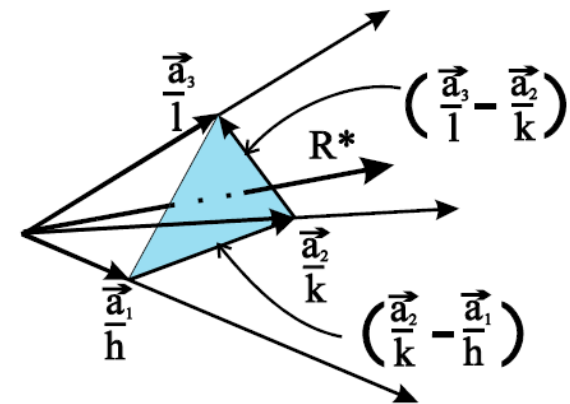
Weźmy 2 dowolne, liniowo niezależne wektory leżące w płaszczyźnie $(h\ k\ l)$, np.:

$$\vec{R}_a = \left(\frac{\vec{a}_2}{k} - \frac{\vec{a}_1}{h} \right), \quad \vec{R}_b = \left(\frac{\vec{a}_3}{l} - \frac{\vec{a}_2}{k} \right)$$

wystarczy teraz pokazać, że wektor $\vec{R}_{[h,k,l]}^*$ jest do nich prostopadły:

$$\vec{R}_{[h,k,l]}^* \cdot \left(\frac{\vec{a}_2}{k} - \frac{\vec{a}_1}{h} \right) = -h\vec{a}_1^* \cdot \frac{\vec{a}_1}{h} + k\vec{a}_2^* \cdot \frac{\vec{a}_2}{k} = -2\pi + 2\pi = 0$$

$$\vec{R}_{[h,k,l]}^* \cdot \left(\frac{\vec{a}_3}{l} - \frac{\vec{a}_2}{k} \right) = -k\vec{a}_2^* \cdot \frac{\vec{a}_2}{k} + l\vec{a}_3^* \cdot \frac{\vec{a}_3}{l} = -2\pi + 2\pi = 0$$



Sieć odwrotna a płaszczyzny sieciowe

Twierdzenie 2

Odległość $d_{(hkl)}$ pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami $(h k l)$ jest równa:

$$d_{(hkl)} = \frac{2\pi}{|\vec{R}_{[h,k,l]}^*|}$$

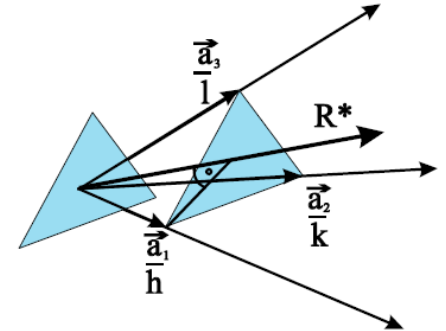
Dowód:

Równania dwóch sąsiednich płaszczyzn $(h k l)$:

$$h \frac{x}{a_1} + k \frac{y}{a_2} + l \frac{z}{a_3} = 0 \quad \text{oraz} \quad h \frac{x}{a_1} + k \frac{y}{a_2} + l \frac{z}{a_3} = 1$$

Niech $h \neq 0$; wtedy odległość $d_{(hkl)}$ można wyznaczyć jako rzut wektora \vec{a}_1 / h na kierunek wektora $\vec{R}_{[h,k,l]}^*$:

$$d_{(hkl)} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \frac{\vec{R}_{[h,k,l]}^*}{|\vec{R}_{[h,k,l]}^*|} = \frac{\vec{a}_1 \cdot (h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*)}{h |\vec{R}_{[h,k,l]}^*|} = \frac{2\pi}{|\vec{R}_{[h,k,l]}^*|}$$



Sieć odwrotna a warunki Laue'go

- Rozpraszanie elastyczne fali (np. promieniowania X);
- Zmiana wektora falowego przy rozpraszaniu:

$$\vec{k} \rightarrow \vec{k}' \quad \Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$$

- Interferencja konstruktywna od wszystkich węzłów rozpraszających zachodzi, gdy:

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi m_1$$

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi m_2$$

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi m_3$$

warunki
Laue'go

czyli:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G}$$

$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^* \quad \text{– wektor sieci odwrotnej}$$

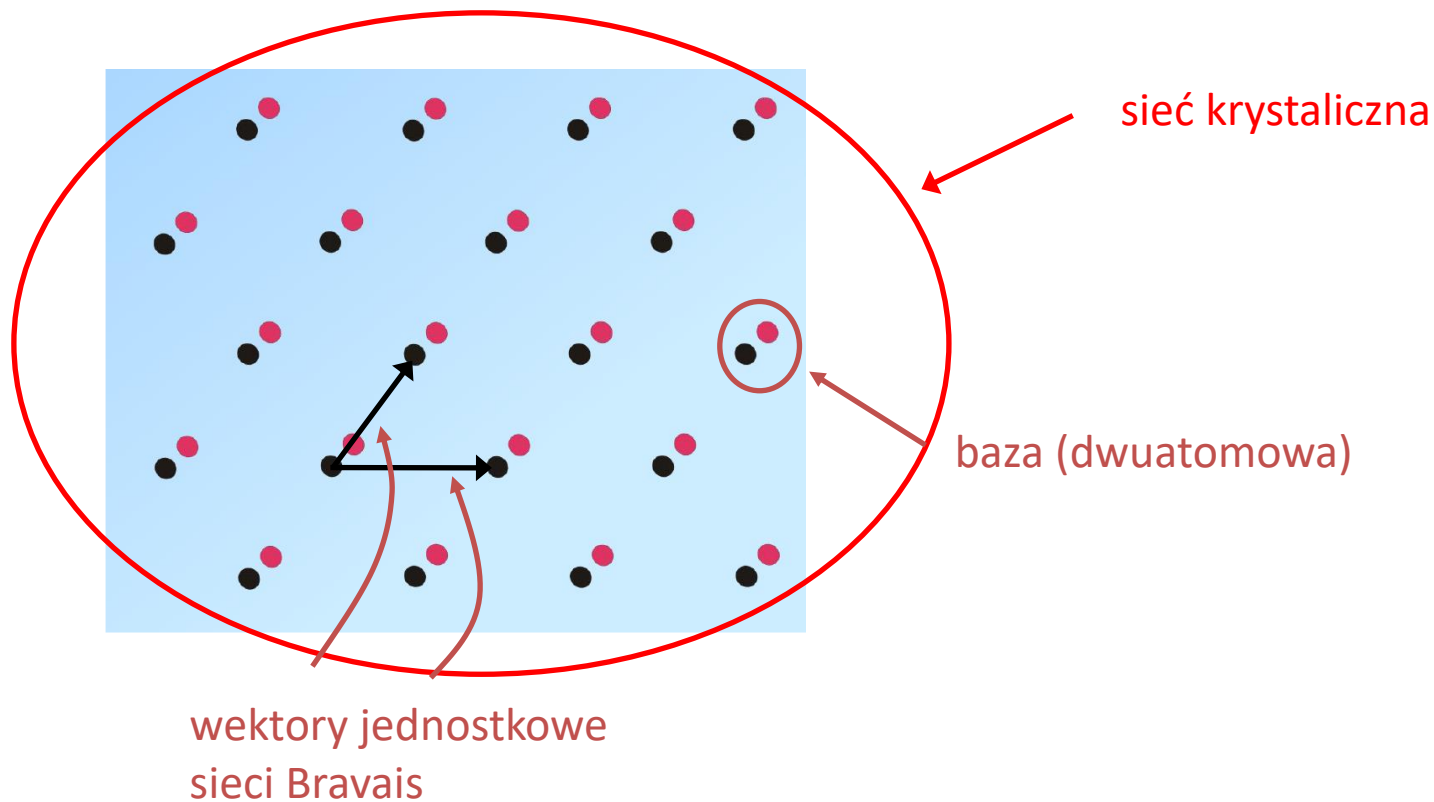
Typy sieci Bravais, układy krystalograficzne

Układ	cechy		Typy sieci Bravais
Trójskośny	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	trójskośna
Jednoskośny	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$	jednoskośna P, jednoskośna C
Rombowy	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	rombowa P rombowa C rombowa I rombowa F
Tetragonalna	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	tetragonalna P tetragonalna I
Heksagonalny*	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \pi/2, \gamma = 2\pi/3$	heksagonalna P romboedryczna
Regularny	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	regularna P regularna I regularna F

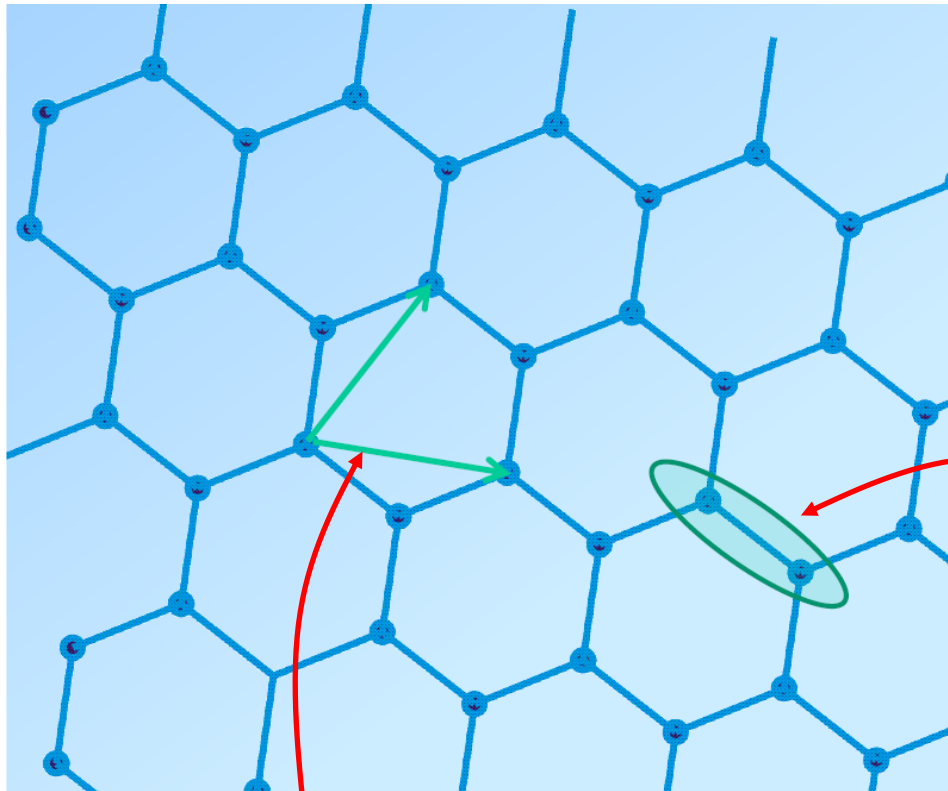
P – sieć prosta (lub prymitywna), **C** – o centrowanych podstawach, **I** – przestrzennie/objętościowo (lub wewnątrznie) centrowana, **F** – ściennie (lub płasko) centrowana

Sieć krystaliczna

- **Sieć krystaliczna** – każdemu węzłowi sieci Bravais przyporządkowany jest **atom lub grupa atomów** (takich samych bądź innych). Atomy te stanowią **bazę tej sieci**.



Sieć krystaliczna



Grafen

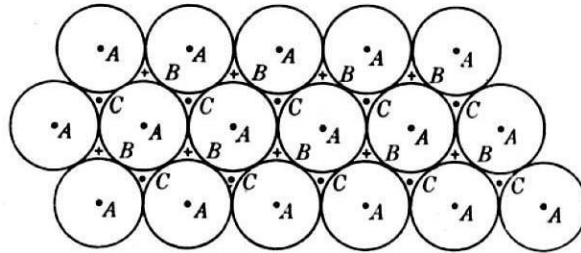
baza

wektory jednostkowe

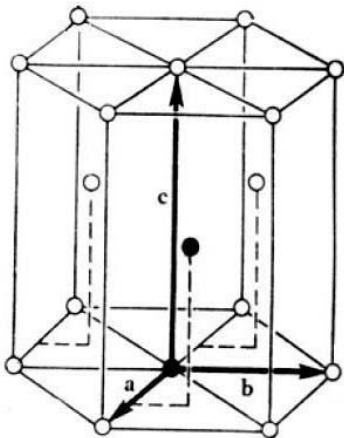
Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktury gęstego upakowania*

(LK=12)



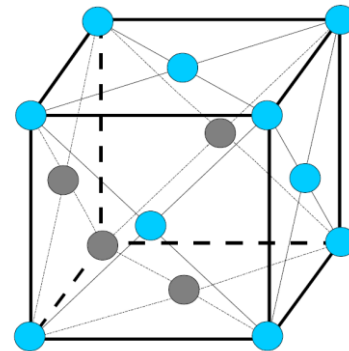
(AB)-(AB)



hcp

- Sieć Bravais – heksagonalna
- baza dwuatomowa
- np.: Ti, Co, He

(ABC)-(ABC)



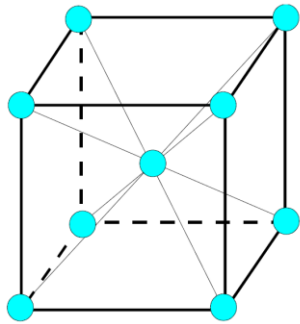
fcc

- Sieć Bravais – regularna płasko centrowana
- baza jednoatomowa
- np.: Au, Ag, Cu, Ne, Ar

Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura regularna centrowana objętościowo (bcc)*

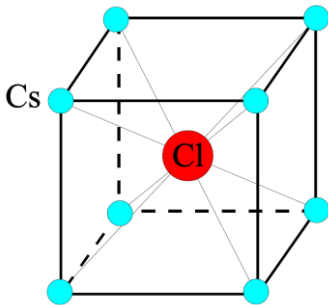
(LK=8)



- Sieć Bravais – regularna centrowana objętościowo
- baza jednoatomowa
- np.: Cs, Li, K, Na, Fe, W

- *Struktura chlorku cezu*

(LK=8)

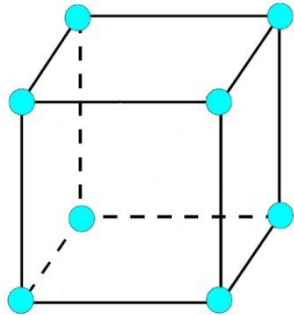


- Sieć Bravais – regularna prosta
- baza dwuatomowa
- np.: CsCl

Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura prosta regularna (sc)*

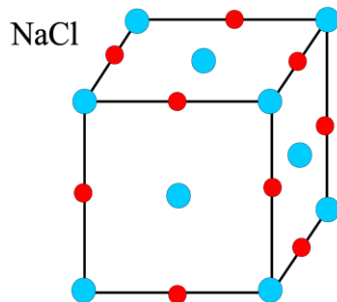
(LK=6)



- Sieć Bravais – prosta regularna
- baza jednoatomowa
- np.: Po

- *Struktura NaCl*

(LK=6)

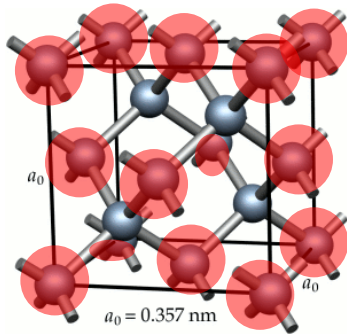


- Sieć Bravais – regularna płasko centrowana
- baza dwuatomowa
- dwie podsieci Na i Cl, każda z nich fcc, przesunięte względem siebie o połowę boku lub połowę głównej przekątnej
- np.: NaCl i wiele innych kryształów jonowych

Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura diamentu*

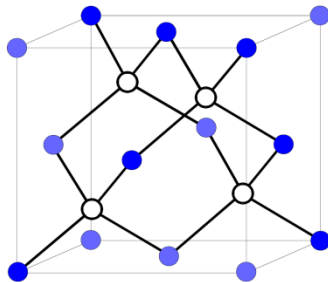
(LK=4)



- Sieć Bravais – regularna płasko centrowana
- baza dwuatomowa utworzona z jednakowych atomów (jeden atom w węzle sieci Bravais, drugi w $\frac{1}{4}$ głównej przekątnej)
- np.: C, Si, Ge

- *Struktura ZnS (blendy cynkowej)*

(LK=4)

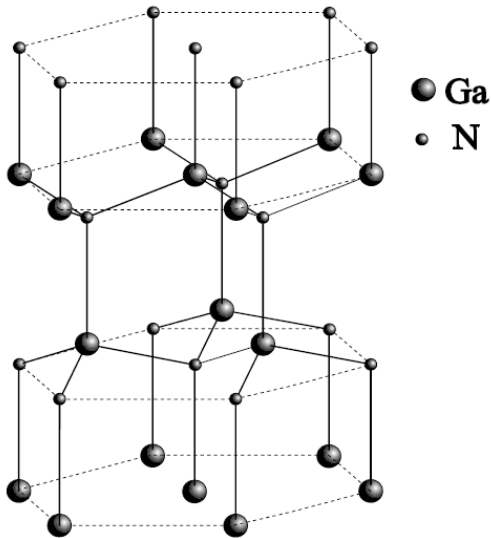


- Sieć Bravais – regularna płasko centrowana
- baza dwuatomowa utworzona z różnych atomów (jeden atom w węzle sieci Bravais, drugi w $\frac{1}{4}$ głównej przekątnej)
- np.: GaAs, CdTe

Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura wurcytu*

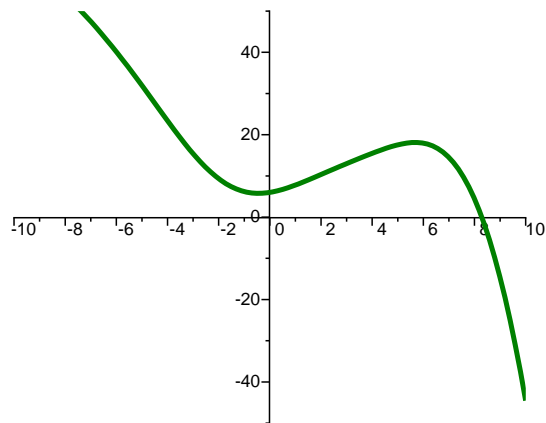
(LK=4)



- Sieć Bravais – heksagonalna hcp
- baza czteroatomowa utworzona z różnych atomów
- struktura o wiązaniach tetraedrycznych
- dwie sieci hcp przesunięte względem siebie wzdłuż osi c – podsieć anionowa i kationowa
- np.: CdS, ZnO, GaN

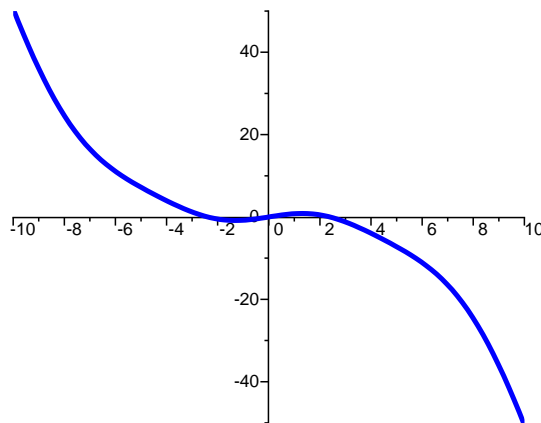
Oś symetrii $x=0$

$f(x)$



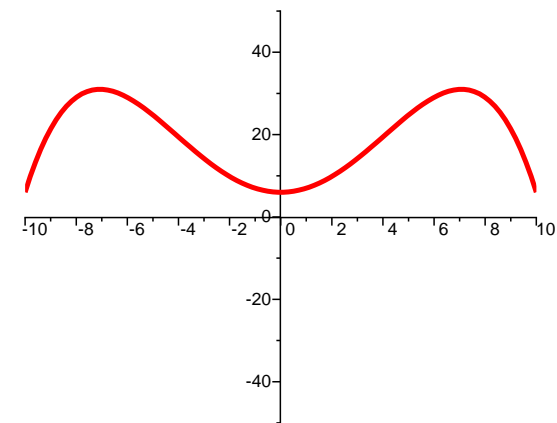
=

Część
antysymetryczna



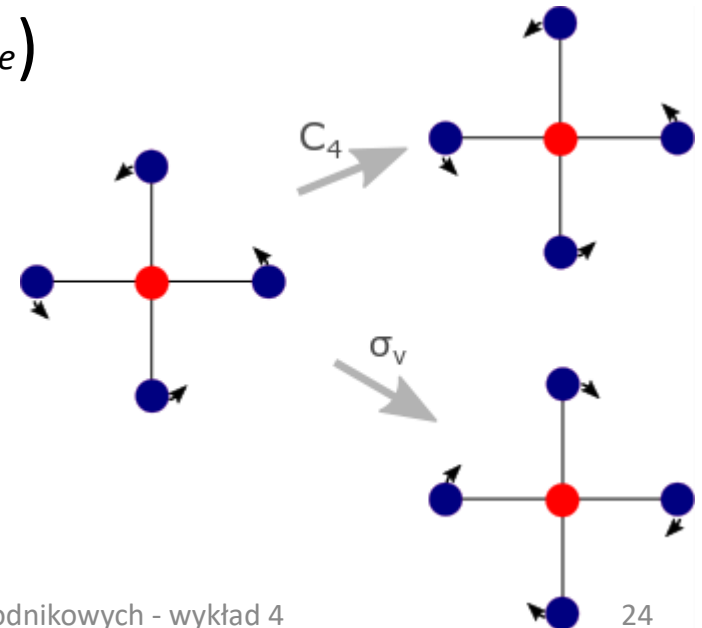
+

Część
symetryczna



Co „transformuje się wg reprezentacji”?

- Pole skalarne (np. $V(\vec{r})$)
- Pole wektorowe (np. $\vec{E}(\vec{r})$)
- Dowolna ich kombinacja (iloczyn, gradient, itp.)
- Operator (np. Hamiltonian – pełny Hamiltonian odpowiada reprezentacji pełnosymetrycznej, ale np. Hamiltonian zaburzenia niekoniecznie)
- Deformacja cząsteczki
- Generatory obrotów R_x, R_y, R_z



Charaktery reprezentacji

- Charaktery reprezentacji to *ślady macierzy reprezentacji*
- Dla wszystkich wzajemnie sprzężonych elementów grupy charaktery są takie same (tzn. dla wszystkich elementów danej klasy)
- Charaktery wszystkich macierzy I, A, B, \dots danej reprezentacji G tworzą *wektor charakterów reprezentacji*:

$$\vec{\chi}(\Gamma) = \begin{pmatrix} \chi(I) \\ \chi(A) \\ \chi(B) \\ \dots \end{pmatrix}$$

Charaktery reprezentacji

Własności wektorów charakterów reprezentacji

1. Dla każdej reprezentacji nieprzywiedlnej (i tylko dla nieprzywiedlnej) Γ kwadrat długości wektora charakterów tej reprezentacji jest równy rządowi grupy, n :

$$|\vec{\chi}(\Gamma)|^2 = n$$

**użyteczne kryterium
nieprzywiedlności
reprezentacji!!!**

2. Wektory charakterów dwóch różnych reprezentacji nieprzywiedlnych są ortogonalne

$$\vec{\chi}(\Gamma_1) \cdot \vec{\chi}(\Gamma_2) = 0$$

Charaktery reprezentacji

3. Wśród reprezentacji nieprzywiedlnych zawsze istnieje jednowymiarowa reprezentacja jednostkowa, dla której wektor charakterów złożony jest z samych jedynek (najczęściej nazywana jest ona reprezentacją A_1)
4. Rozkładu reprezentacji przywiedlnej \mathcal{Y} na nieprzywiedlne Γ_i można dokonać poprzez rozkład wektora charakterów reprezentacji przywiedlnej \mathcal{Y} na wektory charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych Γ_i :

$$\vec{\chi}(\mathcal{Y}) = \sum_i \alpha_i \cdot \vec{\chi}(\Gamma_i)$$

α_i określa ile razy w blokowej postaci \mathcal{Y} wystąpi blok macierzy reprezentacji Γ_i

Charaktery reprezentacji

Tabela charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych grupy C_{3v}

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
E	2	-1	-1	0	0	0

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x,y), (R_x,R_y)$

lub krócej:

Teoria grup a mechanika kwantowa

Równanie Schrödingera opisujące dany układ fizyczny jest niezmiennicze względem operacji symetrii tego układu. Tak więc działanie tych operacji symetrii nie może zmieniać energii układu (nie wyprowadza poza dany poziom energetyczny)

Funkcje falowe związane z danym poziomem energetycznym układu przy operacjach symetrii przechodzą nawzajem na siebie, czyli wyznaczają pewną reprezentację (nieprzywiedlną !) grupy symetrii układu.

Wymiar reprezentacji określa liczbę różnych funkcji falowych o tej samej energii, a więc *degenerację stanu*.

Bardzo często stany nazywa się nazwami nieprzywiedlnych reprezentacji, według których transformują się ich funkcje falowe.

Teoria grup a mechanika kwantowa

Teoria grup pozwala np.:

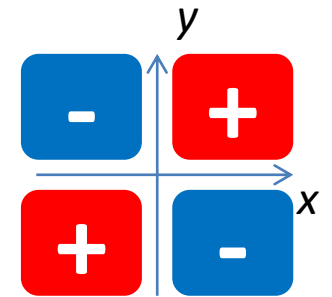
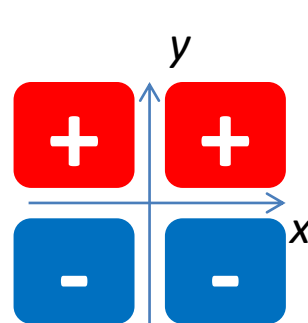
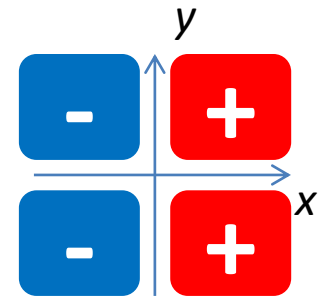
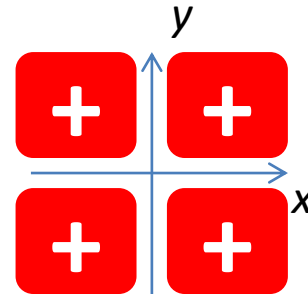
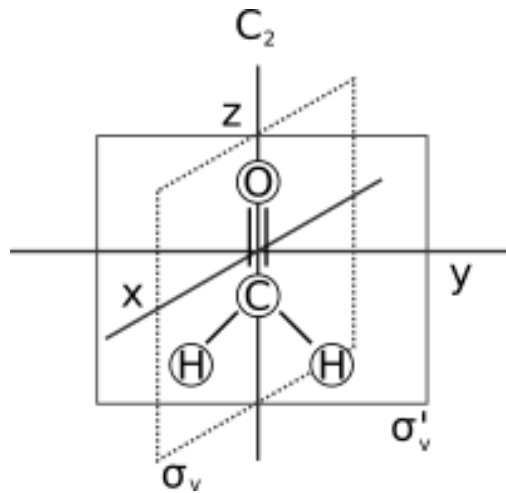
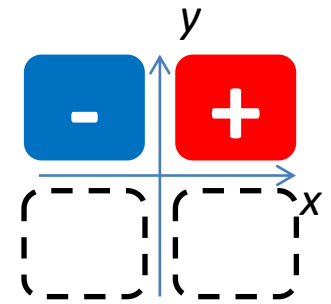
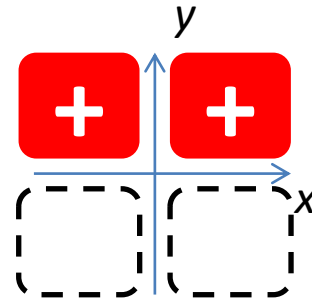
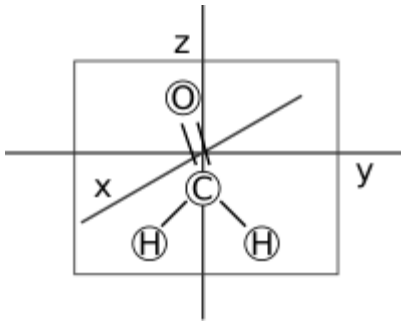
1. przewidzieć zerowanie się elementów macierzowych operatorów z funkcjami falowymi różnych stanów (a więc znaleźć np. reguły wyboru przejść optycznych)
2. przewidzieć schemat rozszczepień stanów zdegenerowanych pod wpływem zaburzenia obniżającego symetrię hamiltonianu

Ad. 1

- Stan początkowy ma określoną symetrię (repr. Γ_p)
- Hamiltonian zaburzenia ma określoną symetrię (repr. Γ_H)
- Przejście do stanu końcowego o symetrii Γ_k jest dozwolone gdy:

$$\Gamma_k \in \Gamma_H \times \Gamma_p$$

Pojedynczy foton o polaryzacji $\vec{E}||x$
transformuje się jak $f(x) = x$

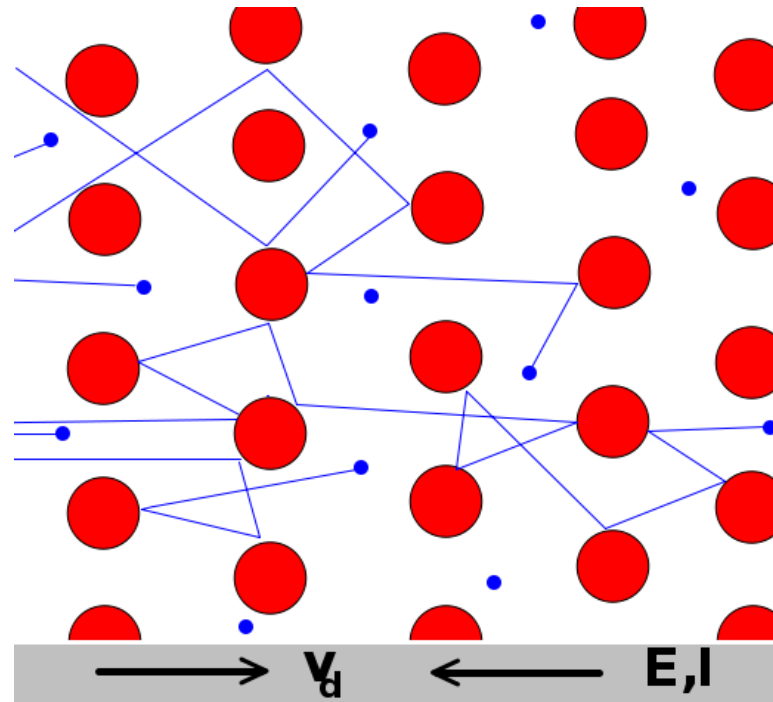


(w tym wypadku i tak wszystkie reprezentacje są 1-wymiarowe)

ELEMENTY MECHANIKI KWANTOWEJ CIAŁA STAŁEGO

Klasyczny model Drudego

Naiwny obrazek: sztywne kulki – elektrony zderzają się ze sztywnymi kulkami – rdzeniami atomowymi; rozproszenie jest izotropowe



http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electrona_in_crystallo_fluentia.svg

Klasyczny model Drudego

- średnia droga swobodna $l_{\acute{s}r}$ – rzędu odległości międzyatomowych
- średni czas pomiędzy zderzeniami:

$$\tau_{\acute{s}r} = \frac{l_{\acute{s}r}}{v_{\acute{s}r}}$$

- klasyczne równanie ruchu:
$$\frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} = -e\vec{E} - \frac{\langle \vec{p} \rangle}{\tau_{\acute{s}r}}$$

- w stanie ustalonym dostajemy:

$$\vec{j} = -en\vec{v}_u = -en\frac{\langle \vec{p} \rangle}{m} = \frac{e^2 n \tau_{\acute{s}r}}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E}$$

- liczymy $\tau_{\acute{s}r}$ dla miedzi:

- $\sigma (300 \text{ K}) \approx 5,85 \cdot 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$

- $n \approx 8,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$

- $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

$$\Rightarrow \tau_{\acute{s}r} \approx 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

Klasyczny model Drudego

- jak obliczyć $v_{\dot{s}r}$?
 - tak jak Drude – gaz doskonały (rozkład Boltzmann), $T=300\text{K}$:

$$v_{\dot{s}r} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1,2 \cdot 10^5 \text{ m/s} \quad \Rightarrow \quad l_{\dot{s}r} \approx 3 \text{ nm} = 30\text{\AA}$$

- tak jak Sommerfeld – zdegenerowany gaz Fermiego (rozkład Fermiego-Diraca):

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} \approx 1,6 \cdot 10^6 \text{ m/s} \quad \Rightarrow \quad l_{\dot{s}r} \approx 40 \text{ nm} = 400\text{\AA}$$

- to już jest znacznie więcej niż odległość między atomami, a w niskich temperaturach i czystych metalach $l_{\dot{s}r}$ może być jeszcze znacznie większe (rzędu milimetrów)

klasyczny obraz załamuje się

Dygresja – prawo Wiedemanna-Franza

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$

- k – przewodnictwo cieplne
- σ – przewodnictwo elektryczne
- L – liczba Lorentza

- Drude:
$$L_{Drude} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$

Sind nur einfache Kerne vorhanden, deren Ladung $\pm e$ ist, so folgt:

$$(20) \quad \frac{\kappa}{\sigma} = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha}{e} \right)^2 T,$$

Dygresja – prawo Wiedemanna-Franza

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$

- k – przewodnictwo cieplne
- σ – przewodnictwo elektryczne
- L – liczba Lorentza

- Drude:
$$L_{Drude} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$
- Sommerfeld:
$$L_{Sommerfeld} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$
- Model Drudego kompletnie źle opisywał elektronowy wkład do ciepła właściwego

Równanie Schroedingera całego układu

- Zaczniemy od wypisania pełnego hamiltonianu...

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Pełny nierelatywistyczny hamiltonian układu jąder i elektronów:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N<K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} =$$
$$= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})$$

gdzie: $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots)$, $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots)$

- współrzędne obu podukładów – elektronowego i jądrowego (jonowego) są nietrywialnie przemieszane, sugerując, że separacja zmiennych elektronowych i jądrowych jest niemożliwa
- możliwe rozwiązanie: **przybliżenie adiabatyczne Borna-Oppenheimera**

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

1. Jony (sieć) drgają powoli w porównaniu z częstościami charakterystycznymi dla elektronów; można wobec tego przyjąć, że dla każdego chwilowego położenia jonów elektrony znajdują się w stanach kwantowych odpowiadających potencjałowi aktualnej konfiguracji jonów.
2. „Zamrażamy” więc jony w ich chwilowych położeniach i rozwiązujemy elektronowe równanie Schrödingera:

$$H_{el} \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) = \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \cdot \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$$

otrzymujemy wieloelektronowe funkcje falowe $\psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$ zależne od położenia wszystkich elektronów, ***sparametryzowane chwilowymi położeniami wszystkich jąder*** (jonów) \vec{R} . Wskaźnik k reprezentuje zbiór liczb kwantowych wieloelektronowego stanu kwantowego. Energie $E_{el}^k(\vec{R})$ także zależą od parametrów \vec{R} .

Przybliżenie Born-Oppenheimera

3. Rozwiązania dla pełnego hamiltonianu układu elektronów i jąder (jonów) poszukujemy teraz w postaci (ewentualnie w postaci kombinacji liniowej takich rozwiązań odpowiadających różnym możliwym funkcjom $\psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$):

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi(\vec{R}) \cdot \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$$

4. Pamiętając, że operatory pędu dla jonów będą działały także na $\psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$ otrzymujemy:

$$\begin{aligned} H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) &= \left(\sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \\ &= \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) \left\{ \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right\} \Phi(\vec{R}) + \\ &\quad - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \left\{ 2\nabla_{\vec{R}_N} \Phi(\vec{R}) \cdot \nabla_{\vec{R}_N} \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) + \Phi(\vec{R}) \Delta_{\vec{R}_N} \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) \right\} \end{aligned}$$

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

5. Jeśli można zaniedbać drugą linijkę powyższego wzoru (różniczkowania wieloelektronowej funkcji falowej po współrzędnych jonów) – patrz J.M. Ziman, „Wstęp do teorii ciała stałego”, to otrzymujemy równanie na funkcję $\Phi(\vec{R})$ w formie równania Schrödingera:

$$\left(\sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right) \Phi(\vec{R}) = E^k \Phi(\vec{R})$$

tzn. $\Phi(\vec{R})$ ma sens funkcji falowej opisującej ruch jąder (jonów) w potencjale wzajemnego ich oddziaływania $G(\vec{R})$ oraz *adiabatycznego wkładu elektronów w energię ruchu jąder/jonów* (energię sieci) $E_{el}^k(\vec{R})$

6. Człony zaniedbane dają sprzężenie pomiędzy podukładami elektronów i jąder (jonów) – *sprężenie elektron-fonon*

Ruch jonów (drgania sieci), przybliżenie harmoniczne

- Równowagowy układ położeń jąder/jonów (równowagowa wartość stałej sieci) odpowiada minimum efektywnego potencjału:

$$U_{eff}^k(\vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R})$$

w którym poruszają się jądra (jony)

- Rozwijając U_{eff} wokół położenia równowagi \vec{R}_0 (człon liniowy zniknie)

$$U_{eff}(\vec{R}) = U_{eff}(\vec{R}_0) + U'(\delta\vec{R})$$

otrzymujemy energię potencjalną sieci jako funkcję zawierającą człony co najmniej kwadratowe we względnych przesunięciach jonów $\delta\vec{R}$.

Ograniczenie się do członów kwadratowych daje nam obraz drgań sieci jako zbioru sprzężonych oscylatorów harmoniczných; dołożenie wyższych członów rozwinięcia daje efekty anharmoniczne (np. rozszerzalność termiczną, oddziaływanie fonon-fonon)

Wieloelektronowe równanie Schrödingera

$$H_{el} \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) = \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \cdot \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$$

Jak je rozwiązać?