

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

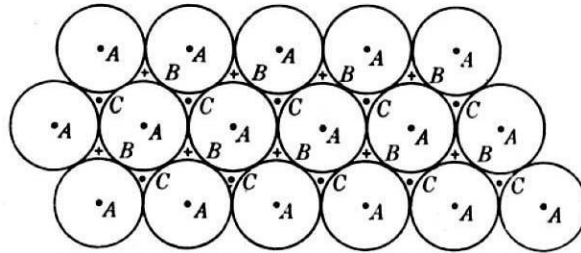
Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki  
Uniwersytet Warszawski

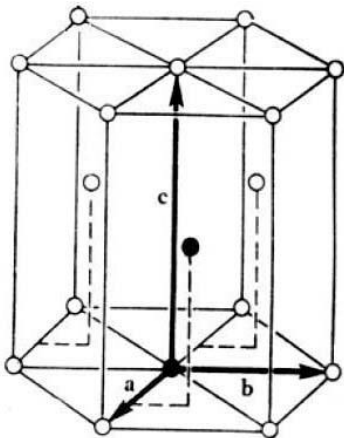
# Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktury gęstego upakowania*

(LK=12)



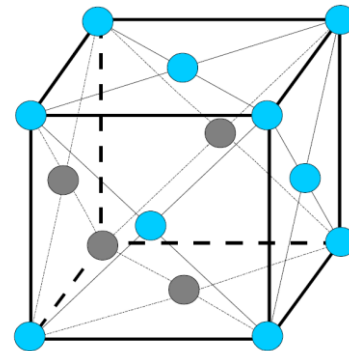
(AB)-(AB)



hcp

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

(ABC)-(ABC)



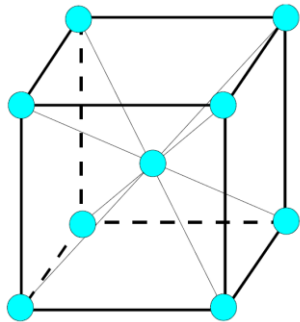
fcc

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

# Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura regularna centrowana objętościowo (bcc)*

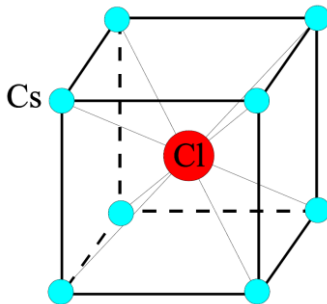
(LK=8)



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

- *Struktura chlorku cezu*

(LK=8)

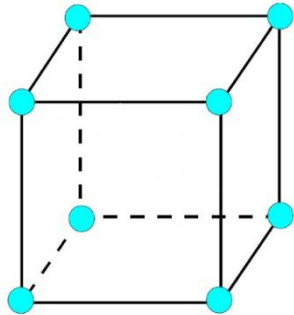


- Sieć Bravais – regularna prosta
- baza dwuatomowa
- np.: CsCl

# Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura prosta regularna (sc)*

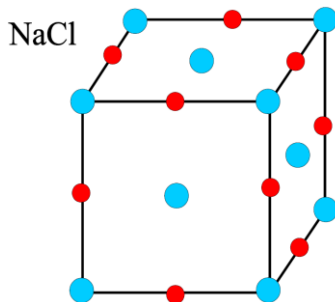
(LK=6)



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

- *Struktura NaCl*

(LK=6)

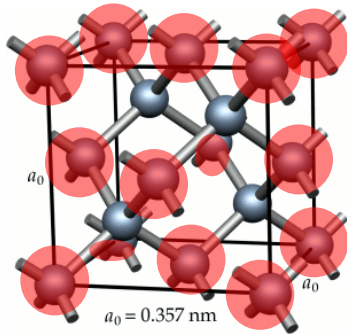


- Sieć Bravais – regularna płasko centrowana
- baza dwuatomowa
- dwie podsieci Na i Cl, każda z nich fcc, przesunięte względem siebie o połowę boku lub połowę głównej przekątnej
- np.: NaCl i wiele innych kryształów jonowych

# Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura diamentu*

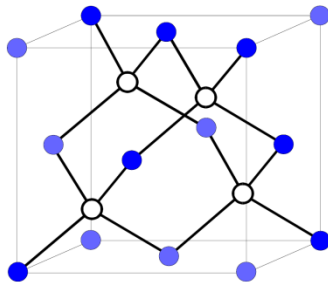
(LK=4)



- 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)

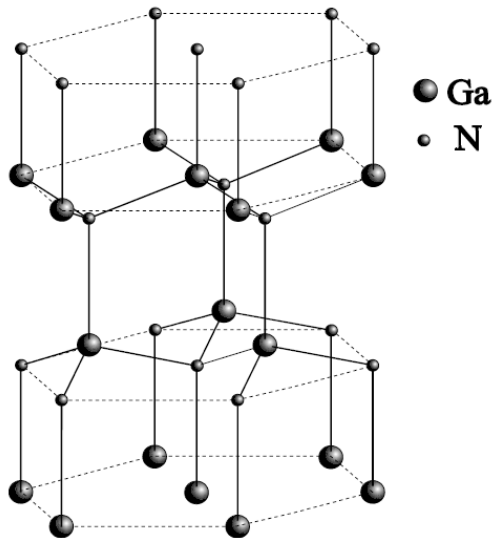


- Sieć Bravais – regularna płasko centrowana
- baza dwuatomowa utworzona z różnych atomów (jeden atom w węzle sieci Bravais, drugi w  $\frac{1}{4}$  głównej przekątnej)
- np.: GaAs, CdTe

# Przykłady struktur krystalicznych

- *Struktura wurcytu*

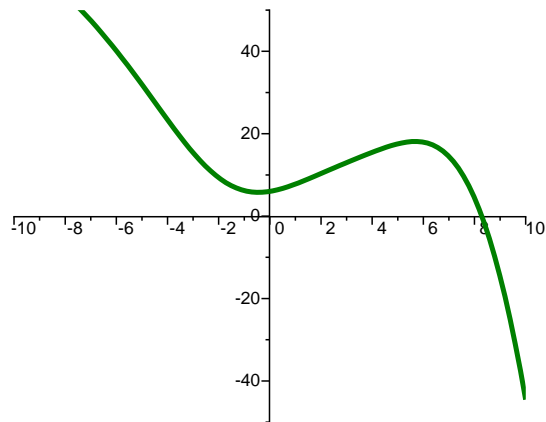
(LK=4)



- 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

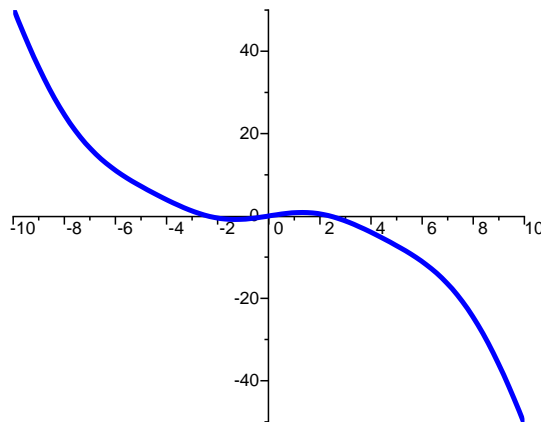
# Oś symetrii $x=0$

$f(x)$



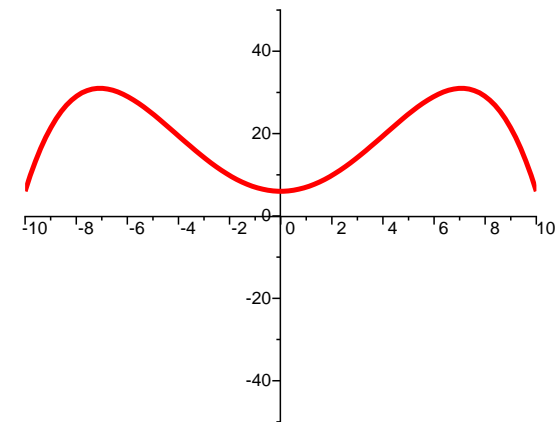
=

Część  
antysymetryczna



+

Część  
symetryczna



# Symetrie punktowe

Operacje symetrii danego obiektu – przekształcenia nie zmieniające wyglądu tego obiektu

Symetrie punktowe – takie, dla których operacje symetrii zachowują przynajmniej jeden punkt przestrzeni

## Podstawowe punktowe operacje symetrii:

- Obroty właściwe
- Inwersja
- Odbicie zwierciadlane
- Obroty niewłaściwe (obrót i następujące po nim odbicie od płaszczyzny  $\perp$  do osi)
- Obroty inwersyjne (obrót i następująca po nim inwersja)

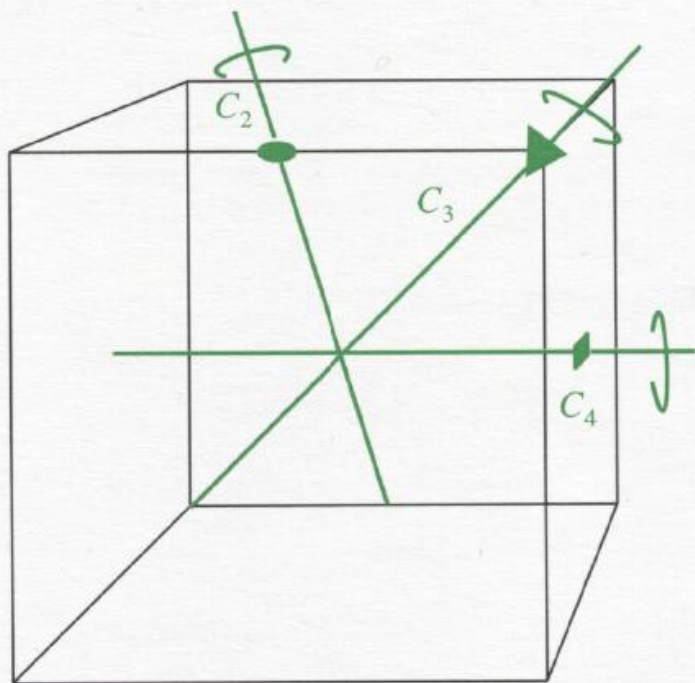
**lub:**

- $\Rightarrow$  *osie obrotu*
- $\Rightarrow$  *środek inwersji*
- $\Rightarrow$  *płaszczyzna zwierciadlana*
- $\Rightarrow$  *osie obrotów niewłaściwych*
- $\Rightarrow$  *osie inwersyjne*

*Elementy symetrii, względem których wykonywane są dane operacje symetrii:*

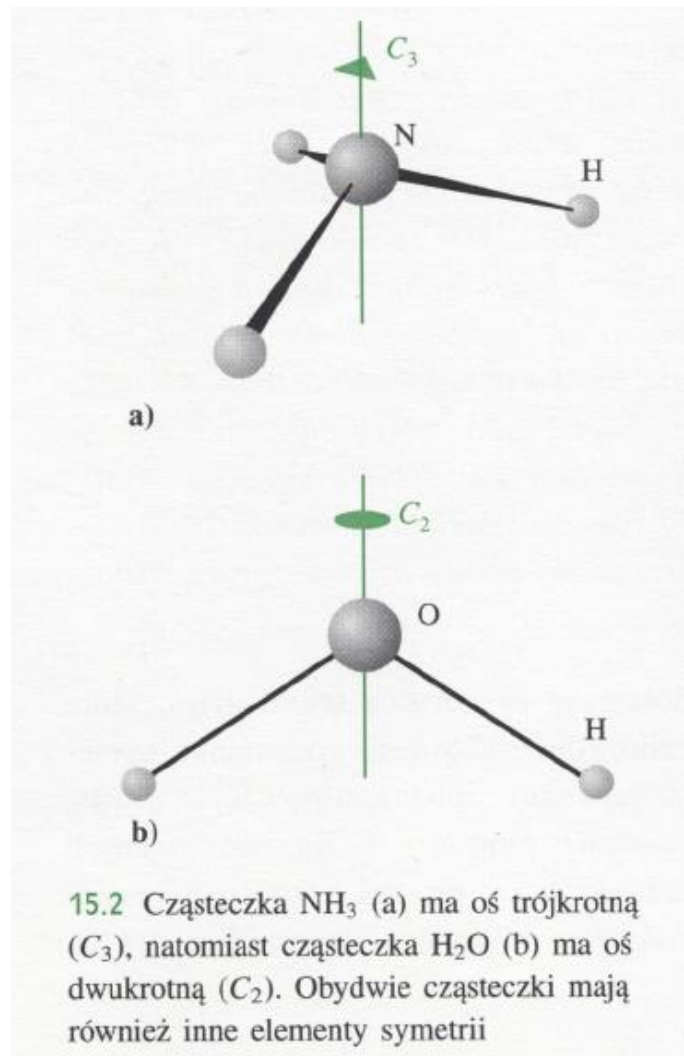


# Symetrie punktowe - obroty



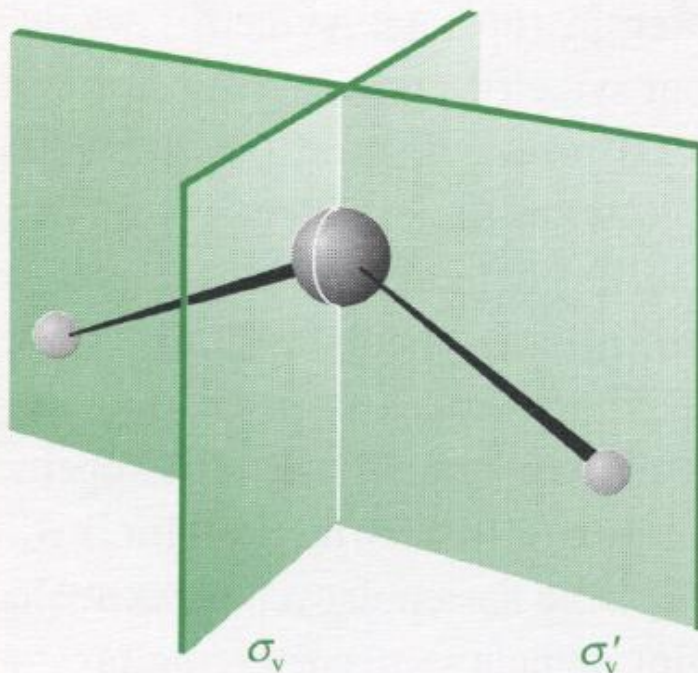
15.1 Niektóre elementy symetrii sześcianu. Oś dwukrotna, trójrotna i czterokrotna zostały oznaczone zgodnie z obowiązującą konwencją

P.W. Atkins, Chemia fizyczna



15.2 Cząsteczka  $\text{NH}_3$  (a) ma oś trójrotną ( $C_3$ ), natomiast cząsteczka  $\text{H}_2\text{O}$  (b) ma oś dwukrotną ( $C_2$ ). Obydwie cząsteczki mają również inne elementy symetrii

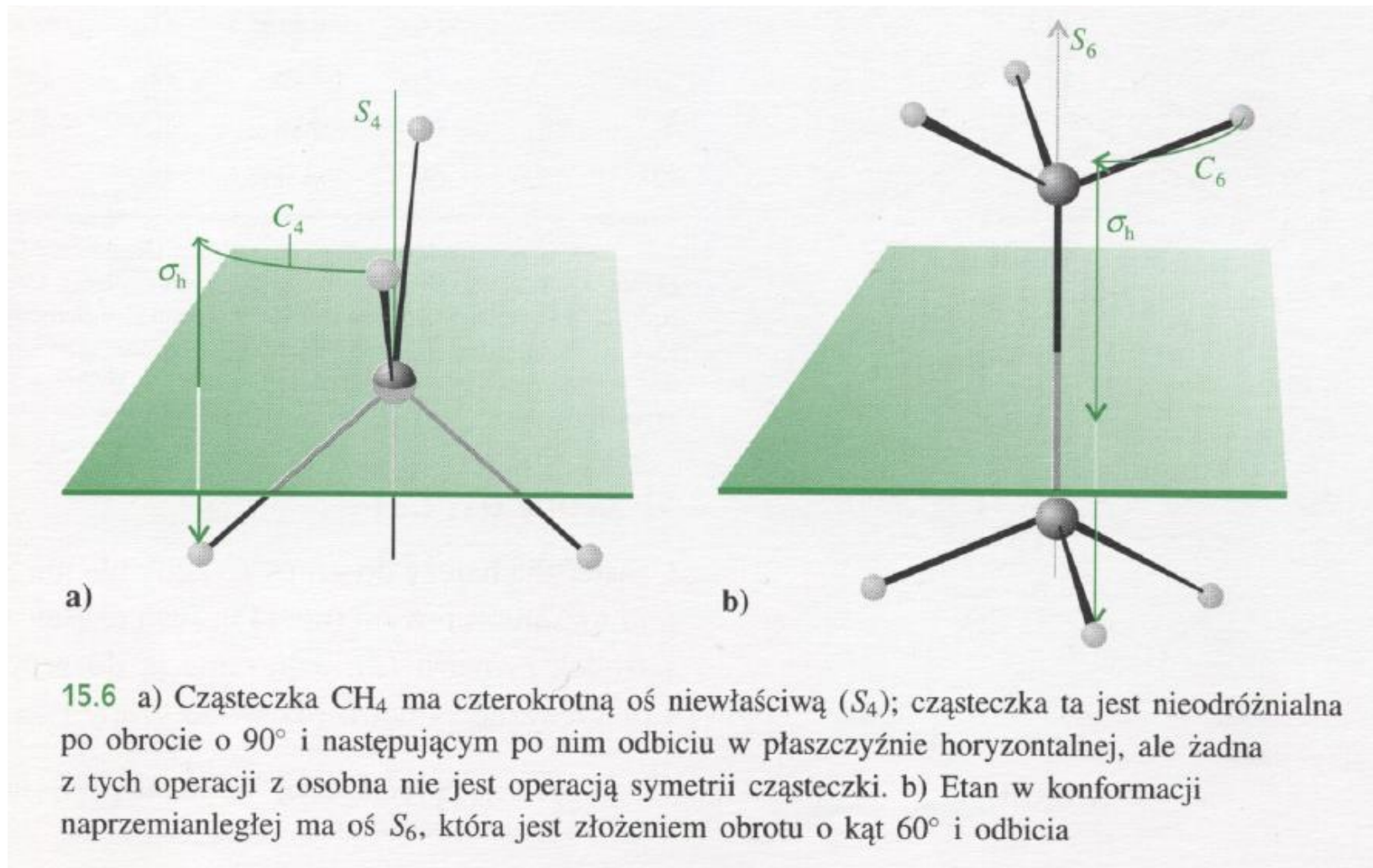
# Symetrie punktowe - odbicia



15.3 Cząsteczka  $\text{H}_2\text{O}$  ma dwie płaszczyzny zwierciadlane. Obydwie są płaszczyznami wertykalnymi (tzn. zawierają oś główną), oznacza się je więc jako  $\sigma_v$  i  $\sigma'_v$

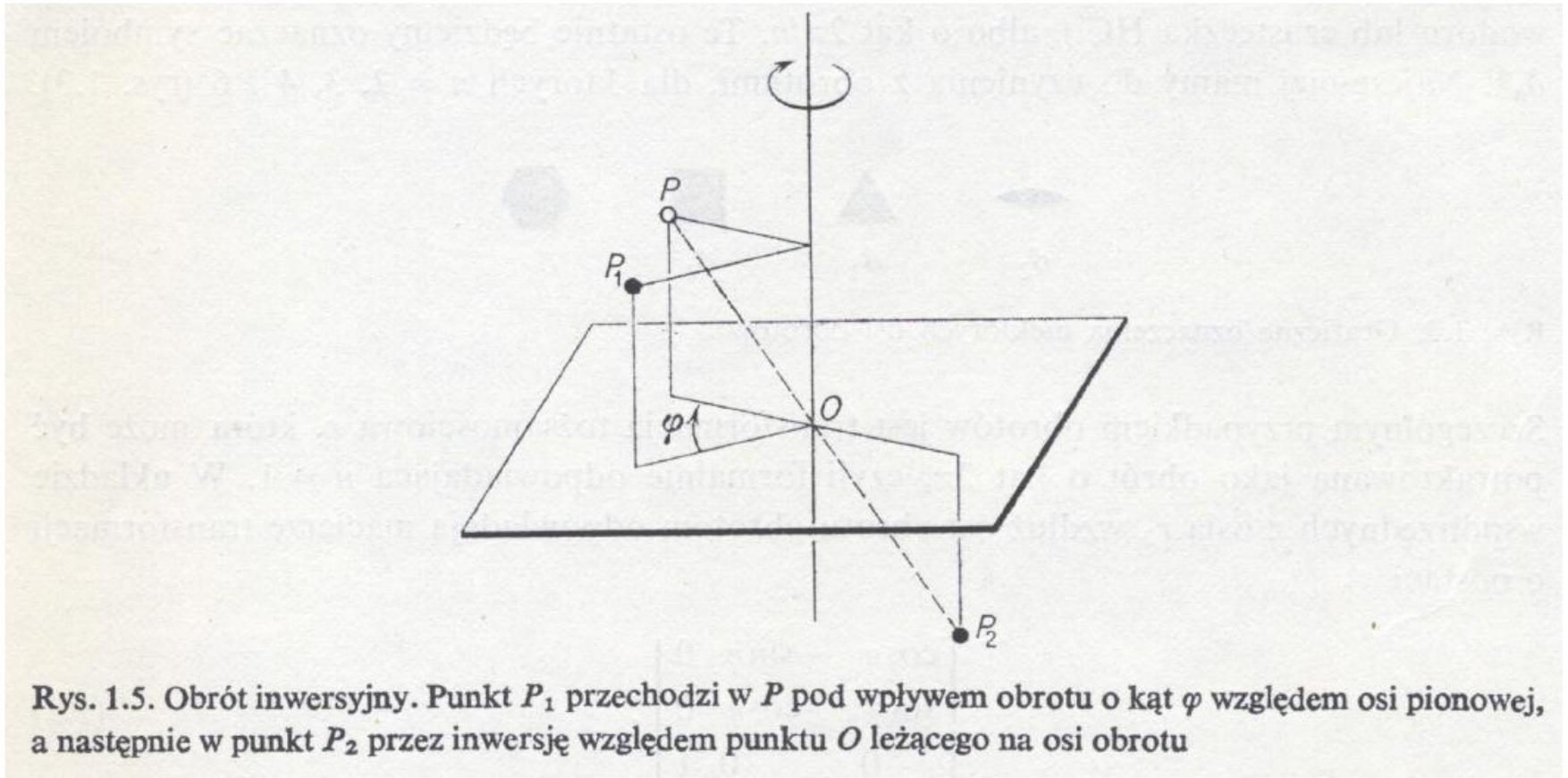
P.W. Atkins, Chemia fizyczna

# Symetrie punktowe – obroty niewłaściwe



P.W. Atkins, Chemia fizyczna

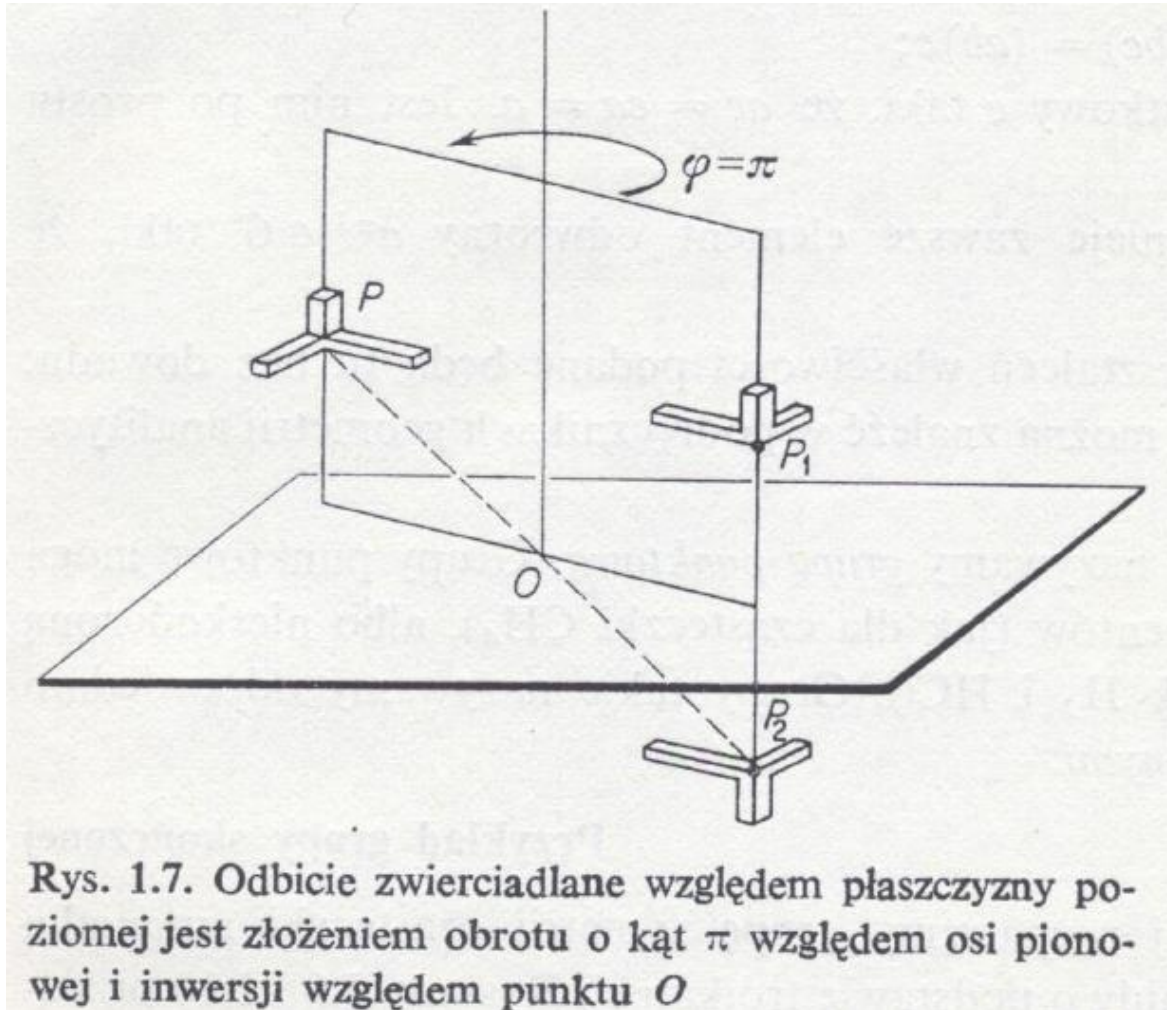
# Symetrie punktowe – obroty inwersyjne



Rys. 1.5. Obrót inwersyjny. Punkt  $P_1$  przechodzi w  $P$  pod wpływem obrotu o kąt  $\varphi$  względem osi pionowej, a następnie w punkt  $P_2$  przez inwersję względem punktu  $O$  leżącego na osi obrotu

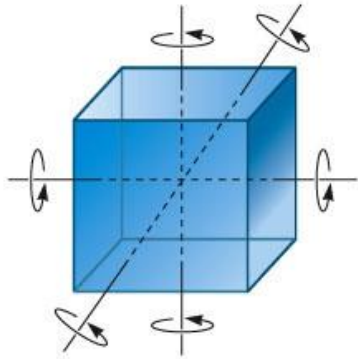
J. Ginter, Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego

# Symetrie punktowe – obroty inwersyjne

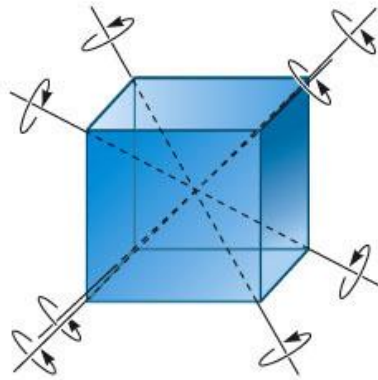


J. Ginter, Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego

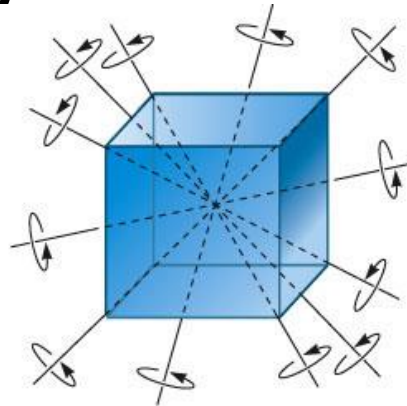
# Podstawowe symetrie sześciangu



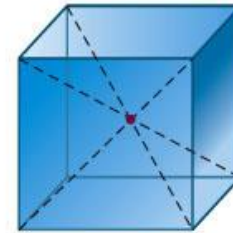
Three 4-fold axes



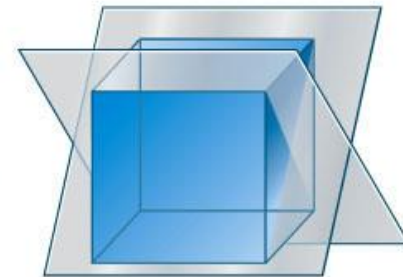
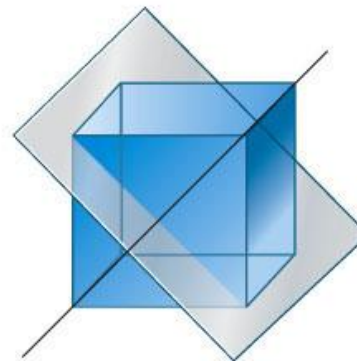
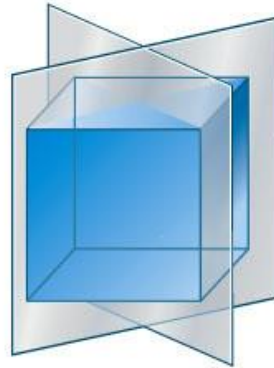
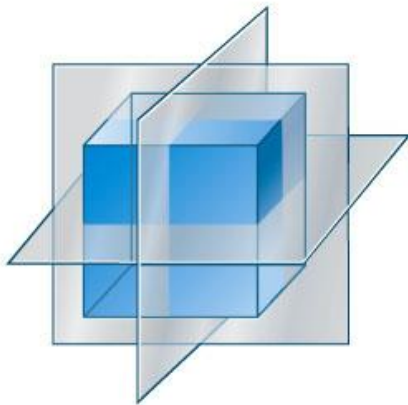
Four 3-fold axes



Six 2-fold axes



Center of inversion



Nine mirror planes

© 2007 Thomson Higher Education

[http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/honors.chem/lectures/lecture\\_20/node1.html](http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/honors.chem/lectures/lecture_20/node1.html)

# Stosowane oznaczenia

Element symetrii	Schönflies (cząsteczki)	Hermann- Mauguin (kryształy)	Streitwolf (kryształy)	Operacja
Tożsamość	$E$	$1$	$\varepsilon$	1-krotny obrót
Oś obrotu	$C_n$	$n$	$\delta_n$	n-krotny obrót ( $360^\circ/n$ )
Płaszczyzna symetrii	$\sigma$	$m$	$\rho$	odbicie
Środek symetrii	$i$	$\bar{1}$	$i$	inwersja
Oś obrotu niewłaściwego	$S_n$	—	—	n-krotny obrót + odbicie
Oś obrotu inwersyjnego	—	$\bar{n}$	$\sigma_n$	n-krotny obrót + inwersja

W kryształach możliwe są osie obrotu 1-, 2-, 3-, 4- i 6-krotne

# Grupy punktowe

	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
<i>e</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>e</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>c</i>
<i>b</i>	<i>b</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>f</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
<i>c</i>	<i>c</i>	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>b</i>	<i>a</i>
<i>d</i>	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>f</i>	<i>a</i>	<i>e</i>	<i>b</i>
<i>f</i>	<i>f</i>	<i>d</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>e</i>

- rząd tej grupy wynosi 6
- grupa jest nieprzemienne
- np.:  $c \bullet a = d$   
 $a \bullet c = f$

P. Kowalczyk, Fizyka cząsteczek



# Klasy elementów sprzężonych

Jeśli  $x$  i  $z$  są dowolnymi elementami grupy, to **przekształcenie podobieństwa**  $y = z^{-1} \bullet x \bullet z$  prowadzi do **elementu  $y$  sprzężonego do  $x$  za pomocą elementu  $z$**

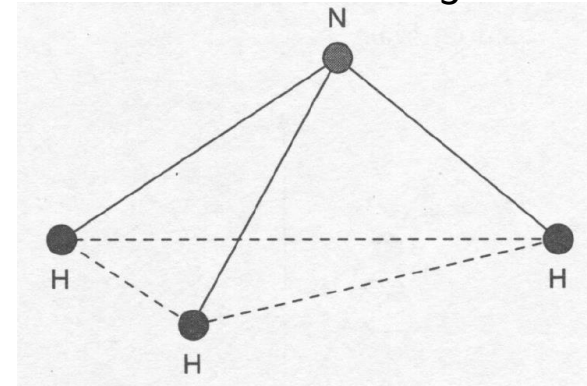
Pełny zbiór elementów grupy, które są ze sobą wzajemnie sprzężone (za pomocą dowolnych elementów grupy) **nazywa się klasą.**

# Grupa symetrii cząsteczki amoniaku, $C_{3v}$

Tabela grupowa grupy  $C_{3v}$   
(notacja Schönfliesa)

	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$E$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1$
$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$\sigma_1$	$\sigma_1$	$\sigma_3$	$\sigma_2$	$E$	$C_3^2$	$C_3$
$\sigma_2$	$\sigma_2$	$\sigma_1$	$\sigma_3$	$C_3$	$E$	$C_3^2$
$\sigma_3$	$\sigma_3$	$\sigma_2$	$\sigma_1$	$C_3^2$	$C_3$	$E$

Cząsteczka  $NH_3$



- rząd tej grupy wynosi 6
- grupa jest nieprzemienne
- grupa zawiera 3 klasy:
  - $\{E\}$  – klasa elementu neutralnego
  - $\{C_3, C_3^2\}$  – obroty
  - $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$  – odbicia

P. Kowalczyk, Fizyka cząsteczek

# Macierze operacji symetrii

Punktowe operacje symetrii są izometriami, a więc każdej z nich można przypisać jakąś macierz ortogonalną  $M$  (tzn. taką, że  $M^{-1} = M^T$  oraz  $\det M = \pm 1$ )

W oczywisty sposób macierze te będą spełniały reguły mnożenia grupowego:

$$\begin{array}{ll} \text{jeśli:} & \mathbf{a} \bullet \mathbf{b} = \mathbf{c} \\ \text{to:} & M(\mathbf{a}) \cdot M(\mathbf{b}) = M(\mathbf{c}) \end{array}$$

Zbiór takich macierzy, z działaniem mnożenia macierzy także będzie stanowił grupę – jedną z możliwych *reprezentacji grupy operacji symetrii  $G$*

# Macierze operacji symetrii

Na przykład:

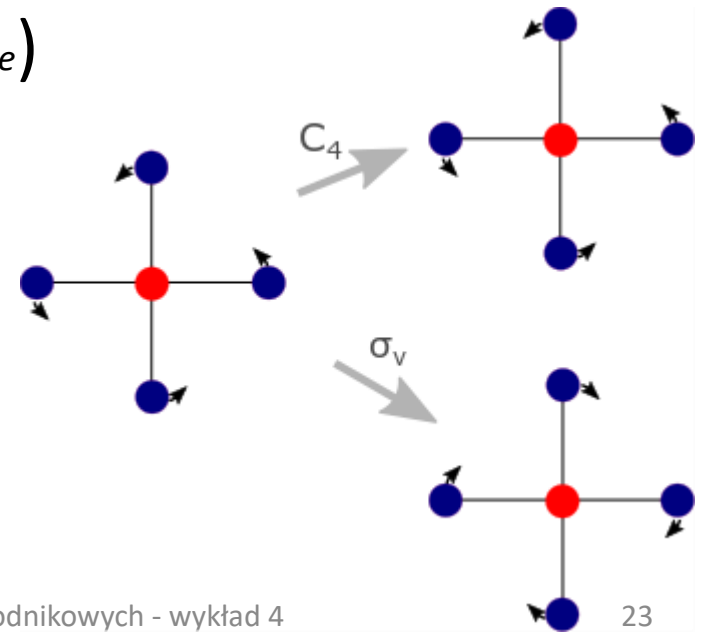
$$M(C_{z,\alpha}) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{– macierz obrotu wokół osi } z \text{ o kąt } \alpha$$

$$M(i) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{– macierz inwersji}$$

$$M(\sigma_{xz}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{– macierz odbicia w płaszczyźnie } y = 0$$

# 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)  $\Gamma$  kwadrat długości wektora charakterów tej reprezentacji jest równy rzędowi 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  $\Gamma_i$  można dokonać poprzez rozkład wektora charakterów reprezentacji przywiedlnej  $\mathcal{Y}$  na wektory charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych  $\Gamma_i$ :

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

$\alpha_i$  określa ile razy w blokowej postaci  $\mathcal{Y}$  wystąpi blok macierzy reprezentacji  $\Gamma_i$



# Charaktery reprezentacji

Tabela charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych grupy  $C_{3v}$

$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$A_1$	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1	-1
$E$	2	-1	-1	0	0	0

lub krócej:

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

# 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.:

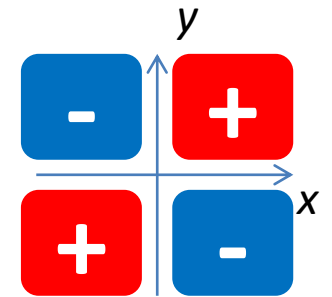
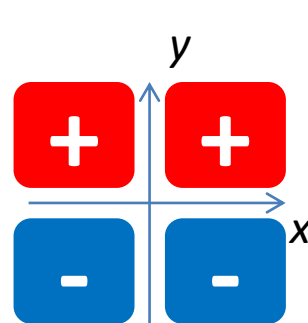
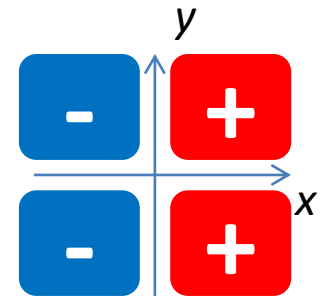
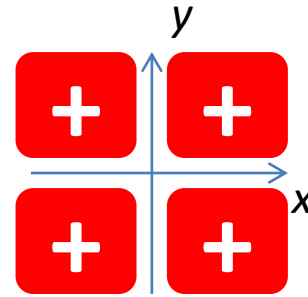
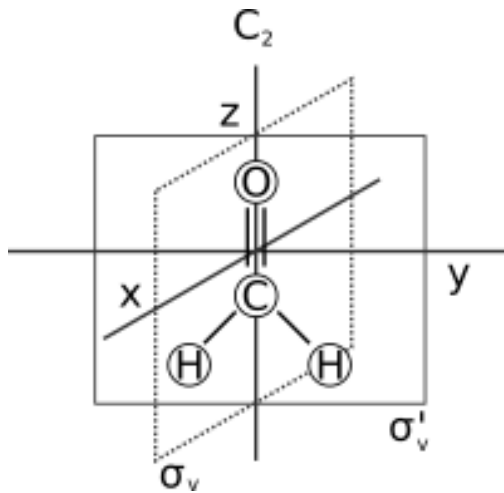
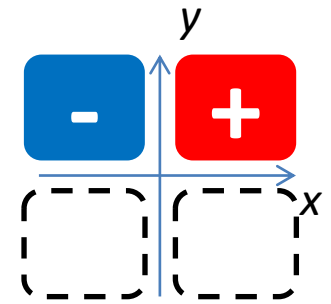
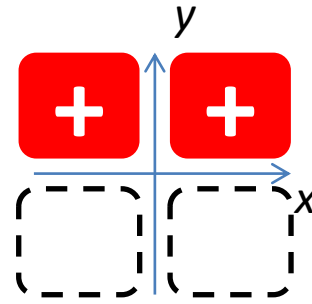
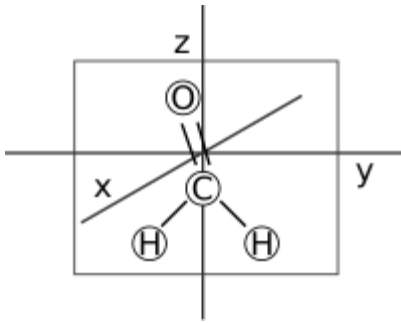
1. przewidzieć zerowanie się elementów macierzowych operatorów z funkcjami falowymi różnych stanów (a więc znaleźć np. reguły wyboru przejść optycznych)
2. przewidzieć schemat rozszczepień stanów zdegenerowanych pod wpływem zaburzenia obniżającego symetrię hamiltonianu

Ad. 1

- Stan początkowy ma określoną symetrię (repr.  $\Gamma_p$ )
- Hamiltonian zaburzenia ma określoną symetrię (repr.  $\Gamma_H$ )
- Przejście do stanu końcowego o symetrii  $\Gamma_k$  jest dozwolone gdy:

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

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

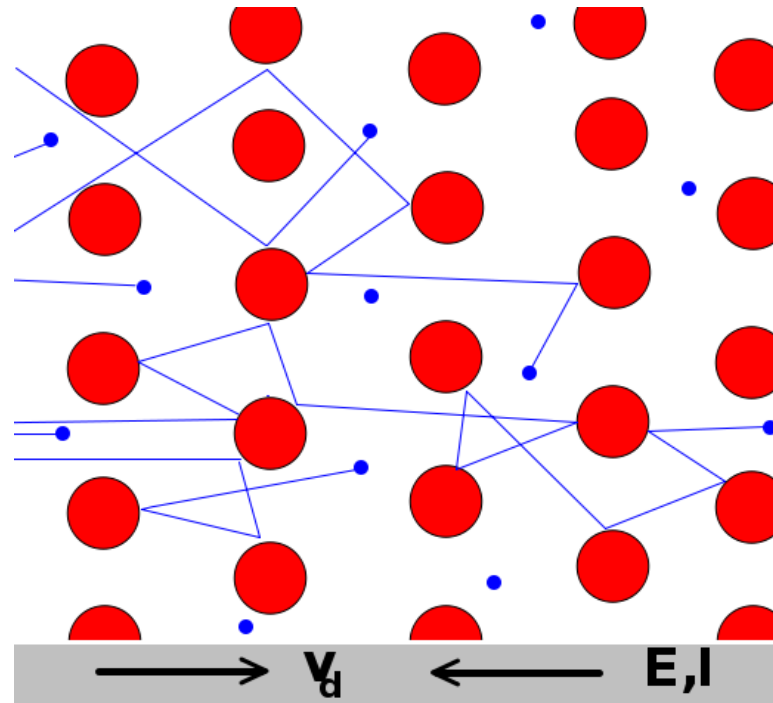


(w tym wypadku i tak wszystkie reprezentacje są 1-wymiarowe)

# **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](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
- $\sigma$  – 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
- $\sigma$  – 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 Borna-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) – *sprzężenie 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 harmonicznyc; 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?*