

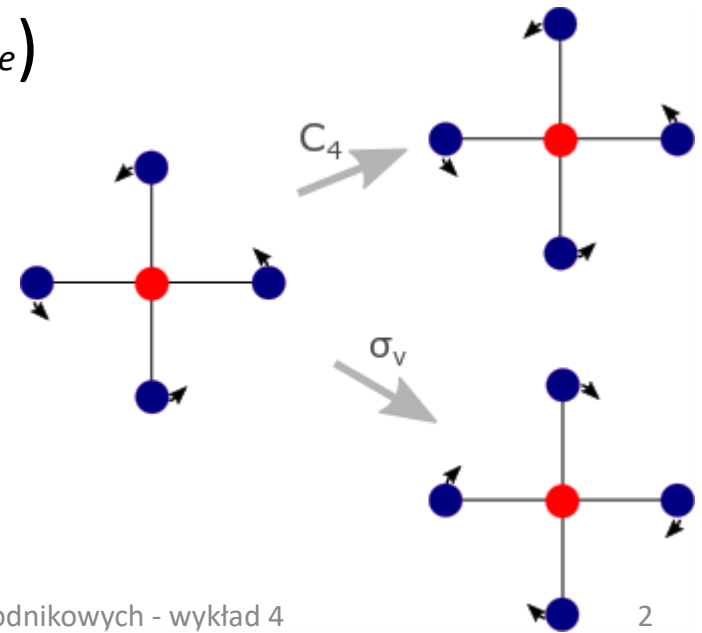
„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

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.:

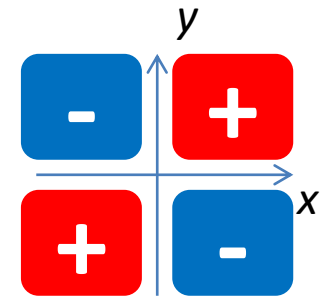
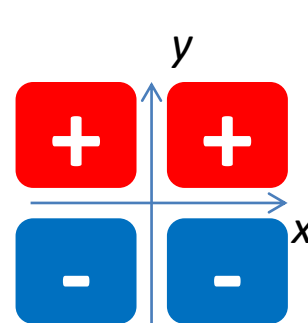
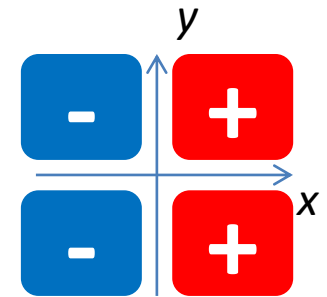
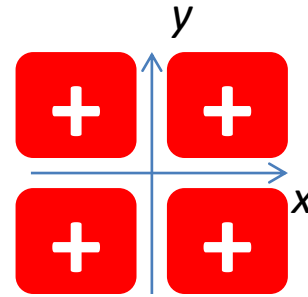
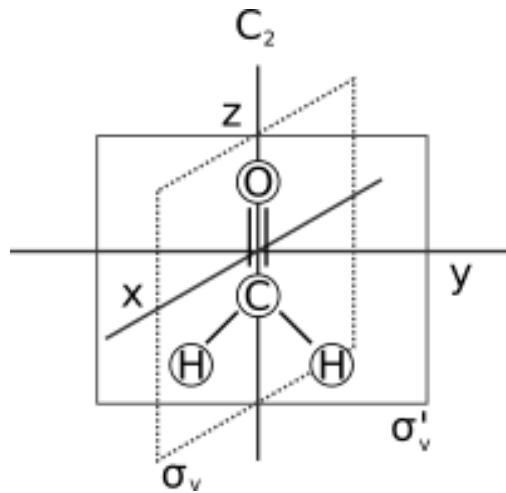
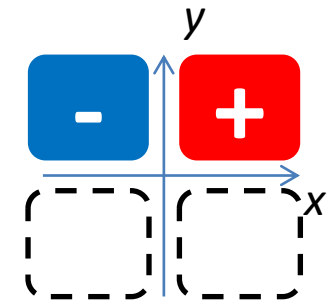
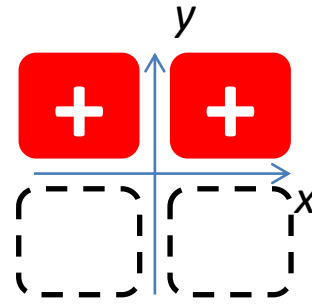
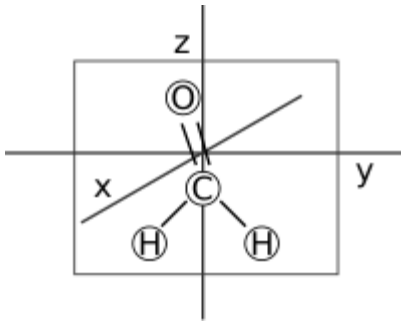
1. przewidzieć zerowanie się elementów macierzowych operatorów z funkcjami falowymi różnych stanów (a więc znaleźć np. reguły wyboru przejść optycznych)
2. przewidzieć schemat rozszczepień stanów zdegenerowanych pod wpływem zaburzenia obniżającego symetrię hamiltonianu

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 $f(x) = x$

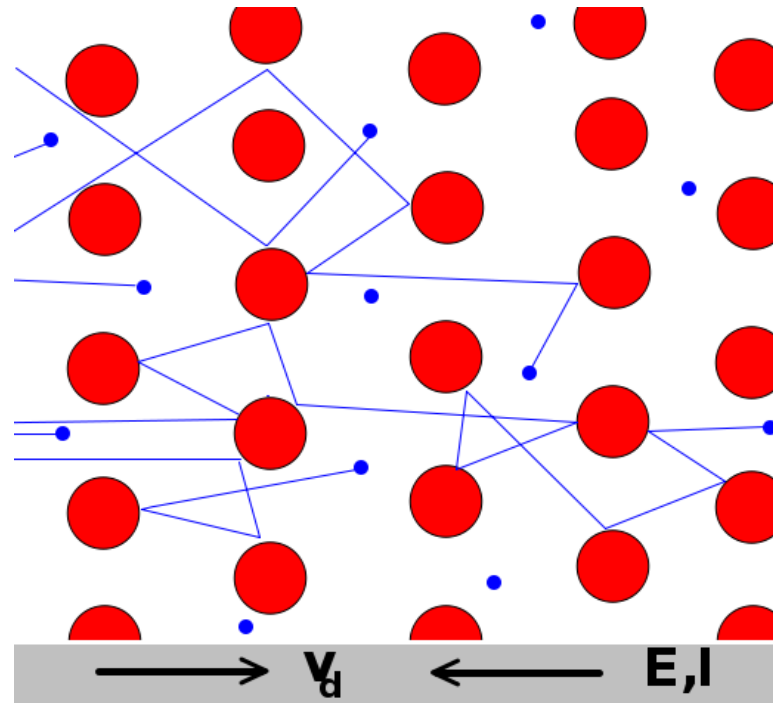


(w tym wypadku i tak wszystkie reprezentacje są 1-wymiarowe)

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 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?

Wieloelektronowe równanie Schrödingera

- Jedna z metod: LCAO-MO z przybliżeniem Hartree-Focka – metoda samouzgodniona (rozwiązania iteracyjne), n-elektronowa funkcja falowa w postaci pojedynczego wyznacznika Slatera, automatycznie zapewniającego antysymetryczność funkcji falowej ze względu na przestawienie dwóch dowolnych elektronów:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, s_1, s_2, s_3, \dots, s_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_1^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_1^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \\ \varphi_2^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_2^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_2^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_n^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \end{vmatrix}$$

- każdy z jednoelektronowych spinorbitali $\varphi_i^{sp}(\vec{r}_i, s_i)$ musi być inny – dwa spinorbitale mogą np. mieć tę samą część orbitalną, ale wtedy muszą się różnić spinem:

$$\varphi_i(\vec{r}_i) \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad i \quad \varphi_i(\vec{r}_i) \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Wieloelektronowe równanie Schrödingera

- W metodzie „oddziaływania konfiguracji” poszukuje się rozwiązania zagadnienia wieloelektronowego w postaci kombinacji liniowej różnych możliwych wyznaczników Slatera (jeszcze trudniejsza rachunkowo)
- Dla dużej liczby elektronów metody te są niewykonalne!
- Sposób na efektywne zmniejszenie układów – np. metoda *super-cell*: relatywnie nieduży układ periodycznie powtarzany, co imituje układ duży i np. pozbywamy się w ten sposób wpływu „brzegów” (zerwane wiązania etc.) – rachunki defektów w kryształach, struktur pasmowych kryształów mieszanych etc.

Metoda *super-cell*

Rachunki energii tworzenia defektów w Al_2O_3

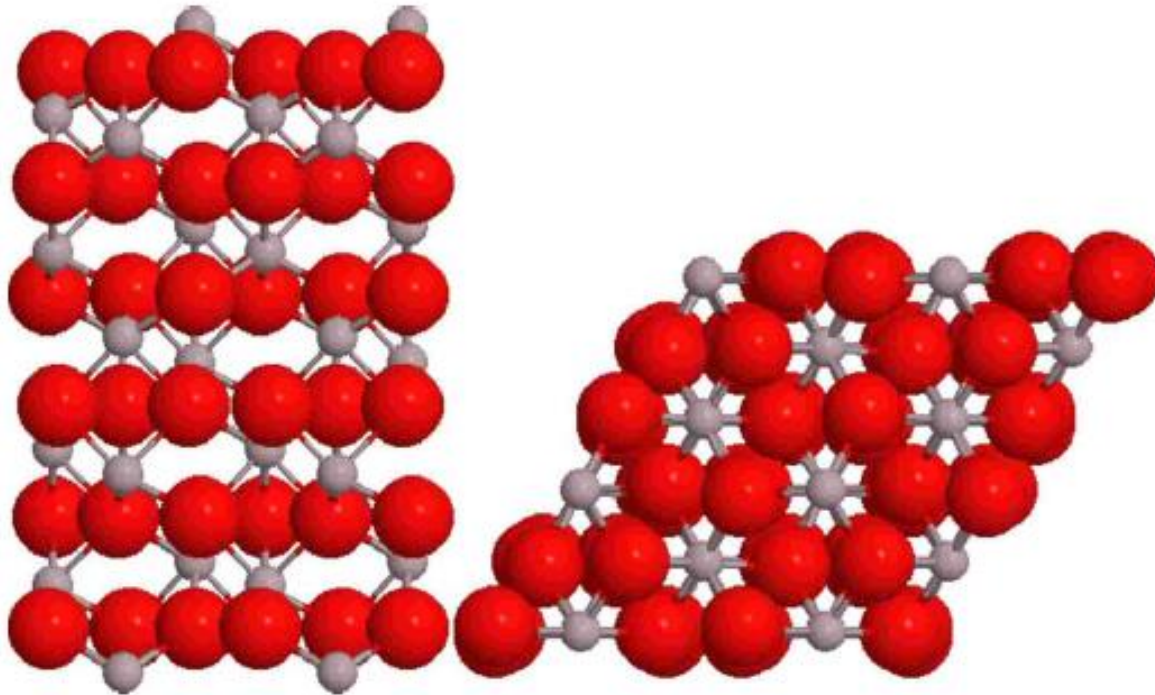


FIG. 1. (Color online) Supercell of Al_2O_3 containing $2 \times 2 \times 1$ copies of the hexagonal unit cell with 120 atoms. Left: side view along the a axis. Right: top view down the c axis.

N. D. M. Hine, K. Frensch, W. M. C. Foulkes, and M. W. Finnis PHYSICAL REVIEW B **79**, 024112 (2009)

Teoria funkcjonału gęstości

ELECTRONIC STRUCTURE OF MATTER – WAVE FUNCTIONS AND DENSITY FUNCTIONALS

Nobel Lecture, January 28, 1999

by

WALTER KOHN

Department of Physics, University of California, Santa Barbara, CA 93106-9530, USA

wave-number-dependent susceptibility of the uniform gas. This suggested the hypothesis that *a knowledge of the groundstate density of $n(r)$ for any electronic system, (with or without interactions) uniquely determines the system.* This hypothesis became the starting point of modern DFT.

Hohenberg-Kohn

A. The Density $n(r)$ as the Basic Variable

The Basic Lemma of HK. The groundstate density $n(r)$ of a bound system of interacting electrons in some external potential $v(r)$ determines this potential uniquely^[1].



the *ground state* properties of a many-electron system are uniquely determined by an *electron density* that depends on only 3 spatial coordinates

Przybliżenie Hartree (podejście jednoelektronowe)

- Poszukujemy rozwiązania w postaci:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \varphi_1(\vec{r}_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2) \cdot \varphi_3(\vec{r}_3) \cdot \dots \cdot \varphi_n(\vec{r}_n)$$

- Zakładamy, że na każdy elektron działa średni potencjał pochodzący od jonów i pozostałych elektronów:

$$\left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i V_i(\vec{r}_i) \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = E_{tot} \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$$

- Stąd mamy: $\left(\frac{p_i^2}{2m} + V_i(\vec{r}_i) \right) \varphi_i(\vec{r}_i) = E_i \cdot \varphi_i(\vec{r}_i) \quad \sum_i E_i = E_{tot}$

- Jeśli każdy z potencjałów jest w przybliżeniu taki sam

$$V_1(\vec{r}_1) \approx V_2(\vec{r}_2) \approx \dots \approx V_n(\vec{r}_n) = V(\vec{r})$$

- to ...

Jednoelektronowe równanie Schrödingera

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi_n(\vec{r}) = E_n \cdot \varphi_n(\vec{r})$$

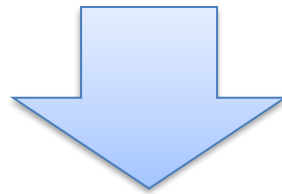
gdzie n – zbiór liczb kwantowych numerujących jednocząstkowe stany kwantowe $\varphi_n(\vec{r})$ o energiach E_n

- stany jednocząstkowe mogą być obsadzone przez kolejne elektrony zgodnie z zasadą Pauliego
- trzeba pamiętać, że jeśli np. zmienimy istotnie liczbę elektronów w danym paśmie, to możemy spodziewać się modyfikacji potencjału $V(\vec{r})$ i zmiany widma jednocząstkowego! (patrz np. renormalizacja przerwy energetycznej)

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

„Nieskończony problem”: funkcja falowa w całej nieskończonej przestrzeni

$$\Psi(\vec{r}) \quad \vec{r} \in R^3$$



„Ograniczony problem”: funkcja falowa gdzie r i k są **ograniczone do 1 komórki elementarnej** (odpowiednio w sieci prostej i odwrotnej)

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

Zysk: k jest dobrą liczbą kwantową, a postać $u(r)$ nas zwykle nie interesuje

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

- dla funkcji periodycznych z okresem sieci: $f(\vec{r} + \vec{R}_s) = f(\vec{r})$

gdzie:

$$\vec{R}_s = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

jest dowolnym wektorem sieci Bravais,

dobrą bazą rozwinięcia na szereg Fouriera są funkcje postaci:

$$g_{\vec{G}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{G}\vec{r})$$

gdzie: $\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^* \quad m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}$

– wektor sieci odwrotnej

rzeczywiście:

$$\exp[i\vec{G}(\vec{r} + \vec{R}_s)] = \exp(i\vec{G}\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{G}\vec{R}_s) = \exp(i\vec{G}\vec{r}) \cdot \exp[2\pi i \cdot (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3)] = \exp(i\vec{G}\vec{r})$$

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

- (jednoelektronowe) równanie Schrödingera:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{r}) = E \cdot \varphi(\vec{r})$$

- rozwinięcie potencjału: $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r})$
- rozwinięcie funkcji falowej: $\varphi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$



$$\sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) + \sum_{\vec{k}', \vec{G}} C_{\vec{k}'} V_{\vec{G}} \exp[i(\vec{k}' + \vec{G})\vec{r}] = E \cdot \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

- po przemianowaniu wskaźników sumowania $\vec{k}' + \vec{G} \rightarrow \vec{k}$ otrzymujemy:

$$\sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \cdot \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \right] = 0$$

- skoro powyższe równanie ma być spełnione dla dowolnego \vec{r} , to:

$$\forall \vec{k} \quad \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} = 0$$

- A więc dla każdego \vec{k} z osobna** będą istniały rozwiązania

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

zawierające współczynniki $C_{\vec{k}}$ rozwinięcia różniące się od \vec{k} o dowolny wektor sieci odwrotnej. Oznacza to, że wektor \vec{k} jest **dobrą liczbą kwantową**, numerującą zarówno stany, jak ich energie.

Potencjał periodyczny (kryształ), twierdzenie Blocha

- rozwiązanie numerowane „liczba kwantowa” \vec{k} :

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \exp[i(\vec{k} - \vec{G}) \cdot \vec{r}]$$

odpowiadające energii własnej $E_{\vec{k}} = E(\vec{k})$

- każde $\vec{k} - \vec{G}$ jest równie dobre do numerowania stanów; wygodnie jest wybrać wektor najkrótszy (należący do **pierwszej strefy Brillouina**)

- inaczej:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left[\sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) \right] \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

Funkcja Blocha

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

*funkcja
Blocha*

Własności funkcji Blocha

1. wektor falowy \vec{k} należy do pierwszej strefy Brillouina i jest dobrą liczbą kwantową; n numeruje różne rozwiązania odpowiadające temu samemu \vec{k} (indeks pasm)
2. funkcja $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ (amplituda blochowska) jest funkcją periodyczną z okresem sieci:

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_s)$$

Funkcja Blocha

3. $\varphi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = \varphi_{n, \vec{k}}(\vec{r})$:

$$\begin{aligned}\varphi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) &= \left[\sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k} + \vec{G} - \vec{G}'} \exp(-i\vec{G}' \cdot \vec{r}) \right] \cdot \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] = \\ &= \left[\sum_{\vec{G}''} C_{\vec{k} - \vec{G}''} \exp(-i\vec{G}'' \cdot \vec{r}) \right] \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = \varphi_{n, \vec{k}}(\vec{r})\end{aligned}$$

4. $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G})$ – wynika z punktu poprzedniego

Funkcja Blocha

5. Z niezmienniczości hamiltonianu względem inwersji czasu (bez pola magnetycznego):

$$E_n^{\uparrow}(\vec{k}) = E_n^{\downarrow}(-\vec{k})$$

6. Jeśli operacja inwersji (przestrzennej) należy do grupy punktowej kryształu, to niezależnie od spinu:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$$

Funkcja Blocha

Przypadek trywialny – stały potencjał (a więc także periodyczny!)

$$\left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_0 \right) \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \cdot \varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

rozwiązaniem są fale płaskie – też funkcje Blocha z $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \text{const}$:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = A \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

z widmem energii:
$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0$$

W tym przypadku $\hbar\vec{k}$ jest wartością własną operatora pędu

Pęd krystaliczny (kwazipęd)

Czy zawsze funkcja Blocha opisuje elektron o dobrze określonym pędzie?

$$\begin{aligned}\hat{p}\left[u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})\right] &= -i\hbar\nabla\left[u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})\right] = \\ &= \left[\hbar\vec{k}u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) - i\hbar\nabla u_{n,\vec{k}}(\vec{r})\right] \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \neq \vec{p}\left[u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})\right]\end{aligned}$$

- funkcja Blocha w ogólności **nie opisuje elektronu o dobrze określonym pędzie** – $\hbar\vec{k}$ **nie jest w ogólności wartością własną operatora pędu**
- wyjątkiem jest przypadek, kiedy $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ jest funkcją stałą (a więc funkcją okresową, dla której każdy okres jest dobry)
- $\hbar\vec{k}$ nazywa się **kwazipędem** lub **pędem krystalicznym**

Prawa zachowania

- przy oddziaływaniu z innymi kwazicząstkami (elektrony, fonony, magnony etc.) uwięzionymi w kryształach i prawdziwymi cząstkami przenikającymi przez kryształ (np. fotony, neutrony) prawo zachowania pędu należy zastąpić ***prawem zachowania kwazipędu***:

$$\sum \hbar \vec{k}_i + \sum \vec{p}_i = \sum \hbar \vec{k}_i' + \sum \vec{p}_i' + \hbar \vec{G}$$

- prawo zachowania energii nie ulega w kryształach zmianie:

$$\sum E_i = \sum E_i'$$

Strefy Brillouina

Przypomnienie – 2 ważne własności funkcji Blocha:

1. $\varphi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = \varphi_{n, \vec{k}}(\vec{r})$

2. $E_n(\vec{k} + \vec{G}) = E_n(\vec{k})$

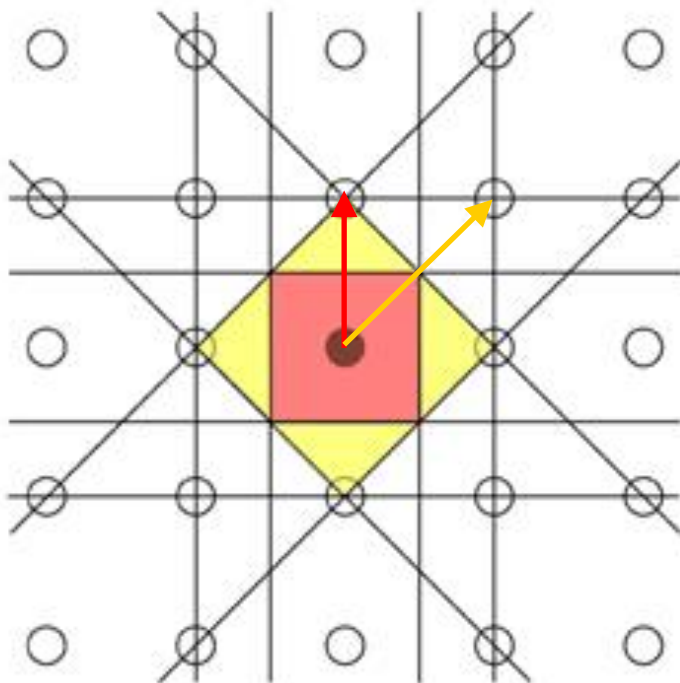
wystarczy więc, jeśli chodzi o zależność od wektora falowego \vec{k} ograniczyć się np. do obszaru najmniejszych co do długości wektorów \vec{k} , leżących wewnątrz komórki prymitywnej sieci odwrotnej. Taka komórka jest wystarczającym obszarem zmienności wektora falowego.

Komórka prymitywna w sieci odwrotnej skonstruowana w taki sam sposób, jak komórka Wignera-Seitza w sieci Bravais nazywa się

pierwszą strefą Brillouina

Strefy Brillouina

Pierwsza i druga strefa Brillouina w dwuwymiarowej, kwadratowej sieci odwrotnej



Płaszczyzny (tutaj – linie) dzielące na pół odpowiednie wektory sieci odwrotnej wyznaczają obszary należące do kolejnych stref Brillouina. Każda strefa ma taką samą objętość (tutaj – powierzchnię).

http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/zone_construction.php

Strefy Brillouina

Wektor \vec{k}_g z granicy I strefy Brillouina:

$$\frac{\vec{k}_g \cdot \vec{G}}{|\vec{G}|} = \frac{|\vec{G}|}{2} \quad - \text{z definicji strefy Brillouina}$$

i dalej:

$$2\vec{k}_g \cdot \vec{G} = |\vec{G}|^2 \quad \Rightarrow \quad |\vec{k}_g - \vec{G}|^2 = |\vec{k}_g|^2$$

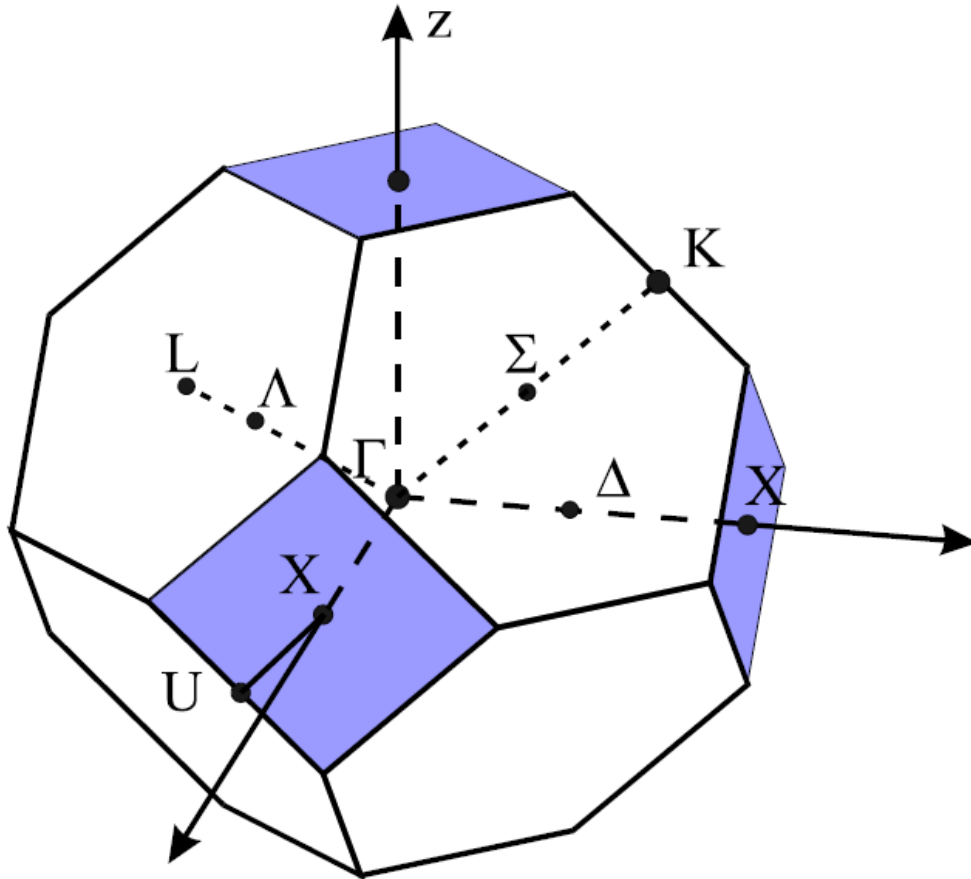
Wektor: $\vec{k}_g - \vec{G} = \vec{k}'$ leży po przeciwnej stronie I strefy Brillouina i jest równoważny wektorowi \vec{k}_g (w sensie własności funkcji Blocha). Dla wektorów tych *spełniony jest warunek Lauego*:

$$\vec{k}_g - \vec{k}' = \Delta\vec{k} = \vec{G}$$

Stany z granicy I strefy Brillouina odpowiadają elektronowym falom stojącym

Strefy Brillouina

Pierwsza strefa Brillouina dla struktury fcc - czternastościan

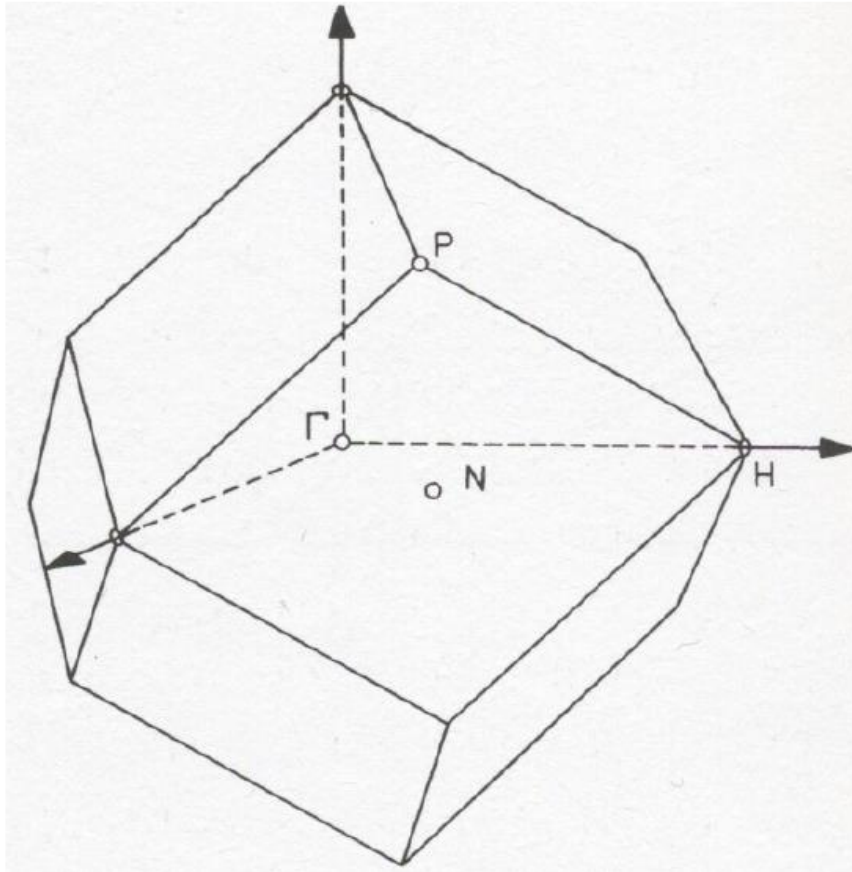


I strefa Brillouina dla struktury regularnej powierzchniowo centrowanej. Punkt Γ znajduje się w środku strefy. Punkty typu Δ na kierunkach typu $[100]$ z punktem X na granicy strefy; punkty typu Λ na kierunkach typu $[111]$ z punktem L na granicy strefy. Zauważmy że punkty K i U różnią się o d siebie o sieciowy wektor falowy (w kierunku $[111]$) są zatem równoważne. Linia UX równoważna jest przedłużeniu linii ΓK poza I strefę Brillouina.

Odległości:

$$d_{\Gamma L} = \frac{\sqrt{3}\pi}{a} \quad d_{\Gamma X} = \frac{2\pi}{a}$$

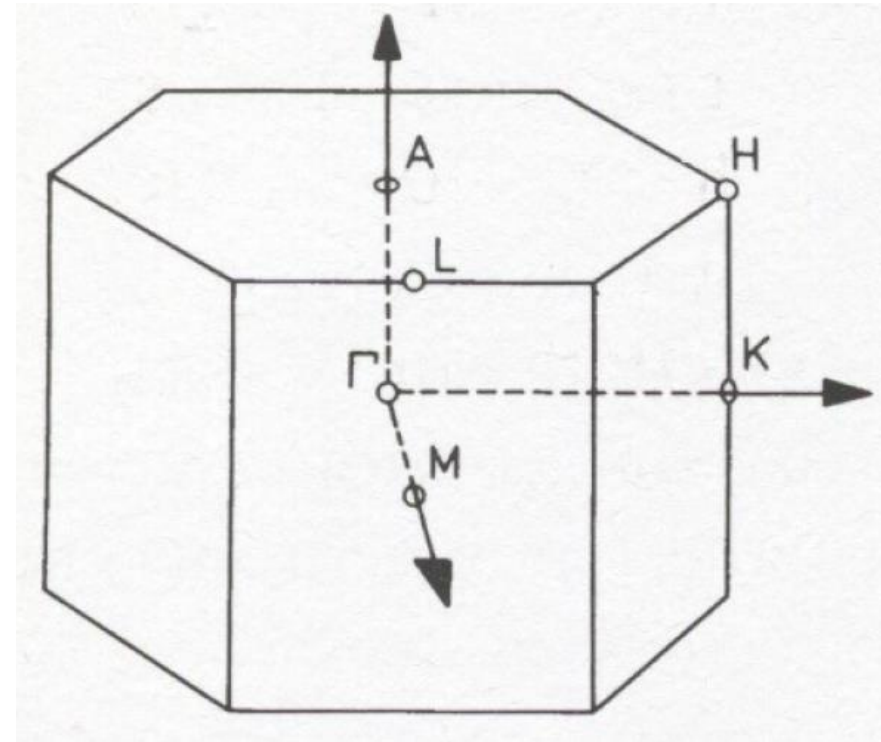
Strefy Brillouina



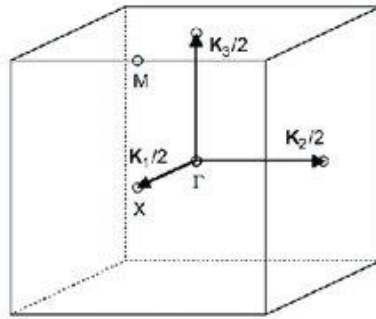
Struktura bcc

H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Struktura heksagonalna

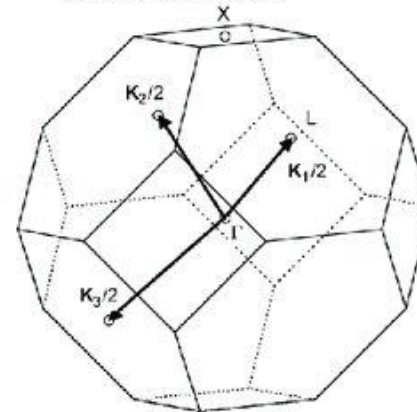


(a) Simple Cubic



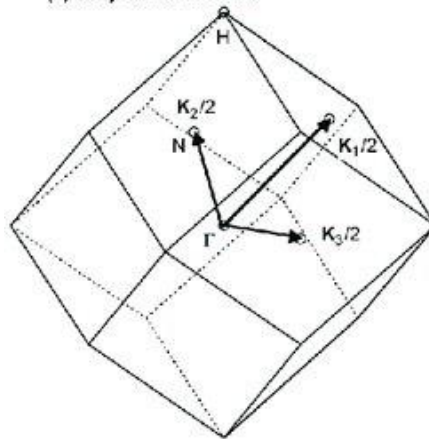
$$K_1=(1,0,0), K_2=(0,1,0), K_3=(0,0,1)$$

(c) Face-Centered Cubic



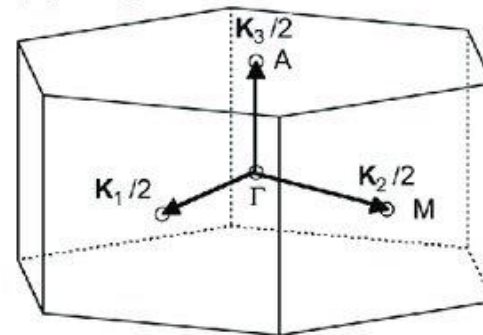
$$K_1=(-1,1,1), K_2=(1,-1,1), K_3=(1,1,-1)$$

(b) Body-Centered Cubic



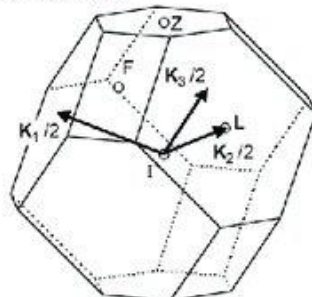
$$K_1=(0,1,1), K_2=(1,0,1), K_3=(1,1,0)$$

(d) Hexagonal Close Packed



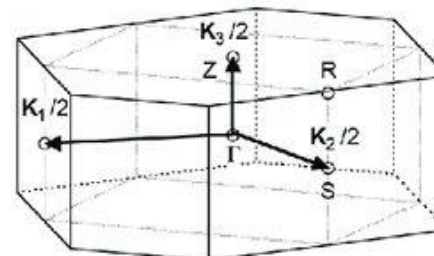
$$K_1=(2/\sqrt{3},0,0), K_2=(1/\sqrt{3},1,0), K_3=(0,0,a/c)$$

(e) Rhombohedral



$$K_1=(1/\sqrt{3},-1,a/c), K_2=(1/\sqrt{3},1,a/c), K_3=(-2/\sqrt{3},0,a/c)$$

(f) Base-centered orthorhombic



$$K_1=(1,-a/b,0), K_2=(1,+a/b,0), K_3=(0,0,a/c)$$

WARUNKI PERIODYCZNOŚCI BORNA-KARMANA

Warunki periodyczności Borna-Karmana

- kryształy są skończonych rozmiarów – można wprowadzić warunki brzegowe znikania funkcji falowej na brzegach kryształu
- prowadzi to jednak do tego, że wszystkie fale (elektronowe, sieciowe etc.) będą stojące, co w wielu wypadkach utrudnia opis
- ponieważ w kryształach makroskopowych drogi swobodne elektronów są dużo mniejsze niż rozmiary kryształów, najwygodniejszym rozwiązaniem jest przyjęcie tzw. warunków periodyczności Borna-Karmana:

$$\Psi(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) = \Psi(\vec{r}); \quad j = 1, 2, 3$$

gdzie \vec{a}_j są wektorami sieci Bravais, a N_j dużymi liczbami całkowitymi, takimi że $N_j a_j = L_j$ jest rzędu rozmiaru całego kryształu

Warunki periodyczności Borna-Karmana

- w przypadku funkcji Blocha mamy:

$$\begin{aligned}\varphi_{\vec{k}}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) &= u_{\vec{k}}(\vec{r} + N_j \vec{a}_j) \cdot \exp\{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + N_j \vec{a}_j)\} = \\ &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \cdot \exp(iN_j \vec{k} \cdot \vec{a}_j)\end{aligned}$$

- żądanie, aby $\exp(iN_j \vec{k} \cdot \vec{a}_j) = 1$
prowadzi do:

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{a}_3^* \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

- dozwolone wektory falowe \vec{k} stanowią dyskretną sieć punktów równomiernie rozłożoną w przestrzeni wektora falowego; komórkę elementarną sieci odwrotnej (strefę Brillouina) wypełnia

$$N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$$

takich punktów. ***Tyle też będzie stanów w każdym paśmie.***

N_1, N_2, N_3 mogą być różne, ale najczęściej przyjmujemy takie same

Struktura pasmowa stanów elektronowych

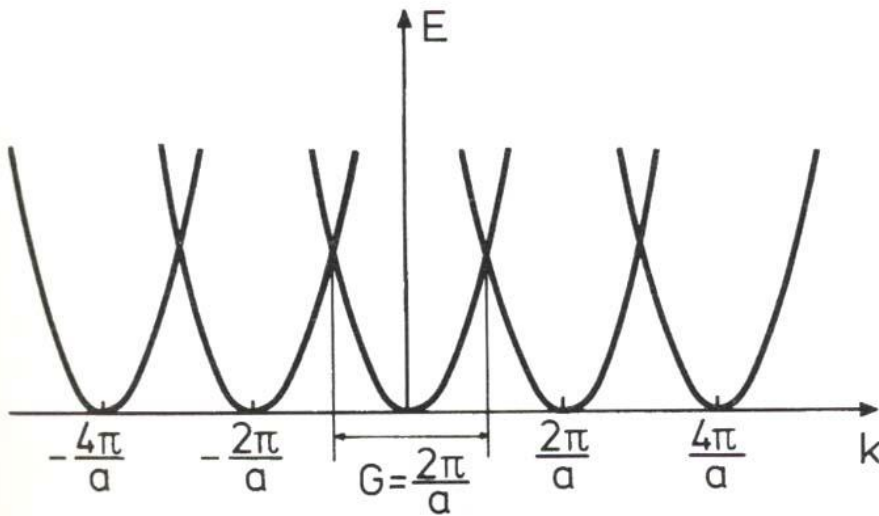
MODEL PUSTEJ SIECI

Model pustej sieci

Zależność $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G})$, dla potencjału periodycznego, ale dążącego do zera daje:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$$

- w przypadku jednowymiarowym:



H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Model pustej sieci

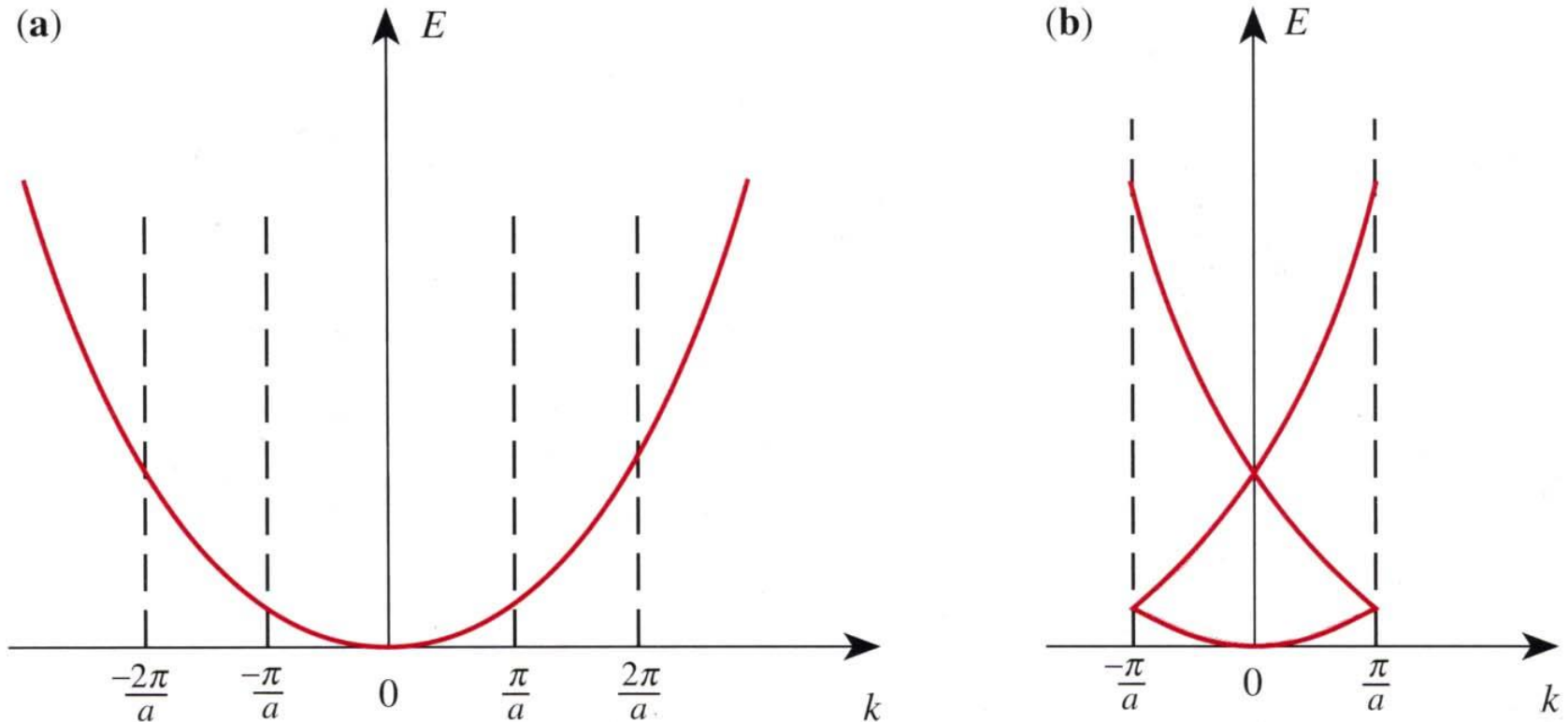
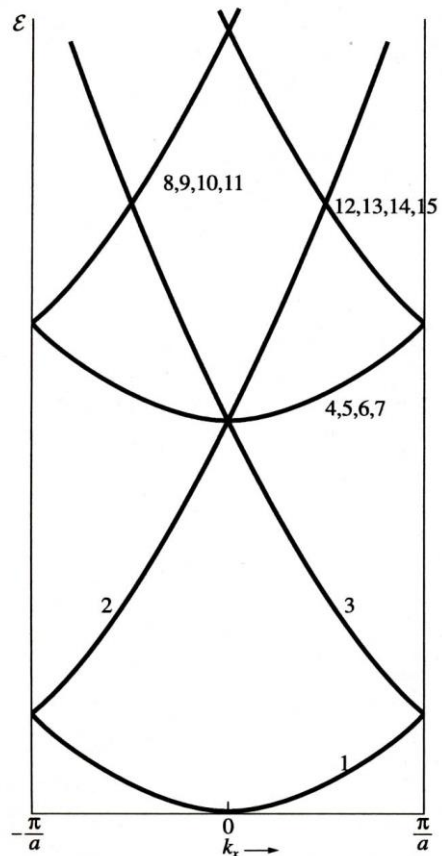


Fig. 2.1. The band structure of a free particle shown in (a) the extended zone scheme and (b) the reduced zone scheme

P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors

Model pustej sieci

- w przypadku trójwymiarowym (struktura sc):



Pasmo	$Ga/2\pi$
1	000
2,3	100, $\bar{1}00$
4,5,6,7	010, $0\bar{1}0$, 001, $00\bar{1}$
8,9,10,11	110, 101, $1\bar{1}0$, $10\bar{1}$
12,13,14,15	$\bar{1}10$, $\bar{1}01$, $\bar{1}\bar{1}0$, $\bar{1}0\bar{1}$
16,17,18,19	011, $0\bar{1}1$, $01\bar{1}$, $0\bar{1}\bar{1}$

$\mathcal{E}(000)$

$$\begin{aligned}
 &0 \\
 &(2\pi/a)^2 \\
 &(2\pi/a)^2 \\
 &2(2\pi/a)^2 \\
 &2(2\pi/a)^2 \\
 &2(2\pi/a)^2
 \end{aligned}$$

$\mathcal{E}(k_x, 00)$

$$\begin{aligned}
 &k_x^2 \\
 &(k_x \pm 2\pi/a)^2 \\
 &k_x^2 + (2\pi/a)^2 \\
 &(k_x + 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2 \\
 &(k_x - 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2 \\
 &k_x^2 + 2(2\pi/a)^2
 \end{aligned}$$

Ch. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego.

Model pustej sieci

W obrazie zredukowanym do I strefy Brillouina występuje wiele różnych zależności $E(\vec{k})$ i konieczne jest ich numerowanie (numer pasma): $E_n(\vec{k})$

Funkcje Blocha (bez uwzględnienia spinu) są więc numerowane wektorem falowym \vec{k} oraz indeksem pasma n :

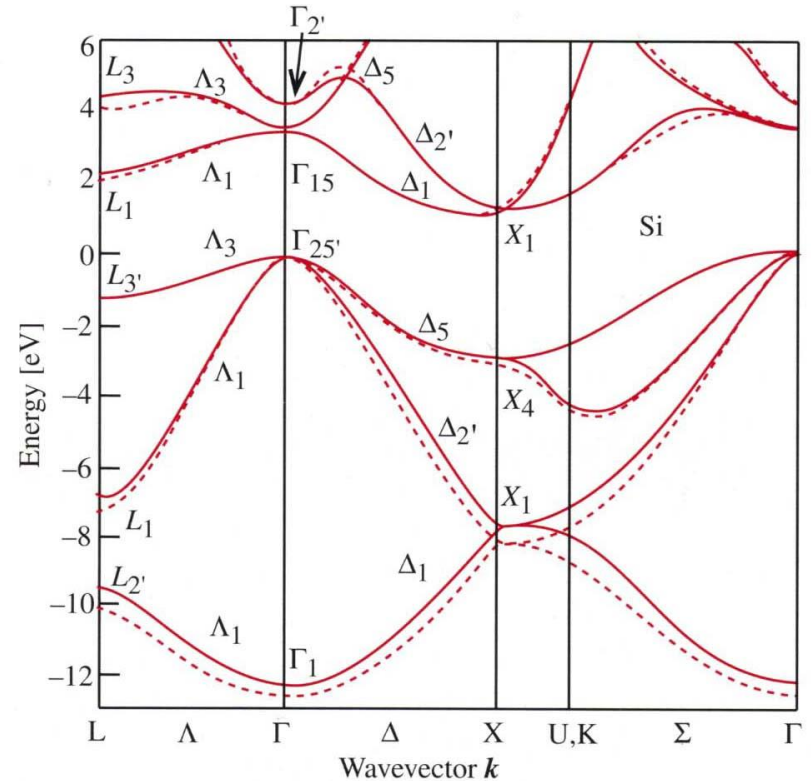
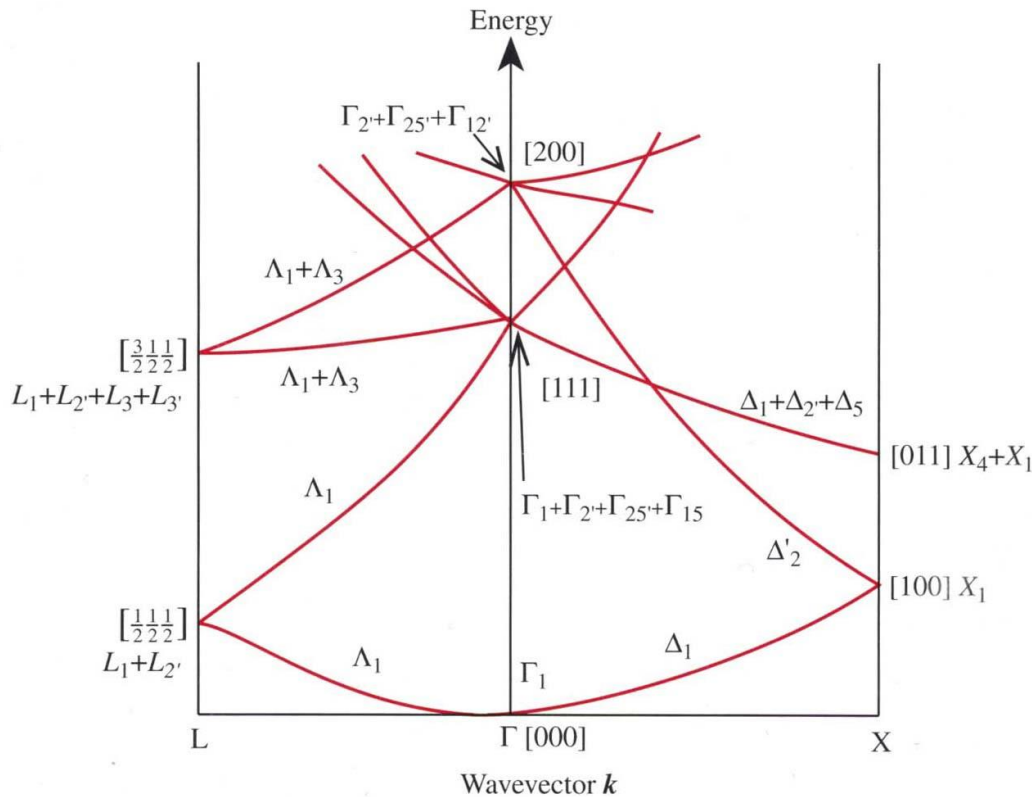
$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

Model pustej sieci

Struktura diamentu

pusta sieć

rachunki metodą pseudopotencjału



P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors

Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

- Wektor \vec{k} jest dobrą „liczbą” kwantową; dla każdego równoważnego $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$ funkcja Blocha jest taka sama
- Co robią operacje symetrii z wektorem falowym \vec{k} (a więc i z funkcjami falowymi)? Czy transformują go w równoważny mu $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$ czy też nie?
- Zbiór tych operacji symetrii pełnej grupy punktowej kryształu, które transformują dany wektor falowy \vec{k} w równoważny mu $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$ stanowi **grupę wektora falowego** \vec{k} (i jest podgrupą pełnej grupy punktowej kryształu)
- W zależności od tego, czy \vec{k} jest jakimś symetrycznym punktem 1BZ (np. Γ , X , L), czy leży na jakimś symetrycznym kierunku (np. Λ , Δ) czy też nie – grupa wektora falowego \vec{k} jest inna
- Dla $\vec{k} = 0$ (punkt Γ strefy Brillouina) każda operacja grupy punktowej kryształu przeprowadza go w wektor mu równoważny, a więc grupa wektora falowego z punktu Γ równa się pełnej grupie punktowej kryształu

Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

- Stany klasyfikujemy (nazywamy) nieprzywiedlnymi reprezentacjami odpowiednich grup wektora falowego. Przyjęto się w tym wypadku używać w nazwach reprezentacji nazw punktów (kierunków) w strefie Brillouina
- Przykład: *struktura blendy cynkowej*, grupa punktowa T_d . Reprezentacje nieprzywiedlne: A_1 (1-wym.), A_2 (1-wym.), E (2-wym.), T_1 (3-wym.), T_2 (3-wym.). Grupa wektora falowego z punktu Γ – też T_d . Teraz jednak nazewnictwo inne:

Table 2.4. Commonly used notations for the irreducible representations of the T_d point group

Koster notation ^a	BSW notation	Molecular notation
Γ_1	Γ_1	A_1
Γ_2	Γ_2	A_2
Γ_3	Γ_{12}	E
Γ_4	Γ_{15}	T_2
Γ_5	Γ_{25}	T_1

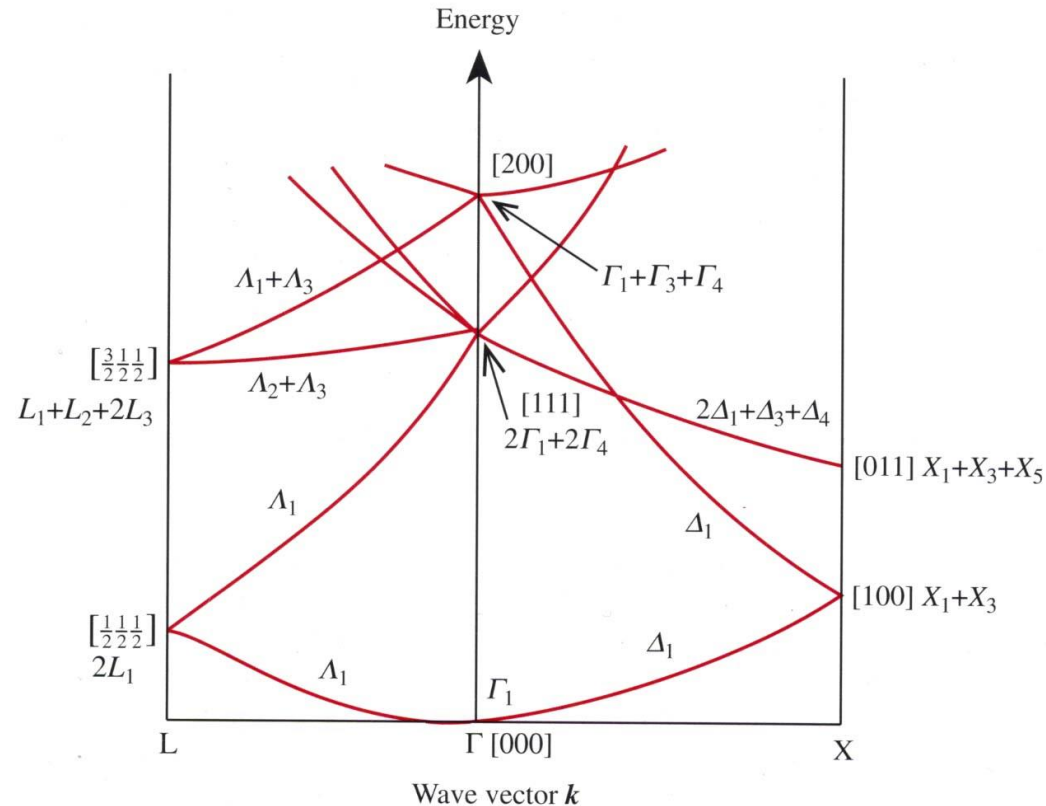
„BSW” ⇔ Bouckaert, Smoluchowski, Wigner

P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors

^a Note that Γ_4 and Γ_5 are sometimes reversed in the literature.

Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

- Wektor falowy z punktu L lub na kierunku Λ : operacje, które przeprowadzają taki wektor w równoważny mu tworzą grupę C_{3v} . Trzy nieprzywiedlne reprezentacje: A_1 (1-wym.), A_2 (1-wym.), E (2-wym.) $\Rightarrow A_1, A_2, A_3$
- Podobnie z punktem X (grupa D_{2d}) czy z kierunkiem Δ (grupa C_{2v}). Reprezentacje: X_1, X_2, X_3, X_4 (wszystkie 1-wym.), X_5 (2-wym.) oraz $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$ (wszystkie 1-wym.).



P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors

Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

Uwzględnienie spinu

- Mechanika kwantowa uczy, że obrót funkcji spinowej $|\alpha\rangle = c_1|\uparrow\rangle + c_2|\downarrow\rangle$ wokół wybranej osi (tutaj z) o kąt ϕ daje wynik:

$$|\alpha\rangle_R = U(R)|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{iS_z\phi}{\hbar}\right)|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{i\phi}{2}\right)c_1|\uparrow\rangle + \exp\left(\frac{i\phi}{2}\right)c_2|\downarrow\rangle$$

- Dla kąta $\phi = 2\pi$ otrzymujemy:

$$|\alpha\rangle_R = -c_1|\uparrow\rangle - c_2|\downarrow\rangle = -|\alpha\rangle \quad (!!!)$$

- a więc obrót funkcji spinowej o kąt 2π nie jest operacją tożsamościową. Dodanie takiej operacji do grupy podwaja liczbę elementów grupy

\Rightarrow *grupy podwójne*

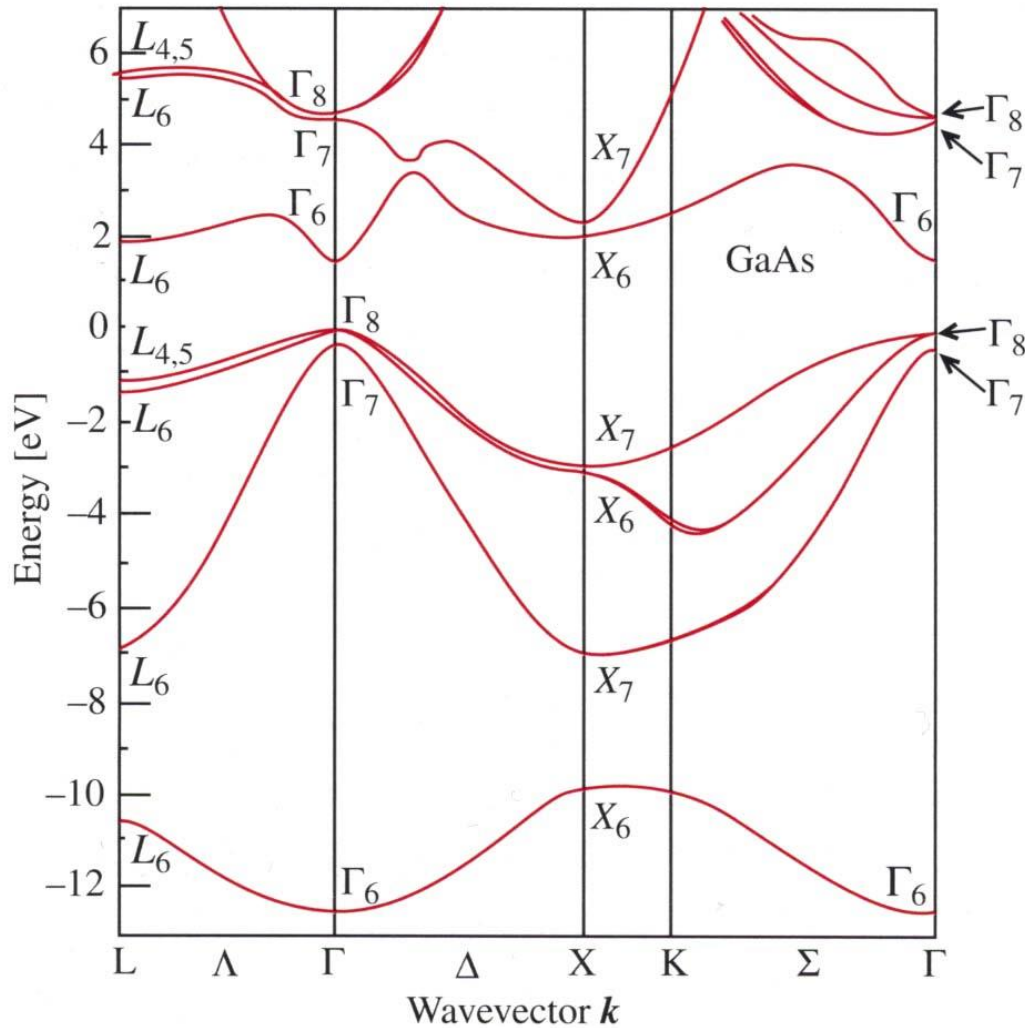
Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego

Table 2.23. Character table of the double group of the point Γ in zinc-blende-type semiconductors

	$\{E\}$	$\{3C_2/3\hat{E}C_2\}$	$\{6S_4\}$	$\{6\sigma/6\hat{E}\sigma\}$	$\{8C_3\}$	$\{\hat{E}\}$	$\{6\hat{E}S_4\}$	$\{8\hat{E}C_3\}$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1	1	1	-1	1
Γ_3	2	2	0	0	-1	2	0	-1
Γ_4	3	-1	-1	1	0	3	-1	0
Γ_5	3	-1	1	-1	0	3	1	0
Γ_6	2	0	$\sqrt{2}$	0	1	-2	$-\sqrt{2}$	-1
Γ_7	2	0	$-\sqrt{2}$	0	1	-2	$\sqrt{2}$	-1
Γ_8	4	0	0	0	-1	-4	0	1

P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors

Nazewnictwo pasm, grupa wektora falowego



GaAs