

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

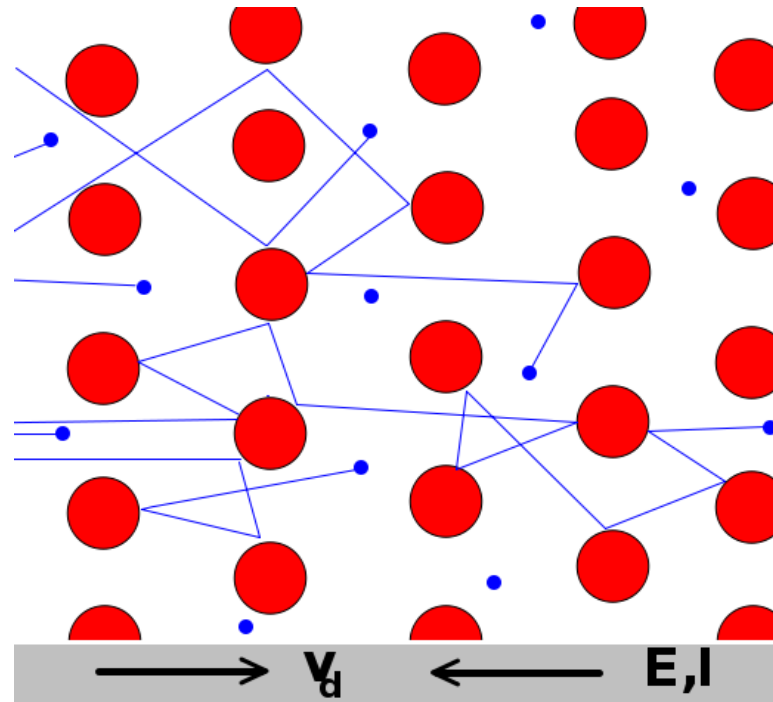
Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

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) – *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 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?

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

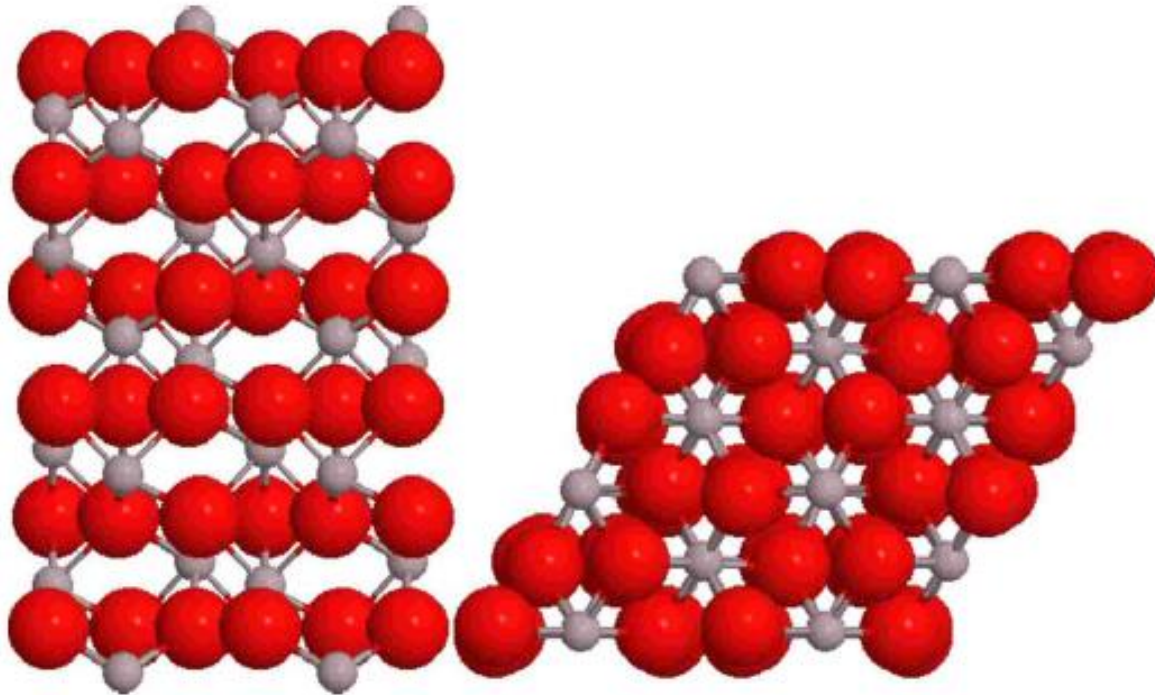


FIG. 1. (Color online) Supercell of Al_2O_3 containing $2 \times 2 \times 1$ copies of the hexagonal unit cell with 120 atoms. Left: side view along the a axis. Right: top view down the c axis.

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

Teoria funkcyjonału 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

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

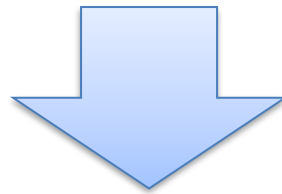
gdzie n – zbiór liczb kwantowych numerujących jednocząstkowe stany kwantowe $\varphi_n(\vec{r})$ o energiach E_n

- 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