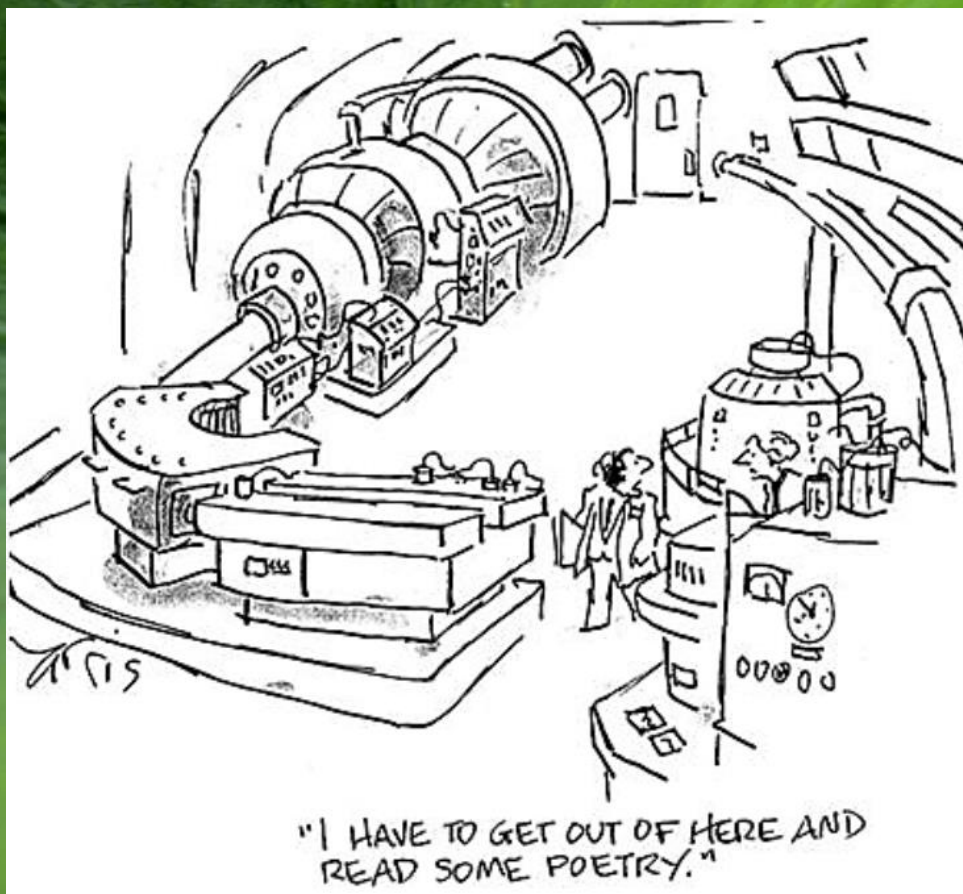


Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

1100-3003



Ciało stałe 3

Wydział Fizyki UW

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

Piotr.Fita@fuw.edu.pl

Krystalografia

Maksymalna intensywność

$$\left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1)} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta\vec{k}(n_2\vec{t}_2)} \right] \left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta\vec{k}(n_3\vec{t}_3)} \right]$$

Kiedy $e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1)} = 1$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_1 = 2\pi h$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_2 = 2\pi k$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_3 = 2\pi l$$

Warunki Lauego

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

$$\Delta\vec{k} \equiv G = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$\vec{g}_i\vec{t}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

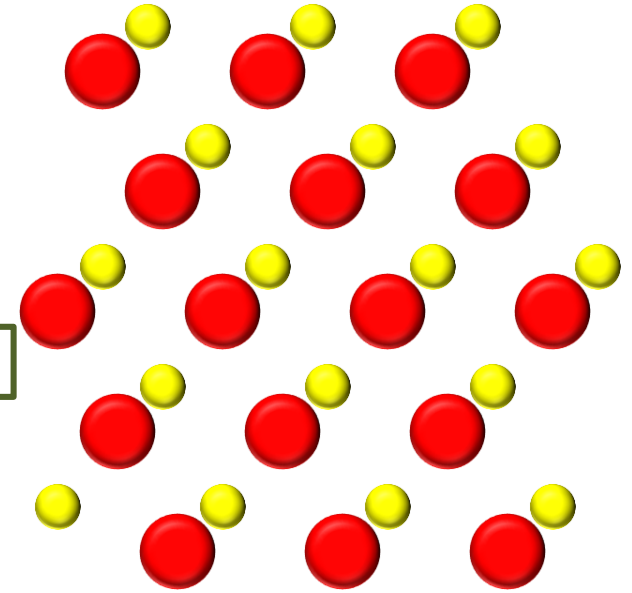
$$|\vec{g}_i| = \frac{2\pi}{a_i}$$

$$\vec{g}_i = 2\pi \frac{\vec{t}_j \times \vec{t}_k}{\vec{t}_i(\vec{t}_j \times \vec{t}_k)}$$

Sieć odwrotna

Structure factor S_G

$$S_G = \int_{cell} dV \rho(\vec{R}) e^{-i\vec{G}\vec{R}}$$



Krystalografia

$$\begin{aligned}\Delta\vec{k}\vec{t}_1 &= 2\pi h \\ \Delta\vec{k}\vec{t}_2 &= 2\pi k \\ \Delta\vec{k}\vec{t}_3 &= 2\pi l\end{aligned}$$

Warunki Lauego

$$\Delta\vec{k} \equiv G = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

sieć odwrotna

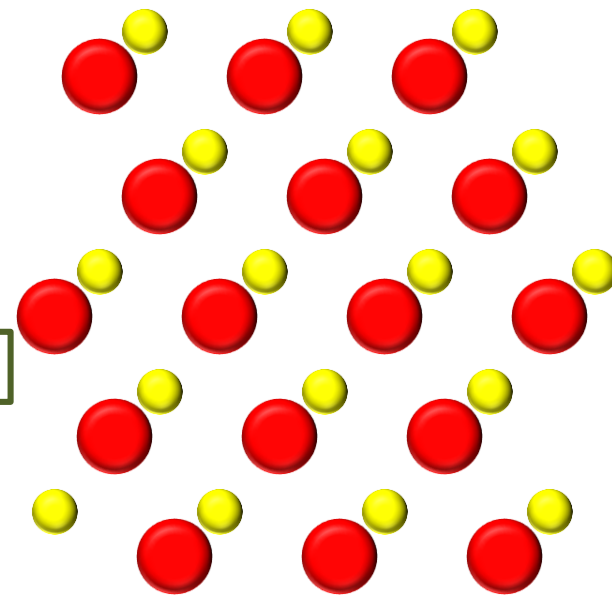
$$\vec{g}_i\vec{t}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

Czynnik struktury S_G $S_G = \int_{cell} dV\rho(\vec{R})e^{-i\vec{G}\vec{R}}$

Geometryczny czynnik strukturalny S_G

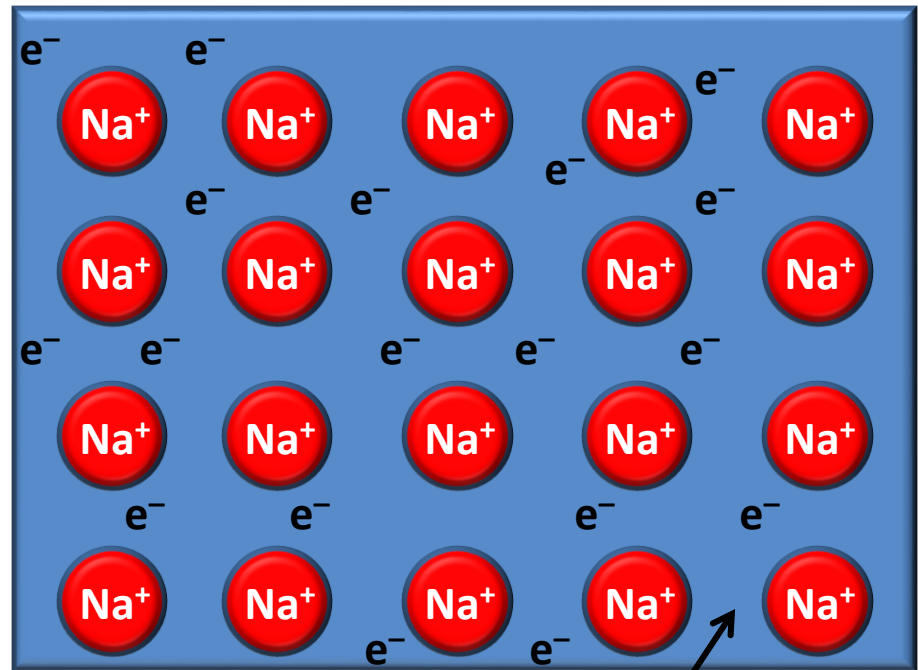
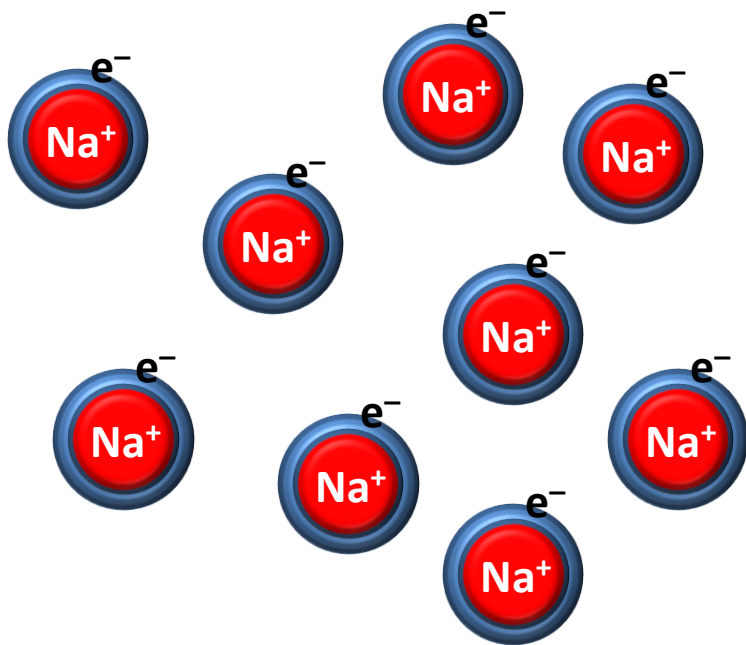
$$\left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} \right] = \left[\sum_j f_j e^{-i\vec{G}(\vec{R}_{0j})} \right] = \sum_j f_j e^{-i2\pi(n_1h+n_2k+n_3l)}$$



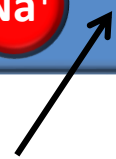
Rodzaje wiązań

Wiązanie metaliczne

Wiązanie chemiczne w metalach, utworzone w wyniku elektrodynamicznego oddziaływania między dodatnio naładowanymi rdzeniami atomowymi, które znajdują się w węzłach sieci krystalicznej, a ujemnie naładowaną **plazmą elektronową (elektronami zdelokalizowanymi, gazem elektronowym)**. Podobne do wiązania kowalencyjnego, ale elektrony tworzące wiązanie są wspólne dla wielkiej liczby atomów.



Electron gas



Klasyczny model współczynnika załamania

Fala e-m w różnych ośrodkach:

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\vec{x}}{dt} + \omega_0^2 \vec{x} = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t} \quad \boxed{\text{model Lorentza}}$$

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\vec{x}}{dt} + \omega_0^2 \vec{x} = \mathbf{0} \quad \boxed{\text{widmo emisji}}$$

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \mathbf{0} + \mathbf{0} = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t} \quad \boxed{\text{fale plazmowe}}$$

Rozwiązanie stacjonarne (*steady state*):

$$\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{i\omega t}$$

Klasyczny model współczynnika załamania

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \mathbf{0} + \mathbf{0} = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t}$$

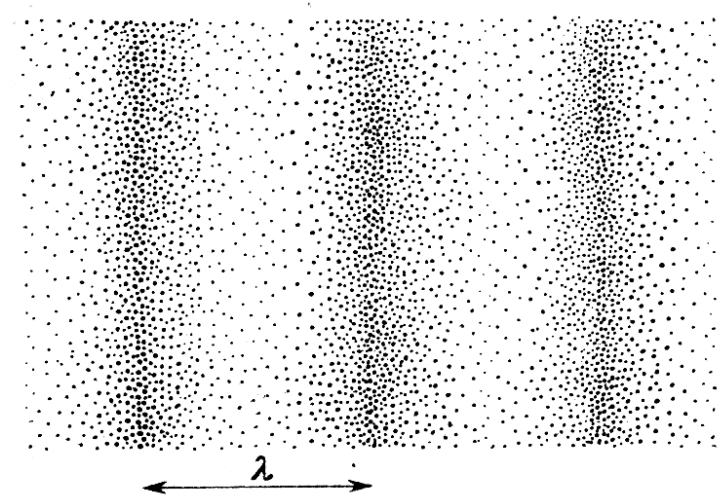
fale plazmowe

Rozwiązanie stacjonarne:

$$\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{i\omega t}$$

Swobodne nośniki: $\vec{j} = \sigma \vec{E}$

$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\epsilon_L - \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \right) \vec{E}$$



- zjonizowane gazy, (np. w lampach gazowych, w atmosferach gwiazd i jonosferach planet),
- plazma,
- plazma w ciele stałym - czyli gaz swobodnych nośników znajdujący się w metalach lub półprzewodnikach,
- ciecze - jak elektrolity czy roztopione przewodniki.

Fale plazmowe

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \mathbf{0} + \mathbf{0} = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t}$$

fale plazmowe

Rozwiązanie stacjonarne:

$$\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{i\omega t}$$

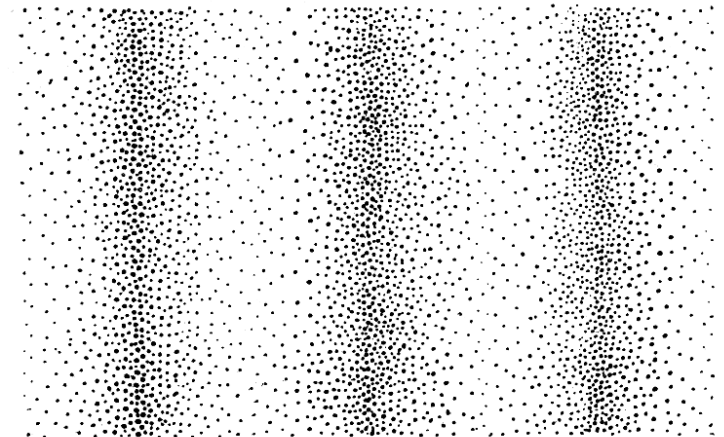
$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = -\frac{\omega^2}{c^2} \left(\varepsilon_L - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m \omega^2} \right) \vec{E}$$

Longitudinal wave (*fala podłużna*): $\vec{k} \parallel \vec{E}$

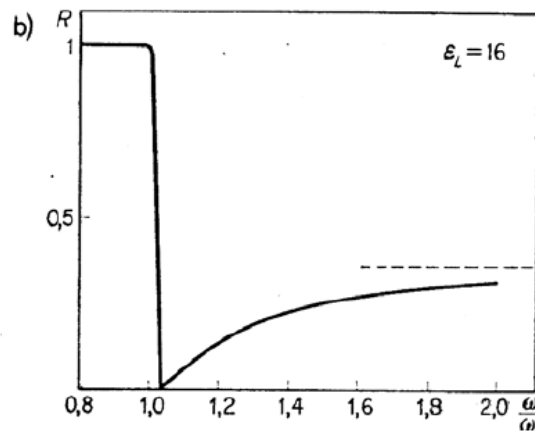
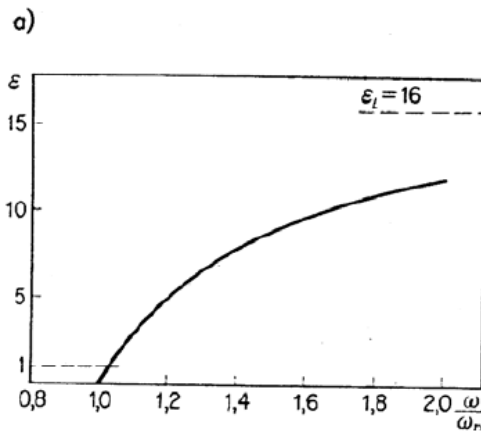
$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = 0 \quad \omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_L m}$$

The transverse wave (*fala poprzeczna*): $\vec{k} \perp \vec{E}$

$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_L \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_L \varepsilon(\omega)$$



$$R = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$



Fale plazmowe

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \mathbf{0} + \mathbf{0} = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t}$$

$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = -\frac{\omega^2}{c^2} \left(\epsilon_L - \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \right) \vec{E}$$

Longitudinal wave (*fala podłużna*): $\vec{k} \parallel \vec{E}$

$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = 0 \quad \omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\epsilon_0 \epsilon_L m}$$

The transverse wave (*fala poprzeczna*): $\vec{k} \perp \vec{E}$

$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_L \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_L \epsilon(\omega)$$

$$R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (\text{with damping})$$

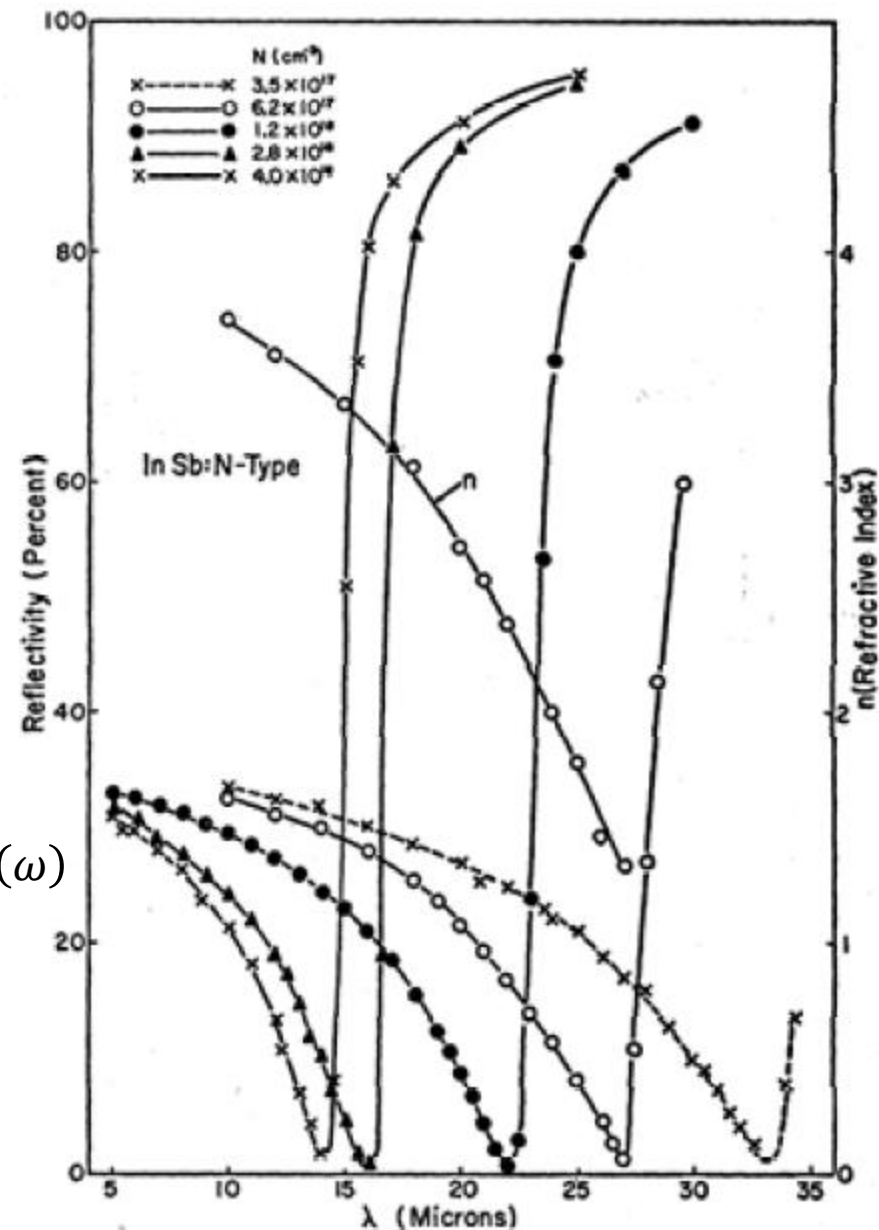
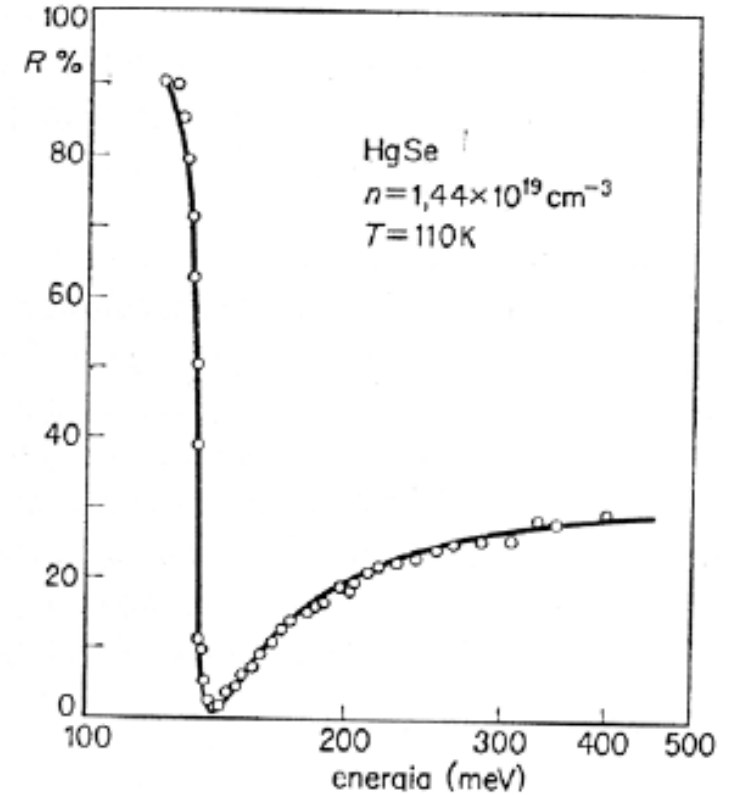
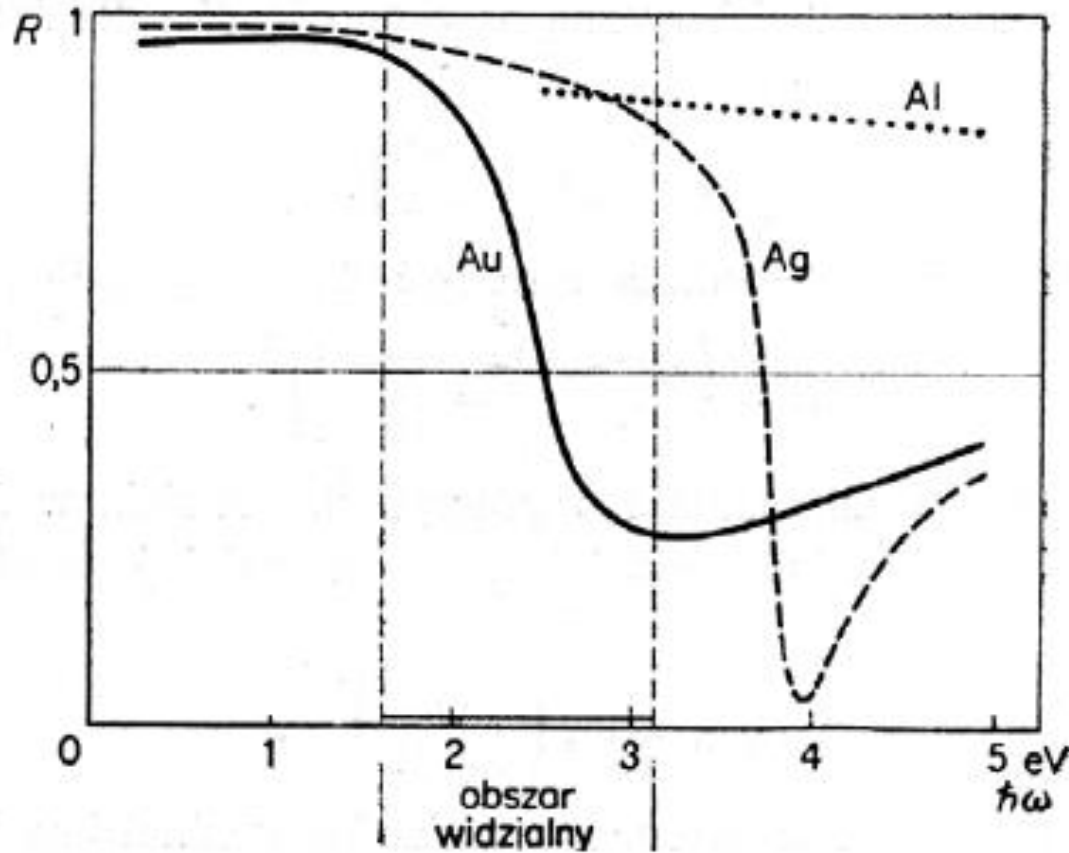


FIG. 8. Reflectivity vs wavelength for five *n*-type indium antimonide samples. The refractive index curve labeled *n* is for the sample with $N = 6.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Fale plazmowe

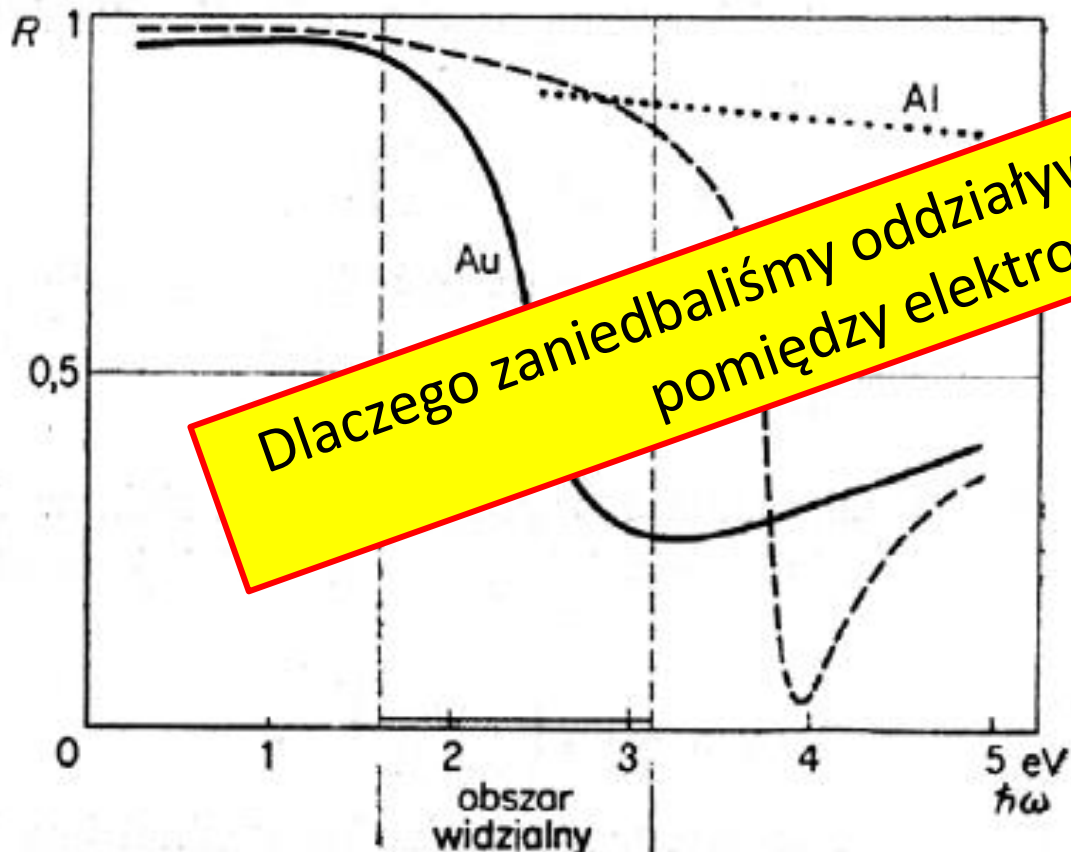
$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \mathbf{0} + \mathbf{0} = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t}$$



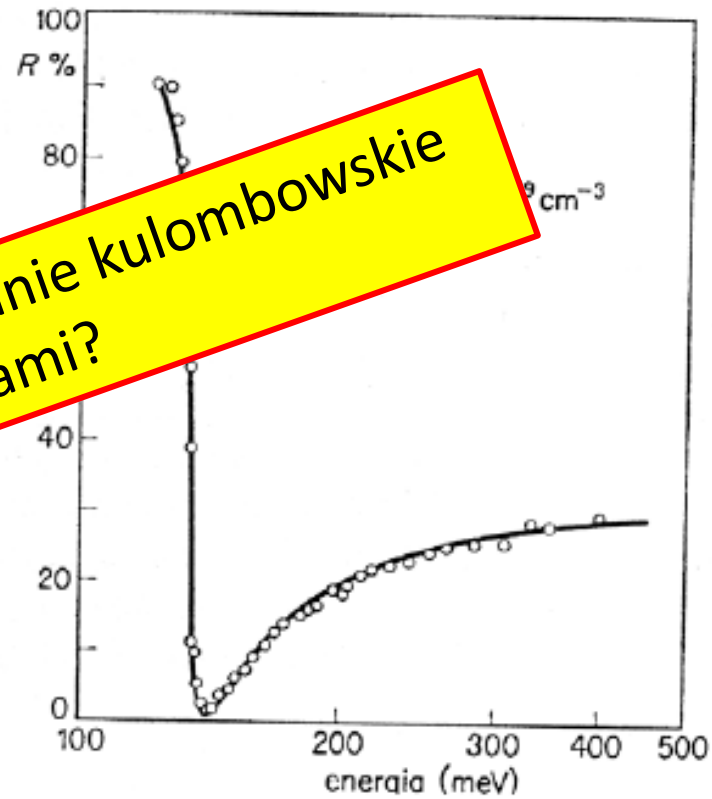
$$R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

Fale plazmowe

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + 0 + 0 = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t}$$



Dlaczego zaniedbaliśmy oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami?



$$R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



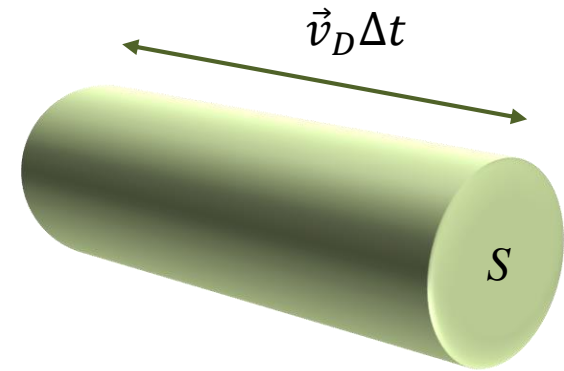
Paul Karl Ludwig Drude
1863-1906

Current density:

$$\vec{j} = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{1}{S} \frac{\Delta(-enV)}{\Delta t} = \frac{ne S \vec{v}_D \Delta t}{S \Delta t}$$

$$\vec{j} = -en\vec{v}_D$$

Prędkość dryfu $\vec{v}_D = \langle \vec{v} - \vec{v}_{therm} \rangle$



Model Drudego. Model przewodnictwa metali zaproponowany ok. 1900 r., wkrótce po odkryciu elektronu.

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{m}{\tau} \vec{v} = -e\vec{E}$$

Po wyłączeniu pola \vec{E} prędkość \vec{v} powraca do prędkości termicznej (wykładniczo: τ)

Dla stanu stacjonarnego: $\frac{d\vec{v}}{dt} = 0 \Rightarrow \vec{v} \equiv \vec{v}_D = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}$

Ruchliwość: $\mu = \frac{e\tau}{m}$

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



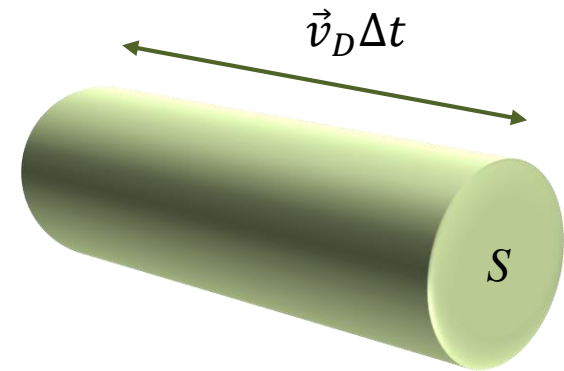
Paul Karl Ludwig Drude
1863-1906

Gęstość prądu:

$$\vec{j} = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{1}{S} \frac{\Delta(-enV)}{\Delta t} = \frac{ne}{S} \frac{S\vec{v}_D \Delta t}{\Delta t}$$

$$\vec{j} = -en\vec{v}_D$$

Prędkość dryfu $\vec{v}_D = \langle \vec{v} - \vec{v}_{therm} \rangle$



$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2}{m} \tau \approx \frac{ne^2}{m} \frac{l}{\langle v \rangle}$$

W jaki sposób policzyć średnią prędkość elektronów?

$$\tau \sim 1 - 500 \text{ fs}$$

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



Paul Karl Ludwig Drude
1863-1906

W jaki sposób policzyć średnią prędkość elektronów?

Drude: gaz doskonały, rozkład Boltzmana $\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \dots 300K \dots = 1,2 \cdot 10^5 \frac{m}{s}$$

Czyste metale w $T = 300 K$ $\langle l \rangle \approx 0,1 \mu m$,
w $T = 4 K$ $\langle l \rangle \approx 1cm$



Arnold Johannes
Wilhelm Sommerfeld
(1868 –1951)

Sommerfeld: zdegenerowany gaz Fermiego (rozkład Fermiego-Diraca):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = 1,3 \cdot 10^6 \frac{m}{s} \quad \langle l \rangle \approx 0.05 - 1 \mu m$$

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



Paul Karl
1868

W jaki sposób policzyć średnią prędkość elektronów?

Drude: gaz doskonały, rozkład Boltzmana

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

$$\frac{3}{2} k_B T$$

W niskich temperaturach i czystych metalach $\langle l \rangle$ może być jeszcze większe (rzędu milimetrów)!

W oparciu o mechanikę klasyczną nie da się wytłumaczyć „przeźroczystości” metalu dla nośników!

Koniec modeli klasycznych.

Sommerfeld

gaz Fermiego (rozkład Fermiego-Diraca):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = 1,3 \cdot 10^6 \frac{m}{s}$$

$$\langle l \rangle \approx 0.05 - 1 \mu m$$



Arnold Johannes
Wilhelm Sommerfeld
(1868 – 1951)

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



Paul Karl Ludwig Drude
1868–1906

W jaki sposób policzyć średnią prędkość elektronów?

Drude: gaz doskonały, rozkład Boltzmana $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \dots 300K \dots$$

Czyste metale
w T₀ ...

Dygresja: Drude, Sommerfeld
Który KLASYCZNY model lepszy?



Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld
(1868–1951)

Sommerfeld: zdegenerowany gaz Fermiego (rozkład Fermiego-Diraca):

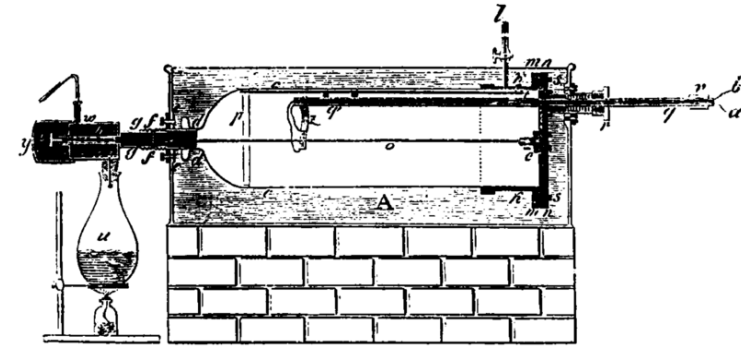
$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = 1,3 \cdot 10^6 \frac{m}{s} \quad \langle l \rangle \approx 0.05 - 1 \mu m$$

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Prawo Wiedemanna-Franza: stosunek przewodnictwa cieplnego κ i przewodnictwa elektrycznego σ w dowolnym metalu jest wprost proporcjonalny do temperatury (L – stała Lorentza)

$$L_{Drude} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1,11 \cdot 10^{-8} \frac{W\Omega}{K^2}$$

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



$$L_{Sommerfeld} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \frac{W\Omega}{K^2}$$



Lepszy wynik!

Table 5 Experimental Lorenz numbers

$L \times 10^8$ watt-ohm/deg ²			$L \times 10^8$ watt-ohm/deg ²		
Metal	0°C	100°C	Metal	0°C	100°C
Ag	2.31	2.37	Pb	2.47	2.56
Au	2.35	2.40	Pt	2.51	2.60
Cd	2.42	2.43	Sn	2.52	2.49
Cu	2.23	2.33	W	3.04	3.20
Mo	2.61	2.79	Zn	2.31	2.33

Ch. Kittel

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Przybliżenie Borna Oppenheimera

Pełny nierelatywistyczny hamiltonian układu jąder i elektronów:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\begin{aligned} H(\vec{r}, \vec{R}) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \\ &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N < K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r}) + G(\vec{R}) \end{aligned}$$

Współrzędne podukładu elektronowego i podukładu jądrowego (jonowego) są przemieszane, separacja zmiennych elektronowych i jądrowych jest niemożliwa

Trzeba zastosować **przybliżenie adiabatyczne Borna-Oppenheimera**

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Metoda LCAO

Rozwiązanie równania elektronowego wymaga metod numerycznych

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

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:

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

Każdy z jednoelektronowych spinorbitali $\varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n)$ musi być inny – dwa spinorbitale mogą np. mieć tę samą część orbitalną, ale wtedy muszą się różnić spinem

$$\varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n) = \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \text{ lub } \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Metoda DFT



The Nobel Prize in Chemistry 1998
Walter Kohn, John Pople

The Nobel Prize in Chemistry 1998

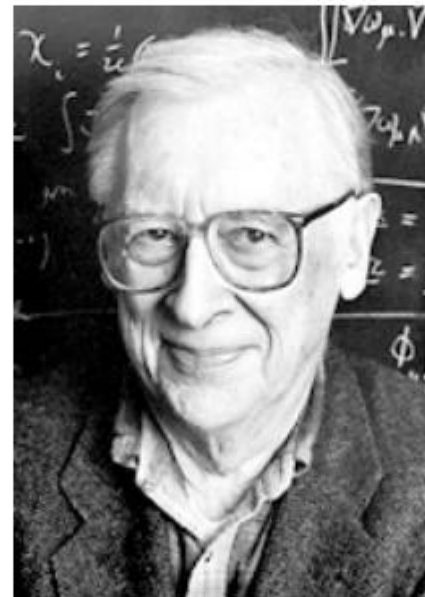
Nobel Prize Award Ceremony

Walter Kohn

John Pople



Walter Kohn



John A. Pople

The Nobel Prize in Chemistry 1998 was divided equally between Walter Kohn "for his development of the density-functional theory" and John A. Pople "for his development of computational methods in quantum chemistry".

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Przybliżenie Hartree (jednoelektronowe)

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

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

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

Czyli

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

Jeśli każdy potencjał jest taki sam $V_1(\vec{r}_1) \approx V_2(\vec{r}_2) \approx \dots \approx V_n(\vec{r}_n) \approx V(\vec{r})$ dostajemy jednoelektronowe równanie Schrödingera:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}_i) = E_i \varphi_i(\vec{r}_i)$$

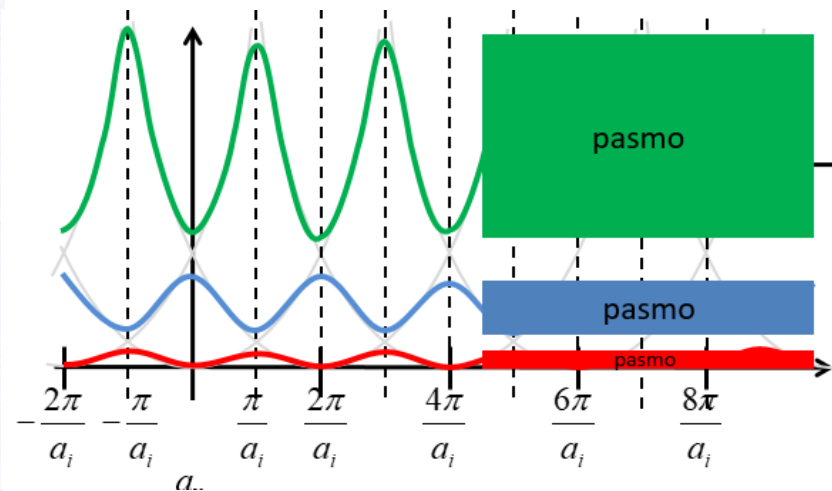
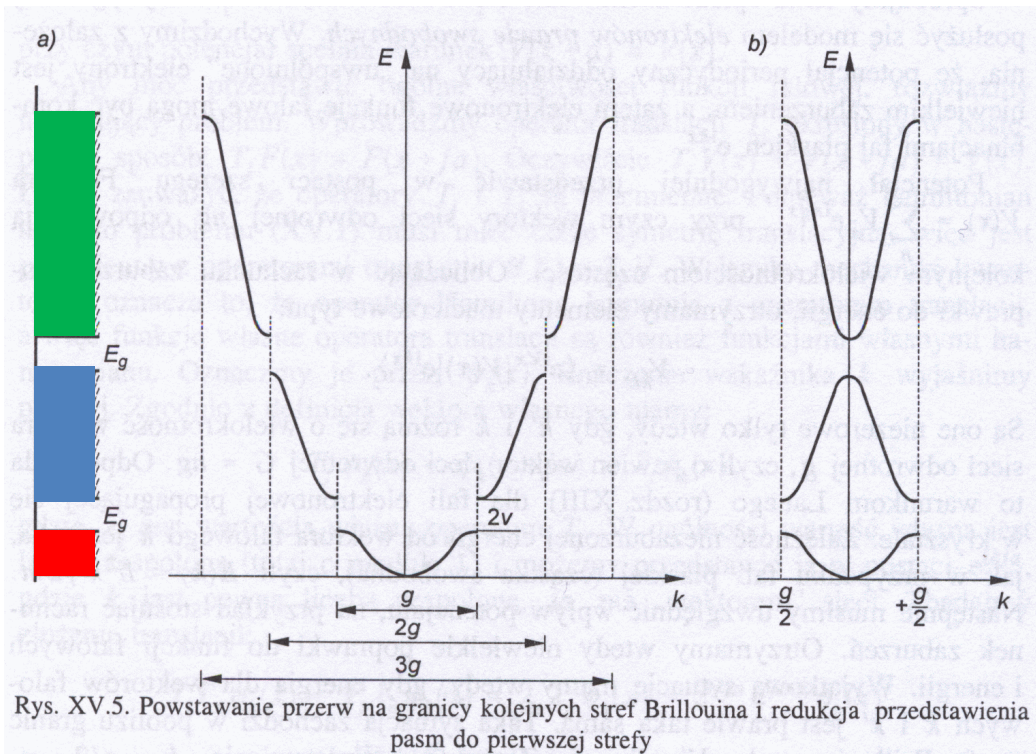
Tym razem i oznacza zbiór liczb kwantowych numerujących jednocząstkowe stany kwantowe $\varphi_i(\vec{r}_i)$ o energiach E_i . Stany jednocząstkowe podlegają zasadzie Pauliego.

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! (np. renormalizacja przerwy energetycznej)

Nasz cel:

Twierdzenie Blocha

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Przybliżenia:

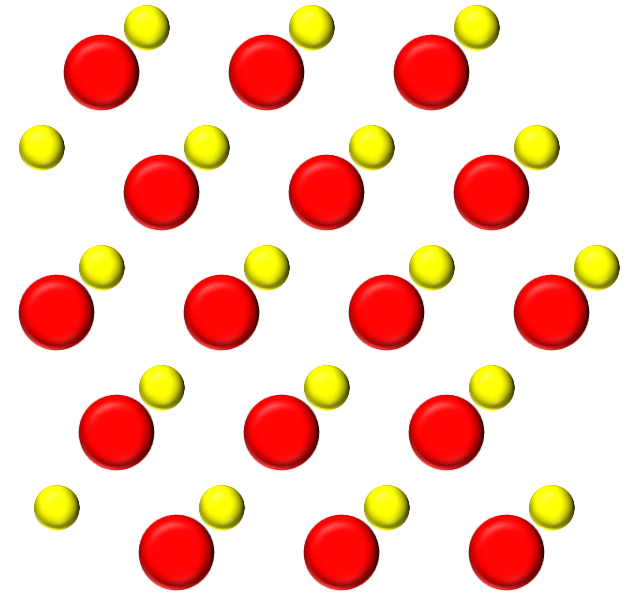
Rdzenie nieruchome, ustawione w sieć przestrzenną.

Przybliżenie jednoelektronowe (przybliżenie Hartree'ego)

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

lub przybliżenie Hartree-Focka (wyznacznik Slatera).

Metoda pola samouzgodnionego - sprowadzamy zagadnienie wieloelektronowe do rozważania jednego elektronu znajdującego się w potencjale pochodzącym od jonów w węzłach i pozostałych elektronów.



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

„Jednoelektronowe” równanie Schrödingera

Potencjał efektywny, periodyczny z okresem sieci, jednakowy dla wszystkich elektronów.

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$$

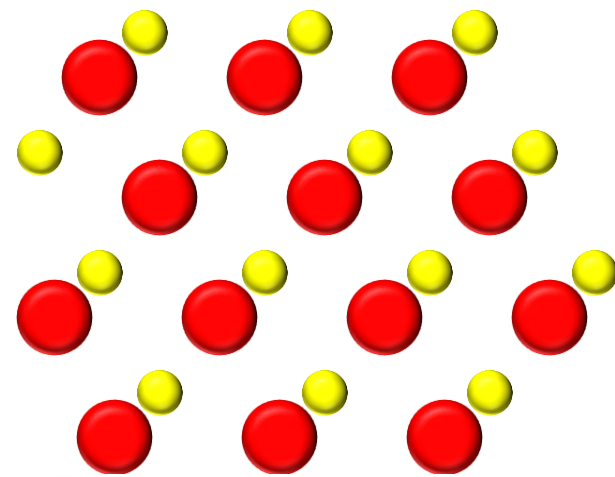
Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Jeśli potencjał jest periodyczny $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$
to rozwiązania równania Schrödingera

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n,\vec{k}} \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Wektory sieci Bravais



mają postać:

fala płaska

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

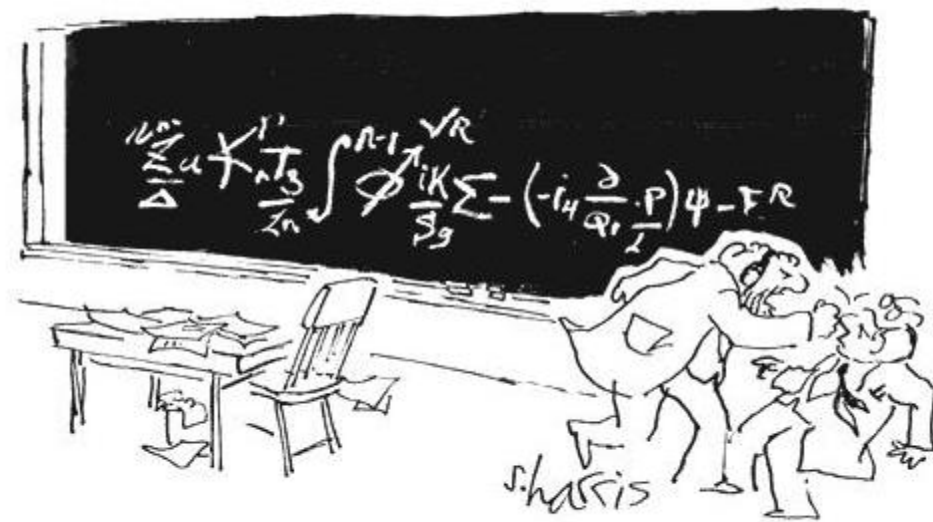
funkcja Blocha,
stan Blocha

amplituda Blocha,
obwiednia Blocha

gdzie tzw. f. Blocha:

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

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



"You want proof? I'll give you proof!"

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Dowód:

Operator translacji $\hat{T}_{\vec{R}}$ $\hat{T}_{\vec{R}}(f(\vec{r})) = f(\vec{r} + \vec{R})$

Potencjał periodyczny z okresem sieci $\hat{T}_{\vec{R}}(V(\vec{r})) = V(\vec{r} + \vec{R})$

Taki hamiltonian z potencjałem periodycznym:

$$\hat{T}_{\vec{R}}(\hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r})) = \hat{H}(\vec{r} + \vec{R})\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{H}(\vec{r})\hat{T}_{\vec{R}}(\psi(\vec{r}))$$

$$\hat{T}_{\vec{R}}\hat{T}_{\vec{R}'}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R} + \vec{R}') = \hat{T}_{\vec{R}'}\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) \quad \text{operatory translacji są przemienne!}$$

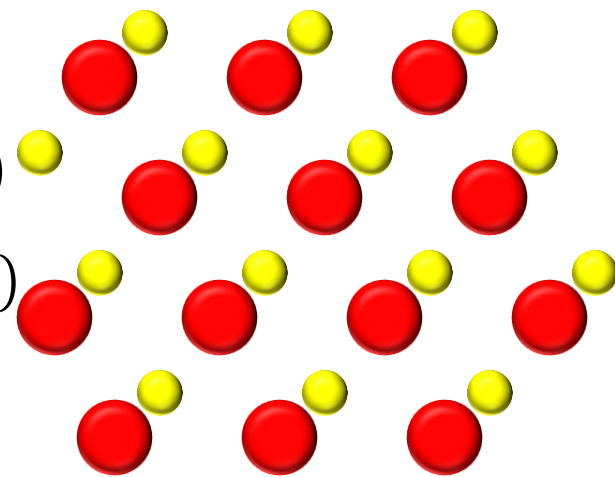
Funkcje własne $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ operatora translacji $\hat{T}_{\vec{R}}$:

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = C(\vec{R})\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{if(\vec{R})}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad |C(\vec{R})|^2 = 1$$

$$\text{gdzie } f(\vec{R} + \vec{R}') = f(\vec{R}) + f(\vec{R}')$$

$$f(0) = 0$$

$$\Rightarrow f(\vec{R}) = \vec{k}\vec{R}$$



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Dowód:

Operator translacji $\hat{T}_{\vec{R}}$ $\hat{T}_{\vec{R}}(f(\vec{r})) = f(\vec{r} + \vec{R})$

Funkcje własne $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ operatora translacji $\hat{T}_{\vec{R}}$:

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = C(\vec{R})\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{if(\vec{R})}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Oznaczmy naszą funkcję $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ gdzie n odróżnia różne funkcje o tym samym \vec{k} .

Zdefiniujmy:

$$u_{n,\vec{k}} = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{-i\vec{k}\vec{r}}$$

$$\hat{T}_{\vec{R}}(u_{n,\vec{k}}) = \hat{T}_{\vec{R}}(\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{-i\vec{k}\vec{r}}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{-i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R})} = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{-i\vec{k}\vec{r}} = u_{n,\vec{k}}$$

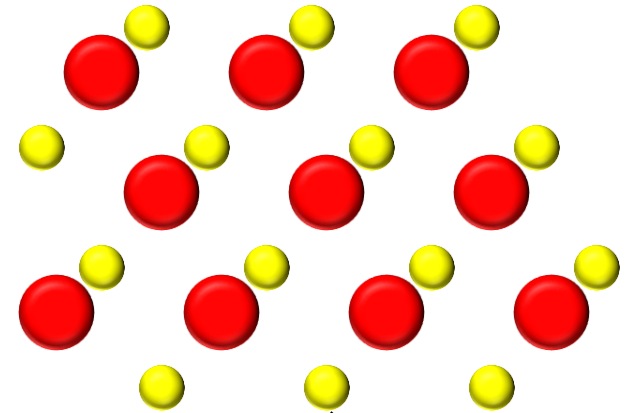
Stąd:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Stany własne elektronu w potencjale periodycznym opisują dwie liczby kwantowe n i \vec{k} , gdzie:

\vec{k} – wektor falowy

n – opisuje pasma energetyczne (za chwilę!)



funkcja okresowa



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Funkcją Blocha nazywamy rozwiązanie w postaci:

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

w ogólności funkcja
nieperiodyczna

funkcja periodyczna,
tzw. czynnik Blocha

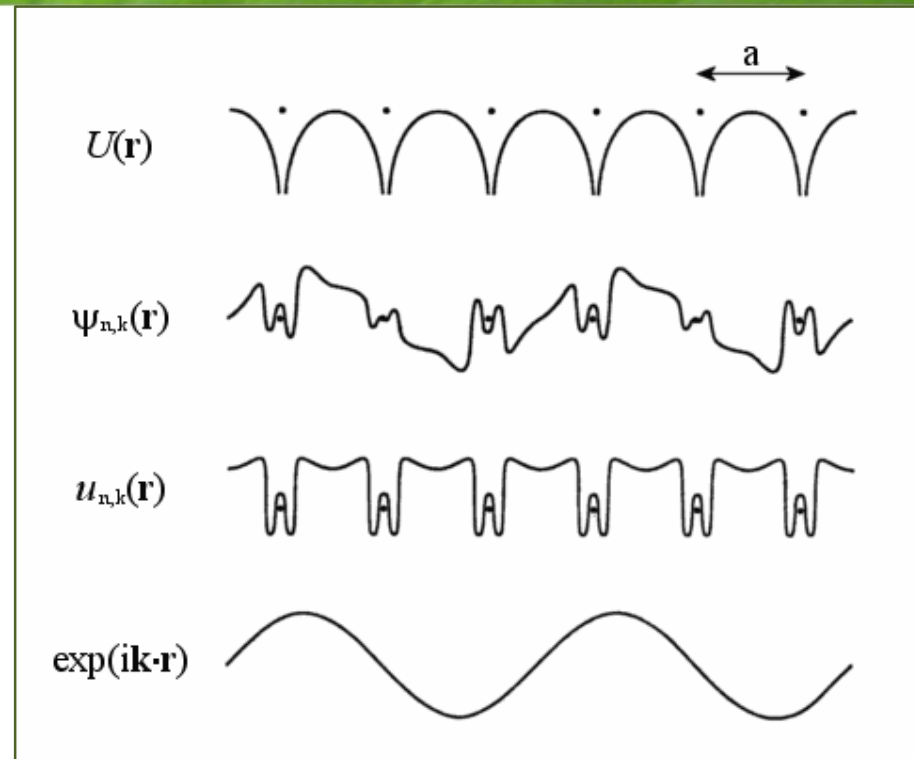
Przykład: Ruch elektronu w stałym potencjale

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$$

podstawiamy $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = 1 e^{i\vec{k}\vec{r}}$

Rozwiązaniem jest $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V$

Operator pędu $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ dostajemy $\hat{p}\psi(\vec{r}) = \hbar k \psi(\vec{r})$. Dla stałego potencjału rozwiązania równania Schrödingera są funkcjami własnymi operatora pędu. Pęd jest dobrze określony, wartość własna operatora pędu $\hat{p} = \hbar k$ (sens fizyczny wektora falowego \vec{k}).



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Przykład:

Ruch elektronu w potencjale periodycznym.

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r})$$
$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

Rozwiązaniem jest oczywiście:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

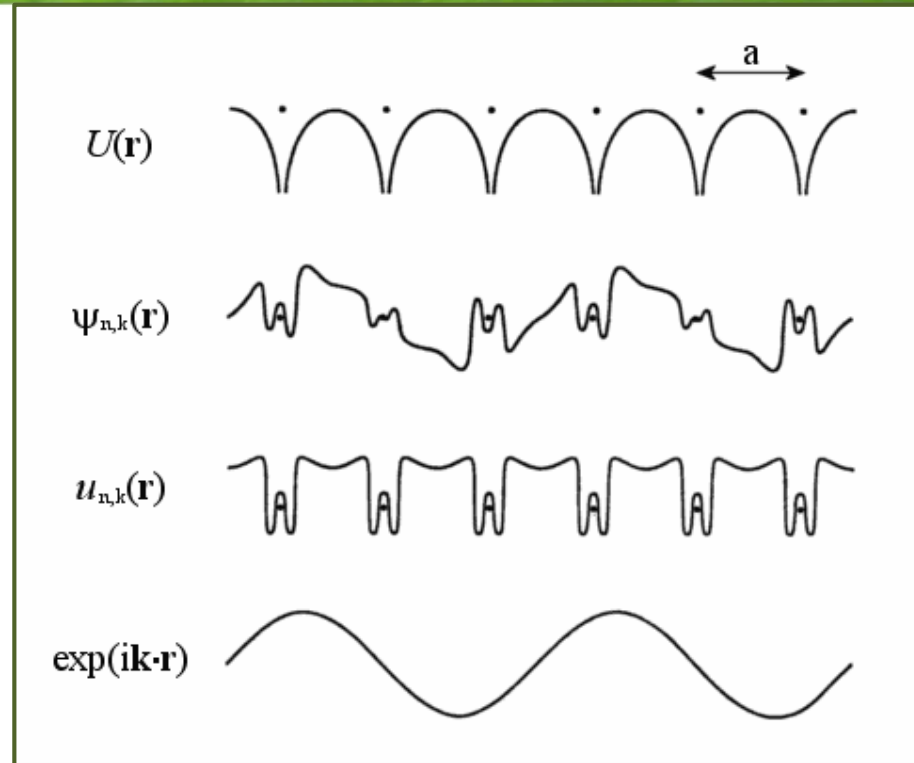
Łatwo można pokazać (Ibach, Luth):

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

Tym razem $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ dostajemy $\hat{p}\psi(\vec{r}) = -i\hbar(i\vec{k} + \nabla u_{n,\vec{k}})e^{i\vec{k}\vec{r}} \neq \hbar\vec{k}\psi(\vec{r})$.

Funkcja Blocha nie opisuje elektronu o dobrze określonym pędzie!

$\hbar\vec{k}$ nazywa się *kwazipędem* lub *pędem krystalicznym*.



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

$$\hat{p}\psi(\vec{r}) = -i\hbar(i\vec{k} + \nabla u_{n,\vec{k}})e^{i\vec{k}\vec{r}} \neq \hbar\vec{k}\psi(\vec{r}).$$

$\hbar\vec{k}$ nazywa się kwazipędem lub pędem krystalicznym.

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

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

Zasada zachowania energii nie ulega zmianie

$$\sum_i E_i = \sum_i E_i'$$

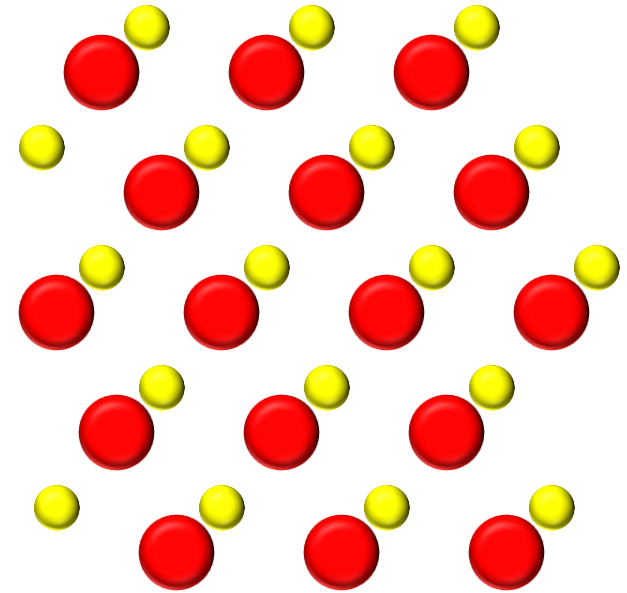
Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

funkcja Blocha,
stan Blocha

amplituda Blocha,
obwiednia Blocha



Pokazaliśmy, że rozwiązanie jednoelektronowego równania Schrödingera w potencjale periodycznym ma postać modulowanej fali płaskiej o okresie sieci:

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

Wprowadziliśmy oznaczenie n dla różnych rozwiązań odpowiadających temu samemu \vec{k} (*indeks pasm*). Wektor \vec{k} należy wtedy do *pierwszej strefy Brillouina*.

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

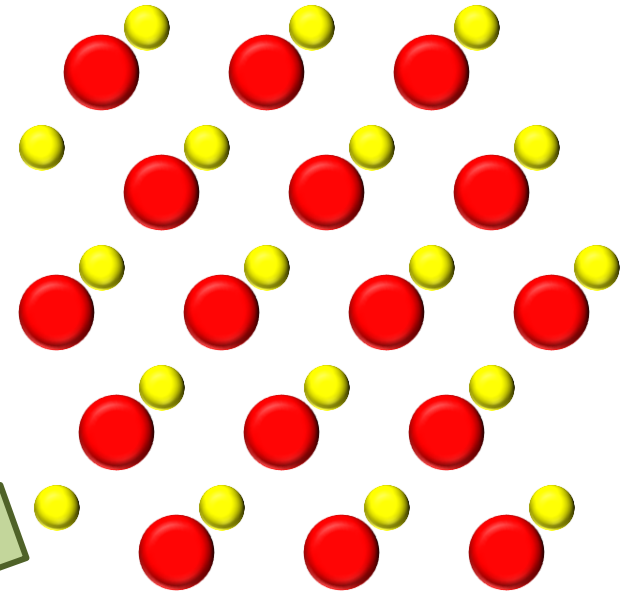
Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

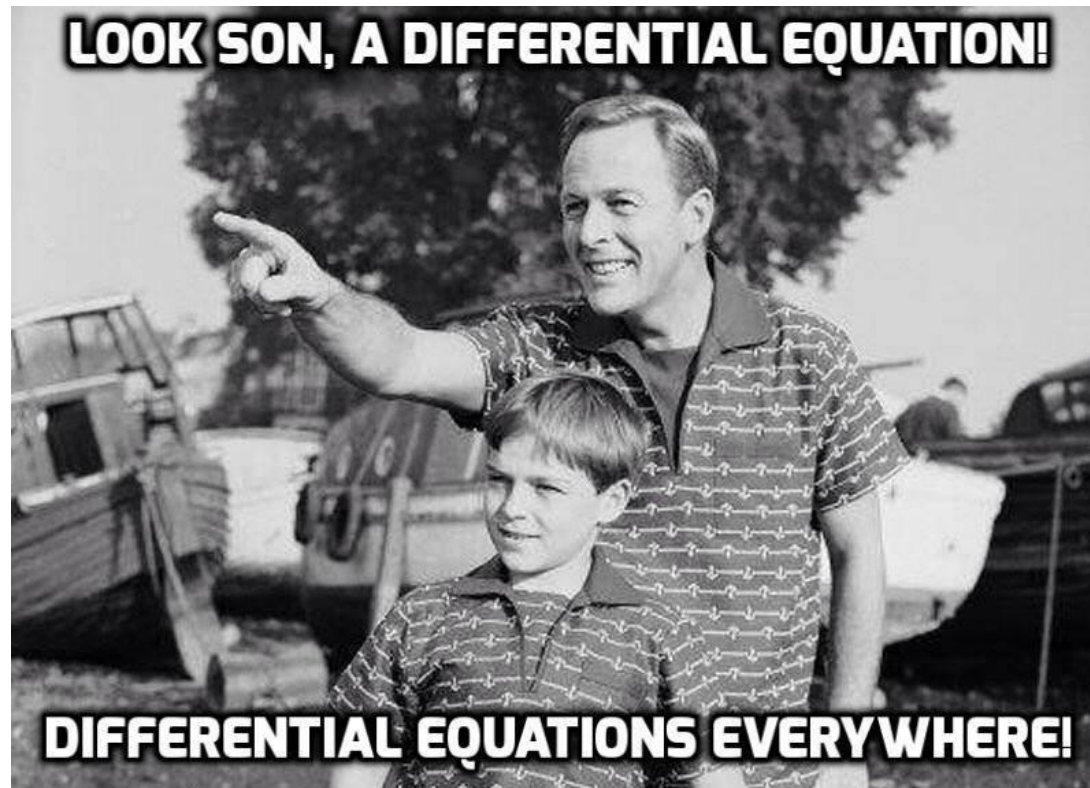
Właściwości funkcji Blocha: $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$

1. $u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$
2. $\varphi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$
3. $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G})$
4. Inwersja w przestrzeni $E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$
5. Inwersja w czasie (bez pola magnetycznego)
 $E_n(\vec{k}, \uparrow) = E_n(-\vec{k}, \downarrow)$

Przy tablicy



Periodic potential



Periodic potential

Bloch theorem

Periodic potential we can expand as a Fourier series:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r})$$

The wavefunction can be represented as a sum of plane waves of different wavelengths satisfying periodic boundary conditions :

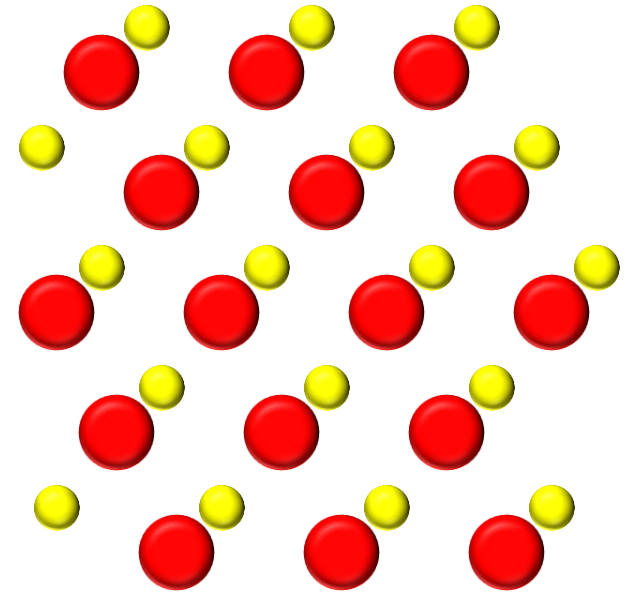
$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

Schrödinger equation:

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

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

This is an equation for E and $C_{\vec{k}}$ for all vectors \vec{k}, \vec{r} and \vec{G} .



See also: Ibach, Luth „Solid State Physics”

Periodic potential

Bloch theorem

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

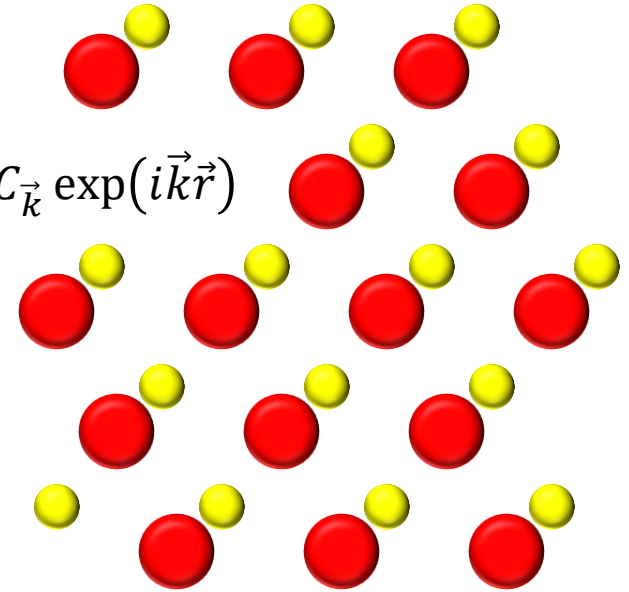
The sum is over all \vec{k}, \vec{G} , therefore:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}, \vec{G}} C_{\vec{k}} V_{\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] &= \dots \vec{k} + \vec{G} \rightarrow \vec{k} \dots \\ &= \sum_{\vec{k}, \vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} V_{\vec{G}} \exp[i\vec{k}\vec{r}] \end{aligned}$$

We get Schrödinger equation in a form:

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

That must be met for each vector \vec{r} .



Periodic potential

Bloch theorem

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

for each vector \vec{r} .

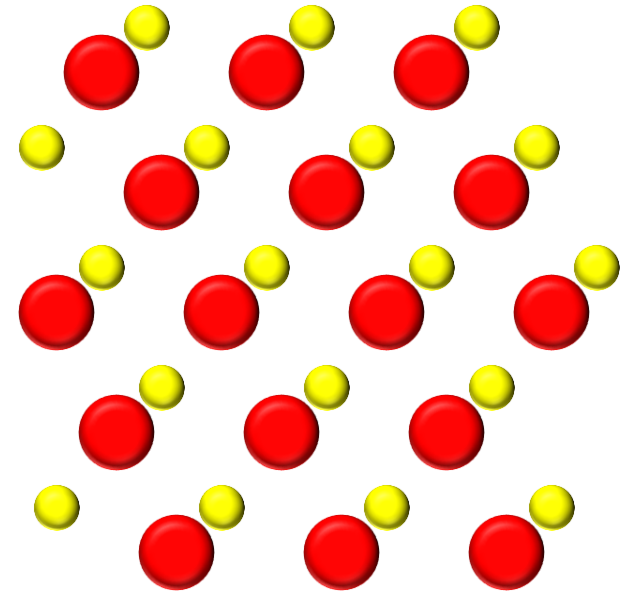
Thus, for each vector \vec{k} we got equation for coefficients $C_{\vec{k}}$ and E :

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

In this equation for $C_{\vec{k}}$ also coefficients shifted by \vec{G} like $C_{\vec{k}-\vec{G}_1}, C_{\vec{k}-\vec{G}_2}, C_{\vec{k}-\vec{G}_3}$ appear (but others do not, even when we started for any \vec{k} !).

This equation couples those expansion coefficients $\varphi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$, whose \vec{k} - values differ from one another by a reciprocal lattice vector \vec{G} .

Conclusion?



Try to plot the matrix of this equation

$$\begin{bmatrix} C_{k_1} \\ C_{k_2} \\ C_{k_2} \\ \dots \\ C_{k_n} \end{bmatrix}$$

Periodic potential

Bloch theorem

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

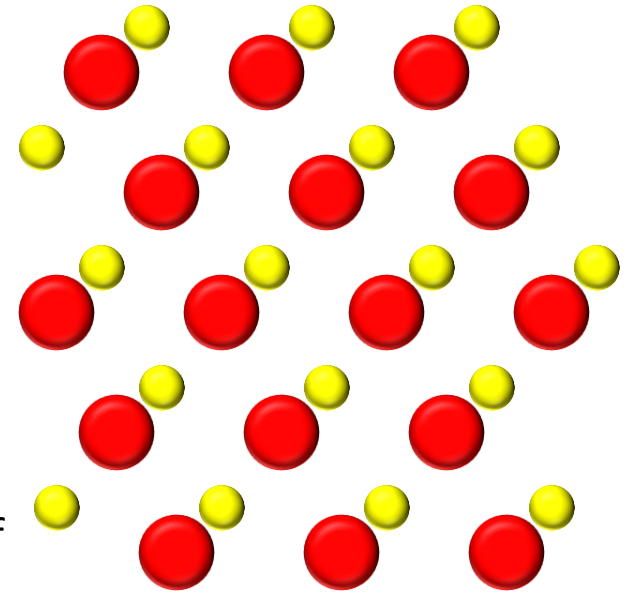
We do not need to solve these equations for all vectors \vec{G} – we can find a solution in **one** unit cell of the reciprocal lattice and copy it N times (N – number of unit cells)!

Thus we can find eigenvalues $E \rightarrow E_{\vec{k}} \rightarrow E(\vec{k})$ corresponding to the wave-function $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ represented as a superposition of plane waves whose wave vectors \vec{k} differ only by reciprocal lattice vectors \vec{G} .

Wave vector \vec{k} is a good quantum number according to which the energy eigenvalues and quantum states may be indexed. Thus the function $\varphi(\vec{r})$ is the superposition of $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ of energies $E(\vec{k})$

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

(later on we introduce coefficient n for different solutions of $E_{\vec{k}}$ corresponding to the same \vec{k})



Periodic potential

Bloch theorem

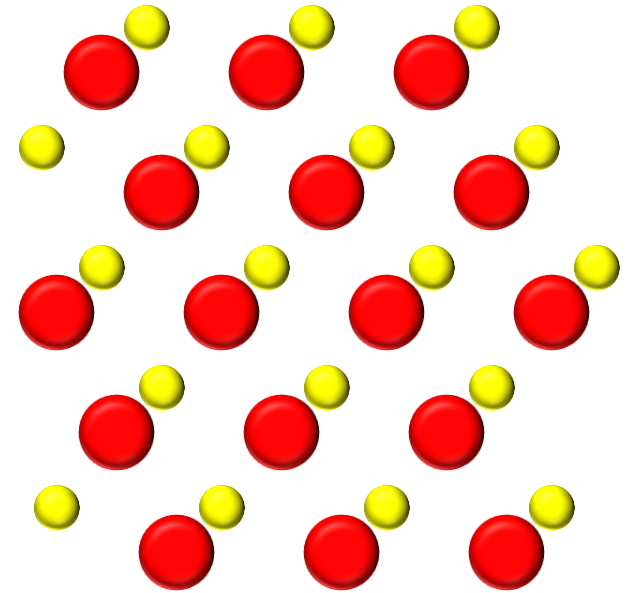
Wave-function which is the solution of the Schrodinger equation $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ is represented as a superposition of plane waves whose wave vectors \vec{k} differ only by reciprocal lattice vectors \vec{G} and it has energies $E_{\vec{k}} = E(\vec{k})$:

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

Each vector $\vec{k} - \vec{G}$ can enumerate states; it is convenient to choose the shortest vector (which belongs to the first Brillouin zone).

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

The function $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ is a Fourier series over reciprocal lattice points \vec{G} , and thus has the periodicity of the lattice.



Conclusion?

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Funkcje Blocha, których wektory falowe różnią się o wektor przestrzeni odwrotnej \vec{G} są takie same!
$$\psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

Proof:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}}, \quad \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad \Rightarrow \quad \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C(\vec{k} - \vec{G}) e^{-i\vec{k}\vec{r}}$$

$$\begin{aligned} \psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) &= u_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} = \sum_{\vec{G}'} C(\vec{k} + \vec{G} - \vec{G}') e^{-i\vec{G}'\vec{r}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} = \dots \\ &= \sum_{\vec{G}''} C(\vec{k} - \vec{G}'') e^{-i\vec{G}''\vec{r}} e^{i(\vec{k})\vec{r}} = \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

Co z energią?

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right) \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = E(n, \vec{k}) \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r})$$

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right) \psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r})$$

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Funkcje Blocha, których wektory falowe różnią się o wektor przestrzeni odwrotnej \vec{G} są takie same!

$$\psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r})$$

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

Proof:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}}, \quad \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad \Rightarrow \quad \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C(\vec{k} - \vec{G}) e^{-i\vec{k}\vec{r}}$$

$$\begin{aligned} \psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) &= u_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} = \sum_{\vec{G}'} C(\vec{k} + \vec{G} - \vec{G}') e^{-i\vec{G}'\vec{r}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} = \dots \\ &= \sum_{\vec{G}''} C(\vec{k} - \vec{G}'') e^{-i\vec{G}''\vec{r}} e^{i(\vec{k})\vec{r}} = \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

Co z energią?

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right) \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = E(n, \vec{k}) \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r})$$

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right) \psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r})$$

Energia jest periodyczną funkcją wektora falowego \vec{k} !

$$\Rightarrow E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G})$$

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

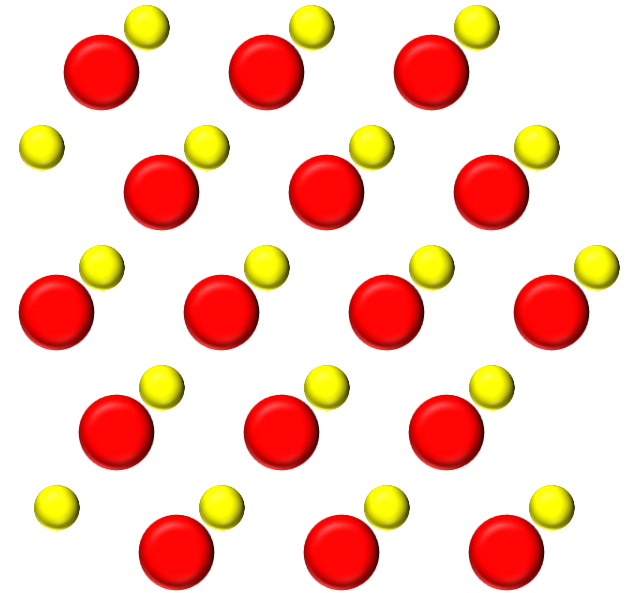
Właściwości funkcji Blocha: $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$

1. $u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$
2. $\varphi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$
3. $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G})$

Przy tablicy

Dla potencjału periodycznego dążącego do zera (model prawie swobodnych elektronów):

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



Potencjał periodyczny

Strefy Brillouina

Wektor \vec{k}_g na granicy I strefy Brillouina $\vec{k}_g = \frac{1}{2}\vec{G}$

Pokazać: $|\vec{k}_g - \vec{G}| = |\vec{k}_g|$ (wskazówka: policz $|\vec{k}_g - \vec{G}|^2$)

Wektor $\vec{k}_g - \vec{G} = \vec{k}'_g$ leży po przeciwnej stronie I strefy Brillouina i jest równoważny wektorowi \vec{k}_g . Wektory \vec{k}_g i \vec{k}'_g spełniają warunek Lauego: $\vec{k}_g - \vec{k}'_g = \Delta\vec{k} = \vec{G}$

Stany $\varphi_{\vec{k}_g}(\vec{r})$ z granicy I strefy Brillouina odpowiadają elektronowym falom stojącym (pokazać!)

Przypomnienie:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Przykład:

Ruch elektronu w potencjale periodycznym.

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r})$$
$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

Rozwiązaniem jest oczywiście:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

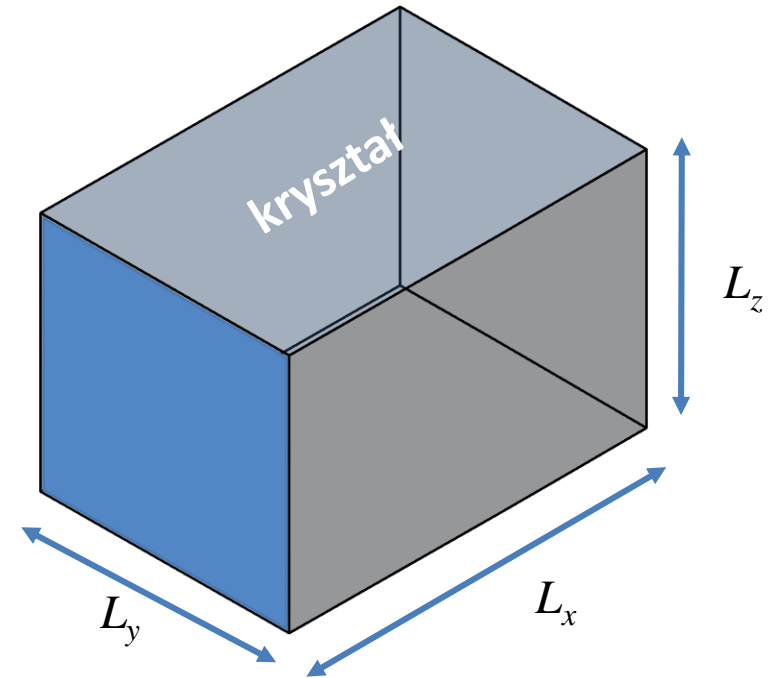
Łatwo można pokazać (*Ibach, Luth*):

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

Tym razem $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ dostajemy $\hat{p}\psi(\vec{r}) = -i\hbar(i\vec{k} + \nabla u_{n,\vec{k}})e^{i\vec{k}\vec{r}} \neq \hbar\vec{k}\psi(\vec{r})$.

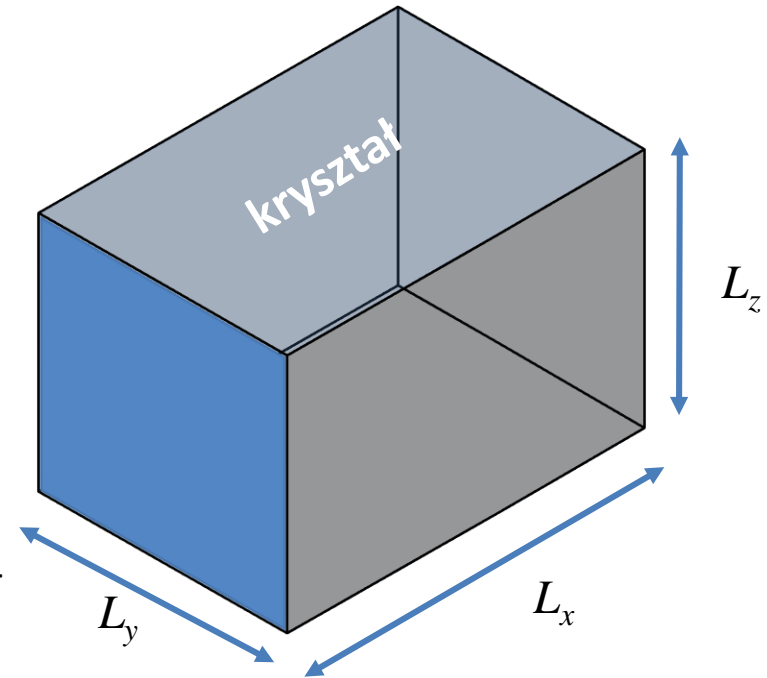
Funkcja Blocha nie opisuje elektronu o dobrze określonym pędzie!

$\hbar\vec{k}$ nazywa się *kwazipędem* lub *pędem krystalicznym*.



Potencjał periodyczny

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



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

Jeśli nasz kryształ ma skończone rozmiary zbiór wektorów \vec{k}_i jest skończony (choć olbrzymi!).

$$\vec{k}_i = 0, \pm \frac{2\pi}{L_i}, \pm \frac{4\pi}{L_i}, \pm \frac{6\pi}{L_i}, \dots, \pm \frac{2\pi n_i}{L_i}$$

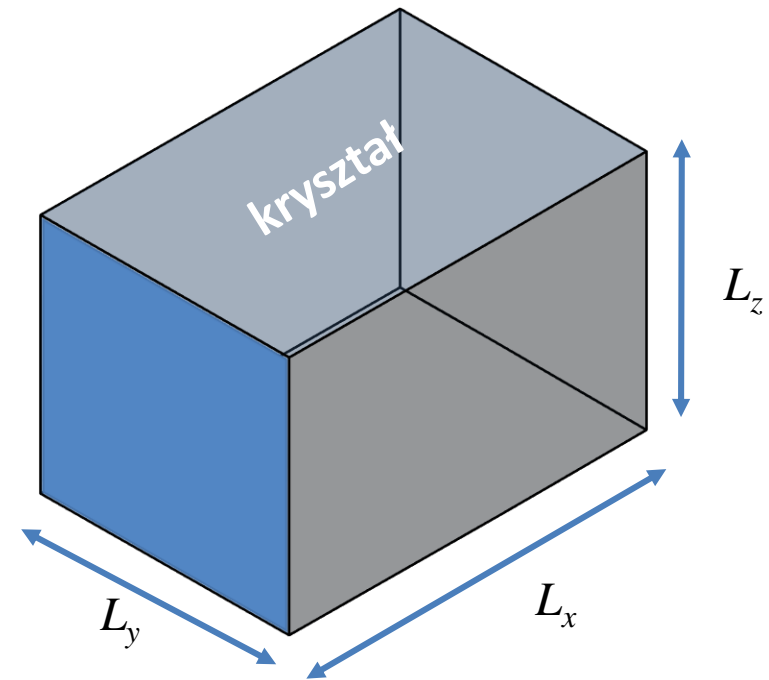
Potencjał periodyczny

W przypadku funkcji Blocha $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$:

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

Musimy zażądać, żeby $e^{i\vec{k}N_j \vec{a}_j} = 1$

$$\vec{k}_j = 0, \pm \frac{2\pi}{L_j}, \pm \frac{4\pi}{L_j}, \dots, \pm \frac{2\pi N_j}{L_j}$$



dozwolone wektory falowe 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

Gęstość stanów

Gęstość stanów Ilość stanów na jednostkę energii $\rho^{nD}(E)$ (zależy od ilości wymiarów)

Jeśli nasz kryształ ma skończone rozmiary zbiór wektorów \mathbf{k} jest skończony (choć olbrzymi!), np. możemy przyjąć okresowe warunki brzegowe i wtedy:

Warunki Born-Karmana

Skończone rozmiary kryształu L_x, L_y, L_z

Ψ – postać funkcji Blocha

$$\Psi(x + L_x, y, z) = \Psi(x, y + L_y, z) = \Psi(x, y, z + L_z)$$

$$e^{ik_x L_x} = 1$$

$$e^{ik_y L_y} = 1$$

$$e^{ik_z L_z} = 1$$

$$k_i = 0, \pm \frac{2\pi}{L_i}, \pm \frac{4\pi}{L_i}, \dots, \pm \frac{2\pi n_i}{L_i}$$

$$\text{Ilość stanów w objętości} = \frac{2}{\frac{2\pi}{L_x} \times \frac{2\pi}{L_y} \times \frac{2\pi}{L_z}} = \frac{2V}{(2\pi)^3}$$

