

## Fizyka Materii Skondensowanej Potencjał periodyczny (cd)



**Inżynieria  
nanostruktur**

Wydział Fizyki UW  
Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl



KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGICZNA SPRAWOŚĆ



EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY

Projekt: POKL 04.01.01-00-100/10-00 "Chemia, fizyka i biologia na potrzeby społeczeństwa XXI wieku: nowe makrokierunki studiów I, II i III stopnia"

## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Przybliżenie Borna Oppenheimera



Max Born  
(1882-1970)



Jacob R. Oppenheimer  
(1904-1967)

2013-06-02 2

## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Przybliżenie Borna Oppenheimera

Pełny nierelatywistyczny hamiltonian układu jąder i elektronów:

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

$$H(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 -$$

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} +$$

$$+\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N < K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} =$$

$$= \hat{T}_e + \hat{T}_N + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r}) + G(\vec{R})$$

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

Trzeba zastosować **przybliżenie adiabatyczne Borna-Oppenheimera**

2013-06-02 3

## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Przybliżenie Borna Oppenheimera

Najpierw szukamy rozwiązanie hamiltonianu dla danej konfiguracji atomów (gdy jądra się nie poruszają). Jest to tzw. hamiltonian elektronowy.

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R})\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

dla każdego chwilowego położenia jonów  $\vec{R}$  elektrony znajdują się w stanach kwantowych  $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$  odpowiadających potencjałowi aktualnej konfiguracji jonów

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

Wieloelektronowe funkcje falowe  $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$  zależą od położenia wszystkich elektronów i są sparametryzowane chwilowymi położeniami wszystkich jąder (jonów)  $\vec{R}$ . Wskaźnik  $k$  reprezentuje zbiór liczb kwantowych wieloelektronowego stanu kwantowego. Energie  $E_{el}^k(\vec{R})$  zależą od parametrów  $\vec{R}$ .

Dalej budujemy nasze szukane funkcje z tak otrzymanych funkcji elektronowych zawierających oddziaływania elektron-jądro, elektron-elektron i energię kinetyczną  $T_e$ .

2013-06-02 4

## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Przybliżenie Borna Oppenheimera

Najpierw szukamy rozwiązania hamiltonianu dla danej konfiguracji atomów (gdy jądra się nie poruszają). Jest to tzw. hamiltonian elektronowy.

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

dla każdego chwilowego położenia jonów  $\vec{R}$  elektrony znajdują się w stanach kwantowych  $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$  odpowiadających potencjałowi aktualnej konfiguracji jonów

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

$\vec{R}$  - traktujemy jako ustalony parametr

$k$  - zbiór liczb kwantowych charakteryzujących dany stan elektronowy

$E_{el}^k(\vec{R})$  - energie elektronowe różnych stanów  $k$  jako funkcje położeń jąder

$T_N = 0$

2013-06-02

5

## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Przybliżenie Borna Oppenheimera

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

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

Rozwiązania dla pełnego hamiltonianu układu elektronów i jąder (jonów) poszukujemy teraz w postaci kombinacji liniowej  $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$  odpowiadających różnym możliwym funkcjom elektronowym:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Operatory pędu dla jonów będą działały także na  $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$ :

$$\begin{aligned} H(\vec{r}, \vec{R}) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) &= [\hat{T}_N + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R})] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \\ &= \sum_k \{ \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \left[ \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right] \chi^k(\vec{R}) + \\ &+ \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} [2\nabla_{R_N} \chi^k(\vec{R}) \nabla_{R_N} \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) + \chi^k(\vec{R}) \Delta_{R_N} \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})] \} \end{aligned}$$

2013-06-02

6

## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Przybliżenie Borna Oppenheimera

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

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

Rozwiązania dla pełnego hamiltonianu układu elektronów i jąder (jonów) poszukujemy teraz w postaci kombinacji liniowej  $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$  odpowiadających różnym możliwym funkcjom elektronowym:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \chi^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Operatory pędu dla jonów będą działały także na  $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$ :

$$\begin{aligned} H(\vec{r}, \vec{R}) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) &= [\hat{T}_N + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R})] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \\ &= \sum_k \{ \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \left[ \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right] \chi^k(\vec{R}) + \\ &+ \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} [2\nabla_{R_N} \chi^k(\vec{R}) \nabla_{R_N} \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) + \chi^k(\vec{R}) \Delta_{R_N} \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})] \} \end{aligned}$$

Sprzeżenie elektron-fonon

2013-06-02

7

## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Przybliżenie Borna Oppenheimera

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



$$\begin{aligned} H(\vec{r}, \vec{R}) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) &= [\hat{T}_N + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R})] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \\ &= \sum_k \{ \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \left[ \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right] \chi^k(\vec{R}) + \dots \} \end{aligned}$$

Równanie Schrödingera dla ruchu jąder!

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

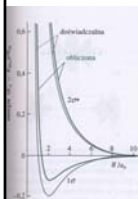
Pomijamy sprzeżenie elektron-fonon

2013-06-02

8

## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Przybliżenie Borna Oppenheimera



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

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_N + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R})]\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \{ \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) \left[ \sum_N \frac{P_N^k}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right] \chi^k(\vec{R}) + \dots \}$$

Równanie Schrödingera dla ruchu jąder!

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

$$U_{eff}^k(\vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \approx U_{eff}^k(\vec{R}_0) + U_{eff}^{tk}(\delta\vec{R})$$

Energia potencjalna sieci zawiera człony co najmniej kwadratowe we względnych przesunięciach jonów. 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)

2013-06-02

9

## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Metoda LCAO

Rozwiązanie równania elektronowego wymaga metod numerycznych

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

Jedną 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 przedstawienie dwóch dowolnych elektronów:

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

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

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

2013-06-02

10

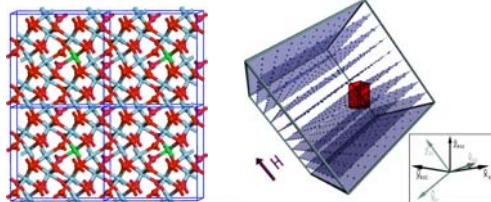
## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Metoda CI (Configuration Interaction – oddziaływania konfiguracji)

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 ten sposób wpływu „brzegów” (zerwane wiązania etc.) – rachunki defektów w kryształach, struktur pasmowych kryształów mieszanych etc.



2013-06-02

11

## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Metoda DFT

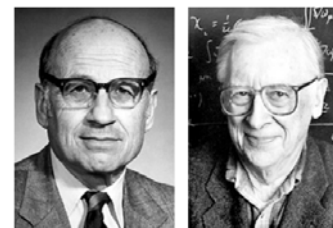
The Nobel Prize in Chemistry 1998  
Walter Kohn, John Pople

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".

2013-06-02

## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Metoda DFT

#### 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

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.

2013-06-02

13

## Opis teoretyczny materii skondensowanej

### Metoda DFT

#### IV. THE HOHENBERG-KOHN FORMULATION OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY

##### 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<sup>(1)</sup>.

Remarks:

- (1) The term "uniquely" means here up to an uninteresting additive constant.
- (2) In the case of a degenerate groundstate, the lemma refers to *any* ground-state density  $n(r)$ .
- (3) This lemma is mathematically rigorous.

2013-06-02

14

## 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)

2013-06-02

15

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

#### Przybliżenia:

Rdzenie nieruchome, ustawione w sieć przestrzenną.

Przybliżenie jednoelektronowe (przybliżenie Hartree'ego)

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

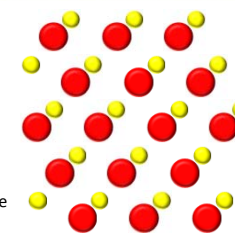
lub przybliżenie Hartree-Focka (wyznacznik Slatera).

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

$$\left( \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi_n(\vec{r}_n) = E_n \varphi_n(\vec{r}_n) \quad \text{„Jednoelektronowe” równanie Schrödingera}$$

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

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



2013-06-02

16

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

W sieci krystalicznej:

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

Dla funkcji periodycznych z okresem sieci  $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$  dobrą bazą rozwinięcia w szereg Fouriera są funkcje w postaci  $g(\vec{r}) = \exp(i\vec{G}\vec{r})$  zależne od wektorów sieci odwrotnej:

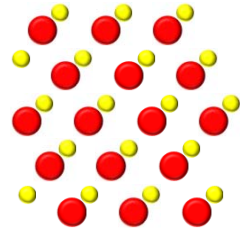
$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^*, \quad m_i \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{a}_i \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$$

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

czyli  $g(\vec{r}) = g(\vec{r} + \vec{R})$ . Korzystając z tej obserwacji możemy rozwinąć periodyczny potencjał:

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



2013-06-02

17

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

Możemy rozwinąć periodyczny potencjał:

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

Funkcję falową możemy z kolei zapisać w postaci sumy fal płaskich, o różnych długościach fali, spełniającą określone (np. periodyczne) warunki brzegowe:

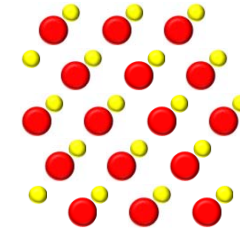
$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

Równanie Schrödingera:

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

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

Jak widać jest to równanie na  $E$  i  $C_{\vec{k}}$  „po wszystkich” wektorach  $\vec{k}$ ,  $\vec{r}$  i  $\vec{G}$ .

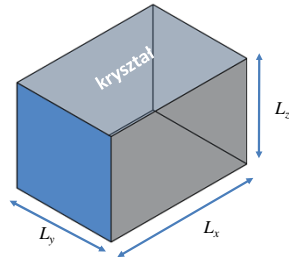


2013-06-02

18

## 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 rozmiarem całego kryształu.

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

M. Baj Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych

2013-06-02

19

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

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

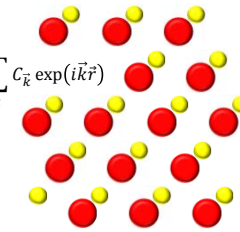
Ponieważ suma po  $\vec{k}, \vec{G}$  jest po wszystkich wektorach:

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

Ostatecznie dostajemy równanie Schrödingera w postaci:

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

Które musi być spełnione dla każdego wektora  $\vec{r}$ .



2013-06-02

20

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

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

dla każdego wektora  $\vec{r}$ .

W takim razie dla każdego wektora falowego  $\vec{k}$  mamy równanie na współczynniki  $C_{\vec{k}}$  i  $E$ :

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

Jak widać w powyższym równaniu oprócz  $C_{\vec{k}}$  pojawiają się także wszystkie współczynniki typu  $C_{\vec{k}-\vec{G}_1}, C_{\vec{k}-\vec{G}_2}, C_{\vec{k}-\vec{G}_3}$  itp. (ale inne nie, chociaż zaczęliśmy od dowolnych  $\vec{k}$ !).

Równanie sprzęga więc tylko te współczynniki rozwinięcia  $\varphi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$ , których wartości  $\vec{k}$  są odległe o wektor sieci odwrotnej  $\vec{G}$ .

Wniosek?

Spróbuj narysować macierz równania na współczynniki

$C_{k_1}$   
 $C_{k_2}$   
 $C_{k_3}$   
 $\dots$   
 $C_{k_n}$

2013-06-02

21

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

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

Nie trzeba więc rozwiązywać tego równania dla wszystkich wektorów  $\vec{G}$  – wystarczy znaleźć je dla **jednej** komórki elementarnej w sieci odwrotnej i powielić  $N$  razy ( $N$  – liczba komórek elementarnych)!

Znajdziemy tym samym wartości własne  $E \rightarrow E_{\vec{k}} \rightarrow E(\vec{k})$  odpowiadające funkcji własnej  $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$  będącej superpozycją fal płaskich  $\vec{k}$  o wektorach różniących się o  $\vec{G}$ .

Wektor falowy  $\vec{k}$  jest więc dobrą liczbą kwantową – „numeruje” nam energie i stany. Cała szukana funkcja falowa  $\varphi(\vec{r})$  jest superpozycją funkcji  $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$  o energiach  $E(\vec{k})$

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

(wprowadzimy dalej oznaczenie  $n$  dla różnych rozwiązań  $E_{\vec{k}}$  odpowiadających temu samemu  $\vec{k}$ )

2013-06-02

22

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

Rozwiązanie równania w jednej komórce  $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ , będące superpozycją fal płaskich  $\vec{k}$ , o wektorach różniących się o  $\vec{G}$  i odpowiadające energii  $E_{\vec{k}} = E(\vec{k})$ :

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

Każdy wektor  $\vec{k} - \vec{G}$  jest dobry do numerowania stanów; wygodnie jest wybrać wektor najkrótszy (należący do pierwszej strefy Brillouina).

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

Funkcja  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  jest szeregiem Fouriera po wektorach sieci odwrotnej  $\vec{G}$ , zatem ma periodyczność sieci.

Wniosek?

2013-06-02

23

## 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**.

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

2013-06-02

24

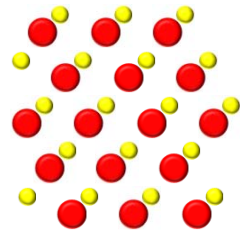
## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

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

- $\varphi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$
- $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G})$
- Inwersja w przestrzeni  $E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$
- Inwersja w czasie (bez pola magnetycznego)  
 $E_n(\vec{k}, \uparrow) = E_n(-\vec{k}, \downarrow)$

Przy tablicy



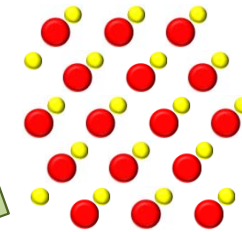
## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

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

- $\varphi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$
- $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G})$
- Inwersja w przestrzeni  $E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$
- Inwersja w czasie (bez pola magnetycznego)  
 $E_n(\vec{k}, \uparrow) = E_n(-\vec{k}, \downarrow)$

Przy tablicy



Ad. 4:

Obrót funkcji spinowej  $|\alpha\rangle = c_1|\uparrow\rangle + c_2|\downarrow\rangle$  wokół wybranej osi o kąt  $\phi$  zmienia fazę funkcji spinowej o  $\frac{\phi}{2}$ :

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

obrót funkcji spinowej o kąt  $2\pi$  nie jest operacją tożsamościową. Dodanie takiej operacji do grupy podwaja liczbę elementów grupy

## 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

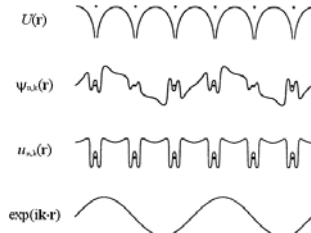
Przykład: Ruch elektronu w stałym potencjale

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

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

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

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



## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

Przykład:

Ruch elektronu w potencjale periodycznym.

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

Rozwiązaniem jest oczywiście:

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

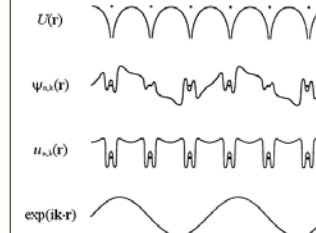
Łatwo można pokazać:

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

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

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

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

Przy oddziaływaniu z innymi kwazicząstkami (elektrony, fonony, magnony etc.) uwięzionymi w kryształach 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

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

2013-06-02

29

## Potencjał periodyczny

### Strefy Brillouina

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

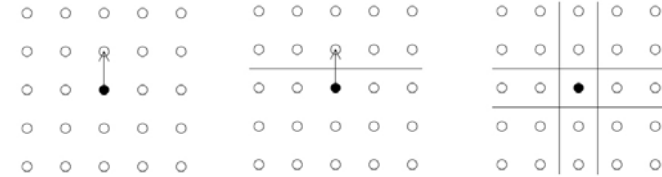
$$\vec{G} = m_1\vec{a}_1^* + m_2\vec{a}_2^* + m_3\vec{a}_3^*,$$

$$n_i \in \mathbb{Z}$$

$$m_i \in \mathbb{Z}$$

Konstrukcja stref Brillouina w dwuwymiarowej, kwadratowej sieci odwrotnej

$$\vec{a}_i^* \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$



[http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin\\_zones/zone\\_construction.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/zone_construction.php)

2013-06-02

30

## Potencjał periodyczny

### Strefy Brillouina

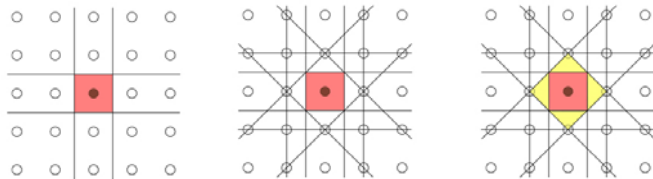
$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3,$$

$$\vec{G} = m_1\vec{a}_1^* + m_2\vec{a}_2^* + m_3\vec{a}_3^*,$$

$$n_i \in \mathbb{Z}$$

$$m_i \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{a}_i^* \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$



[http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin\\_zones/zone\\_construction.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/zone_construction.php)

2013-06-02

31

## Potencjał periodyczny

### Strefy Brillouina

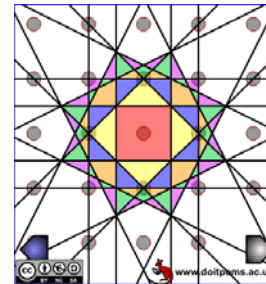
$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3,$$

$$\vec{G} = m_1\vec{a}_1^* + m_2\vec{a}_2^* + m_3\vec{a}_3^*,$$

$$n_i \in \mathbb{Z}$$

$$m_i \in \mathbb{Z}$$

$$\vec{a}_i^* \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$



[http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin\\_zones/zone\\_construction.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/zone_construction.php)

2013-06-02

32



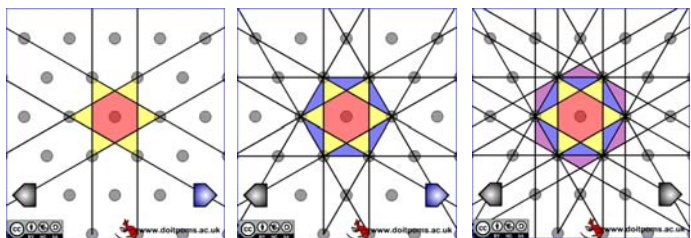
## Potencjał periodyczny

### Strefy Brillouina

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

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

$$\vec{a}_i^* \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$



[http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin\\_zones/zone\\_construction.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/zone_construction.php)

2013-06-02

33

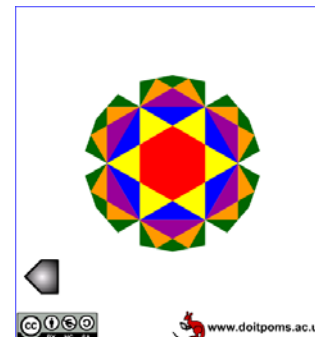
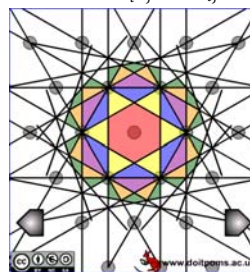
## Potencjał periodyczny

### Strefy Brillouina

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

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

$$\vec{a}_i^* \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$



[http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin\\_zones/zone\\_construction.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/brillouin_zones/zone_construction.php)

2013-06-02

34

## Potencjał periodyczny

### Strefy Brillouina

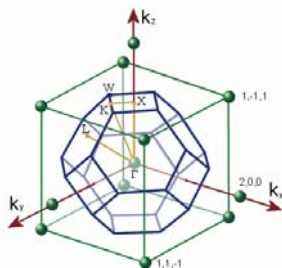
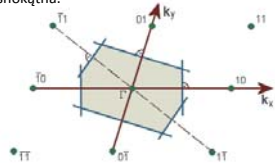
$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

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

Strefa Brillouina w przestrzeni 1-wymiarowej



Strefa Brillouina w przestrzeni 2-wymiarowej, sieć ukośnokątna.



Strefa Brillouina dla sieci kubicznej powierzchniowo centrowanej (fcc). Ograniczające strefę ściany kwadratowe i sześciokątne pochodzą, odpowiednio, od punktów sieci odwrotnej typu (2,0,0) i (1,1,1).

[http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/fizyka/c\\_teoria\\_pasmowa/2.php](http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/fizyka/c_teoria_pasmowa/2.php)

2013-06-02

35

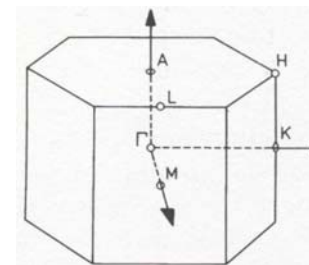
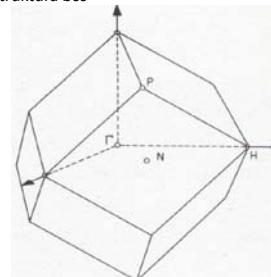
## Potencjał periodyczny

### Strefy Brillouina

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

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

Struktura bcc



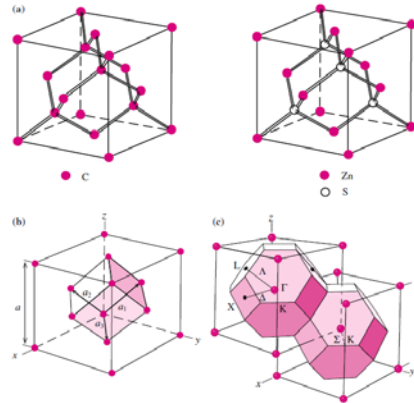
Struktura heksagonalna

lbach, Luth

2013-06-02

36

## Potencjał periodyczny



Yu, Cardona *Fundamentals of semiconductors* Fig. 2.2. (a) The crystal structure of diamond and zinc-blende (ZnS). (b) the fcc lattice showing a set of primitive lattice vectors. (c) The reciprocal lattice of the fcc lattice shown with the first Brillouin zone. Special high-symmetry points are denoted by  $\Gamma$ , X, and L, while high-symmetry lines joining some of these points are labeled as  $\Delta$  and  $\Sigma$ .

2013-06-02

## 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 (pokażać!)

Przypomnienie:

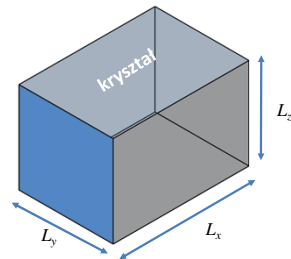
$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

2013-06-02

38

## Potencjał periodyczny

- kryształy są skończonych rozmiarów – można wprowadzić warunki brzegowe zanikania 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 Bravaisa, 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  $\vec{k}$  jest skończony (choć olbrzymi!).

M. Baj *Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych*

2013-06-02

39

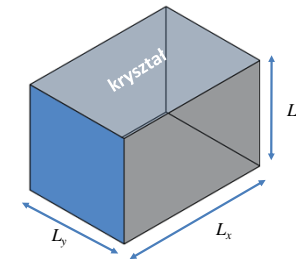
## Potencjał periodyczny

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

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

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

M. Baj *Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych*

2013-06-02

40

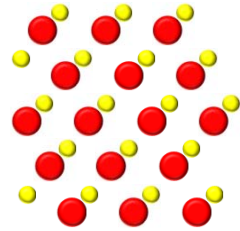
## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

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

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

Przy tablicy



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

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

2013-06-02

41

## Potencjał periodyczny

### Model prawie swobodnych elektronów

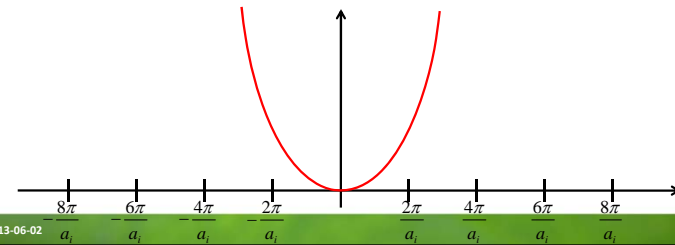
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .

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

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

Model prawie swobodnych elektronów – dla fali płaskiej w pustej przestrzeni energia od wektora falowego wyraża się wzorem:

$$E_{n=1}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$



2013-06-02

42

## Potencjał periodyczny

### Model prawie swobodnych elektronów

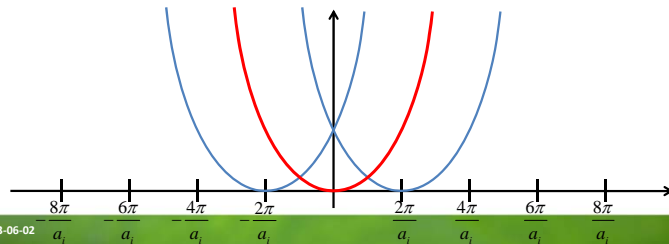
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .

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

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

Model prawie swobodnych elektronów – dla fali płaskiej w pustej przestrzeni energia od wektora falowego wyraża się wzorem:

$$E_{n=1}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_n(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$



2013-06-02

43

## Potencjał periodyczny

### Model prawie swobodnych elektronów

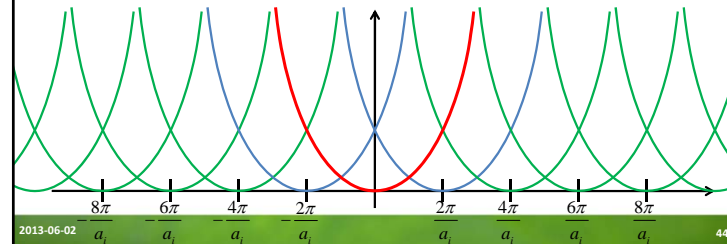
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .

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

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

Model prawie swobodnych elektronów – dla fali płaskiej w pustej przestrzeni energia od wektora falowego wyraża się wzorem:

$$E_{n=1}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_n(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$



2013-06-02

44

### Potencjał periodyczny

#### Model prawie swobodnych elektronów

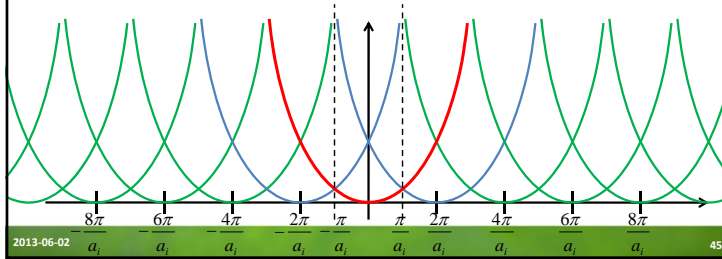
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .

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

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

Model prawie swobodnych elektronów – dla fali płaskiej w pustej przestrzeni energia od wektora falowego wyraża się wzorem:

$$E_{n=1}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_n(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$



2013-06-02

45

### Potencjał periodyczny

#### Model prawie swobodnych elektronów

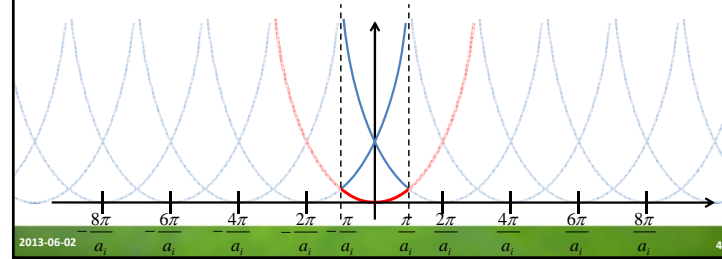
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .

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

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

Model prawie swobodnych elektronów – dla fali płaskiej w pustej przestrzeni energia od wektora falowego wyraża się wzorem:

$$E_{n=1}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_n(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$



2013-06-02

46

### Potencjał periodyczny

#### Model prawie swobodnych elektronów

Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .

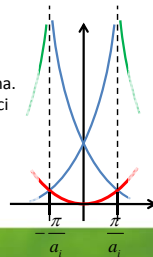
$$|\vec{g}_i| = \frac{2\pi}{|a_i|}$$

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

Model prawie swobodnych elektronów – dla fali płaskiej w pustej przestrzeni energia od wektora falowego wyraża się wzorem:

$$E_{n=1}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_n(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$

Jest tzw. zredukowana strefa Brillouina. Na granicy strefy +/-  $G/2 = \pi/a$  wartości energii są zdegenerowane.



2013-06-02

47

### Potencjał periodyczny

#### Model prawie swobodnych elektronów

Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .

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

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

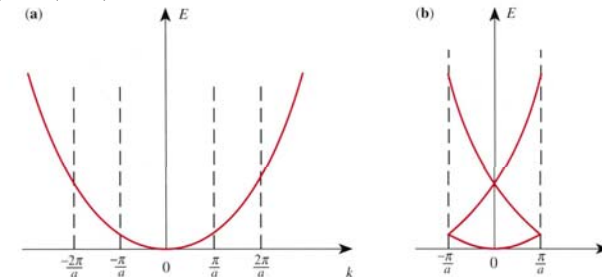


Fig. 2.1. The band structure of a free particle shown in (a) the extended zone scheme and (b) the reduced zone scheme

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

2013-06-02

48

## Model pustej sieci

### Model prawie swobodnych elektronów

Liczmy energię dla wektorów  $k$  przesuniętych do pierwszej strefy Brillouine'a

$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m} \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

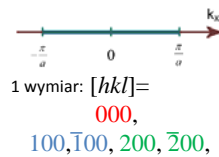
$\vec{k} = \vec{G} + \vec{k}'$ ;  $\vec{k}' \in$  I strefa Brillouine'a

$$G_0 = \frac{2\pi}{a} \cdot 0 \quad G_0: E(k') = \frac{\hbar^2}{2m} k'^2$$

$$G_1 = \frac{2\pi}{a} \cdot 1 \quad G_1: E(k') = \frac{\hbar^2}{2m} (k' \pm 1)^2$$

$$G_2 = \frac{2\pi}{a} \cdot 2 \quad G_2: E(k') = \frac{\hbar^2}{2m} (k' \pm 2)^2$$

.....



2013-06-02

49

## Podstawy modelu jednoelektronowego

### Model prawie swobodnych elektronów

$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

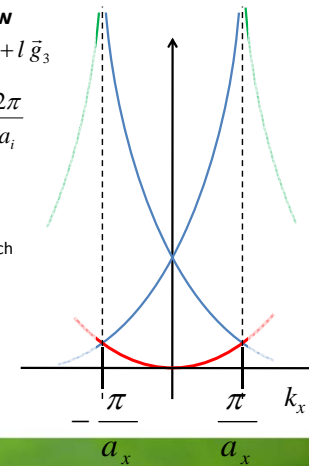
$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} =$$

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

$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

Struktura pasmowa dla gazu elektronów swobodnych w sieci regularnej prostej (stała sieci  $a$ ), wierzchołki parabol mają wskaźniki  $[hkl] =$

000,  
100, 100, 200, 200,



2013-06-02

50

## Model pustej sieci

### Model prawie swobodnych elektronów

Liczmy energię dla wektorów  $k$  przesuniętych do pierwszej strefy Brillouine'a

$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m} \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

$\vec{k} = \vec{G} + \vec{k}'$ ;  $\vec{k}' \in$  I strefa Brillouine'a

$$G_0 = \frac{2\pi}{a} \cdot [0,0,0] \quad G_0: E(k') = \frac{\hbar^2}{2m} k'^2$$

$$G_3 = \frac{2\pi}{a} \cdot [\pm 1, \pm 1, \pm 1] \quad G_3: E(k') = \frac{\hbar^2}{2m} [(k_x \pm 1)^2 + (\pm 1)^2 + (\pm 1)^2]$$

$$G_4 = \frac{2\pi}{a} \cdot [\pm 2, 0, 0] \quad = \frac{\hbar^2}{2m} [(k_x \pm 1)^2 + 2]$$

$$G_8 = \frac{2\pi}{a} \cdot [\pm 2, \pm 2, 0] \quad G_4 = \frac{2\pi}{a} \cdot [\pm 2, 0, 0], [0, \pm 2, 0], [0, 0, \pm 2]$$

.....

$$G_4: E(k') = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} [(k_x)^2 + 4] \\ \frac{\hbar^2}{2m} [(k_x \pm 2)^2] \end{cases}$$

2013-06-02

51

## Model pustej sieci

### Model prawie swobodnych elektronów

Liczmy energię dla wektorów  $k$  przesuniętych do pierwszej strefy Brillouine'a

$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m} \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

$\vec{k} = \vec{G} + \vec{k}'$ ;  $\vec{k}' \in$  I strefa Brillouine'a

$$G_0 = \frac{2\pi}{a} \cdot [0,0,0] \quad G_0: E(k') = \frac{\hbar^2}{2m} k'^2$$

$$G_3 = \frac{2\pi}{a} \cdot [\pm 1, \pm 1, \pm 1] \quad G_3: E(k') = \frac{\hbar^2}{2m} [(k_x \pm 1)^2 + (\pm 1)^2 + (\pm 1)^2]$$

$$G_4 = \frac{2\pi}{a} \cdot [\pm 2, 0, 0] \quad = \frac{\hbar^2}{2m} [(k_x \pm 1)^2 + 2]$$

$$G_8 = \frac{2\pi}{a} \cdot [\pm 2, \pm 2, 0]$$

3 wymiary:  $[hkl] =$

000,  
100, 100, 200, 200,  
010, 010, 001, 001,  
110, 101, 110, 101, 101, 110, 101, 110

2013-06-02

52

### Model pustej sieci

**Model prawie swobodnych elektronów**

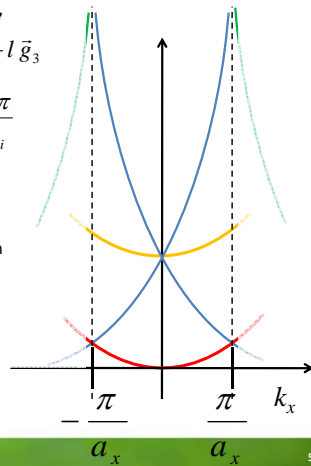
$$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$

$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

Struktura pasmowa dla gazu elektronów swobodnych w sieci regularnej prostej (stała sieci a), wierzchołki parabol mają wskaźniki [hkl]=

- 000,
- 100, 100, 200, 200,
- 010, 010, 001, 001,



2013-06-02

53

### Model pustej sieci

**Model prawie swobodnych elektronów**

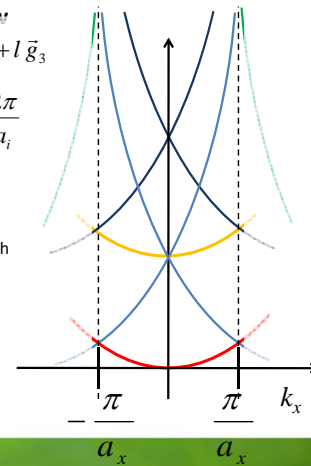
$$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$

$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

Struktura pasmowa dla gazu elektronów swobodnych w sieci regularnej prostej (stała sieci a), wierzchołki parabol mają wskaźniki [hkl]=

- 000,
- 100, 100, 200, 200,
- 010, 010, 001, 001,
- 110, 101, 110, 101, 101, 110, 101, 110



2013-06-02

54

### Model pustej sieci

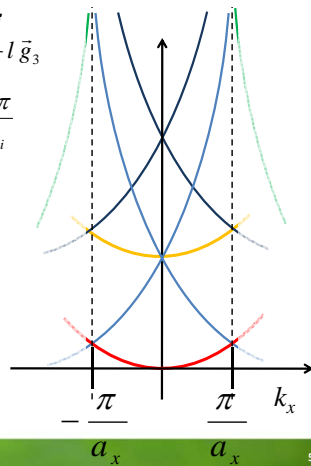
**Model prawie swobodnych elektronów**

$$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$

$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

W obrazie zredukowanym do 1 strefy Brillouina występuje wiele różnych zależności i konieczne jest ich numerowanie (numer pasma)  $E_n(\vec{k})$



2013-06-02

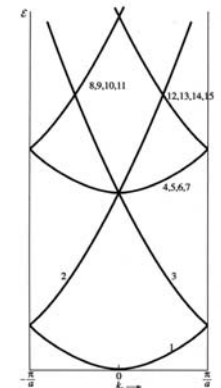
55

### Model pustej sieci

**Model prawie swobodnych elektronów**

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

$\mathcal{E}(000)$	$\mathcal{E}(k_x, 00)$
0	$k_x^2$
$(2\pi/a)^2$	$(k_x \pm 2\pi/a)^2$
$(2\pi/a)^2$	$k_x^2 + (2\pi/a)^2$
$2(2\pi/a)^2$	$(k_x + 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$
$2(2\pi/a)^2$	$(k_x - 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$
$2(2\pi/a)^2$	$k_x^2 + 2(2\pi/a)^2$



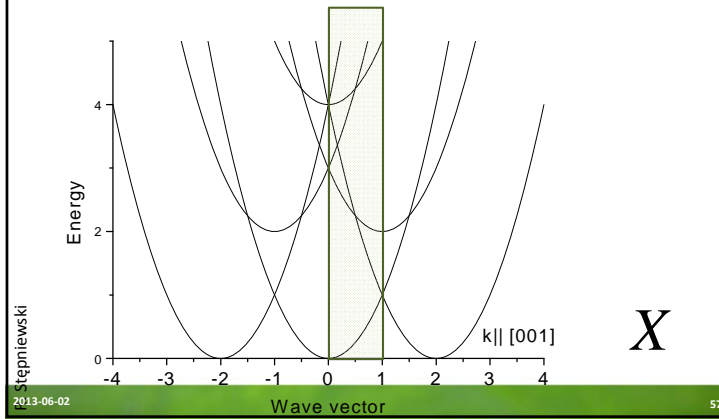
Ch. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego

2013-06-02

56

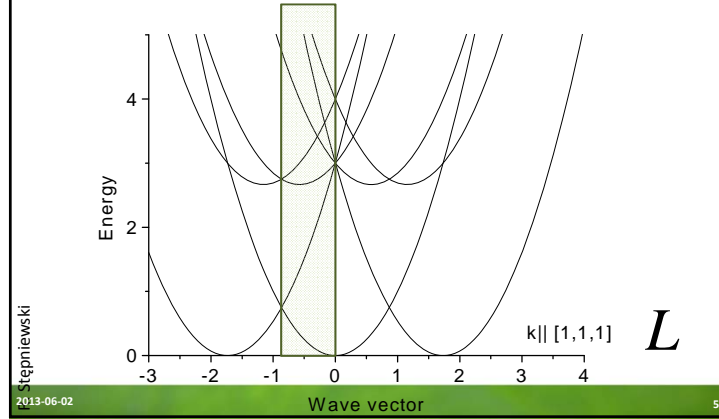
### Model pustej sieci

Kierunek [001]  $X$

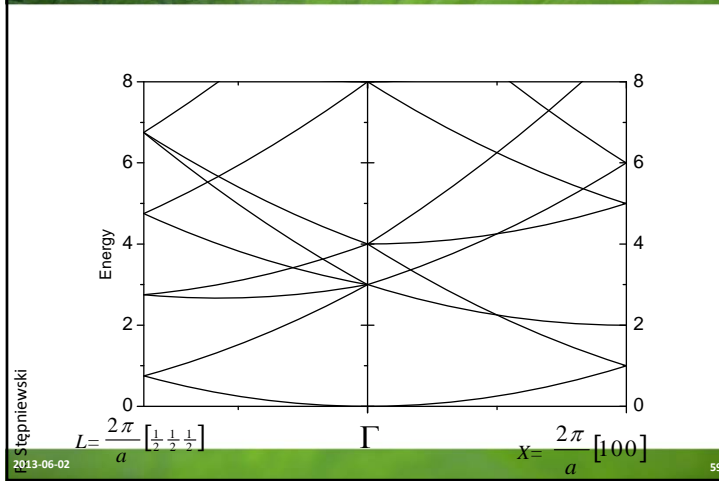


### Model pustej sieci

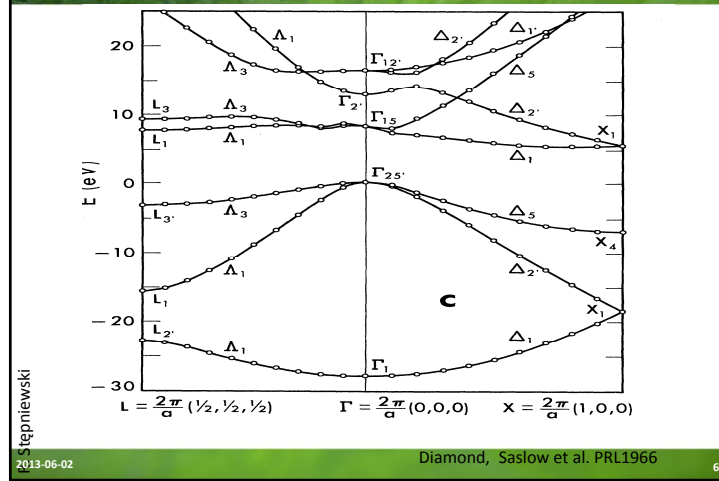
Kierunek [111]  $L$



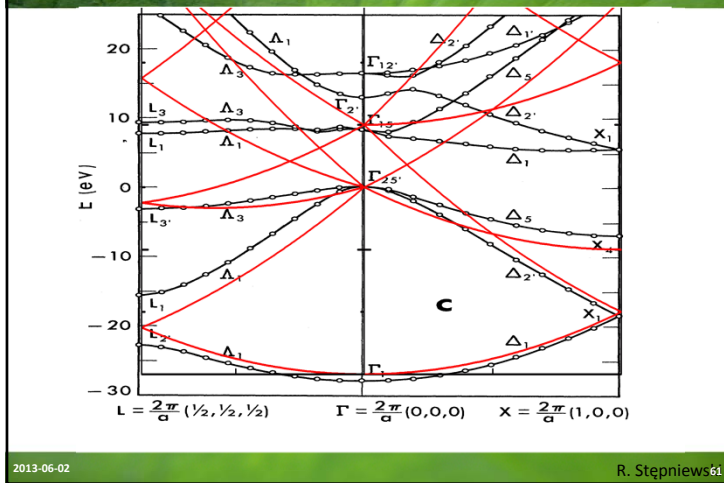
### Model pustej sieci



### Model pustej sieci



### Model pustej sieci



### Symetrie sieci odwrotnej

Wektor  $\vec{k}$  jest dobrą „liczbą” kwantową; dla każdego równoważnego  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$  funkcja Blocha jest taka sama. Operacje symetrii transformują funkcje falowe i wektory falowe  $\vec{k}$ , np. transformują wektor  $\vec{k}$  w równoważny mu  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$ .

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  $\vec{k}$ . Jest podgrupą pełnej grupy punktowej kryształu.

W zależności od tego, czy  $\vec{k}$  jest jakimś symetrycznym punktem pierwszej strefy Brillouina (np.  $\Gamma, X, L$ ), czy leży na jakimś symetrycznym kierunku (np.  $\Delta, \Sigma$ ) czy też nie – grupa wektora falowego  $\vec{k}$  jest inna.

Dla  $\vec{k} = 0$  (punkt  $\Gamma$  strefy Brillouina) każda operacja grupy punktowej kryształu przeprowadza go w wektor mu równoważny, a więc grupa wektora falowego z punktu  $\Gamma$  równa się pełnej grupie punktowej kryształu

Michał Baj

2013-06-02

62

### Symetrie sieci odwrotnej

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  $\Gamma$  – 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 <sup>a</sup>	BSW notation	Molecular notation
$\Gamma_1$	$T_1$	$A_1$
$\Gamma_2$	$T_2$	$A_2$
$\Gamma_3$	$T_{12}$	$E$
$\Gamma_4$	$T_{15}$	$T_2$
$\Gamma_5$	$T_{25}$	$T_1$

One of these conventions is due to Koster (more commonly used in recent research articles) while the other was proposed by Bouckaert, Smoluchowski and Wigner (BSW) and tends to be found in older articles.

<sup>a</sup> Note that  $\Gamma_4$  and  $\Gamma_5$  are sometimes reversed in the literature. We recommend the student to check it whenever he encounters this notation [2.4].

Yu, Cardona *Fundamentals of semiconductors*

Michał Baj

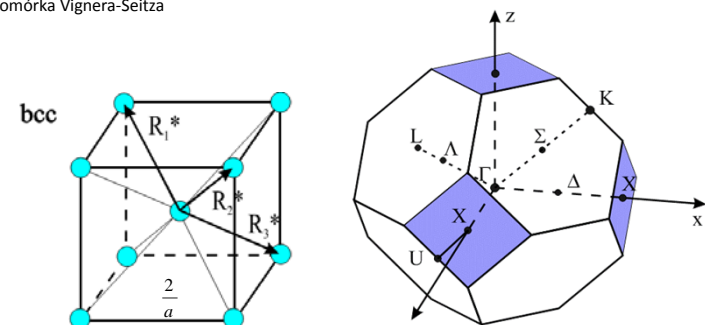
2013-06-02

63

### Symetrie sieci odwrotnej

#### Sieć odwrotna do fcc to bcc

Komórka Vignera-Seitz



R. Stępniewski

2013-06-02

64



## Symetrie sieci odwrotnej

Yu, Cardona *Fundamentals of semiconductors*

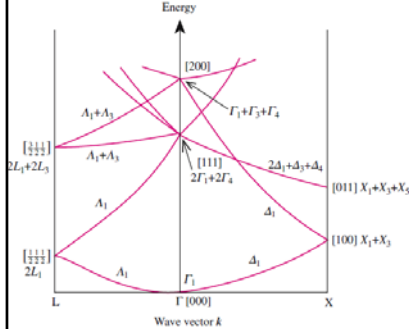


Fig. 2.8. Band structure of nearly free electrons in a zinc-blende-type crystal in the reduced zone scheme. The numbers in square brackets denote corresponding reciprocal lattice vectors in the extended zone scheme in units of  $(2\pi/a)$ ,  $a$  being the size of the unit cube. Note: To conform to notations used in the literature, we will use + instead of  $\oplus$  to represent the direct sum of two representations in all figures

2013-06-02

65

**Wektor falowy z punktu L lub na kierunku  $\Lambda$ :**

operacje, które przeprowadzają taki wektor w równoważny mu tworzą grupę  $C_{3v}$ . Trzy nieprzywidyne reprezentacje:  $A_1$  (1-wym.),  $A_2$  (1-wym.),  $E$  (2-wym.)  $\Rightarrow L_1, L_2, L_3$  ( $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$ )

Podobnie z punktem X (grupa  $D_{2d}$ ) czy z kierunkiem  $\Delta$  (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.).

## Symetrie sieci odwrotnej

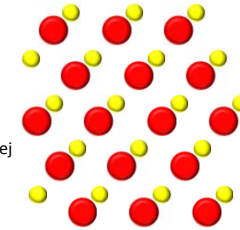
Właściwości funkcji Blocha:  $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$

1. Inwersja w przestrzeni  $E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$
2. Inwersja w czasie (bez pola magnetycznego)  $E_n(\vec{k}, \uparrow) = E_n(-\vec{k}, \downarrow)$

Ad. 2: Obrót funkcji spinowej  $|\alpha\rangle = c_1|\uparrow\rangle + c_2|\downarrow\rangle$  wokół wybranej osi o kąt  $\phi$  zmienia fazę funkcji spinowej o  $\frac{\phi}{2}$ :

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

obrót funkcji spinowej o kąt  $2\pi$  nie jest operacją tożsamościową. Dodanie takiej operacji do grupy podwaja liczbę elementów grupy, tzw. **grupy podwójne**.



2013-06-02

66

## Symetrie sieci odwrotnej

Yu, Cardona *Fundamentals of semiconductors*

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

	$\{E\}$	$\{3C_2/3C_2\}$	$\{6S_4\}$	$\{6\sigma/6\sigma\}$	$\{8C_3\}$	$\{E\}$	$\{6\bar{L}S_4\}$	$\{8\bar{L}C_3\}$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1
$\Gamma_3$	2	2	0	0	-1	2	0	-1
$\Gamma_4$	3	-1	-1	1	0	3	-1	0
$\Gamma_5$	3	-1	1	-1	0	3	1	0
$\Gamma_6$	2	0	$\sqrt{2}$	0	1	-2	$-\sqrt{2}$	-1
$\Gamma_7$	2	0	$-\sqrt{2}$	0	1	-2	$\sqrt{2}$	-1
$\Gamma_8$	4	0	0	0	-1	-4	0	1

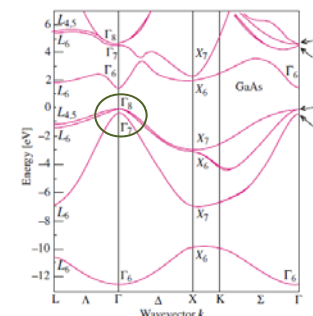
Koster notation <sup>a</sup>	BSW notation	Molecular notation
$\Gamma_1$	$\Gamma_1$	$A_1$
$\Gamma_2$	$\Gamma_2$	$A_2$
$\Gamma_3$	$\Gamma_{12}$	$E$
$\Gamma_4$	$\Gamma_{15}$	$T_2$
$\Gamma_5$	$\Gamma_{25}$	$T_1$

2013-06-02

67

## Symetrie sieci odwrotnej

Yu, Cardona *Fundamentals of semiconductors*



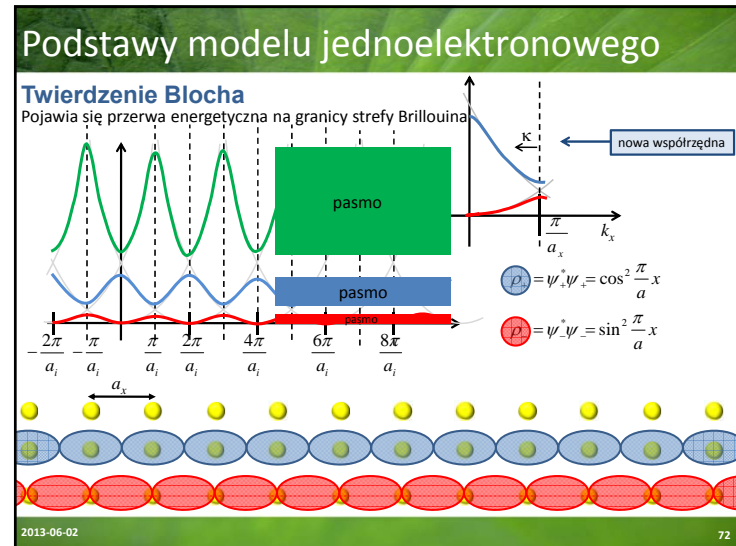
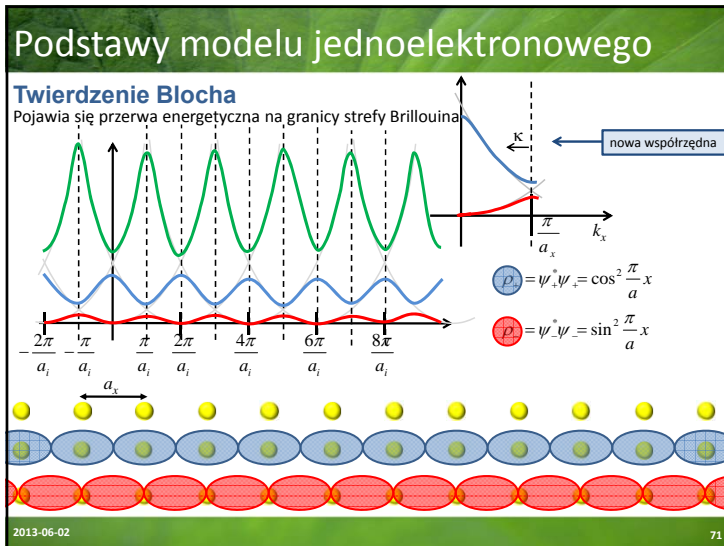
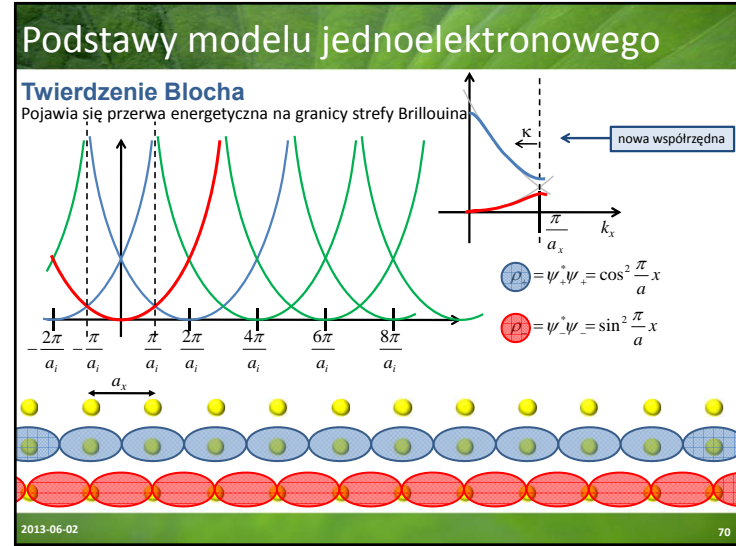
$$|m_i\rangle = \begin{cases} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} & = -(x+iy)/\sqrt{2}, \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} & = z, \\ \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} & = (x-iy)/\sqrt{2}. \end{cases}$$

$$|jm_i\rangle = \begin{cases} \begin{bmatrix} 3/2, 3/2 \\ 3/2, 1/2 \end{bmatrix} = |1, 1\rangle\alpha \\ \begin{bmatrix} 3/2, -1/2 \\ 3/2, -3/2 \end{bmatrix} = (1/\sqrt{3})(|1, 1\rangle\beta + \sqrt{2}|1, 0\rangle\beta) \\ \begin{bmatrix} 3/2, -1/2 \\ 3/2, -3/2 \end{bmatrix} = (1/\sqrt{3})(|1, -1\rangle\alpha + \sqrt{2}|1, 0\rangle\beta) \\ \begin{bmatrix} 1/2, 1/2 \\ 1/2, -1/2 \end{bmatrix} = (1/\sqrt{3})(|1, 0\rangle\alpha - \sqrt{2}|1, 1\rangle\beta) \\ \begin{bmatrix} 1/2, -1/2 \\ 1/2, -1/2 \end{bmatrix} = (1/\sqrt{3})(|1, 0\rangle\beta - \sqrt{2}|1, -1\rangle\alpha) \end{cases}$$

Fig. 2.14. Electronic band structure of GaAs calculated by the pseudopotential technique. The energy scale and notation (double group) are similar to those for Fig. 2.13 [Ref. 2.8, p. 103]

2013-06-02

68



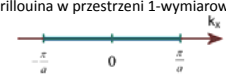
2013-06-02 73

### Potencjał periodyczny

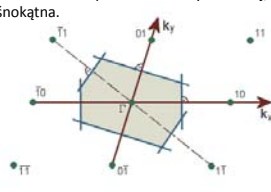
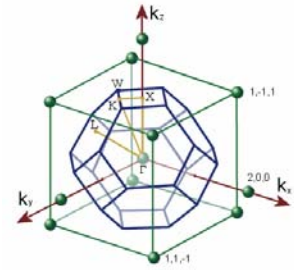
#### Strefa Brillouina

Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .  $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$   
 $E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G})$

Strefa Brillouina w przestrzeni 1-wymiarowej



Strefa Brillouina w przestrzeni 2-wymiarowej, sieć ukośnokątna.

Strefa Brillouina dla sieci kubicznej powierzchniowo centrowanej (fcc). Ograniczające strefę ściany kwadratowe i sześciokątne pochodzą, odpowiednio, od punktów sieci odwrotnej typu (2,0,0) i (1,1,1).

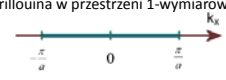
2013-06-02 [www.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/fizyka/c\\_teoria\\_pasmowa/2.php](http://www.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/fizyka/c_teoria_pasmowa/2.php) 74

### Potencjał periodyczny

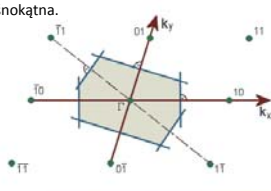
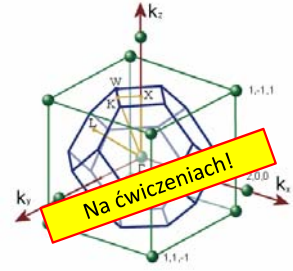
#### Strefa Brillouina

Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej  $k$ .  $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$   
 $E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G})$

Strefa Brillouina w przestrzeni 1-wymiarowej



Strefa Brillouina w przestrzeni 2-wymiarowej, sieć ukośnokątna.

Strefa Brillouina dla sieci kubicznej powierzchniowo centrowanej (fcc). Ograniczające strefę ściany kwadratowe i sześciokątne pochodzą, odpowiednio, od punktów sieci odwrotnej typu (2,0,0) i (1,1,1).

**Na ćwiczeniach!**

2013-06-02 [www.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/fizyka/c\\_teoria\\_pasmowa/2.php](http://www.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/fizyka/c_teoria_pasmowa/2.php) 75

### Potencjał periodyczny

#### Twierdzenie Blocha

$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G})$      $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

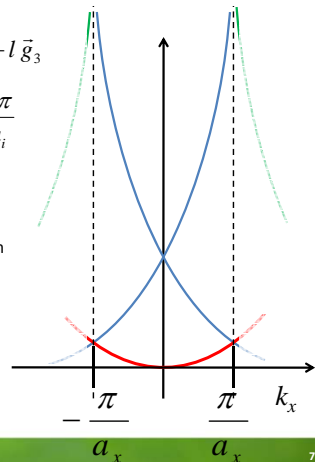
$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} =$$

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

$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$

Struktura pasmowa dla gazu elektronów swobodnych w sieci regularnej prostej (stała sieci  $a$ ), wierzchołki parabol mają wskaźniki  $[hkl] =$

000,  
100, 100, 200, 200,



2013-06-02 76

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

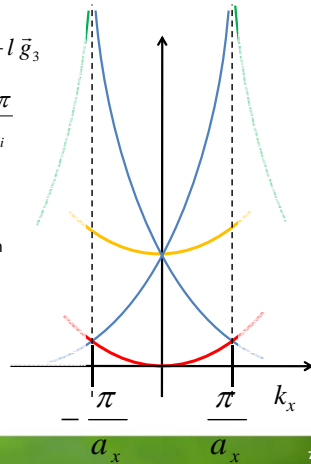
$$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$

$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

Struktura pasmowa dla gazu elektronów swobodnych w sieci regularnej prostej (stała sieci a), wierzchołki parabol mają wskaźniki [hkl]=

000,  
100, 100, 200, 200,  
010, 010, 001, 001,



2013-06-02

77

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

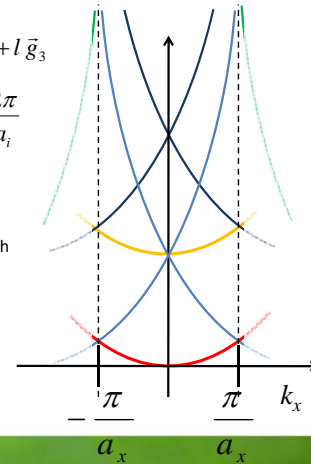
$$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G}) \quad \vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$

$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

Struktura pasmowa dla gazu elektronów swobodnych w sieci regularnej prostej (stała sieci a), wierzchołki parabol mają wskaźniki [hkl]=

000,  
100, 100, 200, 200,  
010, 010, 001, 001,  
110, 101, 110, 101, 101, 110, 101, 110



W pustej przestrzeni?

2013-06-02

78

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

Co z tą pustą przestrzenią?

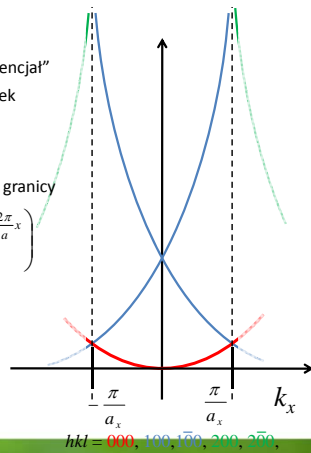
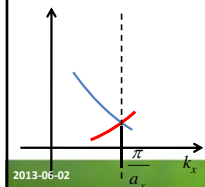
Przyjmijmy, że w węzłach sieci znajduje się „mały potencjał”

$$V(x) = V_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \quad (\text{rozważymy przypadek jednowymiarowy})$$

„mały potencjał”

Jak wygląda wpływ słabego potencjału na energie na granicy strefy Brillouina?

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} = \frac{V_0}{2} \left( e^{i\frac{2\pi}{a}x} + e^{-i\frac{2\pi}{a}x} \right)$$



2013-06-02

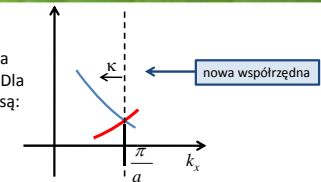
79

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

Opis stanów elektronowych na granicy strefy Brillouina wymaga superpozycji co najmniej dwóch fal płaskich. Dla znikającego (ale niezerowego) potencjału falami tymi są:

$$\psi_{1,\vec{k}}(x) \sim e^{i\frac{G}{2}x} \quad \psi_{2,\vec{k}}(x) \sim e^{i(\frac{G}{2}-G)x} = e^{-i\frac{G}{2}x}$$



$$\psi_+ \sim \left( e^{-i\frac{G}{2}x} + e^{-i\frac{G}{2}x} \right) \sim \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad \text{gęstość prawdopodobieństwa } \rho_+ = \psi_+^* \psi_+ = \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\psi_- \sim \left( e^{-i\frac{G}{2}x} - e^{-i\frac{G}{2}x} \right) \sim \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad \text{gęstość prawdopodobieństwa } \rho_- = \psi_-^* \psi_- = \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



2013-06-02

80

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

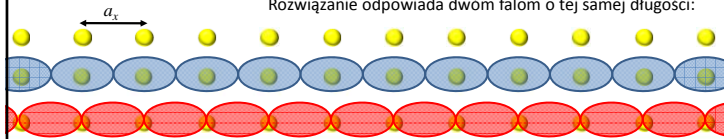
Opis stanów elektronowych na granicy strefy Brillouina wymaga superpozycji co najmniej dwóch fal płaskich. Dla znikającego (ale niezerowego) potencjału falami tymi są:

$$\psi_{1,k}(x) \sim e^{i\frac{G}{2}x} \quad \psi_{2,k}(x) \sim e^{i(\frac{G}{2}-G)x} = e^{-i\frac{G}{2}x}$$

$$\psi_+ \sim \left( e^{-i\frac{G}{2}x} + e^{i\frac{G}{2}x} \right) \sim \cos \frac{\pi}{a} x \quad \text{gęstość prawdopodobieństwa } \rho_+ = \psi_+^* \psi_+ = \cos^2 \frac{\pi}{a} x$$

$$\psi_- \sim \left( e^{-i\frac{G}{2}x} - e^{i\frac{G}{2}x} \right) \sim \sin \frac{\pi}{a} x \quad \text{gęstość prawdopodobieństwa } \rho_- = \psi_-^* \psi_- = \sin^2 \frac{\pi}{a} x$$

Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



2013-06-02

81

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina

Patrz H.Ibach, H. Luth *Fizyka Ciała Stałego*.

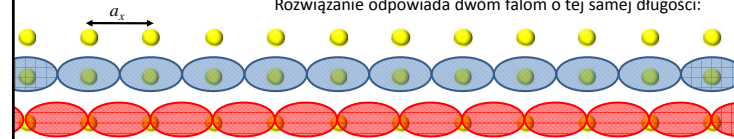
$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right] \pm$$

$$\sqrt{\left( \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( \frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right)^2 + 4V^2}$$

$$\rho_+ = \psi_+^* \psi_+ = \cos^2 \frac{\pi}{a} x$$

$$\rho_- = \psi_-^* \psi_- = \sin^2 \frac{\pi}{a} x$$

Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



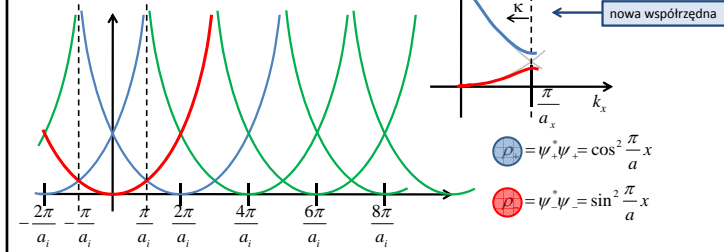
2013-06-02

82

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina



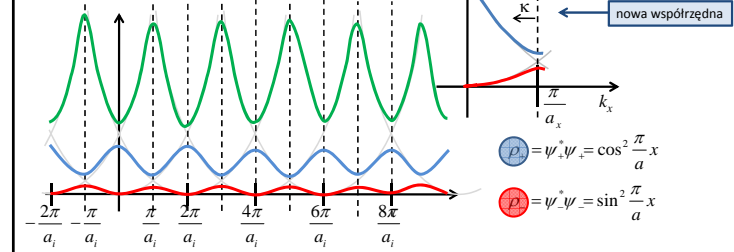
2013-06-02

83

## Potencjał periodyczny

### Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina



2013-06-02

84

### Potencjał periodyczny

**Twierdzenie Blocha**  
Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina

$\psi_+ = \cos^2 \frac{\pi}{a} x$   
 $\psi_- = \sin^2 \frac{\pi}{a} x$

2013-06-02 85

### Potencjał periodyczny

**Twierdzenie Blocha**

- Ponieważ funkcja Blocha przesunięta o wektor sieci odwrotnej nie zmienia się to wygodnie jest przedstawiać wyniki tylko w 1-szej strefie Brillouina. Trzeba wówczas numerować pasma energetyczne.
- Stan elektronu w ciele stałym zadany jest przez wektor falowy z 1-szej strefy, numer pasma oraz rzut spinu.

T. Stacewicz & A. Witowski

Rys. XV.5. Powstawanie przerw na granicy kolejnych stref Brillouina i redukcja przedstawienia pasm do pierwszej strefy

2013-06-02 86