

Fizyka Materii Skondensowanej Potencjał periodyczny



**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 makroierunki studiów I, II i III stopnia"

Przekształcenia funkcji falowych

Podsumowanie:

1. Dla danego układu przestrzennego atomów umiemy znaleźć elementy grupy symetrii punktowych
2. Potrafimy rozłożyć reprezentację grupy symetrii na reprezentacje nieprzywiedlne (wektor charakterów reprezentacji przywiedlnej jest kombinacją charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych)
3. Wymiar reprezentacji nieprzywiedlnych decyduje ... no o czym właściwie decyduje?

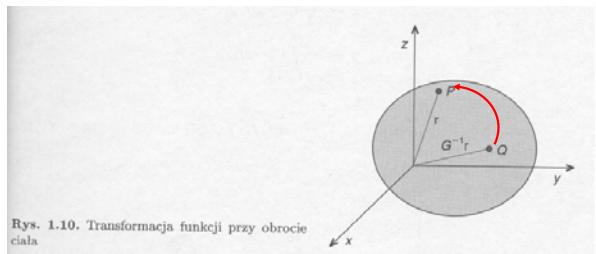
2013-06-02 2

Przekształcenia funkcji falowych

Transformacja \mathcal{G} funkcji wywołana przez transformację G zmiennych, od których te funkcje zależą, jest zdefiniowana jako:

$$\mathcal{G}\psi(\mathbf{r}) = \psi(G^{-1}\mathbf{r}) \triangleq \tilde{\psi}(\mathbf{r})$$

$$\mathcal{G}_1\mathcal{G}_2\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{G}_1\psi(G_2^{-1}\mathbf{r}) = \mathcal{G}_1\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}(G_1^{-1}\mathbf{r}) = \psi(G_2^{-1}G_1^{-1}\mathbf{r}) = \psi((G_1G_2)^{-1}\mathbf{r})$$



Rys. 1-10. Transformacja funkcji przy obrocie ciała


2013-06-02 3


Przekształcenia funkcji falowych

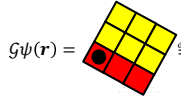
Transformacja \mathcal{G} funkcji wywołana przez transformację G zmiennych, od których te funkcje zależą, jest zdefiniowana jako:

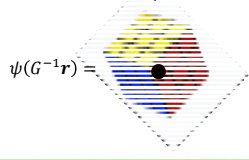
$$\mathcal{G}\psi(\mathbf{r}) = \psi(G^{-1}\mathbf{r}) \triangleq \tilde{\psi}(\mathbf{r})$$

$$\mathcal{G}_1\mathcal{G}_2\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{G}_1\psi(G_2^{-1}\mathbf{r}) = \mathcal{G}_1\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}(G_1^{-1}\mathbf{r}) = \psi(G_2^{-1}G_1^{-1}\mathbf{r}) = \psi((G_1G_2)^{-1}\mathbf{r})$$



$\psi(\mathbf{r}) =$ 

$\mathcal{G}\psi(\mathbf{r}) =$  $\triangleq \tilde{\psi}(\mathbf{r})$

$\psi(G^{-1}\mathbf{r}) =$ 

2013-06-02 4

Przekształcenia funkcji falowych

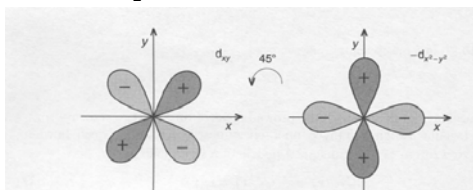
Transformacja \mathcal{G} funkcji wywołana przez transformację G zmiennych, od których te funkcje zależą, jest zdefiniowana jako:

$$\mathcal{G}\psi(\mathbf{r}) = \psi(G^{-1}\mathbf{r}) \equiv \tilde{\psi}(\mathbf{r})$$

Przykład: elektron opisany funkcją: $\psi(x, y, z) = 3d_{xy} = xy \cdot f(r)$ - znajdź postać funkcji falowej po obrocie o 45° wokół z .

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \cos(-45^\circ) & -\sin(-45^\circ) & 0 \\ \sin(-45^\circ) & \cos(-45^\circ) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ -\sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{G}\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(x^2 - y^2) \cdot f(r) = \tilde{\psi}(\mathbf{r}) = 3d_{x^2-y^2}$$



2013-06-02

Rys. 1.11. Przekształcenie funkcji falowej $3d_{xy}$ przy obrocie o 45° wokół osi z

5

Przekształcenia funkcji falowych

Równanie Schrödingera opisujące dany układ jest niezmiennicze względem operacji symetrii danego układu (bo dostajemy funkcje falowe o tej samej energii, czyli *zdegenerowane*).

Wymiar reprezentacji nieprzywiedlnej wyznacza liczbę różnych stanów o tej samej energii, a więc określa **degenerację układu** (jednak układ może być zdegenerowany bardziej, na skutek tzw. degeneracji przypadkowej).

Jeśli cząsteczka znajdzie się pod wpływem zaburzenia ograniczającego jej symetrię (np. utworzy wiązanie z inną cząsteczką albo zostanie wbudowana w kryształ), liczba dozwolonych symetrii zmniejsza się i opisuje je inna, uboższa grupa. Funkcje falowe cząsteczki, związane uprzednio z jednym poziomem energetycznym, transformują się oczywiście nadal tak samo, ale odpowiadająca im reprezentacja może okazać się przywiedlna w nowej grupie symetrii układu. Oznacza to **rozszerzenie zdegenerowanego poziomu**.

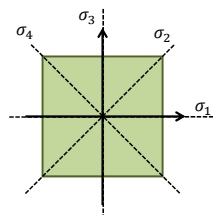
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

6

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



Elementy symetrii:

- Tożsamość (1) E
- Odbicia względem przekątnych (2) σ_2, σ_4
- Odbicia względem środków boków (2) σ_1, σ_3
- Obroty o 90° (4) C_4, C_4^2, C_4^3, C_4^4
- Obroty o 180° (1) C_2, C_2^2
- Inwersja (1) i
- Obroty inwersyjne o 90° (3) S_4, S_4^2, S_4^3, S_4^4
- Obroty inwersyjne o 180° (1) S_2, S_2^2
- Odbicie względem płaszczyzny xy

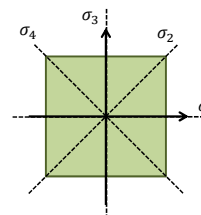
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

7

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



$$M(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$M(C_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$M(C_4) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$M(C_4^3) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$M(\sigma_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$M(\sigma_3) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$M(\sigma_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$M(\sigma_4) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

Grupa C_{4v} – rząd grupy 8, 5 klas ($E, 2C_4, C_2, 2\sigma_{1,3}, 2\sigma_{2,4}$), jedna dwuwymiarowa.

$$\sum_{i=1}^5 k_i^2 = n \Rightarrow 2^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 8$$

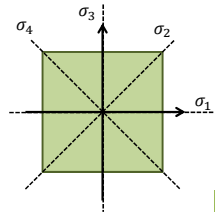
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

8

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



$$B_1(C_4) = -1$$

$$B_1 \cdot A_1 = 0 \Rightarrow 1 \cdot 1 + 2 \cdot (-1) + c + 2d + 2e = 0$$

$$B_1 \cdot A_2 = 0 \Rightarrow 1 \cdot 1 + 2 \cdot (-1) + c - 2d - 2e = 0$$

$$E - \text{dwuwymiarowa} - 2 \cdot 1 + 4 \cdot b + 2 \cdot c + 4d + 4e = 0$$

Grupa C_{4v}

	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$	
A_1	1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	1	
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y), xz, yz$

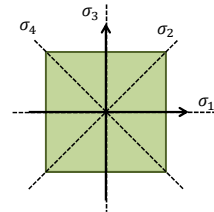
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

9

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



W ∞ studni potencjału $L \times L$ znajduje się cząstka o masie m :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) + V(x, y) \psi = E_{xy} \psi \quad k_n = \frac{n\pi}{L}$$

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 + \left(\frac{\pi l}{L} \right)^2 \right] = \frac{\pi \hbar^2}{2mL^2} [n^2 + l^2]$$

$$\psi_{nl}(x, y) = \psi_n(x) \psi_l(y)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} e^{-i\omega_n t} \begin{cases} \cos(k_n x) & n \text{ nieparzyste} \\ \sin(k_n x) & n \text{ parzyste} \end{cases}$$

Najwyższa degeneracja stanów dla C_{4v} to 2 i faktycznie: $E_{nl} = E_{ln}$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

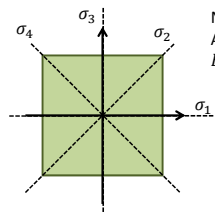
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

10

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



Najwyższa degeneracja stanów dla C_{4v} to 2 i faktycznie: $E_{nl} = E_{ln}$
Ale są także degeneracje **przypadkowe**: $E_{55} = E_{17} = E_{71}$ albo $E_{29} = E_{92} = E_{67} = E_{76}$.

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 + \left(\frac{\pi l}{L} \right)^2 \right] = \frac{\pi \hbar^2}{2mL^2} [n^2 + l^2]$$

$$\psi_{nl}(x, y) = \psi_n(x) \psi_l(y)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} e^{-i\omega_n t} \begin{cases} \cos(k_n x) & n \text{ nieparzyste} \\ \sin(k_n x) & n \text{ parzyste} \end{cases}$$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

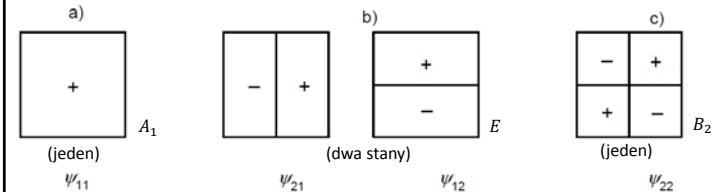
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

11

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

$$E_{nl} = \frac{\pi \hbar^2}{2mL^2} [n^2 + l^2]$$

$$\psi_{nl}(x, y) = \psi_n(x) \psi_l(y)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} e^{-i\omega_n t} \begin{cases} \cos(k_n x) & n \text{ nieparzyste} \\ \sin(k_n x) & n \text{ parzyste} \end{cases}$$

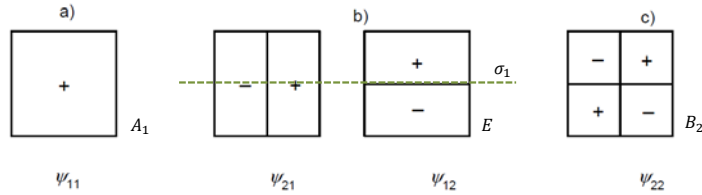
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

12

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

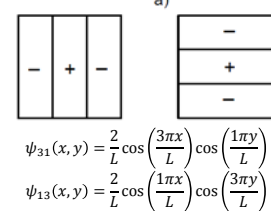
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząstekzek”

2013-06-02

13

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



$$\psi_{31}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{1\pi y}{L}\right)$$

$$\psi_{13}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{1\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{3\pi y}{L}\right)$$

$$P(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$P(C_2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$P(C_4) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = P(C_4^3)$$

$$P(\sigma_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = P(\sigma_3)$$

$$P(\sigma_2) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = P(\sigma_4)$$

Reprezentacja przywidlna! Stany JEDNOKROTNIE zdegenerowane (degeneracja 2. przypadkowa!)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
P	2	0	2	2	0
A_1	1	1	1	1	1
B_1	1	-1	1	1	-1

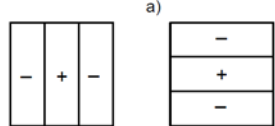
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząstekzek”

2013-06-02

14

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



$$\psi_{31}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{3\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{1\pi y}{L}\right)$$

$$\psi_{13}(x, y) = \frac{2}{L} \cos\left(\frac{1\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{3\pi y}{L}\right)$$

Możemy poszukać stanów złożonych liniowo z ψ_{31} i ψ_{13} i spełniających warunki transformacji A_1 i B_1 :

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{31} - \psi_{13})$$

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{31} + \psi_{13})$$

Reprezentacja przywidlna! Stany JEDNOKROTNIE zdegenerowane (degeneracja 2. przypadkowa!)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$
P	2	0	2	2	0
A_1	1	1	1	1	1
B_1	1	-1	1	1	-1

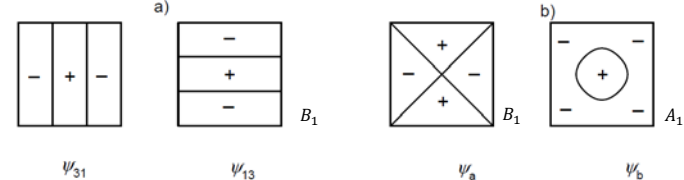
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząstekzek”

2013-06-02

15

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: kwadratowa studnia potencjału



Co oznacza przypadkowa degeneracja ψ_{31} i ψ_{13} ?

Przykład: potencjał „gwoździa” $\delta(x, y)$ - ta sama symetria C_{4v} .

$$\det \begin{bmatrix} \langle \psi_{kl} | V' | \psi_{kl} \rangle - \epsilon & \langle \psi_{kl} | V' | \psi_{lk} \rangle \\ \langle \psi_{lk} | V' | \psi_{kl} \rangle & \langle \psi_{lk} | V' | \psi_{lk} \rangle - \epsilon \end{bmatrix} = 0$$

Potencjał zachowuje symetrię, ale znosi degenerację ψ_a i ψ_b .

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{31} - \psi_{13})$$

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{31} + \psi_{13})$$

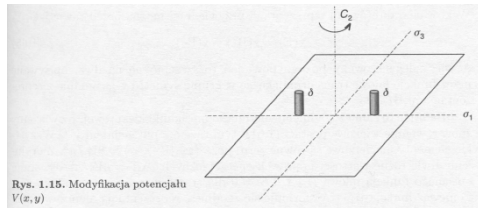
Paweł Kowalczyk „Fizyka cząstekzek”

2013-06-02

16

Przekształcenia funkcji falowych

Dyskusja: obniżenie symetrii C_{4v} na C_{2v} stanów ψ_{21} i ψ_{12} :



Rys. 1.15. Modyfikacja potencjału $V(x, y)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_{1,3}$	$2\sigma_{2,4}$	C_{2v}	E	C_2	σ_1	σ_2
A_1	1	1	1	1	1	A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1	B_1	1	-1	-1	1
B_2	1	-1	1	-1	1	B_2	1	-1	1	-1
E	2	0	-2	0	0	E	2	-2	0	0

Pracownia Kowalczyk „Fizyka cząsteczek”

2013-06-02

17

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: Transformacje obrotów.

Rozważmy hamiltonian opisujący atom wodoru. Funkcje falowe

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Dla obrotu C_α o kąt α funkcji $\psi_{nlm}(\vec{r})$:

$$C_\alpha \psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi - \alpha) = Y_l^m(\theta, \phi)e^{-im\alpha}$$

Jak widać $R_{nl}(r)$ się zachowuje, zmieniają się harmoniki sferyczne. Baza obrotu:

$$C_\alpha \begin{pmatrix} Y_l^l \\ Y_l^{l-1} \\ Y_l^{l-2} \\ Y_l^{l-3} \\ \dots \\ Y_l^{-l} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-il\alpha} & & & & & & \\ & e^{-i(l-1)\alpha} & & & & & \\ & & e^{-i(l-2)\alpha} & & & & \\ & & & e^{-i(l-3)\alpha} & & & \\ & & & & \dots & & \\ & & & & & e^{+i\alpha} & \\ & & & & & & e^{+il\alpha} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} Y_l^l \\ Y_l^{l-1} \\ Y_l^{l-2} \\ Y_l^{l-3} \\ \dots \\ Y_l^{-l} \end{pmatrix}$$

Liczmy charakterystyki:

$$\chi(C_\alpha) = \sum_{k=-l}^l e^{ik\alpha} = e^{-il\alpha} \frac{1 - e^{i\alpha(2l+1)}}{1 - e^{i\alpha}} = \dots = \frac{\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha\right]}{\sin\frac{\alpha}{2}}$$

2013-06-02

18

Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: Transformacje obrotów.

Rozważmy hamiltonian opisujący atom wodoru. Funkcje falowe

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Dla obrotu C_α o kąt α funkcji $\psi_{nlm}(\vec{r})$:

$$C_\alpha \psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi - \alpha) = Y_l^m(\theta, \phi)e^{-im\alpha}$$

Jak widać $R_{nl}(r)$ się zachowuje, zmieniają się harmoniki sferyczne. Liczymy charakterystyki:

$$\chi(C_\alpha) = \sum_{k=-l}^l e^{ik\alpha} = e^{-il\alpha} \frac{1 - e^{i\alpha(2l+1)}}{1 - e^{i\alpha}} = \dots = \frac{\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha\right]}{\sin\frac{\alpha}{2}}$$

Z inwersją (harmoniki mają określoną parzystość)

$$i Y_l^m(\theta, \phi) = Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$\chi(i) = (-1)^l (2l + 1)$$

(na diagonal jest $(2l + 1)$ minus jedynek). Obroty inwersyjne:

$$\chi(\sigma_\alpha) = (-1)^l \chi(C_\alpha)$$

Odbicia (względem xy) $Y_l^m(\theta, \phi) \rightarrow Y_l^m(\pi - \theta, \phi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \phi)$

2013-06-02

19

Symetrie w materii skondensowanej

Teoria grup pozwala:

przewidzieć zerowanie się elementów macierzywych operatorów z funkcjami falowymi różnych stanów (a więc znaleźć np. reguły wyboru przejść optycznych)

przewidzieć schemat rozszczepień stanów zdegenerowanych pod wpływem zaburzenia obniżającego symetrię hamiltonianu

2013-06-02

20

Iloczyn prosty reprezentacji

Jeśli funkcja f_1 transformuje się zgodnie z pewną reprezentacją, w ogólności przywiedlną, to całka $\int f_1 dr$ będzie różna od zera tylko wtedy, gdy ta reprezentacja po rozłożeniu na reprezentacje nieprzywiedlne zawiera reprezentację jednostkową A_1 - wtedy funkcja f_1 nigdy nie przechodzi na $-f_1$.

Jeśli funkcja f_1 transformuje się zgodnie z pewną reprezentacją, w ogólności przywiedlną, to całka $\int f_1 dr$ będzie różna od zera tylko wtedy, gdy ta reprezentacja po rozłożeniu na reprezentacje nieprzywiedlne zawiera reprezentację jednostkową A_1 - wtedy funkcja f_1 nigdy nie przechodzi na $-f_1$.

Ta obserwacja jest BARDZO pomocna przy obliczaniu całek z iloczynu funkcji o określonych właściwościach transformacyjnych. Teoria reprezentacji pozwala BEZ RACHUNKÓW przewidzieć znikanie całki!

Całka z po całej rozważanej przestrzeni z iloczynu pewnej ilości funkcji określonych w tej przestrzeni może mieć wartość różną od zera wtedy i tylko wtedy gdy iloczyn reprezentacji, według których transformują się rozważane funkcje zawiera reprezentację jednostkową A_1 .

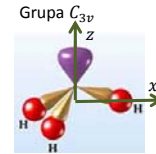
2013-06-02

21

Iloczyn prosty reprezentacji

Przykład:

Czy możliwe jest **przejście elektryczne dipolowe** o polaryzacji w kierunku osi z (rys.) między poziomami transformującymi się zgodnie z reprezentacją B_1 grupy C_{3v} ?



	E	$2C_3$	3σ
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
B_1	2	-1	0
D			

W jaki sposób liczymy przejścia elektryczne dipolowe?

$$w_{mn} = |A_{mn}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle m|W(t)|n\rangle e^{+i\omega_n t} dt \right|^2$$

Prawdopodobieństwo przejścia jest proporcjonalne do czasu działania zaburzenia, więc prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu dane jest przez:

$$P_{mn} = \frac{w_{mn}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|W|n\rangle|^2 \delta(E_m - E_n)$$

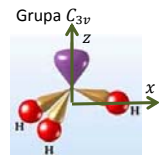
2013-06-02

22

Iloczyn prosty reprezentacji

Przykład:

Czy możliwe jest **przejście elektryczne dipolowe** o polaryzacji w kierunku osi z (rys.) między poziomami transformującymi się zgodnie z reprezentacją B_1 grupy C_{3v} ?



	E	$2C_3$	3σ
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
B_1	2	-1	0
D			

W jaki sposób liczymy przejścia elektryczne dipolowe? Trzeba policzyć $\left| \langle \psi'_{B_1} | z | \psi_{B_1} \rangle \right|^2$

$$\int \psi'^*_{B_1} z \psi_{B_1} dV \Rightarrow B_1 \otimes [z] \otimes B_1$$

W jaki sposób transformuje się z w grupie C_{3v} ?

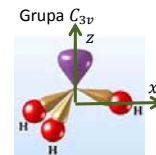
2013-06-02

23

Iloczyn prosty reprezentacji

Przykład:

Czy możliwe jest **przejście elektryczne dipolowe** o polaryzacji w kierunku osi z (rys.) między poziomami transformującymi się zgodnie z reprezentacją B_1 grupy C_{3v} ?



	E	$2C_3$	3σ
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
B_1	2	-1	0
D	4	1	0

W jaki sposób liczymy przejścia elektryczne dipolowe? Trzeba policzyć $\left| \langle \psi'_{B_1} | z | \psi_{B_1} \rangle \right|^2$

$$\int \psi'^*_{B_1} z \psi_{B_1} dV \Rightarrow B_1 \otimes A_1 \otimes B_1$$

z transformuje się jak A_1

$$\chi(B_1) \times \chi(A_1) \times \chi(B_1) = [4, 1, 0] \Rightarrow D = \boxed{A_1} \oplus A_2 \oplus B_1 \Rightarrow \text{przejście jest możliwe!}$$

2013-06-02

24

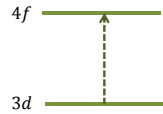
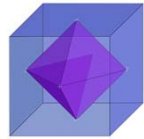
Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: Transformacje obrotów.

Rozważmy hamiltonian opisujący atom wodoru. Funkcje falowe

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Na ile składowych rozszczepi się linia przejścia $3d \rightarrow 4f$ w atomie umieszczonym w otoczeniu o symetrii O (rozważyć same obroty)?



Character table for O_h point group

	E	$8C_3$	$6C_2$	$3C_2 = (C_4)^2$	i	$6S_6$	$8C_6$	$3C_2$	$6\sigma_d$	linear, rotations	quadratic
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	-1		

<http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-oh.html>

2013-06-02

25

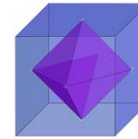
Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: Transformacje obrotów.

Rozważmy hamiltonian opisujący atom wodoru. Funkcje falowe

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Na ile składowych rozszczepi się linia przejścia $3d \rightarrow 4f$ w atomie umieszczonym w otoczeniu o symetrii O (rozważyć same obroty)?



$$\chi(C_\alpha) = \frac{\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha\right]}{\sin\frac{\alpha}{2}}$$

	C_{4v}	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 = C_4^2$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1	1
E	2	-1	0	0	0	2
T_1	3	0	-1	0	0	-1
T_2	3	0	1	-1	0	-1
$\Gamma(3d)$	5	-1				
$\Gamma(3f)$	7	1				

$$\chi(C_3) = \frac{\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\frac{2\pi}{3}\right]}{\sin\frac{1}{2}\frac{2\pi}{3}} = \begin{cases} l=2 \rightarrow \frac{\sin\left[\left(3 + \frac{1}{2}\right)\frac{2\pi}{3}\right]}{\sin\frac{1}{2}\frac{2\pi}{3}} = -1 \\ l=3 \rightarrow \frac{\sin\left[\left(4 + \frac{1}{2}\right)\frac{2\pi}{3}\right]}{\sin\frac{1}{2}\frac{2\pi}{3}} = 1 \end{cases}$$

2013-06-02

26

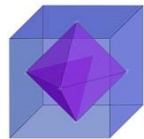
Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: Transformacje obrotów.

Rozważmy hamiltonian opisujący atom wodoru. Funkcje falowe

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Na ile składowych rozszczepi się linia przejścia $3d \rightarrow 4f$ w atomie umieszczonym w otoczeniu o symetrii O (rozważyć same obroty)?



$$\chi(C_\alpha) = \frac{\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha\right]}{\sin\frac{\alpha}{2}}$$

	C_{4v}	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 = C_4^2$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1	1
E	2	-1	0	0	0	2
T_1	3	0	-1	0	0	-1
T_2	3	0	1	-1	0	-1
$\Gamma(3d)$	5	-1	1			1
$\Gamma(4f)$	7	1	-1			-1

$$\chi(C_2) = \frac{\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\pi\right]}{\sin\frac{1}{2}\pi} = \begin{cases} l=2 \rightarrow \frac{\sin\left[\left(3 + \frac{1}{2}\right)\pi\right]}{\sin\frac{1}{2}\pi} = 1 \\ l=3 \rightarrow \frac{\sin\left[\left(4 + \frac{1}{2}\right)\pi\right]}{\sin\frac{1}{2}\pi} = -1 \end{cases}$$

2013-06-02

27

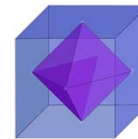
Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: Transformacje obrotów.

Rozważmy hamiltonian opisujący atom wodoru. Funkcje falowe

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Na ile składowych rozszczepi się linia przejścia $3d \rightarrow 4f$ w atomie umieszczonym w otoczeniu o symetrii O (rozważyć same obroty)?



$$\chi(C_\alpha) = \frac{\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha\right]}{\sin\frac{\alpha}{2}}$$

	C_{4v}	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 = C_4^2$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1	1
E	2	-1	0	0	0	2
T_1	3	0	-1	1	0	-1
T_2	3	0	1	-1	0	-1
$\Gamma(3d)$	5	-1	1	-1	1	1
$\Gamma(4f)$	7	1	-1	-1	-1	-1

$$\chi(C_4) = \frac{\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]}{\sin\frac{1}{2}\frac{\pi}{2}} = \begin{cases} l=2 \rightarrow \frac{\sin\left[\left(3 + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]}{\sin\frac{1}{2}\frac{\pi}{2}} = -1 \\ l=3 \rightarrow \frac{\sin\left[\left(4 + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]}{\sin\frac{1}{2}\frac{\pi}{2}} = -1 \end{cases}$$

$\Gamma(3d) = E \oplus T_2$
 $\Gamma(4f) = A_2 \oplus T_1 \oplus T_2$

Pytanie: Jakie jest rozszczenie poziomów $3d$ i $3f$ w polu oktaedrycznym?

2013-06-02

28

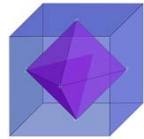
Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: Transformacje obrotów.

Rozważmy hamiltonian opisujący atom wodoru. Funkcje falowe

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Na ile składowych rozszczepi się linia przejścia $3d \rightarrow 4f$ w atomie umieszczonym w otoczeniu o symetrii O (rozważyć same obroty)?



$$\Gamma(3d) = E \oplus T_2$$

$$\Gamma(4f) = A_2 \oplus T_1 \oplus T_2$$

Musimy policzyć

$$\int \psi_d^* \vec{r} \psi_f dV$$

Wskazówka: wektor \vec{r} transformuje się zgodnie z reprezentacją T_1 .

C_{4v}	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 = C_4^2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-1	0	0	2
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	1	-1	-1
$\Gamma(3d)$	5	-1	1	-1	1
$\Gamma(4f)$	7	1	-1	-1	-1

2013-06-02

29

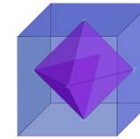
Przekształcenia funkcji falowych

Przykład: Transformacje obrotów.

Rozważmy hamiltonian opisujący atom wodoru. Funkcje falowe

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

Na ile składowych rozszczepi się linia przejścia $3d \rightarrow 4f$ w atomie umieszczonym w otoczeniu o symetrii O (rozważyć same obroty)?



$$\Gamma(3d) = E \oplus T_2$$

$$\Gamma(4f) = A_2 \oplus T_1 \oplus T_2$$

Musimy policzyć

$$\int \psi_d^* \vec{r} \psi_f dV$$

Wskazówka: wektor \vec{r} transformuje się zgodnie z reprezentacją T_1

$$\Gamma(3d \vec{r} 3f) = \{\Gamma(E T_1 A_2), \Gamma(E T_1 T_1), \Gamma(E T_1 T_2), \Gamma(T_2 T_1 A_2), \Gamma(T_2 T_1 T_1), \Gamma(T_2 T_1 T_2)\}$$

$$\alpha_i = \frac{1}{n} \sum_k n_k \chi_k(\Gamma_i) \chi_k(D) \quad n_{A_1}(\Gamma(E T_1 T_2)) = \frac{1}{24} [(2 \cdot 3 \cdot 3) * 1 \cdot 1 + (-1 \cdot -1 \cdot 1) * 8 * 1 + \dots]$$

C_{4v}	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 = C_4^2$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-1	0	0	2
T_1	3	0	-1	0	-1
T_2	3	0	1	-1	-1
$\Gamma(3d)$	5	-1	1	-1	1
$\Gamma(4f)$	7	1	-1	-1	-1

2013-06-02

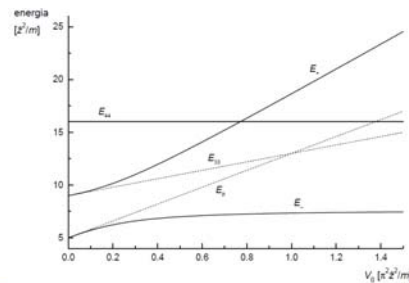
30

Iloczyn prosty reprezentacji

Jeśli funkcja f_1 transformuje się zgodnie z pewną reprezentacją, w ogólności przywidlną, to całka $\int f_1 d\tau$ będzie różna od zera tylko wtedy, gdy ta reprezentacja po rozłożeniu na reprezentacje nieprzywiedlne zawiera reprezentację jednostkową A_1 - wtedy funkcja f_1 nigdy nie przechodzi na $-f_1$.

Rozważmy funkcje f_1 i f_2 transformujące się zgodnie z reprezentacjami Γ_1 i Γ_2 . Charaktery reprezentacji $\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2$ są iloczynem charakterów składowych reprezentacji.

Poziomy energetyczne odpowiadające stanom o tej samej symetrii nie mogą się przeciąć (często mówi się obrazowo o „odpychaniu” takich poziomów - rys.1.17). Uwaga ta nie stosuje się do stanów o różnych symetriach.



2013-06-02

31

Materia skondensowana - kryształy

2013-06-02

32

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



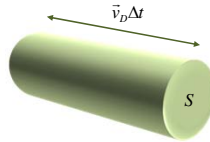
Paul Karl Ludwig Drude
1863-1906

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 unoszenia $v_D = v - v_{term}$



Model Drudego. Opis przewodnictwa metali zaproponowany przez Drudego ok. 1900 r. zaraz po odkryciu elektronu.

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{m}{\tau} v_D = -eE$$

Po wyłączeniu pola v wraca do prędkości termicznej (wykładniczo, stąd τ)

Dla przypadku stacjonarnego: $\frac{dv}{dt} = 0 \Rightarrow v_D = -\frac{e\tau}{m} E$ Ruchliwość: $\mu = \frac{e\tau}{m}$

2013-06-02

33

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



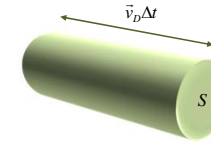
Paul Karl Ludwig Drude
1863-1906

Gęstość prądu:

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

$$\vec{j} = -en\vec{v}_D = ne\mu\vec{E} = \sigma\vec{E}$$

Prędkość unoszenia $v_D = v - v_{term}$



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

W jaki sposób policzyć średnią prędkość elektronów?

2013-06-02

34

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 $\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T$

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

$$\langle l \rangle \approx 3 \text{ nm}$$



Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld
(1868–1951)

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

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = 1,6 \cdot 10^6 \frac{m}{s} \quad \langle l \rangle \approx 40 \text{ nm}$$

2013-06-02

35

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 $\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T$

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

W niskich temperaturach i czystych metalach (l) może być jeszcze większe (rzędu milimetrów)!
W oparciu o mechanikę klasyczną nie da się wytłumaczyć „przeźroczystości” metalu dla nośników!
Koniec modeli klasycznych.



Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld
(1868–1951)

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

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = 1,6 \cdot 10^6 \frac{m}{s} \quad \langle l \rangle \approx 40 \text{ nm}$$

2013-06-02

36

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



W jaki sposób policzyć średnią prędkość elektronów?

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

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

$\langle l \rangle \approx 3 \dots$

Dygresja: Drude, Sommerfeld
Który KLASYCZNY model lepszy?

Paul Karl Ludwig Drude (1850-1906)



Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951)

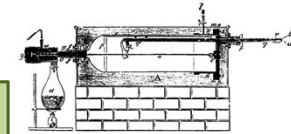
Sommerfeld: zdegenerowany gaz Fermiego (rozkład Fermiego-Diraca):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = 1,6 \cdot 10^6 \frac{m}{s} \quad \langle l \rangle \approx 40 \text{ nm}$$

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)

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



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

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

Table 5 Experimental Lorenz numbers

Metal	$L \times 10^8$ watt-ohm/deg ²		Metal	$L \times 10^8$ watt-ohm/deg ²	
	0°C	100°C		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



Max Born (1882-1970)



Jacob R. Oppenheimer (1904-1967)

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**

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.

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

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

41

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.

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

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 położenia jąder

$T_N = 0$

2013-06-02

42

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

43

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 $\Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$:

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


Sprężenie elektron-fonon

2013-06-02

44

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Przybliżenie Borna Oppenheimera



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

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


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

Pomijamy sprzężenie elektron-fonon

2013-06-02
45

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Przybliżenie Borna Oppenheimera



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

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

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

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

Energia potencjalna sieci zawierają 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
46

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 przestawienie dwóch dowolnych elektronów:

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

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
47

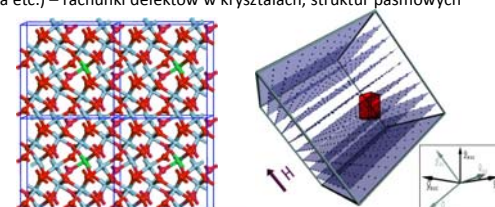
Opis teoretyczny materii skondensowanej

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



2013-06-02
48

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Metoda DFT



The Nobel Prize in Chemistry 1998
Walter Kohn, John Pople

The Nobel Prize in Chemistry 1998

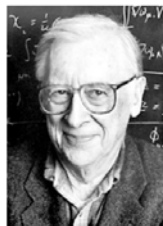
Nobel Prize Award Ceremony

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 $n(\vec{r})$ for any electronic system, (with or without interactions) uniquely determines the system.* This hypothesis became the starting point of modern DFT.

2013-06-02

50

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Metoda DFT

IV. THE HOHENBERG-KOHN FORMULATION OF DENSITY FUNCTIONAL THEORY

A. The Density $n(\vec{r})$ as the Basic Variable

The Basic Lemma of HK. The groundstate density $n(\vec{r})$ of a bound system of interacting electrons in some external potential $v(\vec{r})$ determines this potential uniquely⁽¹⁾.

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* groundstate density $n(\vec{r})$.
- (3) This lemma is mathematically rigorous.

2013-06-02

51

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

52

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Przybliżenia:

Rdzenie nieruchome, ustawione w sieć przestrzenną.
Przybliżenie jednoelektronowe (przybliżenie Hartree'ego)

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

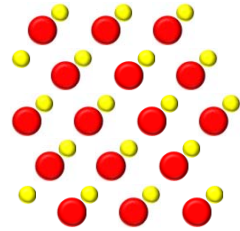
lub przybliżenie Hartree-Focka (wyznacznik Slatera).

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

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

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

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



2013-06-02

53

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

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

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

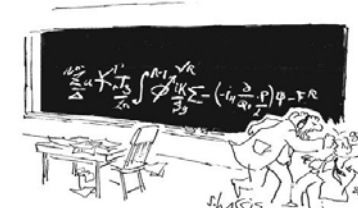
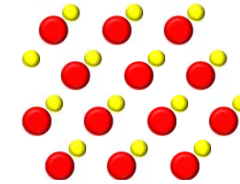
↑
Wektory sieci Bravais

mają postać:

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

gdzie tzw. f. Blocha:

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



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

2013-06-02

54

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

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

Taki hamiltonian z potencjałem periodycznym:

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

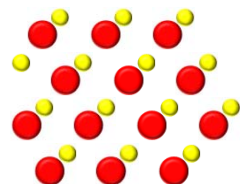
$$\hat{T}_{\vec{R}} \hat{T}_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) = \hat{T}_{\vec{R}} \hat{T}_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R} + \vec{R}') \quad \text{operatory translacji są przemienne}$$

$$\text{Funkcje własne operatora translacji: } \hat{T}_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) = C(\vec{R}) \psi(\vec{r}) = e^{i\vec{f}(\vec{R})} \psi(\vec{r}) \quad |C(\vec{R})|^2 = 1$$

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

$$f(0) = 0 \quad \text{czyli } f(\vec{R}) = \vec{k} \cdot \vec{R}$$

↑
Pewien wektor



2013-06-02

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Dowód:

Operator translacji $\hat{T}_{\vec{R}}$

$$\hat{T}_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) = C(\vec{R}) \psi(\vec{r}) = e^{i\vec{f}(\vec{R})} \psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi(\vec{r})$$

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

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

↑
funkcja periodyczna

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

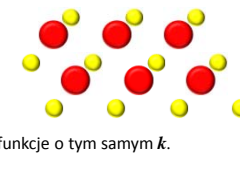
Zatem:

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

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

\vec{k} – wektor falowy

n – opisuje pasmo energetyczne (za chwilę!)



2013-06-02

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Funkcją Blocha nazywamy rozwiązanie w postaci:

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

w ogólności funkcja nieperiodyczna

funkcja periodyczna, tzw. czynnik Blocha

Przykład: Ruch elektronu w stałym potencjale

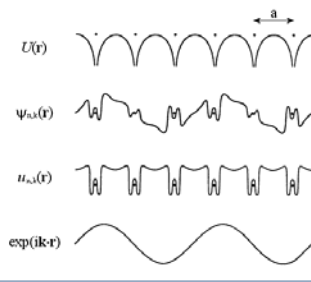
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$$

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

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

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.

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

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

Rozwiązaniem jest oczywiście:

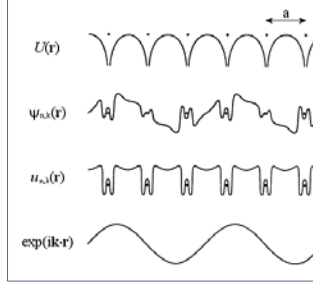
$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Łatwo można pokazać (np. Kittel, Ibach), że:

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

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

Zaraz do tego wrócimy!



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Przykład: Ruch elektronu w potencjale periodycznym.

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

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

Rozwiązaniem jest oczywiście:

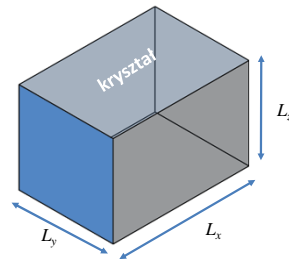
$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Łatwo można pokazać (np. Kittel, Ibach), że:

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

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

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



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Funkcje Blocha, których wektory falowe różnią się o wektor sieci odwrotnej, są jednakowe!

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

Dowód:

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

A co z ich energiami?

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

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

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Funkcje Blocha, których wektory falowe różnią się o wektor sieci odwrotnej, są jednakowe!

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

Dowód:

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

A co z ich energiami?

$$\begin{aligned} \left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right) \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) &= E(n, \vec{k}) \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \\ \left(\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right) \Psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) &= E(n, \vec{k} + \vec{G}) \Psi_{n, \vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) \\ \Rightarrow E(n, \vec{k}) &= E(n, \vec{k} + \vec{G}) \end{aligned}$$

Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej \vec{k} (wektorów falowych funkcji Blocha).

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

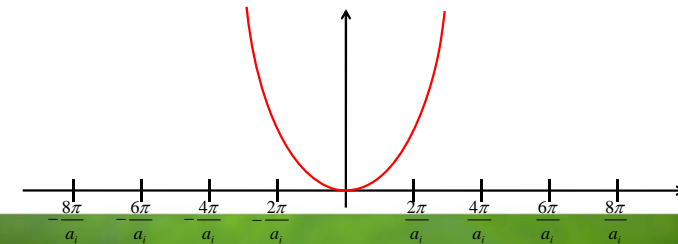
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej k . $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

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

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

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



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

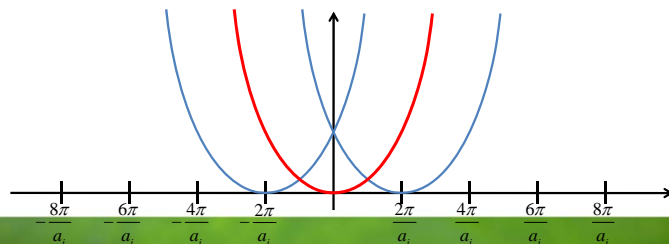
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej k . $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

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

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

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



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

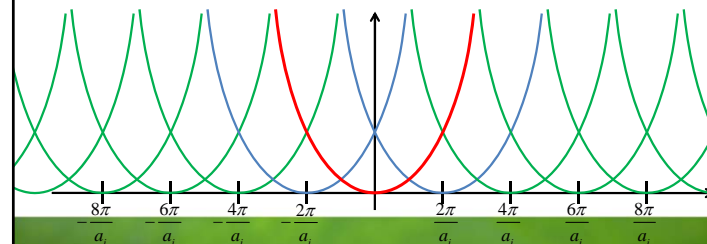
Wartości własne energii są periodyczną funkcją liczby kwantowej k . $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

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

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

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



Potencjał periodyczny

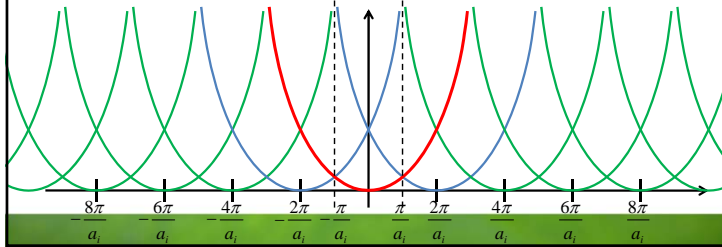
Twierdzenie Blocha

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

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

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

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



Potencjał periodyczny

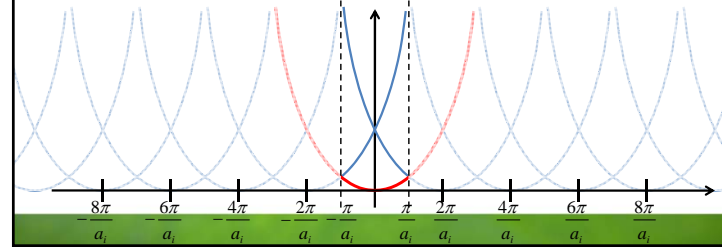
Twierdzenie Blocha

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

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

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

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



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

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

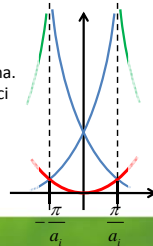
$$g_i = \frac{2\pi}{a_i}$$

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

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

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

W pustej przestrzeni?



Potencjał periodyczny

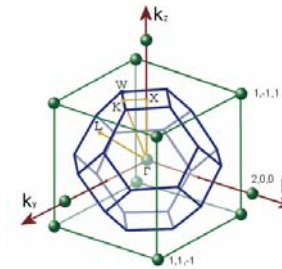
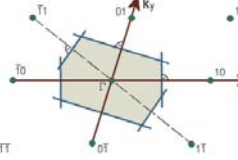
Strefa Brillouina

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).

Potencjał periodyczny

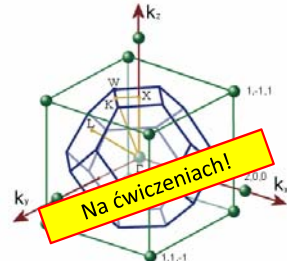
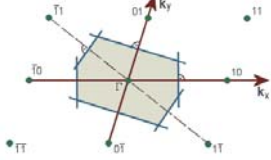
Strefa Brillouina

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!

http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl/dydaktyka/fizyka/c_teoria_pasmowa/2.php

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

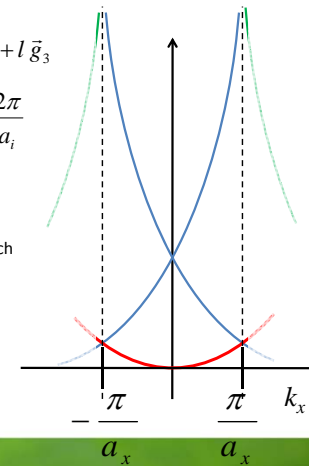
$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G})$ $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

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

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

000,
100, 100, 200, 200,



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

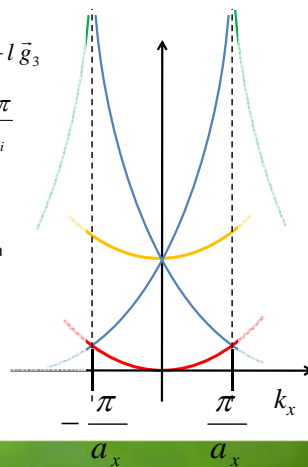
$E(n, \vec{k}) = E(n, \vec{k} + \vec{G})$ $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$

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

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

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

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



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

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

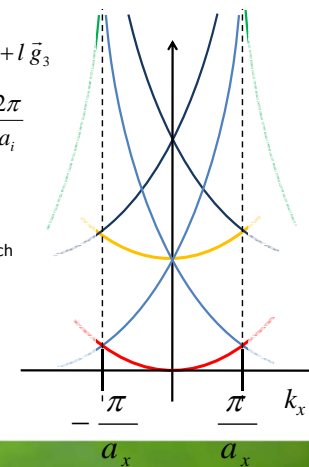
$$E(n=1, \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}$$

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

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

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

W pustej przestrzeni?



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Co z tą pustą przestrzenią?

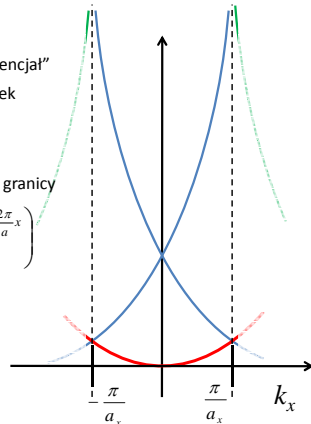
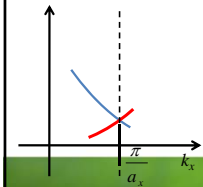
Przyjmijmy, że w węzłach sieci znajduje się „mały potencjał”

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

„mały potencjał”

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

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



$hkl = 000, 100, \bar{1}00, 200, \bar{2}00$

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:

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

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

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

Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

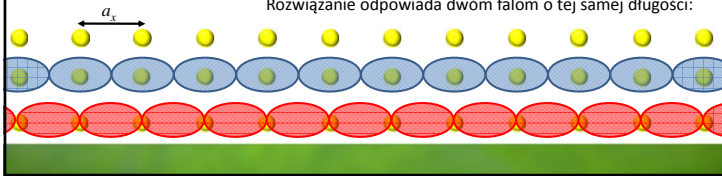
Opis stanów elektronowych na granicy strefy Brillouina wymaga superpozycji co najmniej dwóch fal płaskich. Dla znikającego (ale niezerowego) potencjału falami tymi są:

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

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

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

Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Pojawia się przerwa energetyczna na granicy strefy Brillouina

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

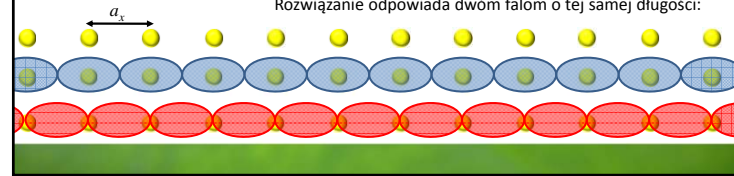
$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right] \pm$$

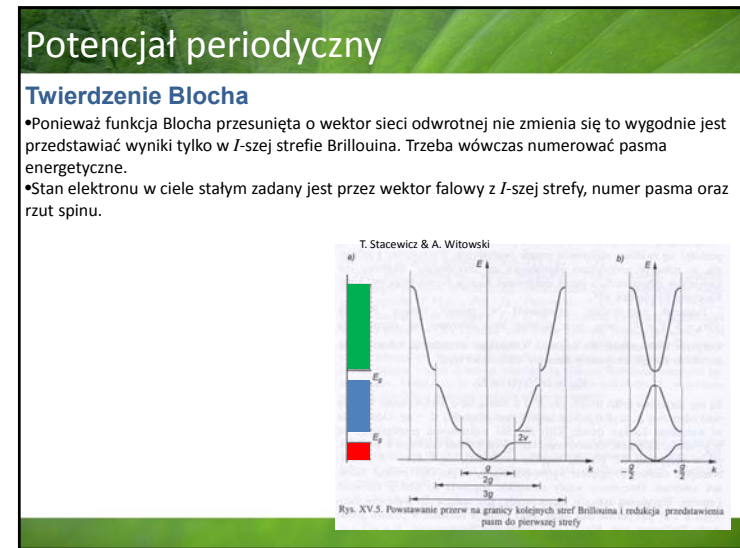
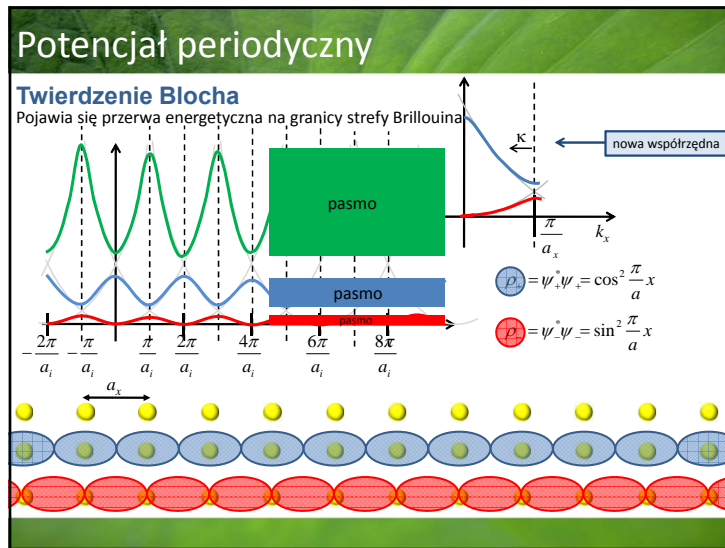
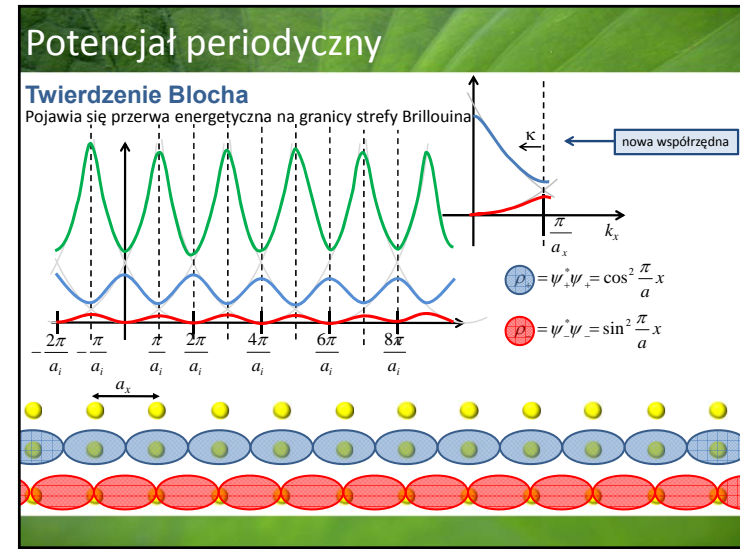
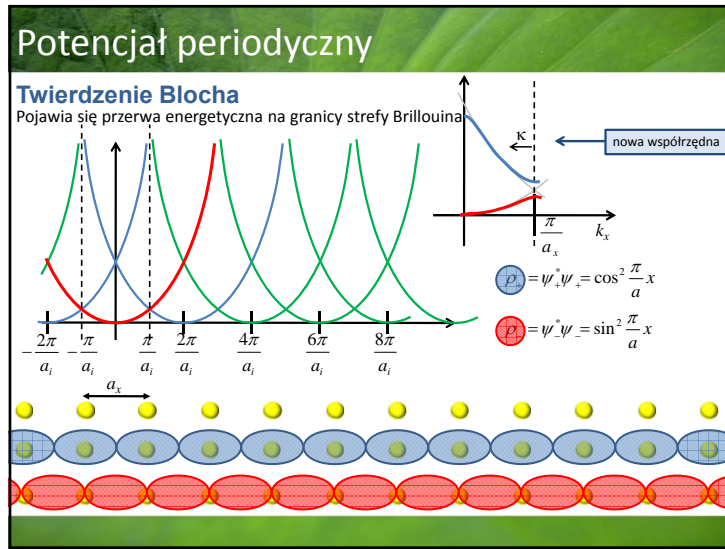
$$\sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} - \kappa \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{G}{2} + \kappa \right)^2 \right)^2 + 4V^2}$$

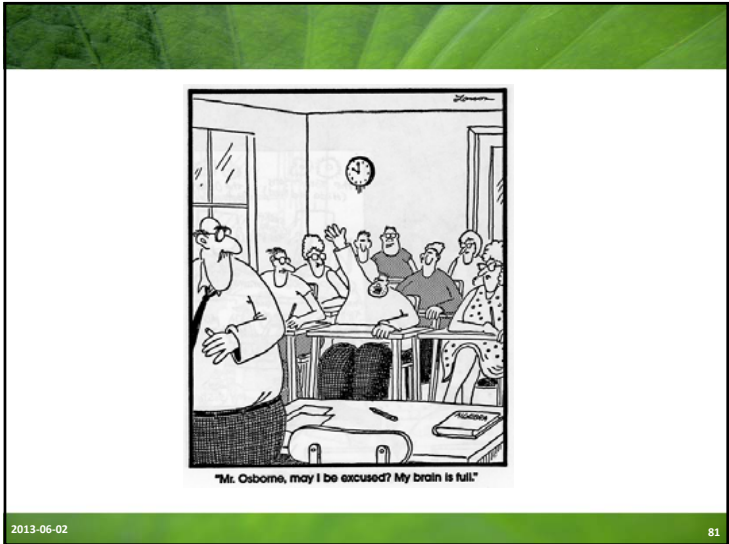
$$\rho_+ = \psi_+^* \psi_+ = \cos^2\frac{\pi}{a}x$$

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

Rozwiązanie odpowiada dwóm falom o tej samej długości:







2013-06-02

81