

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

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

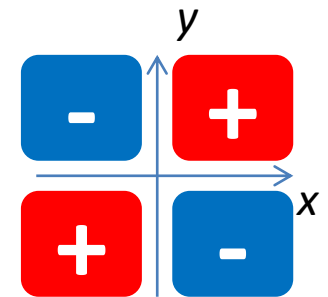
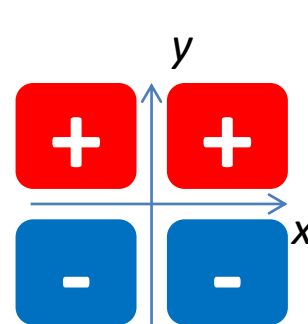
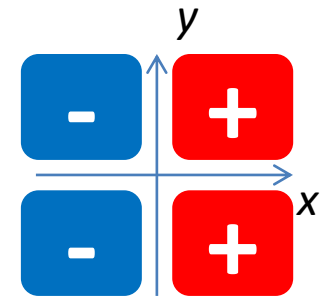
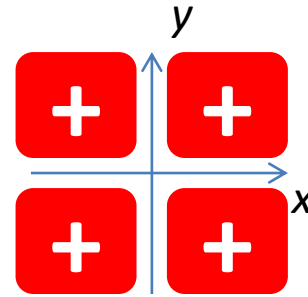
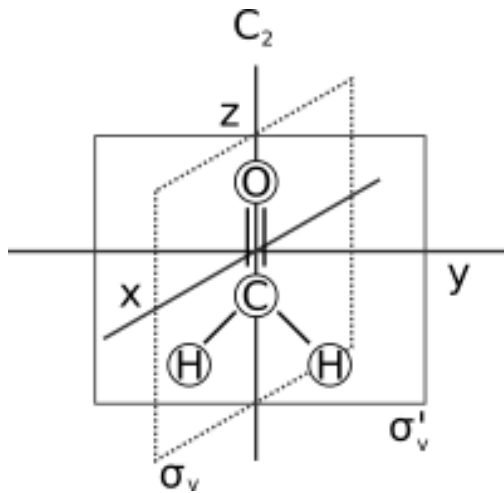
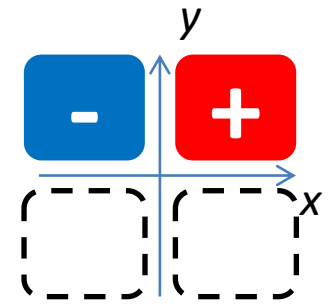
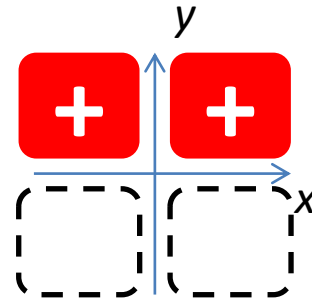
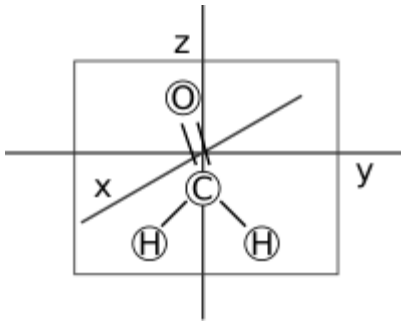
Teoria grup a mechanika kwantowa

Równanie Schrödingera opisujące dany układ fizyczny jest niezmiennicze względem operacji symetrii tego układu. Tak więc działanie tych operacji symetrii nie może zmieniać energii układu (nie wyprowadza poza dany poziom energetyczny)

Funkcje falowe związane z danym poziomem energetycznym układu przy operacjach symetrii przechodzą nawzajem na siebie, czyli wyznaczają pewną reprezentację (nieprzywiedlną !) grupy symetrii układu.

Wymiar reprezentacji określa liczbę różnych funkcji falowych o tej samej energii, a więc *degenerację stanu*.

Bardzo często stany nazywa się nazwami nieprzywiedlnych reprezentacji, według których transformują się ich funkcje falowe.



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

Teoria grup a mechanika kwantowa

Teoria grup pozwala np.:

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

Ad. 1

- Stan początkowy ma określoną symetrię (repr. Γ_p)
- Hamiltonian zaburzenia ma określoną symetrię (repr. Γ_H)
- Przejście do stanu końcowego o symetrii Γ_k jest dozwolone gdy:

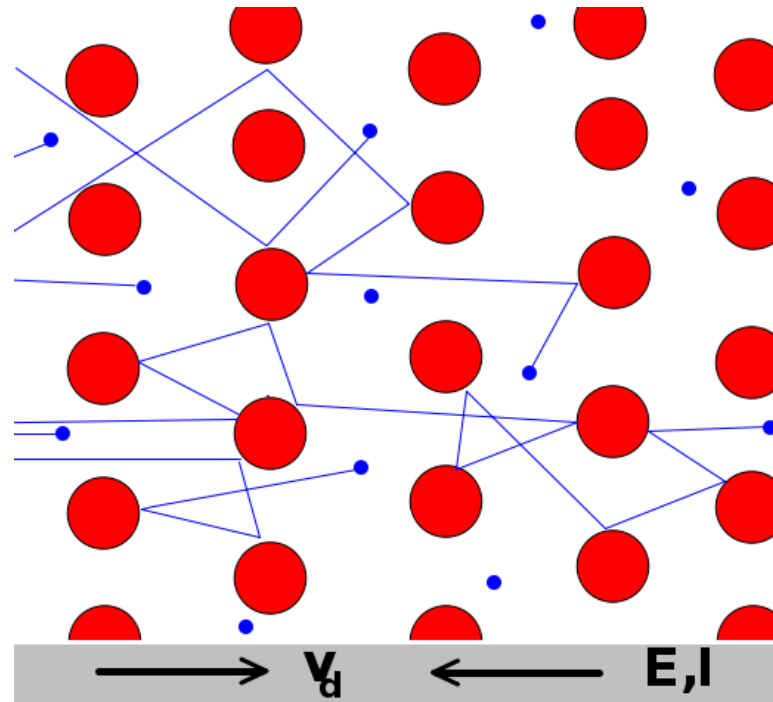
$$\Gamma_k \in \Gamma_H \times \Gamma_p$$

Pojedynczy foton o polaryzacji $\vec{E}||x$
transformuje się jak $f(x) = x$

ELEMENTY MECHANIKI KWANTOWEJ CIAŁA STAŁEGO

Klasyczny model Drudego

Naiwny obrazek: sztywne kulki – elektrony zderzają się ze sztywnymi kulkami – rdzeniami atomowymi; rozproszenie jest izotropowe



http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electrona_in_crystallo_fluentia.svg

Klasyczny model Drudego

- średnia droga swobodna $l_{\acute{s}r}$ – rzędu odległości międzyatomowych
- średni czas pomiędzy zderzeniami:

$$\tau_{\acute{s}r} = \frac{l_{\acute{s}r}}{v_{\acute{s}r}}$$

- klasyczne równanie ruchu:
$$\frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} = -e\vec{E} - \frac{\langle \vec{p} \rangle}{\tau_{\acute{s}r}}$$

- w stanie ustalonym dostajemy:

$$\vec{j} = -en\vec{v}_u = -en\frac{\langle \vec{p} \rangle}{m} = \frac{e^2 n \tau_{\acute{s}r}}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E}$$

- liczymy $\tau_{\acute{s}r}$ dla miedzi:

- $\sigma (300 \text{ K}) \approx 5,85 \cdot 10^7 \text{ } /\Omega \cdot \text{m}$

- $n \approx 8,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$

- $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

$$\Rightarrow \tau_{\acute{s}r} \approx 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

Klasyczny model Drudego

- jak obliczyć $v_{\dot{s}r}$?
 - tak jak Drude – gaz doskonały (rozkład Boltzmann), $T=300\text{K}$:

$$v_{\dot{s}r} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1,2 \cdot 10^5 \text{ m/s} \quad \Rightarrow \quad l_{\dot{s}r} \approx 3 \text{ nm} = 30 \text{ \AA}$$

- tak jak Sommerfeld – zdegenerowany gaz Fermiego (rozkład Fermiego-Diraca):

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} \approx 1,6 \cdot 10^6 \text{ m/s} \quad \Rightarrow \quad l_{\dot{s}r} \approx 40 \text{ nm} = 400 \text{ \AA}$$

- to już jest znacznie więcej niż odległość między atomami, a w niskich temperaturach i czystych metalach $l_{\dot{s}r}$ może być jeszcze znacznie większe (rzędu milimetrów)

klasyczny obraz załamuje się

Dygresja – prawo Wiedemanna-Franza

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

- k – przewodnictwo cieplne
- σ – przewodnictwo elektryczne
- L – liczba Lorentza

- Drude:
$$L_{Drude} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$

Sind nur einfache Kerne vorhanden, deren Ladung $\pm e$ ist, so folgt:

$$(20) \quad \frac{\kappa}{\sigma} = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha}{e} \right)^2 T,$$

Dygresja – prawo Wiedemanna-Franza

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

- k – przewodnictwo cieplne
- σ – przewodnictwo elektryczne
- L – liczba Lorentza

- Drude:
$$L_{Drude} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$
- Sommerfeld:
$$L_{Sommerfeld} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$
- Model Drudego kompletnie źle opisywał elektronowy wkład do ciepła właściwego

Równanie Schroedingera całego układu

- Zaczniemy od wypisania pełnego hamiltonianu...

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

Pełny nierelatywistyczny hamiltonian układu jąder i elektronów:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N<K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} =$$
$$= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(\vec{r}, \vec{R}) + G(\vec{R})$$

gdzie: $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots)$, $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots)$

- współrzędne obu podukładów – elektronowego i jądrowego (jonowego) są nietrywialnie przemieszane, sugerując, że separacja zmiennych elektronowych i jądrowych jest niemożliwa
- możliwe rozwiązanie: **przybliżenie adiabatyczne Borna-Oppenheimera**

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

1. Jony (sieć) drgają powoli w porównaniu z częstościami charakterystycznymi dla elektronów; można wobec tego przyjąć, że dla każdego chwilowego położenia jonów elektrony znajdują się w stanach kwantowych odpowiadających potencjałowi aktualnej konfiguracji jonów.
2. „Zamrażamy” więc jony w ich chwilowych położeniach i rozwiązujemy elektronowe równanie Schrödingera:

$$H_{el} \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) = \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \cdot \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$$

otrzymujemy wieloelektronowe funkcje falowe $\psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$ zależne od położenia wszystkich elektronów, ***sparametryzowane chwilowymi położeniami wszystkich jąder*** (jonów) \vec{R} . Wskaźnik k reprezentuje zbiór liczb kwantowych wieloelektronowego stanu kwantowego. Energie $E_{el}^k(\vec{R})$ także zależą od parametrów \vec{R} .

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

3. Rozwiązania dla pełnego hamiltonianu układu elektronów i jąder (jonów) poszukujemy teraz w postaci (ewentualnie w postaci kombinacji liniowej takich rozwiązań odpowiadających różnym możliwym funkcjom $\psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$):

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi(\vec{R}) \cdot \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$$

4. Pamiętając, że operatory pędu dla jonów będą działały także na $\psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$ otrzymujemy:

$$\begin{aligned} H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) &= \left(\sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \\ &= \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) \left\{ \sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right\} \Phi(\vec{R}) + \\ &\quad - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \left\{ 2\nabla_{\vec{R}_N} \Phi(\vec{R}) \cdot \nabla_{\vec{R}_N} \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) + \Phi(\vec{R}) \Delta_{\vec{R}_N} \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) \right\} \end{aligned}$$

Przybliżenie Borna-Oppenheimera

5. Jeśli można zaniedbać drugą linijkę powyższego wzoru (różniczkowania wieloelektronowej funkcji falowej po współrzędnych jonów) – patrz J.M. Ziman, „Wstęp do teorii ciała stałego”, to otrzymujemy równanie na funkcję $\Phi(\vec{R})$ w formie równania Schrödingera:

$$\left(\sum_N \frac{P_N^2}{2M_N} + E_{el}^k(\vec{R}) + G(\vec{R}) \right) \Phi(\vec{R}) = E^k \Phi(\vec{R})$$

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

6. Człony zaniedbane dają sprzężenie pomiędzy podukładami elektronów i jąder (jonów) – *sprężenie elektron-fonon*

Ruch jonów (drgania sieci), przybliżenie harmoniczne

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

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

w którym poruszają się jądra (jony)

- Rozwijając U_{eff} wokół położenia równowagi \vec{R}_0 (człon liniowy zniknie)

$$U_{eff}(\vec{R}) = U_{eff}(\vec{R}_0) + U'(\delta\vec{R})$$

otrzymujemy energię potencjalną sieci jako funkcję zawierającą człony co najmniej kwadratowe we względnych przesunięciach jonów $\delta\vec{R}$.

Ograniczenie się do członów kwadratowych daje nam obraz drgań sieci jako zbioru sprzężonych oscylatorów harmoniczných; dołożenie wyższych członów rozwinięcia daje efekty anharmoniczne (np. rozszerzalność termiczną, oddziaływanie fonon-fonon)

Wieloelektronowe równanie Schrödingera

$$H_{el} \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) = \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \cdot \psi_{el}^k(\vec{r}; \vec{R})$$

Jak je rozwiązać?

Wieloelektronowe równanie Schrödingera

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

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

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

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

Wieloelektronowe równanie Schrödingera

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