

Przybliżenia prowadzące do rozwiązania zagadnienia układów wieloelektronowych: molekuł i kryształów

Hamiltonian układu wieloelektronowego

$$H = -\sum_l^{N_j} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{l \neq n} \frac{z_l z_n e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_n|} - \sum_{l,i} \frac{z_l e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|}$$

problem $H\Psi = E\Psi$ praktycznie niemożliwy do rozwiązania

gdyby nie było członu oddziaływania e-j to $H = H_{el} + H_j$
wówczas

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R}) \quad (*)$$

gdzie

$$\mathbf{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad \mathbf{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_j}),$$

Przybliżenie adiabatyczne

Rozdzielenie ruchu jąder i elektronów (*)

przybliżenie bierze się z założenia, że $M \gg m$ i ruch jąder dużo wolniejszy od ruchu elektronów – dla każdego $\{\mathbf{R}\}$ – tzn. dla każdego chwilowego stanu jąder, możemy wyznaczyć stan układu elektronów, który nie zmienia się przy powolnym (w stos. do elektronów) ruchu jąder.

Ale stany podukładu elektronów zależą parametrycznie od $\{\mathbf{R}\}$
w rezultacie powinniśmy napisać:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \Phi(\mathbf{R})$$

przykład - H_2^+ - molekula pozostaje w stanie podstawowym dla różnych \mathbf{R} - odległości między jądrami;

gęstość elektronowa ma ten sam charakter, choć „rozciąga” się w miarę jak rozciąga się długość wiązania....

Działając hamiltonianem H (który zawiera oddziaływanie e-j) na taką funkcję i wprowadzając pewne dodatkowe przybliżenia dostaniemy dwa oddzielne równania (zagadnienia własne) dla

- hamiltonianu i funkcji opisującej ruch elektronów

(1)

$$\left\{ -\sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + -\sum_{l,i} \frac{z_l e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} \right\} \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

oraz

- dla hamiltonianu i funkcji opisującej ruch jąder,

(2)

$$\left\{ -\sum_l^{N_j} \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{l \neq n} \frac{z_l z_n e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_n|} + \varepsilon(\mathbf{R}) \right\} \Phi(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{R})$$

E - energia całego układu (molekuły lub kryształu)

zauważmy, że w równaniu (2) energia podukładu elektronów $\varepsilon(\mathbf{R})$

- gra rolę potencjału dla ruchu jąder,
ale najpierw trzeba rozwiązać (1) dla wielu wartości \mathbf{R} i zbudować ten „potencjał”

Zagadnienie elektronowe

dalej trudne do rozwiązania w praktyce...

$$H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

$$H_e = \sum_i h(i) + \sum_{i,j} g(i, j)$$

przy czym $h(i)$ - hamiltoniany jednoelektronowe
(podobne jak te dla \mathbf{H}_2^+ , ale więcej jąder...)
a ich funkcje własne (orbitale) to rozwiązania

$$h\varphi_k(\mathbf{r}_i) = e_k\varphi_k(\mathbf{r}_i)$$

natomiast

$$g(i, j) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \text{oddziaływanie kulombowskie między elektronami } i, j$$

gdyby zaniedbać wszystkie $g(i, j)$ to ψ byłoby:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \varphi_{a1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{a2}(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_{aN}(\mathbf{r}_N)$$

w praktyce przybliżamy ψ za pomocą
kombinacji liniowej takich iloczynów...

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \sum_{\gamma} c_{\gamma} \{ \varphi_{a1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{a2}(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_{aN}(\mathbf{r}_N) \}_{\gamma} \quad (3)$$

po zadziałaniu hamiltonianem H i dokonaniu kilku kolejnych przybliżeń
otrzymujemy równania na funkcje φ_a typu

$$F\varphi_k(\vec{r}) = e_k\varphi_k(\vec{r}) \quad (4)$$

a po ich rozwiązaniu znajdujemy całe ψ
i umiemy policzyć \mathcal{E} - energię elektronową

jest to **przybliżenie jednoelektronowe**

operator F nazywa się w operatorem Focka

istotą przybliżenia jest założenie (przekonanie), że możemy z dobrym
przybliżeniem mówić o stanach pojedynczych elektronów w atomach,
molekułach i kryształach (i wyznaczać je);
przekonanie to ma swoje podstawy w obserwowanych zjawiskach.

W przypadku kryształu równanie (4) ma postać

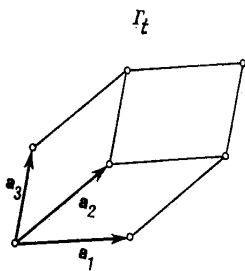
$$H\varphi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{per}(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = \varepsilon\varphi(\vec{r}) \quad (5)$$

gdzie V_{per} jest potencjałem periodycznym pochodzącym od periodycznej sieci jonów w kryształach i pozostałych elektronów;

Sieć odwrotna

Dla każdej sieci krystalicznej o wektorach sieciowych $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$

I wektorach translacji $\vec{t} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$



definiuje się **sieć odwrotną** (abstrakcyjną), której wektory są

$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

w sieci odwrotnej węzły są zdefiniowane jako

$$\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$$

wektory podstawowe sieci krystalicznej i sieci odwrotnej spełniają:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

[wymiar jest odwrotnością wymiaru normalnego]

(*) sieć odwrotna nie zawsze ma taką samą strukturę jak sieć prosta,

ale jest tak np. w przypadku sieci:

- 1D,
- 2D prostokątnej,
- 3D regularnej,...

pojęcie sieci odwrotnej pojawia się w związku z dyfrakcją (np. elektronów) na kryształach;

my pokażemy związek z niezmienniczością funkcji falowych ze względu na translacje;

Twierdzenie Blocha

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

gdzie \mathbf{R} to wektor translacji sieci odpowiadający tej operacji symetrii operator (działający na funkcje) nazwijmy $T_{\mathbf{R}}$

niezmienniczość układu względem translacji oznacza przemienność H i $T_{\mathbf{R}}$, oraz że mają wspólne funkcje własne, czyli

$$T_{\mathbf{R}}\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad T_{\mathbf{R}}\varphi(\mathbf{r}) = \lambda\varphi(\mathbf{r}) \quad (0)$$

(uwaga: wektor położenia zamiennie oznaczam ze strzałką albo tłustym drukiem)

ponieważ złożenie translacji o wektor podstawowy \mathbf{a}_1 i $-\mathbf{a}_1$ daje przekształcenie tożsamościowe, zatem $|\lambda_1|^2 = 1$, a to oznacza, że można zapisać

$$\lambda_1 = \exp(i\mathbf{k}_1)$$

jeśli dokonamy translacji o $\mathbf{R} = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$

to $\lambda = \exp\{i(l_1\mathbf{k}_1 + l_2\mathbf{k}_2 + l_3\mathbf{k}_3)\}$

definiując $\mathbf{k} = b_1\mathbf{k}_1 + b_2\mathbf{k}_2 + b_3\mathbf{k}_3$

- wektor w przestrzeni sieci odwrotnej to

$$\mathbf{kR} = (\mathbf{l}_1\mathbf{k}_1 + \mathbf{l}_2\mathbf{k}_2 + \mathbf{l}_3\mathbf{k}_3)2\pi \quad \text{i zatem } \lambda = \exp(i\mathbf{kR})$$

$$\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{kR}} \varphi(\mathbf{r}) \quad (6)$$

gdyż $e^{i2\pi} = 1$

jest to treść twierdzenia Blocha

jego konsekwencją jest to, że dla potencjału periodycznego V_{per}

$$\varphi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7)$$

gdzie $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ to funkcja o periodyczności sieci, tzn. $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})=u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

dowód na ćwiczeniach

równanie (6) i (0) mówią, że wartościami własnymi operatora translacji o wektor \mathbf{R} są $\lambda = \exp(i\mathbf{kR})$,

\mathbf{k} - nazywa się wektorem falowym i „numeruje” wartości własne operatora translacji

jeśli translacja jest operatorem przemiennym z H , to \mathbf{k} - jest „dobrą” liczbą kwantową, „numerującą” stany układu opisywanego przez H

Periodyczne warunki brzegowe (warunki brzegowe Borna-Karmana)

zamiast nieskończonego kryształu postulujemy jego skończoną (ale makroskopową objętość) $V = (N_1a_1, N_2a_2, N_3a_3) = (L_1, L_2, L_3)$ dla sieci regularnej

i żądamy warunku

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{N}_i\mathbf{a}_i) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

jest to sposób na obejście problemu nieskończonego, periodycznego kryształu

z postaci Blochowskiej (6) mamy

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{N}_i \mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{N}_i \mathbf{k} \mathbf{a}_i} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (9)$$

ale $\mathbf{k} = k_i \mathbf{b}_i$,

zatem $i \mathbf{N}_i k_i \mathbf{b}_i \mathbf{a}_i = i \mathbf{N}_i k_i 2\pi$,

ale żeby to było =1 to musi być wielokrotnością 2π (n_i razy)

$$\text{więc} \quad k_i = n_i / N_i \quad (10)$$

definiuje możliwe wartości wektora falowego, dyskretyzując ciągle widmo \mathbf{k}

Strefy Brillouina

np. w 1D – jeśli n – maksymalne, tzn. $n = N \Rightarrow k = b$,

dla $k' > b$ $k' = b + k$, gdzie $k \leq b$

$$\text{wówczas} \quad e^{i(b+k)R} = e^{ikR} e^{ibR} = e^{ikR}$$

gdyż $bR = 2\pi$

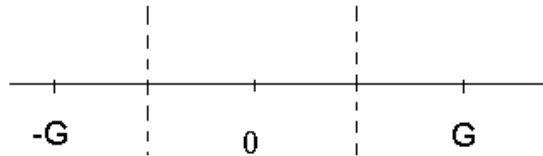
- wszystkie wartości \mathbf{k} z przedziału (10) definiują tzw. pierwszą strefę Brillouina - IBZ
- granice IBZ (w 1D) to $\pm \frac{1}{2} \mathbf{G}$,
- gdzie \mathbf{G} to pierwszy $\neq 0$ wektor sieci odwrotnej
- wektory \mathbf{k} spoza IBZ można „sprowadzić” do IBZ przez odjęcie / dodanie wektora translacji sieci odwrotnej
- IBZ to komórka Wignera-Seitza w sieci odwrotnej
- kolejne strefy tworzy się w analogiczny sposób

konstrukcja stref Brillouina

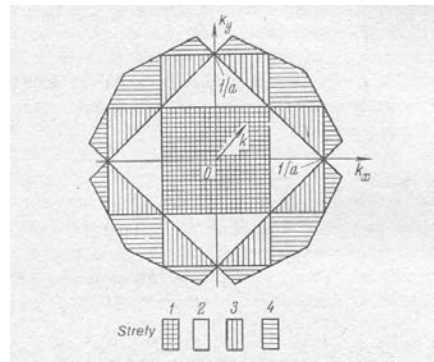
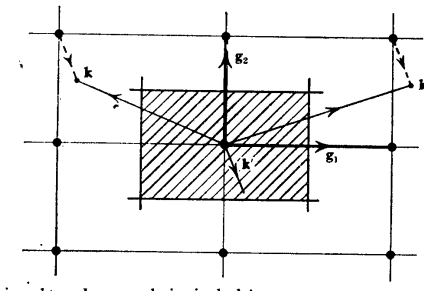
1D, łańcuch

wektor podstawowy translacji sieci prostej - a

wektor podstawowy translacji sieci odwrotnej - $b = G$



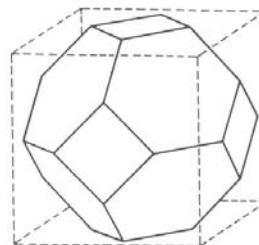
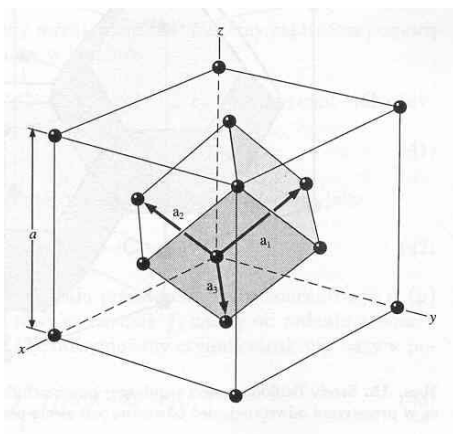
2D, sieć kwadratowa (prostokątna)



3D -analogicznie

sieć odwrotna do FCC to sieć BCC IBZ dla fcc

komórka sieci prostej FCC i odpowiadająca jej IBZ w sieci odwrotnej



C.Kittel WFCS

- objętość każdej strefy jest taka sama

- fragmenty wyższych stref składają się na IBZ ($k' \rightarrow k$)