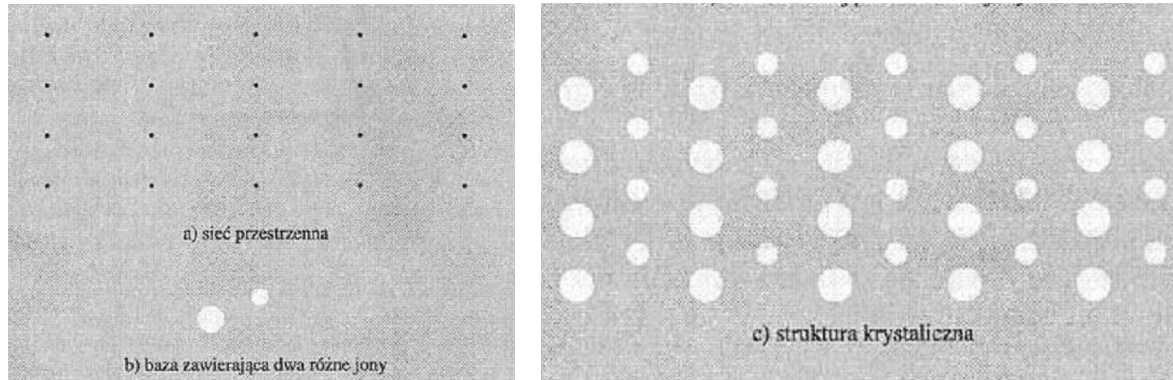


Układy periodyczne – kryształy; symetria translacji

sieć prosta - periodyczność



Rys.1 (a)

(b)

Symetria translacji

wszystkie możliwe wektory \vec{a} w przestrzeni 3D tworzą grupę z działaniem grupowym zdefiniowanym jako dodawanie wektorów;

grupa ta jest izomorficzna z grupą operacji translacji, w której elementami są translacje $t_{\vec{a}}$ o wektor \vec{a} ; dodawaniu wektorów odpowiada **składanie translacji**

$$\vec{a} + \vec{b} \leftrightarrow t_{\vec{a}} t_{\vec{b}}$$

grupa jest abelowa, element tożsamościowy to translacja o wektor „zerowy”

$$(t_{\vec{a}})^{-1} = t_{-\vec{a}}$$

sieciom krystalicznym odpowiadają translacje sieciowe, tzn. translacje o wektory będące kombinacją liniową, ze współczynnikami całkowitymi, pewnych

niewspółliniowych wektorów bazowych \vec{a}_i , \Rightarrow grupa (dyskretna)

$$\{e, \vec{a}_n\}, \quad \vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3;$$

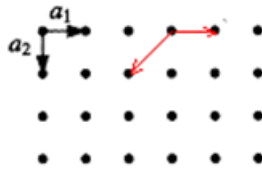
n_1, n_2, n_3 - całkowite;

wektory translacji \vec{a}_i tworzą **sieci Bravais** (węzły wskazywane przez te wektory), [wektory translacji \vec{a}_n czasami będziemy oznaczać \mathbf{R}_n]

\vec{a}_i - definiują równoległoscian będący komórką elementarną,

jej wybór nie jest jednoznaczny

komórka prymitywna - komórka elementarna o najmniejszej objętości



sieć krystaliczną można zbudować z (przylegających) komórek elementarnych;

wierzchołki równoległociąń tworzących kom. elementarne to węzły sieci Bravais, tworzą sieć Bravais.

W ogólności węzły sieci Bravais nie muszą (często nie mogą) być położeniami atomów; (np. w sieciach z bazą, kryształach molekularnych, białkach,..) (Rys.1 (b)),

sieci z bazą -to- przenikające się sieci Bravais.

Grupa symetrii kryształu zawiera podgrupę punktową (skończoną) i podgrupę translacji [sietciowych] (nieskończoną) + złożenia takich operacji, które dają dodatkowo nowe przekształcenia - tzw. *osie śrubowe* i *płaszczyzny poślizgu*

taka grupa nazywa się **grupą przestrzenną**.

Pojęcie wektora falowego

grupa translacji jest abelowa \Rightarrow wszystkie reprezentacje są jednowymiarowe (gdyż klasy są jednoelementowe)

H jest niezmienniczy ze względu na operacje translacji,

$$H\psi = E\psi, \quad T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \lambda_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$$

ale $|\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$, zatem

$$\lambda_{\mathbf{R}} = \exp(i\theta_{\mathbf{R}})$$

ale z definicji $\lambda_{R_i}\lambda_{R_j} = \lambda_{R_i+R_j}$, zatem wystarczy przyjąć $\theta_{\mathbf{R}} = \mathbf{k}\mathbf{R}$ [iloczyn skalarny]

\mathbf{k} – wektor falowy, numeruje funkcje własne operatora translacji T ,

wartości własne $T_{\mathbf{R}}$ to:

$$\lambda_{\mathbf{R}} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})$$

równanie

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$$

to jedna z postaci twierdzenia Blocha.

Pokażmy, że funkcja o postaci, (*)

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u(\mathbf{r})$$

dla u periodycznej [z periodycznością sieci] : $u(\mathbf{r}+\mathbf{R})=u(\mathbf{r})$, spełnia tw. Blocha,

.....

zatem funkcje własne H periodycznego układu też będą miały taką postać (2*)

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

gdyż w ogólności u też może zależeć od \mathbf{k} ,

oczywiście \mathbf{k} - indeksuje też (numeruje) funkcje własne (i wartości własne) H ,

to jest "liczba kwantowa"

dodatkowo ψ i u mogą być numerowane dodatkowym indeksem numerującym rozwiązania równania $H\psi = E\psi$.

Równanie (2*) to inna postać **twierdzenia Blocha**.

.....

Zobaczmy jak translacja wpływa na funkcje współrzędnych;

weźmy dowolną funkcję $f(\mathbf{r})$ i zbadajmy $f(\mathbf{r} + \mathbf{a})$ ($\mathbf{a} = \mathbf{R}$)

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) + \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial x_i} f(\mathbf{r}) \right) a_i + \dots$$

ale $\mathbf{p} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ zatem

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{p}\mathbf{a}/\hbar} f(\mathbf{r})$$

zatem translacji $\mathbf{t}_{\mathbf{a}}$ o wektor \mathbf{a} argumentu funkcji f , odpowiada operacja (*) na funkcji f , lub inaczej operator $\mathbf{T}_{\mathbf{a}}$ i możemy zapisać: $f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \mathbf{T}_{\mathbf{a}}f(\mathbf{r})$,

a zatem widzimy związek wektora falowego z pędem $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$

i widzimy, że symetria translacji będzie odpowiadała prawu zachowania pędu...

Wracamy do sieci dyskretnej,

w wartości własnej operatora translacji o dyskretny wektor sieciowy \mathbf{R} , $\lambda_{\mathbf{R}} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})$ $|\mathbf{k}|$ – ma wymiar „odwrotności długości”, z dokładnością do stałej Plancka, mówimy, że należy do przestrzeni „pędów”; (do przestrzeni wektorów \mathbf{k}),

w takiej przestrzeni można też wprowadzić bazę i dyskretną grupę wektorową; ze względów związanych z opisem dyfrakcji cząstek/fal na kryształach, bazę w przestrzeni \mathbf{k} wprowadza się jako bazę *bi-ortogonalną* do bazy w \mathbf{R}

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

dyskretny, nieskończony zbiór wektorów

$$\vec{K}_m = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$$

tworzy **sieć odwrotną**.

Łatwo zauważyć, że

$$\vec{K}_m \vec{R}_n = 2\pi M_{ij}$$

gdzie M_{ij} - są liczbami całkowitymi.

Dlaczego tworzymy dyskretną sieć odwrotną?

1. „sumy Blocha”

z twierdzenia Blocha :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

wynika, że funkcje własne H muszą być też funkcjami własnymi operatora translacji $T_{\mathbf{R}}$ o wektory sieciowe \mathbf{R} ; ale funkcję wariacyjną (opisującą stan elektronu w periodycznym potencjale/kryształach) możemy „chcieć” zbudować jako kombinację liniową z orbitali atomowych atomów tworzących kryształ;

sumy blocha to orbitale „atomowe” o danej symetrii, „zdelokalizowane” i spełniające tw. Blocha; można je zbudować tak: (*)

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

gdzie $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ to orbital atomowy o ustalonej symetrii, zlokalizowany na atomie w komórce elementarnej wskazywanej przez \mathbf{R}_j ,

łatwo sprawdzić, że spełniają one tw. Blocha...

2. tak zbudowane „orbitale krystaliczne” są identyczne, jeśli wektory \mathbf{k} i \mathbf{k}' różnią się o wektor sieci odwrotnej \mathbf{K} (dowolny dyskretny)

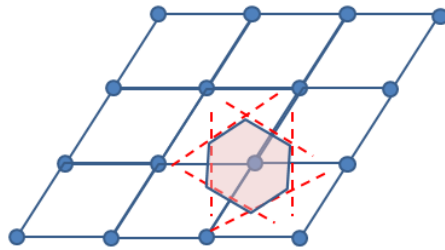
$$\begin{aligned}\phi_{\mathbf{k}'} &= \sum_j e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}_j} \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \sum_j e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{R}_j} \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \sum_j e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\ &= \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \phi_{\mathbf{k}}\end{aligned}$$

gdyż $e^{2\pi M_{ij}} = 1$;

to prowadzi do zdefiniowania tzw. stref Brillouina,

a w zasadzie **IBZ – pierwszej strefy Brillouina** , którą tworzą wszystkie wektory \mathbf{k} (obszar w przestrzeni \mathbf{k}) wokół danego węzła sieci odwrotnej, leżące bliżej danego węzła niż jakiegokolwiek innego.

Przykład:



jest to tzw. komórka Wignera-Seitza (w sieci odwrotnej),

a zatem: **wektorowi \mathbf{k}' spoza IBZ zawsze odpowiada jakiś wektor \mathbf{k} z IBZ .**

Elektron w „pustej sieci krystalicznej” – węzły bez atomów (bez potencjału periodycznego):

zależność energii od wektora falowego (w zasadzie od pędu) nazywamy zależnością dyspersyjną...

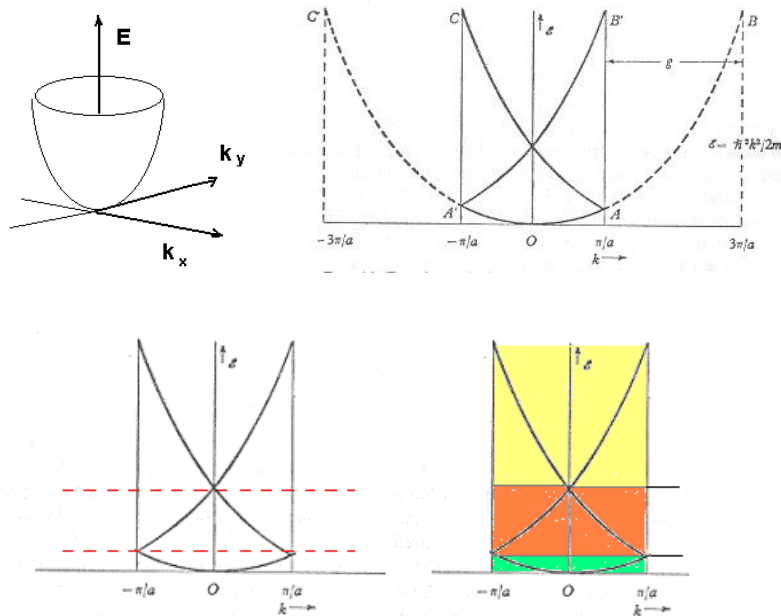
dla swobodnych elektronów jest to zależność kwadratowa (paraboliczna)

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

nałożenie warunków translacji (dla pustej sieci) i „równoważność” wektorów falowych \mathbf{k} różniących się wektorem (jakimkolwiek) sieci odwrotnej \mathbf{K} , powoduje, że gałęzie

„paraboli” można „sprowadzić” do IBZ – formalnie odpowiada to tworzeniu pasm energetycznych...

(rys. dla 1D)



zauważmy degenerację dla \mathbf{k} na brzegach IBZ, wprowadzenie atomów (=potencjału sieci krystalicznej), tzn. zaburzenia, spowoduje (w 1 rzędzie RZ) zniesienie degeneracji i powstanie **przerw energii wzbronionych**;

np. w 1D o stałej sieci (odległości między węzłami = długość komórki elementarnej = a) – IBZ rozciąga się od $-\pi/a$ do π/a

Metoda LCAO CO; metoda ciasnego wiązania

choć budujemy orbitale krystaliczne (sumy Blocha) to symetria orbitali atomowych nie jest symetrią sieci krystalicznej, zatem funkcję (próbną MW) możemy rozwinąć na sumy Blocha (o różnych symetriach atomowych) (**)

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m^N c_{m,n}(\mathbf{k}) \phi_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

gdzie n – indeks orbitala krystalicznego, m – indeks („symetrii”) orbitala atomowego;

N - takich orbitali (rozwińć) możemy użyć do rozwiązania równania Focka;

... o czymś zapomnieliśmy... w praktyce nie mamy do czynienia z nieskończonym kryształem, zatem nasze sumy Blocha powinny zawierać skończoną liczbę wyrazów

(tyle ile komórek elementarnych w rzeczywistym kryształ), z kolei kryształ skończony nie posiada symetrii translacji ... k przestałoby być dobrą liczbą kwantową...?....

Periodyczne warunki brzegowe - warunki Borna-von Karmana

żądamy, żeby $\psi(\mathbf{r} + L) = \psi(\mathbf{r})$, gdzie L - makroskopowa wielkość zawierająca dużą liczbę N komórek elementarnych kryształu,

dyskretyzacja wartości k

rozważymy wpieryw przypadek sieci 1D – swobodny elektron, fala płaska,....

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \quad \psi(x + L) = \psi(x)$$

$$e^{ikL} = 1, \Rightarrow kL = n2\pi, \Rightarrow k_n = n \frac{2\pi}{L} = n \frac{2\pi}{Na}$$

najmniejsza wartość k to $2\pi/Na$, i „skok” wartości k też o $2\pi/Na$;

w ogólności, w objętości Ω o N komórkach elementarnych, funkcja blochowska też powinna być normowana

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\alpha}} \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}).$$

Równanie Focka z operatorem F , albo jakikolwiek hamiltonian jednoelektronowy H , do którego zastosujemy metodę wariacyjną, sprowadzi zagadnienie własne do postaci macierzowej

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = E\mathbf{C}$$

inaczej

$$\sum_{i=1}^N [H_{ij} - ES_{ij}]c_i = 0$$

rozwiązań, czyli wektorów i wartości własnych będzie N , (powinny mieć dodatkowy indeks, jak w (**), E_n , $\mathbf{C}_i^{(n)}$);

$$H_{ij} = \langle \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle$$

wstawiając postać (*)

$$H_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{ik(R_m - R_n)} \langle \chi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | \hat{H} | \chi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \rangle$$

przybliżenie „najbliższych sąsiadów” („nn”) – zakłada istotnie różne od zera tylko elementy macierzowe na tym samym ($n=m$) węźle, lub na najbardziej sąsiednich węzłach...

rozważmy przykład z dwoma orbitalami np. typu s, na każdym węźle (s1 i s2) [macierz H będzie miała $\dim H = 2$],

mamy N takich samych wyrazów nawęzłowych, oznaczymy je jako t_{ij} ,

oraz N takich samych wyrazów z ustalonym n i m - wybranym z otoczenia najbliższych sąsiadów; dla danej pary ij - wszystkie całki z otoczenia „nn” są takie same – oznaczymy je parametrem t_{ij} , zatem

$$H_{ij} = t_{ii} \delta_{ji} + t_{ij} \sum_{m \in \text{„nn”}} e^{ikR_m}$$

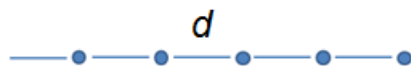
tę sumę nazywamy czynnikiem strukturalnym

jeśli H jest pewnym hamiltonianem efektywnym z periodycznym potencjałem krystalicznym,

$$H = T + V_{per}$$

to całki t_{ij} można traktować jako parametry, wyznaczone np. z doświadczenia tak, żeby widmo energii, prawdopodobieństwa przejść itp., odzwierciedlały dane doświadczalne (pomiarowe)...

Rozważmy przybliżenie sieci 1D (z jednym orbitalem na węzeł)



tam gdzie obliczany jest element $\langle \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | \hat{H} | \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \rangle$, efektywny potencjał krystaliczny V_{per} *nieznacznie* różni się od potencjału atomowego V_{at} , zatem element ten $\sim \varepsilon$ – energia orbitalna;

element $\langle \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | \hat{H} | \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n'}) \rangle$ [n i n' - najbliżsi sąsiedzi] oznaczymy jako t

w rezultacie, wartość oczekiwana energii (przy założeniu dla całek nakrywania $\langle \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n'}) \rangle = \delta_{n,n'} = \delta_{i,j}$)

$$E(k) = \varepsilon + 2t \cos(kd)$$

tzn. **jedno pasmo** o szerokości energetycznej $2t$ pochodzące od poziomu atomowego o energii ε ;

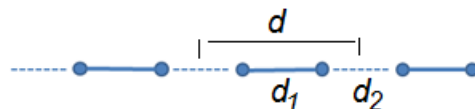
przy nałożonych periodycznych warunkach brzegowych to pasmo *dyskretyzuje się* do N energetycznie blisko [...] położonych poziomów jedno-elektronowych – formalnie *zdelokalizowanych*

[... obraz ze znoszeniem degeneracji ...]

Uwaga:

gdybyśmy mieli p orbitali dla każdego z M atomów w komórce elementarnej, to wymiar macierzy H byłby $p \cdot M$ - otrzymalibyśmy $p \cdot M$ pasm energetycznych

Rozważmy model 1D kryształu molekularnego – zbudowanego z molekuł osadzonych w węzłach sieci i powiązanych słabiej niż atomy w molekułach..



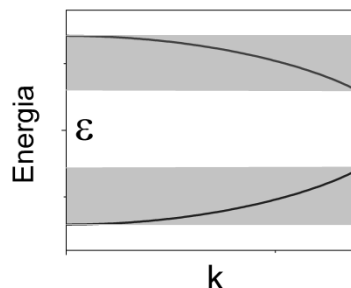
tu: 2 atomy (mogą być takie same) w kom. element. ; macierz H ma teraz posać

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 & t_1 + t_2 e^{-ikd} \\ t_1 + t_2 e^{ikd} & \varepsilon_2 \end{bmatrix}$$

t_1 - element „międzywęzłowy-w-molekule” ,

t_2 –element „międzywęzłowy-między-molekularny”;

zakładając $t_1 \gg t_2$ oraz $d_2 > d_1$ - takie dwa rozwiązania – dwa pasma:



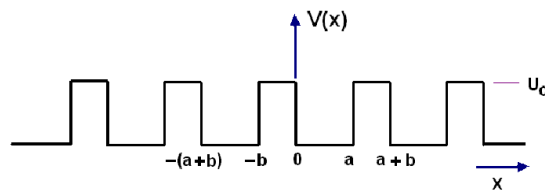
(które „zetkną się” w $k=\pi/d$ dla $t_1 = t_2$) ; reprezentują „wiążące” i „antywiążące” rozwiązania (zob. wykł.4, molekula H).

Model prawie swobodnych elektronów

metoda ciasnego wiązania wywodzi pasma od dyskretnych poziomów energetycznych,

1. Model Kroniga-Penneya

... spróbujmy powielić pojedynczą barierę potencjału (w 1D) i stworzyć potencjał periodyczny..



równanie Schrödingera

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_{per} \right) \Psi(x) = E \Psi(x)$$

zszycząc rozwiązania i ich pochodne w obszarach studni i barier (żądanie ciągłości funkcji falowej i jej pochodnej na granicy studni / barier)

w przedziale studni (0 – a) $\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$, $k = \sqrt{(2mE)/\hbar^2}$

w przedziale bariery (-b – 0) $\Psi = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$, $\kappa = \sqrt{2m(U_0 - E)/\hbar^2}$

dodatkowo żądamy Blochowskiej postaci funkcji falowej, tzn. po przesunięciu

argumentu funkcji o (a+b) funkcja „nabiera” fazy $e^{ik(a+b)}$;

żądając ciągłości funkcji i pochodnej w punkcie „0” mamy

$$A + B = C + D, \quad ik(A - B) = \kappa(C - D)$$

odpowiednia ciągłość w punkcie a

$$Ae^{ika} + Be^{-ika} = (Ce^{-\kappa b} - De^{\kappa b})e^{ik(a+b)}$$

$$ik(Ae^{ika} - Be^{-ika}) = \kappa(Ce^{-\kappa b} - De^{\kappa b})e^{ik(a+b)}$$

te cztery równania mają rozwiązanie \Leftrightarrow znika wyznacznik, co daje równanie na możliwe energie E

$$\left[(\kappa^2 - k^2) / 2\kappa k \right] \sinh \kappa b \sin ka + \cosh \kappa b \cos ka = \cos k(a+b)$$

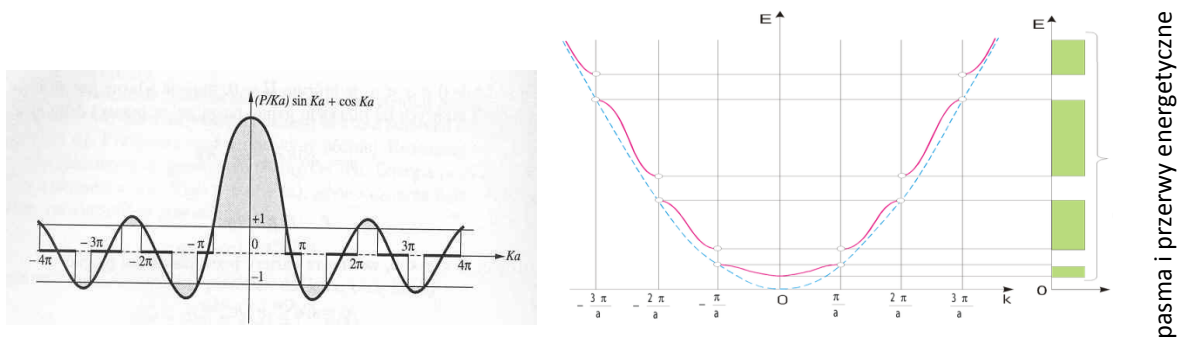
(pamiętamy, że k i κ zależą od E),

bez straty ogólności, można przyjąć potencjał V_{per} w postaci sekwencji delt-Diraca,

wówczas kładąc $b=0$ i $U_0 \rightarrow \infty$ oraz biorąc granicę skończonego $\frac{\kappa^2 b a}{2} = P$,
 $\kappa \gg k$, $\kappa b \ll 1$, ($\lim_{x \rightarrow 0} \sinh(x)/x \rightarrow 1$, $\cosh(0) \rightarrow 1$), zatem dostajemy

$$(P/ka) \sin ka + \cos ka = \cos ka$$

można to łatwo rozwiązać graficznie (C.Kittel, WFCS) i otrzymać pasma



... wartości energii (obliczone z $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$) odpowiadają tym k dla których funkcja z wykresu jest $|| < 1$, pozostałe obszary to przerwy energetyczne

2. Słaby periodyczny potencjał (w 3D)

Startujemy od modelu *pustej sieci* – hamiltonian $H_0 = T$ - tylko energia kinetyczna swobodnych, nieoddziałujących elektronów

dodajemy słaby periodyczny potencjał wiążący (ujemny) $H = H_0 + H'$, $H' = V_{per}$ i stosujemy rachunek zaburzeń do II-go rzędu,

energii własne H_0 to $E_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, stany własne H_0 to fale płaskie numerowane

wektorem falowym \mathbf{k} , $|\mathbf{k}\rangle = \varphi_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, periodyczny potencjał można rozłożyć (transformata Fouriera lub tw. Weierstrassa dla funkcji okresowej) na szereg funkcji periodycznych, dyskretnych na bazie wektorów sieci odwrotnej

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}$$

ale

$$\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}' + \mathbf{g} - \mathbf{k})\mathbf{r}}$$

jest $\neq 0$ tylko dla $\mathbf{g}=0$,

$$E(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}}^0 + V_0 + \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{|V_{\mathbf{g}}|^2}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0}$$

V_0 tylko przesuwa energię, podobnie II-gi rząd dla \mathbf{k} dla których nie ma degeneracji, ale dla \mathbf{k} bliskich granicy IBZ, tzn. np. w 1D dla $k \sim G/2$ (rys.)

G – pierwszy $\neq 0$ wektor sieci odwrotnej,

$$E_{G/2}^0 = E_{-G/2}^0$$

degeneracja – nie można stosować II-rzędu RZ, lecz I-rząd dla stanów zdegenerowanych;

dla k blisko granicy IBZ szukamy rozwiązania

$$H\varphi_{\mathbf{k}} = E\varphi_{\mathbf{k}}$$

w postaci

$$\varphi_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}}$$

kładąc $V_0 = 0$ (przesuwanie skali energii) dostajemy równanie na współczynniki $a_{\mathbf{k}}$

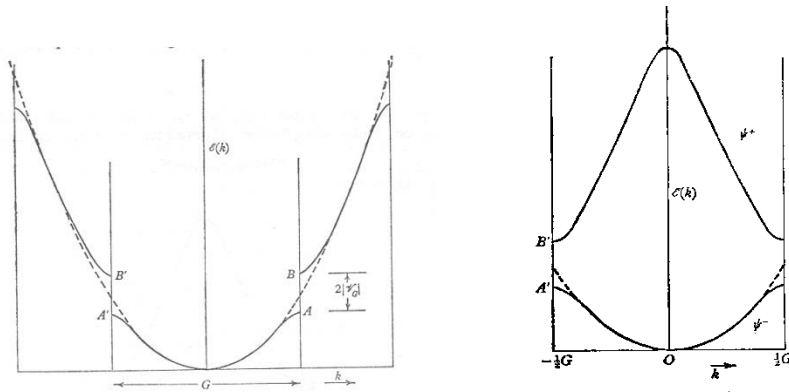
$$\begin{bmatrix} E_{\mathbf{k}}^0 - E(\mathbf{k}) & V_{\mathbf{G}} \\ V_{-\mathbf{G}} & E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 - E(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \end{bmatrix} = 0$$

z nietrywialnym rozwiązaniem - gdy znika wyznacznik

$$E^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(E_{\mathbf{k}}^0 + E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0)^2 + 4|V_{\mathbf{G}}|^2}$$

dla k bardzo bliskich $\frac{1}{2}G$

$$E^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{\frac{1}{2}G}^0 \pm |V_{\mathbf{G}}|$$



w 1D pasma są zawsze rozdzielone przerwami energii wzbronionych,
w 3D niekoniecznie – pasma mogą się „nakładać”, tzn. przerwy dla różnych
kierunków \mathbf{k} mogą przypadać dla innych energii;

Wniosek generalny:

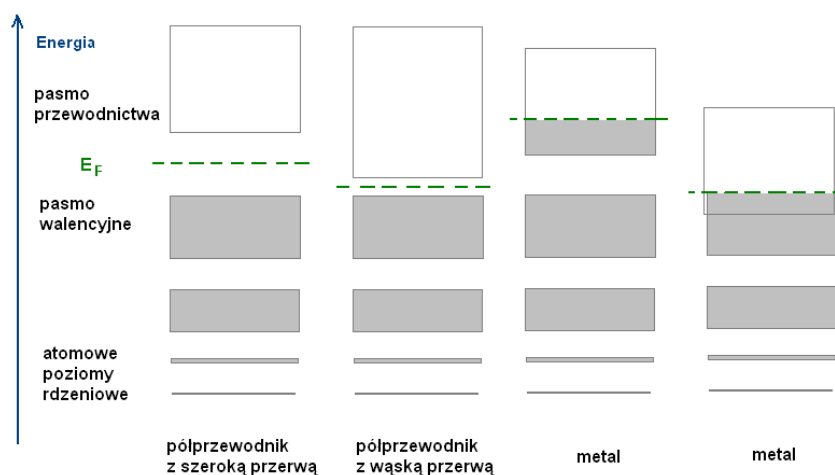
źródłem pasmowego charakteru widma energii w kryształach jest periodyczność.

Obsadzenie pasm (sytuacja modelowa):

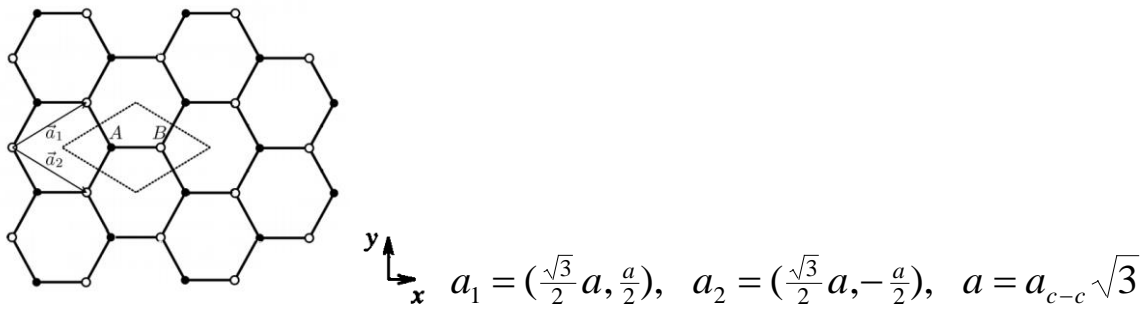
w metodzie TB, każde pasmo wywodzi się z jednego poziomu atomowego, w pasmie
jest tyle stanów numerowanych dyskretnymi wektorami \mathbf{k} , ile jest komórek
elementarnych w kryształ (zakładając 1atom/kom.).

Jeśli pasma się nie przekrywają, i poziomy atomowe są w pełni obsadzone =>
izolator/półprzewodnik; jeśli nie => metal;

w rzeczywistości mogą być odstępstwa, ze wzgl. na tworzenie wiążących i
antywiązących orbitali molekularnych (które są źródłem budowy pasm)



Wróćmy do metody TB i rozważmy **grafen**



C: konfiguracja elektronowa - $1s^2 2s^2 2p^2$; $1s^2$ – rdzeń elektronowy

$n=2$: s, p_x, p_y - hybrydyzacja sp_2 - wiązanie w płaszczyźnie, orbitale wiążące σ ,

orbitale atomowe p_z - prostopadłe do płaszczyzny grafenu tworzą orbitale molekularne π, π^* - decydują o własnościach grafenu; energetycznie ponad 1.eV powyżej wiązania σ

dwa atomy w kom. elementarnej, jeden orbital p_z na atomie => zagadnienie własne macierzy hamiltonianu w bazie blochowskich orbitali p_z (w przybliżeniu najbliższych sąsiadów - trzech) ma wymiar 2×2 ; tylko dwa różne elementy macierzowe

- element macierzowy hamiltonianu pomiędzy orbitalami p_z na sąsiednich atomach oznaczmy jako t
- element nawęzłowy oznaczmy jako ε

$$(\mathbf{H} - \mathbf{E}) \varphi = \mathbf{S} \varphi$$

(z φ - o postaci Blochowskiej)

$$H = \begin{bmatrix} \varepsilon & t \cdot f(\mathbf{k}) \\ t \cdot f^*(\mathbf{k}) & \varepsilon \end{bmatrix}, \quad S = \begin{bmatrix} 1 & s \cdot f(\mathbf{k}) \\ s \cdot f^*(\mathbf{k}) & 1 \end{bmatrix}$$

$\mathbf{k} = (k_x, k_y)$, s – całka nakrywania pomiędzy sąsiednimi orbitalami p_z

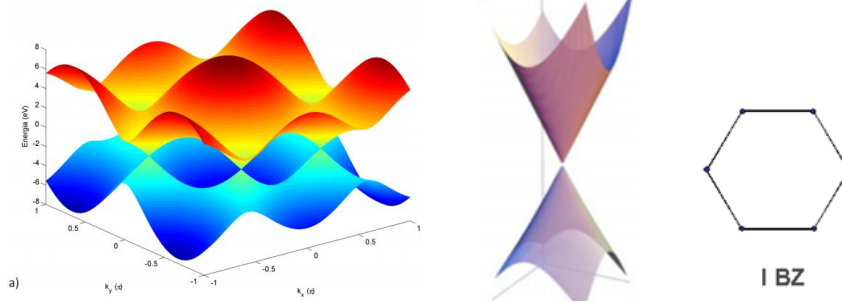
$$f(\mathbf{k}) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / (2\sqrt{3})} \cos(k_y a / 2)$$

rozwiązując zagadnienie własne dostajemy

$$E^\pm(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon \pm t \cdot w(\mathbf{k})}{1 \pm s \cdot w(\mathbf{k})}, \quad \text{gdzie } w(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2}$$

zaniedbując s , ($s=0$) i kładąc $\varepsilon = 0$ (tylko na diagonalii = skalowanie energii)

$$E(\mathbf{k}) = \pm t \left[1 + 4 \cos(\sqrt{3}k_x a / 2) \cos(k_y a / 2) + 4 \cos^2(k_y a / 2) \right]^{1/2}$$



jedno pasmo (walencyjne - dolne) w pełni obsadzone (jeden stan \mathbf{k} z dwoma elektronami z funkcjami spinowymi $\pm 1/2$)

drugie pasmo (przewodnictwa) – nieobsadzone: grafen – semimetal