Klasyfikacja stanów elektronowych

podsumujmy dotychczasową wiedzę:

- **[H,A]=0 ⇔ A, H mają wspólne funkcje własne**

  jeśli φ jest: Hφ = Eφ , to H(Aφ)=E(Aφ)

  jeśli A jest operatorem odpow. operacji symetrii układu, to funkcje własne H , należące do zdegenerowanej wartości własnej E , tworzą bazę nieredukowalnej reprezentacji grupy symetrii H
  - **albo z drugiej strony: wymiary reps. nieredukowalnych mówią nam o możliwej krotności degeneracji stanów H**

- **hamiltonian atomów jest niezmienniczy ze względu na grupę obrotów w R^3**
  (odległości nie ulegają zmianie pod wpływem obrotów)
  =>
  funkcje własne operatora (kwadratu) momentu pędu (generatora grupy), dla różnych *J*, stanowią (w iloczynie z odpowiednio zachowującymi się funkcjami r) funkcje własne H

- **różne bazy jednowymiarowych reprezentacje grupy translacji (danej grupy wektorowej) numerowane wektorem falowym k , stanowią funkcje własne hamiltonianu - muszą być wybrane jako $e^{ikr}u_k(r)$ z periodycznym czynnikiem $u_k(r)$ - tw. Blocha**

- **dla danego k , funkcje stanowiące bazę reprezentacji grupy wektora falowego k , tzn. małe reprezentacje - klasyfikują nam stany elektronowe i pozwalają „ocenić" charakter pasm E(k) – mówią nam jak powinny się transformować funkcje u(r)**

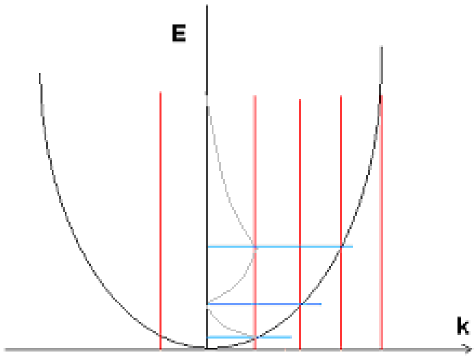
przykład dla płaskiej (2D) sieci kwadratowej

- **w 2D bez sieci E = E(k) – prosta paraboliczna zależność**

(A)

- wprowadzenie sieci – prowadzi do struktury E(k)

$$\varphi = e^{i(k+K)r}, \qquad E_n(k) = h^2/2m(k+K)^2$$



strefy BZ

- wprowadzenie pot. periodycznego może znosić degeneracje

grupa symetrii G płaskiej sieci kwadratowej zawiera h=8 elementów w 5 klasach,

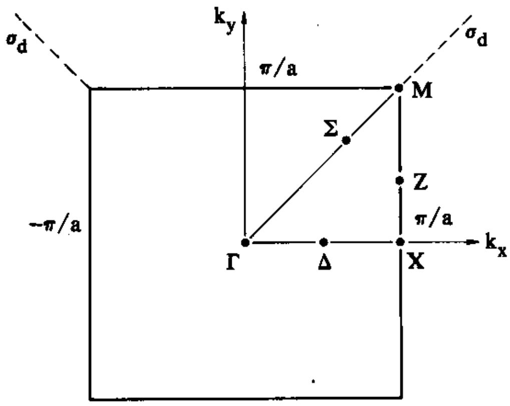
te klasy to:

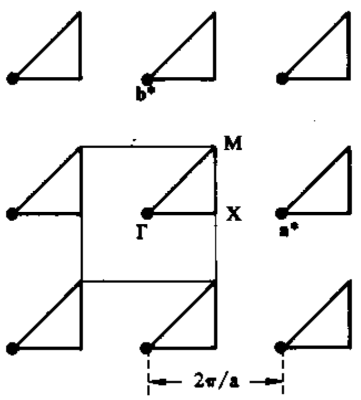
$$E, \quad C_2, \quad 2C_4, \quad 2\sigma_V, \quad 2\sigma_d$$

zatem jedyny rozkład 8 , na pięć kwadratów dzielników 8-ki, w tym przynajmniej jednej jedynki (reprezentacja jednostkowa o wymiarze 1) jest:
(B)

$$8 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2$$

w strefie Brillouina sieci kwadratowej istnieją pewne kierunki (linie) specjalne (szczególne) i pewne punkty szczególne



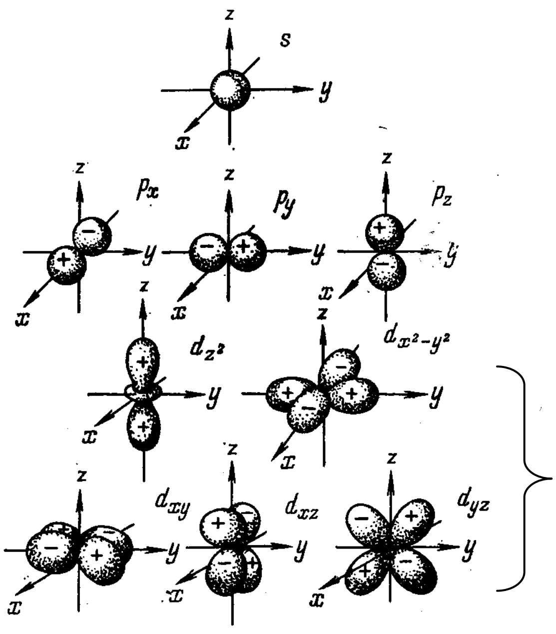


zauważmy, że wystarczy, ze względu na symetrię I BZ , zajmować się tylko 1/8 I BZ

charaktery reprezentacji (B) można wydedukować z relacji ortogonalności;

zobaczmy jak można je otrzymać wybierając funkcje reprezentacji L=0, 1, 2 grupy obrotów

(grupa G jest podgrupą grupy obrotów – można więc sprawdzić jak funkcje bazowe reprezentacji grupy obrotów transformują się przy operacjach symetrii podgrupy G - tzn. przy obniżeniu symetrii)



reprezentacja jednowymiarowa

reprezentacja trójwymiarowa

reprezentacja 5-cio wymiarowa

odpowiednie funkcje zachowują się jak:

s – *niezmiennicza* (niezależna od kątów)

$p_x \sim x$, $p_y \sim y$, $p_z \sim z$,

$d_{xy} \sim xy$, $d_{yz} \sim yz$, $d_{zx} \sim zx$,

$d_{x^2-y^2} \sim x^2 - y^2$, $d_{z^2} \sim 3z^2 - r^2$

- *s* lub p_z , albo d_{z^2} - stanowi bazę reprezentacji jednowymiarowej Γ_1
- funkcje p_x i p_y przechodzą w siebie pod wpływem obrotów C_4 , podobnie pod wpływem operacji σ_d macierze reprezentacji można łatwo znaleźć

$$e\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \qquad C_2\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

$$\sigma_d\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \pm 1 \\ \pm 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \qquad C_4\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

i podobnie pozostałe;
ta reprezentacja ma wymiar n = 2 , oznacza się ją Γ_5

pojawia się symbol Γ gdyż G_p pokrywa się z grupą wektora falowego k=0

- inne reprezentacje podobnie łatwo można znaleźć

tabela charakterów ma więc postać
(T1)

	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_3	1	1	-1	1	-1
Γ_4	1	1	-1	-1	1
Γ_5	2	-2	0	0	0

Różne reprezentacje 1D, gdyż różne funkcje (s, p_z, d_{z2}, ...) różnie się w „siebie samą" transformują (ze znakiem + lub -)

- **identyczną tabelę charakterów ma grupa wektora falowego M**
- **dla wektora falowego X , σ_d nie jest operacją symetrii, grupa tego wektora zawiera tylko 4-ry jednoelementowe klasy: E, C_2 , σ^y , σ^x**

s lub p_z – pozostaje bazą reprezentacji jednowymiarowej;
E, C_2 , σ^y , σ^x
1 1 1 1

p_x - pod wpływem C_2 przechodzi w $-p_x$
podobnie pod wpływem σ^x
(σ^x - odbicie w płaszczyźnie prostopadłej do osi OX)
ale przechodzi w siebie pod wpływem σ^y
zatem charaktery odpowiadające rep. zbudowanej w oparciu o p_x będą:
E, C_2 , σ^y , σ^x będą
1 -1 1 -1
tę reprezentacją oznacza się X_3

analogicznie dla p_y
E, C_2 , σ^y , σ^x
1 -1 -1 1
tę reprezentację oznacza się X_4

z relacji ortogonalności łatwo dostać charaktery ostatniej reprezentacji X_2
1 1 -1 -1

zatem tabela (TX)

	E	C_2	σ^y	σ^x
X_1	1	1	1	1
X_2	1	1	-1	-1
X_3	1	-1	1	-1
X_4	1	-1	-1	1

dla punktów (wektorów) na linii Z (między X i M) jedyną operacja symetrii jest σ^x , grupa (Z) ma zatem 2 klasy: e, σ^x
mogą być tylko 2 reprezentacje i obie muszą być jednowymiarowe

$1^2 + 1^2 = 2$

zatem tabela charakterów (TZ)

	E	σ^x
Z_1	1	1
Z_2	1	-1

Z drugiej strony:

Przypatrzmy się E(k) dla linii i punktów szczególnych w przybliżeniu swobodnych elektronów

funkcje opisujące stany swobodnych elektronów to fale płaskie, które są niezmiennicze wzgl. translacji, a zatem stanowią bazy jednowymiarowych reprezentacji grupy translacji kryształu

(mamy pustą sieć bez „potencjału"
– bez struktury to paraboloida E(k) ~ ($k_x^2 + k_y^2$)
- ze strukturą dostaniemy paraboloidę podzieloną na „pasma"

1. **<u>linia Δ (I BZ)</u>**

   w punkcie k=0 = Γ, E = 0

   funkcja falowa (A) dla k w IBZ ma postać $\exp(i2\pi k_x x/a)$
   (bo $k = k_x b_1 + k_y b_2$, $|b_i|=2\pi/a$)
   a E wzdłuż Δ jest $(\hbar^2/2m)(2\pi/a)^2 k_x^2$

   definiując $E_0 = (\hbar^2/2m)(2\pi/a)^2$, mamy
   w punkcie X :
   (dla k_x = ½ , w jednostkach wektorów bazowych sieci odwrotnej) $E = E_0/4$

2. **<u>linia Z</u>**

   dla każdego k wskazującego punkt linii Z, istnieje k'=k+K ,

równoważny wektorem sieci odwrotnej, $K=b_1$
(po drugiej stronie IBZ)

te równoważne k są:

$$\vec{k}_a = \frac{\vec{b}_1}{2} + \alpha\frac{\vec{b}_2}{2}, \qquad \vec{k}_b = -\frac{\vec{b}_1}{2} + \alpha\frac{\vec{b}_2}{2}$$

($b_1 = b_x$, $b_2 = b_y$)

z $0 \leq \alpha \leq 1$

odpowiadające im funkcje (dla elektronów swobodnych)
(F1)

$$\varphi_a = e^{i\pi x/a} e^{i\alpha\pi y/a}, \qquad \varphi_b = e^{-i\pi x/a} e^{i\alpha\pi y/a}$$

a energia $E = E_0\,(1/4 + \alpha^2/4)$, zmienia się od $E_0/4$ do $E_0/2$

funkcje te transformują się między sobą pod wpływem operacji grupy Z, ale tworzą reprezentację <u>przywiedlną,</u> która redukuje się do Z_1 i Z_2

(gdyż pamiętamy, że reprezentacje wektora falowego na linii Z są tylko jednowymiarowe)

łatwo znaleźć te funkcje, pamiętając, że rep. przywiedlna zawsze redukuje się do 2 niezależnych: *symetrycznej i antysymetrycznej*
(F2)

$$\psi_{(Z1)} = \varphi_a + \varphi_b = 2e^{i\alpha\pi y/a}\cos(\pi x/a)$$

$$\psi_{(Z2)} = \varphi_a - \varphi_b = 2e^{i\alpha\pi y/a}\sin(\pi x/a)$$

dla $\alpha = 0$, te funkcje (F2) stają się funkcjami nieprzywiedlnych reprezentacji X_1 i X_3

$$\psi_{(X1)}, \qquad \psi_{(X3)}$$

WAŻNE:
(sprawdź tabelę TX - gdyż odpowiednio transformują się przy odbiciach σ_x)

uwaga: dla swobodnych elektronów mamy w X degenerację, która może zostać zniesiona, jeśli dodamy słaby potencjał periodyczny (zaburzający) ale niezaburzający symetrii

3. linia Δ, - ciąg dalszy

wychodzimy poza I BZ,

punkty leżące poza X , poza I BZ, mają k = $-b_1 + \alpha b_1$
(przesunięte o -K = $-b_1$ w „lewo")
a odpowiadające funkcje Blocha:

$$\psi(\Delta_1) = e^{i\alpha 2\pi x/a} e^{-i2\pi x/a}$$

i energie

$$E = E_0 (\alpha - 1)^2 \quad , \quad 0 \leq \alpha \leq ½$$

a zatem od $E_0 / 4$ do E_0 (z powrotem w punkcie Γ)

dla k „wychodzącym" w dalsze linie Δ ,

- **możemy mieć k = $\alpha b_1 + b_1$, $0 \leq \alpha \leq ½$**
  $E = E_0 (1 + \alpha)^2$ (od E_0 w Γ, do $9/4E_0$ w X)

  odpowiadająca funkcja

$$\psi(\Delta_1) = e^{i\alpha 2\pi x/a} e^{i2\pi x/a}$$

  ($\pm b_1$ daje to samo)
  jest bazą reprezentacji jednowymiarowej w k wzdłuż Δ

ale

- **możemy dodać $\pm \mathbf{b}_2$ i „wylądować” w punkcie równoważnym 1/8 BZ (w górę lub w dół od I BZ)**

k = $\alpha\, \mathbf{b}_1 \pm \mathbf{b}_2$

wówczas:

$$\psi_a = e^{i\alpha 2\pi x/a} e^{i2\pi y/a}$$

$$\psi_b = e^{i\alpha 2\pi x/a} e^{-i2\pi y/a}$$

a energie

$$E = E_0(\alpha^2 + 1)$$

dla obu funkcji takie same (degeneracja na całym odcinku linii Δ)

ψ_a i ψ_b tworzą bazę pewnej reprezentacji dwuwymiarowej D

<u>dygresja</u>:
skonstruujmy tabelę charakterów dla linii Δ
- dwie klasy jednoelementowe e, σ^y
- tabela musi wyglądać analogicznie jak dla linii Z (TD)

linia Δ

	E	σ^y
Δ_1	1	1
Δ_2	1	-1

pod wpływem σ^y, ψ_a i ψ_b transformują się nawzajem,

ale tabelka nam mówi, że D musi zredukować się do Δ_1 i Δ_2

łatwo utworzyć funkcje bazowe Δ_1 i Δ_2

$$\psi(\Delta_1) = \psi_a + \psi_b = 2e^{i\alpha 2\pi x/a}\cos(2\pi y/a)$$

$$\psi(\Delta_1) = \psi_a - \psi_b = 2e^{i\alpha 2\pi x/a}\sin(2\pi y/a)$$

w punkcie Γ mamy już zatem dla energii E_0 silną degenerację:

- $E = E_0 (\alpha - 1)^2$, $0 \leq \alpha \leq ½$, 1 x zdeg.
- $E = E_0 (1 + \alpha^2)$, $0 \leq \alpha \leq ½$, 2 x zdeg.
- $E = E_0 (\alpha + 1)^2$, $0 \leq \alpha \leq ½$, 1 x zdeg.

ale z drugiej strony, w punkcie Γ, dla $E = E_0$ mamy 4 funkcje dla $k' = k + b_1$, $k - b_1$, $k + b_2$, $k - b_2$, (sąsiednie punkty Γ)

$$\psi_1 = e^{i2\pi x/a}, \qquad \psi_2 = e^{i2\pi y/a}$$

$$\psi_3 = e^{-i2\pi x/a}, \qquad \psi_4 = e^{-i2\pi y/a}$$

grupa wektora falowego Γ jest pełną grupą symetrii tej sieci i funkcje ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 transformują się między sobą pod wpływem operacji grupy ,

łatwo znaleźć charaktery tej redukowalnej reprezentacji

e	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
4	0	0	2	0

spojrzenie na tabelę T1 pozwala zobaczyć na jakie nieredukowalne reprezentacje rozpada się ta redukowalna reprezentacja:

e	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
4	0	0	2	0

	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_3	1	1	-1	1	-1
Γ_4	1	1	-1	-1	1
Γ_5	2	-2	0	0	0

$$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5$$

o wymiarach

1 1 2

ich funkcje bazowe są

$$\psi(\Gamma_1) = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4$$
$$\psi(\Gamma_3) = \psi_1 + \psi_2 - (\psi_3 + \psi_4)$$
$$\psi_1(\Gamma_5) = \psi_1 - \psi_2$$
$$\psi_2(\Gamma_5) = \psi_3 - \psi_4$$

$$\psi(\Gamma_1) = 2\cos(2\pi x / a) + 2\cos(2\pi y / a)$$
$$\psi(\Gamma_3) = 2\cos(2\pi x / a) - 2\cos(2\pi y / a)$$
$$\psi_1(\Gamma_5) = 2i\sin(2\pi x / a)$$
$$\psi_2(\Gamma_5) = 2i\sin(2\pi y / a)$$

gdy dodamy zaburzenie potencjałem periodycznym, pewne degeneracje zostaną zniesione, poziom odpowiadający Γ_5 pozostanie zdegenerowany - *degeneracja zasadnicza*

ta degeneracja zostanie zachowana, ponieważ periodyczny potencjał zachowa symetrię grupy punktowej C_{4v} -
(- ma tyle samo klas co Γ - tzn. pozostaje jedna reprezentacja dwuwymiarowa…)

może ona zostać usunięta pod wpływem rozciągania kryształu, zewnętrznego pola elektrycznego, etc. (obniżenie symetrii)

Uwaga

rozwinięcie powyższych ψ daje dla x~0

$\psi(\Gamma_1) \sim x^2 + y^2 = r^2$ **atomowa funkcja** **s**

$\psi(\Gamma_3) \sim x^2 - y^2$ **d**

$\psi_1(\Gamma_5) \sim x$ **p_x**

$\psi_2(\Gamma_5) \sim y$ **p_y**

to pokazuje z jakich orbitali atomowych powinny być budowane blochowskie czynniki $u_{nk}(r)$ dla k=0, albo dla k ~ 0 dla odpowiednich pasm...

4. linia Σ

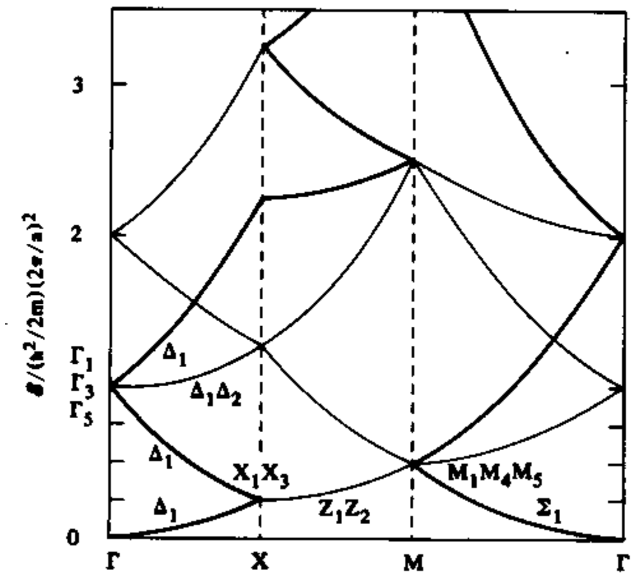
wzdłuż tej linii $k = \alpha\,(b_1 + b_2)$, $0 \le \alpha \le ½$

energia $E = 2\,E_0\,\alpha^2$

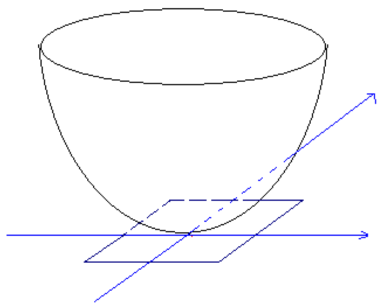
funkcja $$\psi = e^{i\alpha 2\pi (x+y)/a}$$

w punkcie M „wylądujemy” znów z 4-ema funkcjami, ...

zobaczmy jak wyglądają nasze pasma (swobodne elektrony w kwadratowej sieci 2D bez potencjału)
empty lattice approximation



... to jest nic innego jak „wędrówka" po „paraboloidzie" wzdłuż punktów i kierunków w IBZ płaskiej sieci kwadratowej...



<u>Relacje zgodności (kompatybilności)</u>

musimy umieć skorelować „linie" (pasma) pochodzące od różnych reprezentacji w punktach o wysokiej symetrii, w których te linie „spotykają się"
inne są bowiem funkcje reprezentacji „wzdłuż" jakiejś linii, np. Δ, a inne dla punktu X, w którym linia Δ kończy się;

rozważmy reprezentację Δ_2 w grupie Δ :

pod wpływem σ^y funkcja bazowa reprezentacji Δ_2 zmienia znak (tabela TD), zatem tak samo musi zachowywać się funkcja „odpowiedniej" reprezentacji X;
ten warunek spełniają tylko X_2 i X_4

….

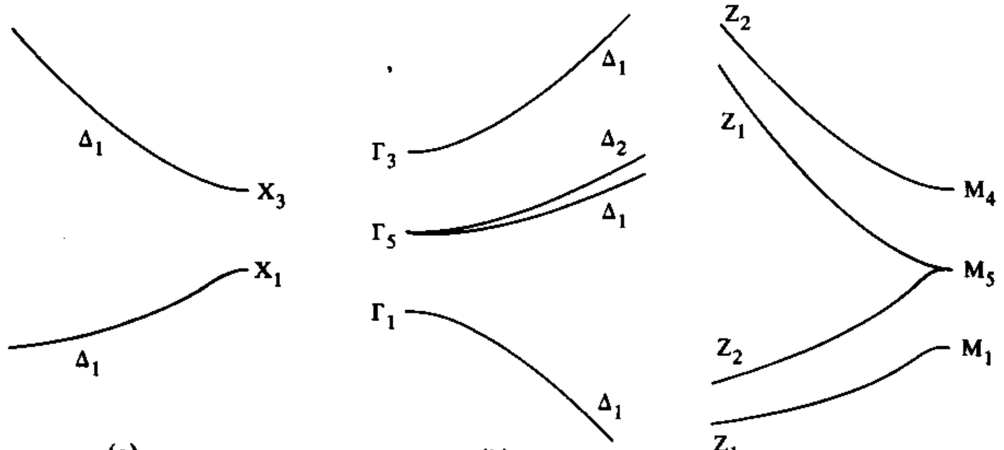
podobnie dla Δ_1 i Γ, dla $E=E_0$

Γ_1 i Γ_3 odpowiada Δ_1

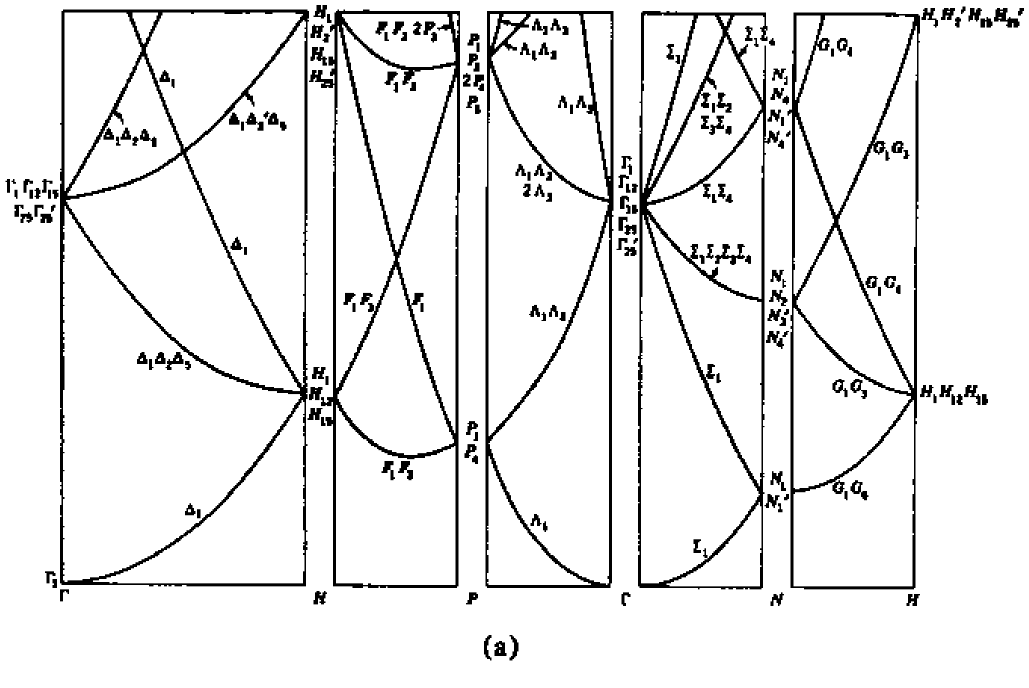
Γ_5 odpowiada $\Delta_1 + \Delta_2$

….

Zachowanie się pasm pod wpływem zaburzenia periodycznym potencjałem

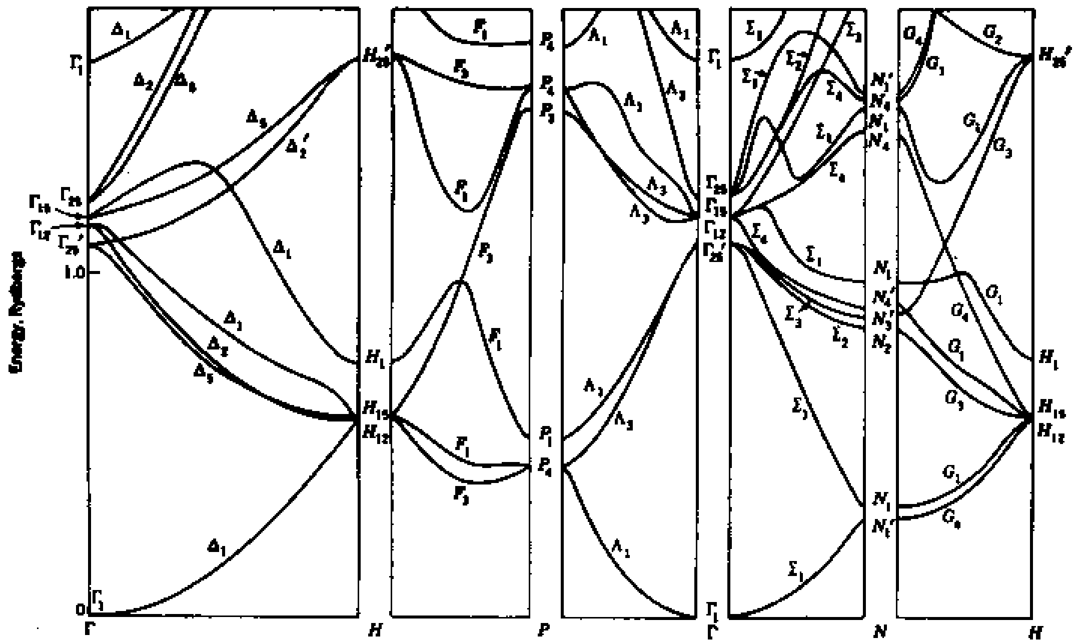


przykład dla „pustej" sieci BCC (3D)



(a)

i „rzeczywiste” obliczenia dla kryształu Na (BCC) z periodycznym pseudopotencjałem



(b)