

## TEORIA CIAŁA STAŁEGO (cz. II)

### TWIERDZENIE BLOCHA

W idealnym kryształe

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

$V(\mathbf{r})$  - periodyczny,  $V(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{R}$  - wektor sieci prostej

$T_{\mathbf{R}}$  - operator translacji o wektor sieci Bravais,  $\mathbf{R}$ ;  $[\mathbf{H}, T_{\mathbf{R}}] = 0$

$$T_{\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

ale  $\varphi$  musi być też funkcją własną  $T_{\mathbf{R}}$ ,  
przy translacji o elementarny wektor sieci np.  $\mathbf{a}_1$

$$T_{\mathbf{a}_1} \varphi(\mathbf{r}) = \lambda_1 \varphi(\mathbf{r})$$

złożenie  $T_{\mathbf{a}_1}$  i  $T_{-\mathbf{a}_1}$  musi dać 1,  $|\lambda_1|^2 = 1$ ,  $\lambda_1 = \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{a}_1)$

dla dowolnego wektora translacji  $\mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$

to w ogólności  $\lambda = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$

gdzie  $\mathbf{k} = b_1 \mathbf{k}_1 + b_2 \mathbf{k}_2 + b_3 \mathbf{k}_3$  jest wektorem sieci odwrotnej,

a  $\{b_i\}$  to wektory bazowe sieci odwrotnej spełniające

gdyż  $b_i \mathbf{a}_i = 2\pi$ , a ponieważ  $\exp(i2\pi) = 1$ ,

zatem (1)

$$\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r})$$

$e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$  - to wartości własne operatora translacji o wektor  $\mathbf{R}$

to definiuje wektor falowy  $\mathbf{k}$ ,

$\mathbf{k}$  „numeruje” wartości własne  $\mathbf{T}$ , a zatem wartości własne  $\mathbf{H}$

(1) jest jedną z postaci twierdzenia Blocha

Funkcja o postaci (2)

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

gdzie

$U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  jest funkcją o periodyczności sieci

spełnia warunek (1); (2) jest inną postacią tw. Blocha

### Periodyczne warunki brzegowe (warunki brzegowe Born-Karmana)

zamiast nieskończonego kryształu postulujemy jego skończoną (ale makroskopową objętość)  $V = (N_1\mathbf{a}_1, N_2\mathbf{a}_2, N_3\mathbf{a}_3) = (L_1, L_2, L_3)$  dla sieci regularnej

i żądamy warunku

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

z postaci Blochowskiej (2) mamy

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

$\exp(iN_ik a_i) = 1$  zatem  $i N_i k a_i = i n_i 2\pi$ , zatem  $k_i = 2\pi n_i / (N_i a_i)$  (3)  
 definiuje możliwe wartości wektora falowego,  
 dyskretyzując ciągłe widmo  $k$

w przypadku 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  $2\pi/Na$ ;

### strefy Brillouina

dla  $k > b$  ( $b$  wektor bazowy sieci odwrotnej)  $k = b + k'$ , czynnik fazowy w równaniu (1) [tw. Blocha]

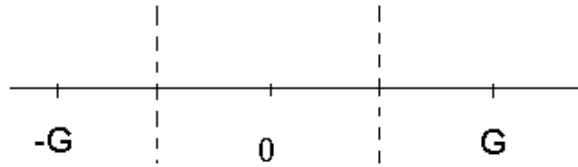
$$e^{i(b+k')R} = e^{ik'R} e^{ibR} = e^{ik'R}$$

gdzież  $bR = 2\pi l$

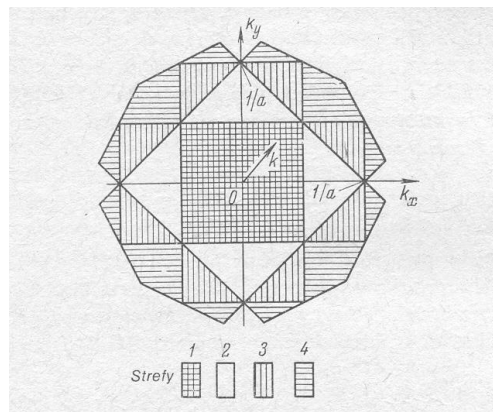
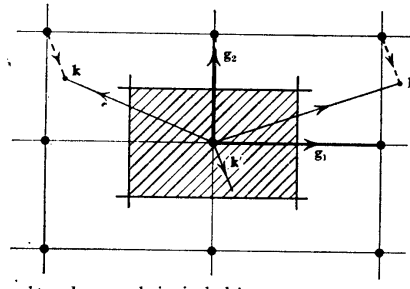
- energia stanu o danym  $k$  zależy jednoznacznie od  $k$
- wszystkie wartości  $k$  z przedziału (3) definiują IBZ, a odp. wartości energii tworzą pasmo energii
- wektory  $k$  spoza IBZ można „sprowadzić” do IBZ
- IBZ to komórka Wignera-Seitza w sieci odwrotnej
- kolejne strefy tworzy się w analogiczny sposób
- dla  $V = 0$ , pasma odpowiadające kolejnym BZ stanowią kontynuacje kolejnych pasm

### konstrukcja stref Brillouina

1D, łańcuch

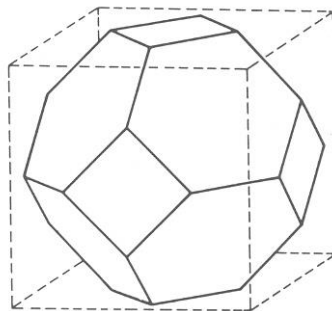


**2D, sieć kwadratowa (prostokątna)**



**3D -analogicznie**

**IBZ dla fcc**



**- objętość każdej strefy jest taka sama**

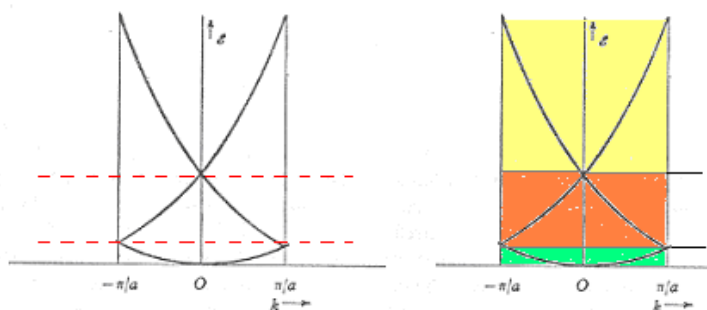
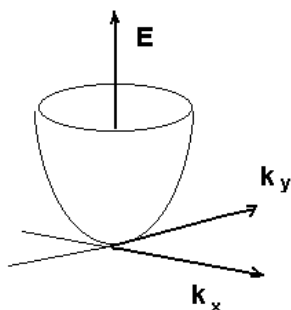
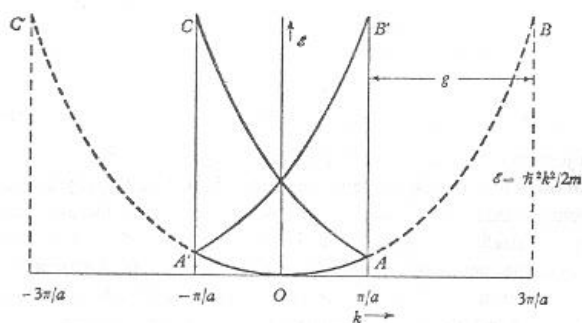
- fragmenty wyższych stref składają się na IBZ ( $k' \rightarrow k$ )

### Model elektronu swobodnego

$V(r) = 0 \rightarrow u(r) = \text{const. (1)}, \quad \varphi = 1/(\Omega^{1/2}) e^{ikr}$

Paraboliczna zależność  $E(k)$  dla każdego  $k$

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$



Powierzchnie Fermiego: 1D – 2 punkty, 2D – okręgi, 3D – sfery

## Gęstość stanów :

Energia zależy tylko od długości wektora falowego  $|k|$ ;

$$\rho(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \rho(E)dE$$

Ilość stanów (dla elektronów  $\times 2$  - spin) przedziale  $[E, E+dE]$

$dk$  - objętość zawierająca wszystkie stany (wszystkie  $k$ ) o tej samej energii

3D – sfera o promieniu  $k$ ;  $\rho(E) = 2^{1/2} m^{3/2} E^{1/2} / (\pi^2 \hbar^3)$  {  $\hbar$  kreślone }

2D – okrąg o promieniu  $k$ ;  $\rho(E) = m / (\pi \hbar^2)$

1D – 2 punkty ( $k, -k$ );  $\rho(E) = 2^{-3/2} m^{1/2} E^{-1/2} / (\pi \hbar)$

natomiast gęstość gazu elektronów swobodnych:  $n = 2N / \Omega$

$N = (\text{objętość w przestrzeni } k \text{ do } k_F) / \Omega_0$

(swobodne nieoddziałujące elektrony - gaz jednorodny, gęstość stała, ale zależna od tego ile stanów jest obsadzonych)

$$3D: \quad n = k_F^3 / (3 \pi^2)$$

$$2D: \quad n = k_F^2 / (2 \pi)$$

$$1D: \quad n = k_F / \pi$$

## Model prawie swobodnych elektronów

Do obrazu elektronów swobodnych wprowadzamy słabe zaburzenie w postaci słabego periodycznego potencjału  $V(r)$ .

Model NFE dobrze opisuje układy zawierające słabo związane elektrony (metale)

Z dokładnością do II rzędu RZ

$$E(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}}^0 + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}'} \frac{|\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}'}^0}$$

funkcja falowa jest dalej kombinacją liniową fal płaskich

(przypomnijmy, że dla stanu o najniższej energii, poprawka w II-gim rzędzie jest ujemna)

potencjał, jako funkcję periodyczną  $\mathbf{r}$  można rozwinąć Fourierowsko w bazie fal płaskich opartych o wektory sieci odwrotnej (3a)

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

(problem: trzeba znać  $V_{\mathbf{g}}$  lub umieć je przybliżyć)  
zatem

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

$\neq 0$  tylko dla  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \mathbf{g}$

więc

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

ale dla  $\mathbf{k}$ , dla których mamy degenerację trzeba stosować pierwszy rząd RZ dla stanów zdegenerowanych – mianownik energetyczny znika....

sytuacja taka ma miejsce dla  $\mathbf{k}$  na granicach stref, np.

$$\mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{G} \text{ i } \mathbf{k} = -\frac{1}{2} \mathbf{G}, \quad \mathbf{G} = \pi / a$$

(dla  $\mathbf{k}$  i  $-\mathbf{k}$ , innych niż granice strefy nie ma degeneracji w II-gim rzędzie bo  $\mathbf{k}$  i  $-\mathbf{k}$  nie różnią się o  $\mathbf{G}$ )

wówczas dla  $\mathbf{k}$  blisko granicy strefy przybliżamy (4)

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

działanie  $H \varphi = E \varphi$ , mnożenie z lewej przez  $\exp(\dots)$  i  
 scałkowanie  
 da układ równań algebr. na współczynniki  $a_{\mathbf{k}}$ ,  $a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$  (5)

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

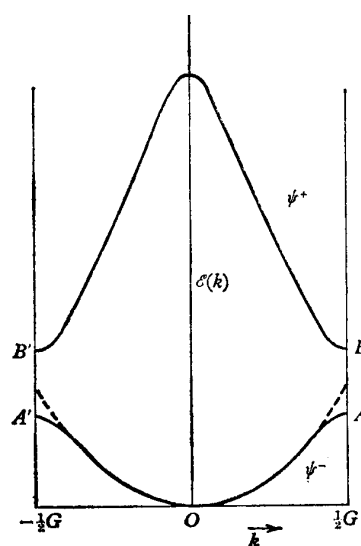
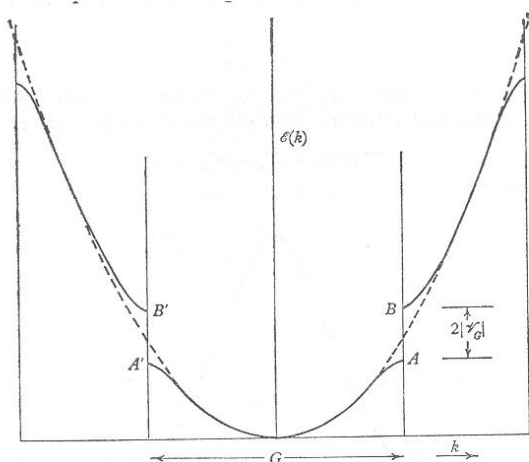
(położyłem  $V_0 = 0$ )

nietrywialne rozwiązanie

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

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

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



- „ciągłe” pasmo (continuum) dla swobodnych elektronów



ulega „rozcłónkowaniu” na szereg pasm rozdzielonych przerwami

- ze względu na tw. Blocha jednej wartości  $k$  odpowiada nieskończenie wiele rozwiązań: numerujemy je „ $n$ ” (pasma) - zmienia się tylko  $u_k(r) \rightarrow u_{nk}(r)$  „atomowy” charakter funkcji w pobliżu węzłów decyduje o charakterze  $u$

Rozwiązanie ( - ) daje  $a_1 = 1/\sqrt{2}$      $a_2 = 1/\sqrt{2}$

( + )         $a_1 = 1/\sqrt{2}$      $a_2 = -1/\sqrt{2}$

z (4) mamy

$$\varphi^- = \sqrt{2} \cos\left(\frac{1}{2} \mathbf{G} \mathbf{r}\right), \quad \varphi^+ = \sqrt{2} i \sin\left(\frac{1}{2} \mathbf{G} \mathbf{r}\right)$$

dla prostej sieci z jednym atomem w centrum komórki elementarnej

$\varphi^-$  koncentruje gęstość na węzłach atomowych, tam gdzie  $V$  jest najbardziej przyciągający

$\varphi^+$  koncentruje gęstość między węzłami atomowymi,

zauważmy ponadto, że dla każdego  $k$ , z powodu periodyczności  $u$ ,  $\varphi$  możemy przedstawić jako (6)

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}}$$

(6) jest f. własną  $H$ .

W rzeczywistości, w pobliżu jąder  $\varphi$  ma charakter funkcji atomowej, co wymaga w praktyce bardzo długich sum w (6) zawierających szybkozmienne funkcje  $\exp(i\mathbf{g}\mathbf{r})$  – duże  $\mathbf{g}$

## Modelowe potencjały periodyczne w metodzie NFE

Ściśle zawsze można zapisać:

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

1. 1D, tylko  $\mathbf{g} = 0$ ,  $V = \text{const}$ ,  $\Rightarrow$  model swobodnych elektronów
2. 1D,  $\mathbf{g} = -2\pi/a, 0, 2\pi/a$ ,

$$V = V_0 + 2V_1 \cos(2\pi x/a)$$

- 1D – naprzemienne pasma i przerwy
- 2D, 3D - charakter  $E_n(\mathbf{k})$  w pasmie, może różnić się dla różnych kierunków  $\mathbf{k}$
- 2D lub 3D mogą nie istnieć „bezwzględne” przerwy
- jednoelektronowe stany w pasmach należy obsadzić elektronami
- poziom Fermiego

np.: w 1D: 1 atom w komórce elementarnej,  
n elektronów w atomie  $\Rightarrow$  przy N komórkach  
 $n \cdot N$  elektronów,  
w pasmie mamy  $2 \cdot N$  /spin/ stanów o różnych wart.  $\mathbf{k}$   
 $n \cdot N$  elektronami obsadzamy kolejne stany w kolejnych  
pasmach

w tym najprostszym modelu

- parzysta liczba elektronów  $\Rightarrow$  półprzewodnik / izolator
- nieparzysta  $\Rightarrow$  metal

( w 2D lub 3D już niekoniecznie tak musi być)

- metale, izolatory, półprzewodniki

## Powierzchnie stałej energii, powierzchnia Fermiego

1D - punkty (pary punktów) w  $\mathbf{k}$ ;

w funkcji  $k$ : najpierw kwadratowo się rozrzedzają, a następnie zagęszczają

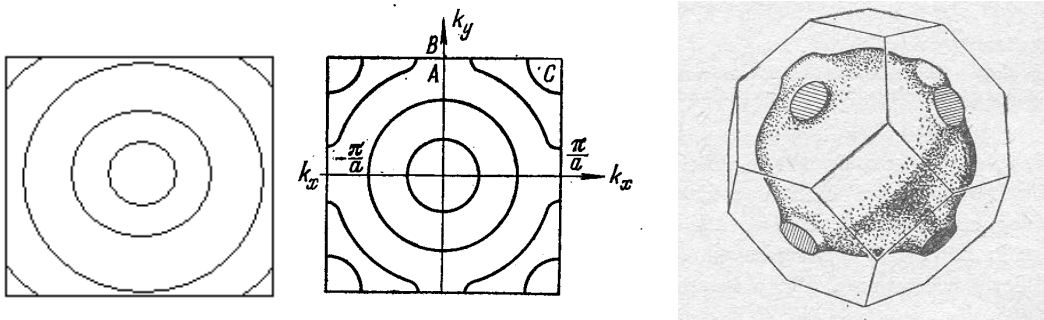
**2D - sieć kwadratowa; 3D – sieć regularna kubiczna**

**I BZ - kwadrat; 3D - sześcian**

blisko  $k=0$  okręgi / sfery

w pobliżu granicy strefy  pochodna  $E(k)$   jest bliska 0 dla  $k$  prostopadłych do granicy;

na granicach stref – nieciągłości (przerwy energetyczne !)



swobodne elektrony;

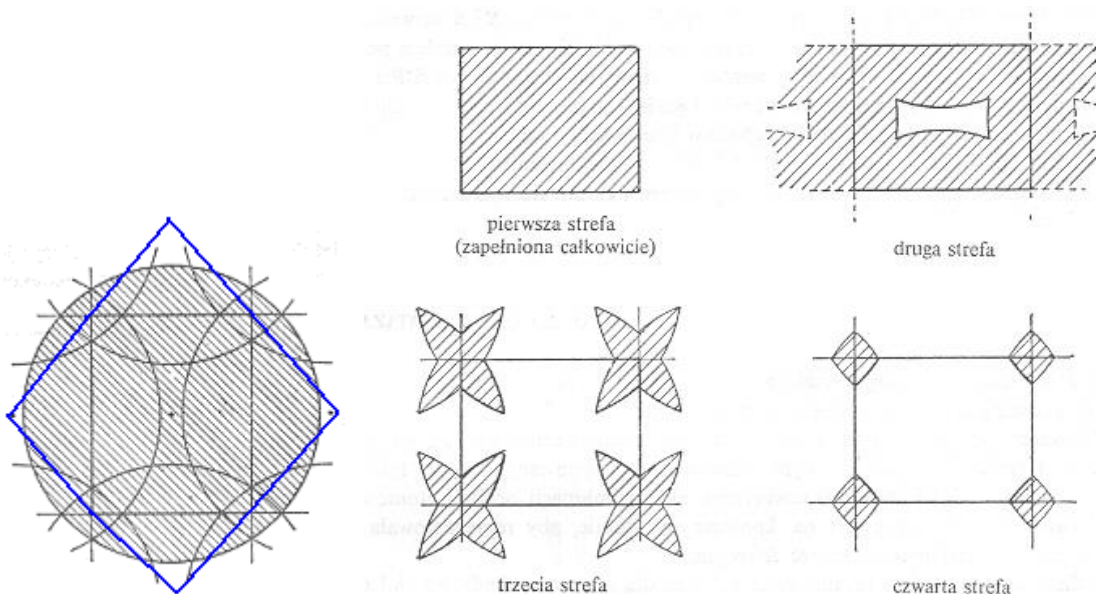
NFEG;

NFEG FCC

$E_{\text{const}}$  – podobne do  $E_{\text{const}}$  dla sieci kwadratowej, ale trójwymiarowe (sfery)

W schemacie rozszerzonych stref BZ,

gdy powierzchnia Fermiego tworzona jest przez  $k$  spoza IBZ :



coraz mniejsze „wypełnienie” obszaru kolejnych stref

## Koncepcja masy efektywnej

(tensora odwrotności masy efektywnej – przy omawianiu metody kp);

**Zauważmy:**

- swobodne elektrony

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right)$$

krzywizna  $E(k)$  określa „masę” cząstek

- elektrony prawie swobodne
  - na dnie pasma „masa” jest dodatnia (niekoniecznie =  $m$ )
  - w szczycie pasma „masa” jest ujemna, tzn.  $m < 0$
  - w punkcie przegięcia  $E(k)$  „masa” może być nieokreślona

## Koncepcja dziury

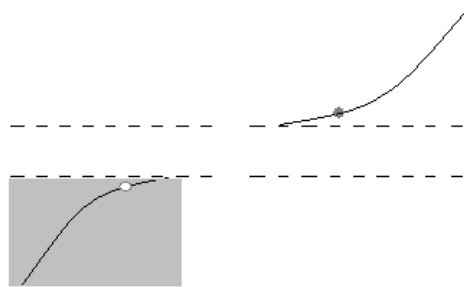
wstęp

- wewnątrz pasma energie stanów jednoelektronowych rosną zgodnie z rosnącymi wartościami od  $k_0 \rightarrow k_N$
- w kolejnym pasmie od  $k_N \rightarrow k_0$
- w sytuacji „zapełnione pasmo” + jeden obsadzony stan w kolejnym pasmie, wzbudzenia układu można z dobrym przybliżeniem opisywać jako wzbudzenia  $N+1$ -go elektronu tzn. jednego elektronu (\*)
- w sytuacji pasma zapełnionego do  $N-1$  stanu jednoelektronowego, wzbudzenia (w ramach danego pasma) odpowiadają wzbudzeniom wieloelektronowym z nieobsadzonym stanem  $n < N$
- energie stanów wzbudzonych (układu  $N-1$  elektronowego, w ramach pasma) rosną, ale
- energia nieobsadzonego stanu jednoelektronowego przy takich wzbudzeniach – maleje

- „masa elektronu” w szczycie pasma jest ujemna

zatem

- wzbudzenia układu N-1 elektronów odpowiadają więc: (wzbudzeniu jednocząstkowemu) „cząstki” o ujemnej masie efektywnej, której energie są coraz mniejsze (bardziej ujemne; ujemne licząc od „zera” szczytu pasma)



popatrzmy na równanie Schroedingera, dla takiej cząstki

$$\left[ \frac{p^2}{2(-m^*)} - eV \right] \psi = -E \psi$$

mnożąc przez -1 dostaniemy

$$\left[ \frac{p^2}{2m^*} + eV \right] \psi = E \psi$$

a to odpowiada cząstce o przeciwnym ładunku (+e) i dodatniej masie - taką cząstkę (pseudo-cząstkę) nazywamy **dziurą**,

jej energia rośnie z kolejnymi wzbudzeniami układu N-1 elektronowego (w danym pasmie)

- jeśli w zapełnionym pasmie N-ty elektron ma spin s, to spin odpowiadającej dziury jest -s

podobna analogia istnieje dla pasma o N-n elektronach = n dziurach

## METODA CIASNEGO WIAZANIA

Założenie: funkcja falowa jest kombinacją liniową orbitali (atomowych) zlokalizowanych na węzłach sieci

zakładamy, że obecność sieci (sąsiednich atomów) nieznacznie modyfikuje stany elektronów w izolowanych atomach

funkcja musi spełniać warunek Blocha

- założymy, że na każdym węźle (i) mamy P orbitali o różnej symetrii  $\alpha$  (np.  $ns, np, nd, \dots$ )
- założymy też dla uproszczenia jeden atom w komórce elementarnej

$$\chi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

$\mathbf{R}_i$  - wektory sieci

utwórzmy funkcje

$$\phi_{\alpha, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \chi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

**UWAGA – indeks  $\alpha$**

spełniające warunek Blocha (tzw. sumy Blocha),

- orbitale o charakterze zdelokalizowanym -

stanowią one bazę, w której rozwijamy funkcję falową (\*)

(gdyż ze wzgl. na symetrię krystal.  $\alpha$  – nie jest już dobrą liczbą kwantową)

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \phi_{\alpha, \mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

dla więcej niż jednego atomu w komórce elementarnej, tworzymy sumy Blocha

dla każdego atomu (indeks  $\tau$ ) i ostatnie sumowanie przebiega dwa indeksy

( $\alpha$  i  $\tau$ )

jeśli poziomy atomowe są dobrze energetycznie odseparowane, możemy w sumie (\*) ograniczyć się do jednego wyrazu

podstawiając (\*) do równania  $H \varphi = E \varphi$  (\*\*),

mnożąc z lewej strony przez kolejne  $\phi_{\alpha}^*$  i całkując po  $\Omega$ ,

dostaniemy macierzowe równanie (\*\*)  $(\underline{H} - \underline{SE})\underline{C} = 0$   
w bazie funkcji  $\phi_\alpha$

$$\underline{C} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_P \end{bmatrix}$$

elementy macierzowe  $H$ , (\*\*\*)

$$H_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha | \mathbf{H} | \phi_\beta \rangle = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \int \chi_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \mathbf{H} \chi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}$$

$S$  - całki nakrywania

$$S_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \int \chi_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \chi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}$$

(oczywiście funkcja i elementy macierzowe zależą od  $\mathbf{k}$ );

dla silnie zlokalizowanych orbitali można założyć  $S_{ab} = \delta_{ab}$   
(zakładając ortogonalność orbitali *na węzłach i pomiędzy węzłami*;  
albo można pracować w orbitalach nie-ściśle-atomowych, ale ortogonalnych)

### Przybliżenie najbliższych sąsiadów

Ponieważ potencjał w hamiltonianie  $H$  jest periodyczny to możemy założyć, że w sumie w  $H_{\alpha\beta}$  istotnie różne od zera będą tylko całki :

1. zawierające orbitale na danym węźle
2. zawierające orbitale z sąsiednich (identycznych!) węzłów

w rezultacie  $N$  takich samych wyrazów „węzłowych”  
i  $N$  takich samych par wyrazów międzywęzłowych (gdyż wszyscy „sąsiedzi” są jednakowi)

elementy macierzowe pomiędzy różnymi orbitalami z tego samego węzła możemy z dobrym przybliżeniem uznać za  $= 0$   
(orbitale atomowe są f. własnymi  $H_{at}$ , a  $V_{per}$  mało różni się od  $V_{at}$  w pobliżu węzłów atomowych)

każdą różną całkę traktujemy jako **parametr metody**

Ogólnie:

dla  $M$  atomów w komórce elementarnej wymiar zagadnienia macierzowego jest  $D = (P \cdot M)$ ,

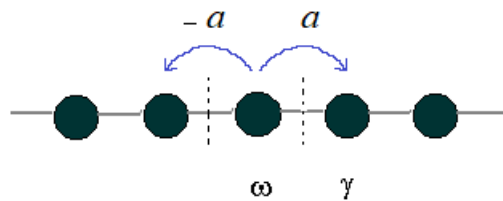
a różnych parametrów maksymalnie  $M \cdot P + P \cdot P$

przykłady:

- |  |                    |
|--|--------------------|
| a) 1D, 1 atom / komórkę, 1 orbital / atom,   | D=1, il.param = 2  |
| b) 3D, 1 atom / komórkę, 1 orbital / atom,   | D= 1, il.param = 2 |
| c) 1D, 1 atom / komórkę, 2 orbitale / atom,  | D=2, il.param = 5  |
| d) 2D, 2 ident. at. / kom., 1 orbital / atom,<br>(grafit, przybliżenie $\pi$ -elektronowe)                                       | D=2, il.param = 2  |
| e) 3D, 2 różne.at. / kom., 4 orbitale / atom<br>(s, $p_x$ , $p_y$ , $p_z$ ) + symetria<br>(blenda cynkowa, fcc z bazą 2-atomową) | D=8, il.param = 9  |

ad. a)

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} \chi(x - na)$$



$$\langle \chi_1 | \mathbf{H} | \chi_1 \rangle = \omega, \quad \langle \chi_1 | \mathbf{H} | \chi_2 \rangle = -\gamma$$

$\omega \sim$  energia orbitalna,  $\gamma$  - „całka rezonansowa”

w pot. cryst.

( *hopping parameter* )

uwaga:



$$\gamma = \int \chi_1^* \{ \mathbf{T} + \mathbf{V}_{per}(\mathbf{r}) \} \chi_2 d\mathbf{r} = \int \chi_1^* \{ \mathbf{T} + V_{at}(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \} \chi_2 d\mathbf{r} = \int \chi_1^* U(\mathbf{r}) \chi_2 d\mathbf{r}$$

$\gamma < 0$ , oraz

$$U(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_{per}(\mathbf{r}) - V_{at}(\mathbf{r})$$

to „odstępstwo” od potencjału atomowego leży poza obszarem, w którym zlokalizowany jest orbital atomowy na danym węźle; w rezultacie

$$\omega = \varepsilon + \int \chi U \chi d\mathbf{r} = \varepsilon + \alpha$$

$\varepsilon$  - energia orbitalna,  $\alpha$  - mała poprawka

w rezultacie ( w 1D  $r \rightarrow x$  )

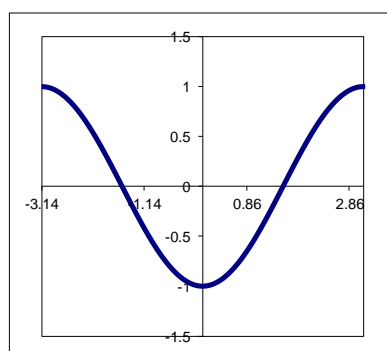
(A)

$$E(k) = \varepsilon + \alpha - 2\gamma \cos(ka)$$

$\varepsilon + \alpha$  - można traktować jako jeden parametr

strefa Brillouina (  $-\pi/a, \pi/a$  )

(  $\varepsilon + \alpha$  tylko przesuwa skalę energii )



dla  $\varepsilon + \alpha = 0$ ,  $a = 1$  – (w odpowiednich jednostkach),  
jedno pasmo

- regularna sieć kubiczna, 1 atom / węzeł,  
1 orbital typu „s” na atom (model metalu alkalicznego)

każdy węzeł ma teraz 6-ciu sąsiadów

$$(a,0,0), (-a,0,0), (0,a,0), (0,-a,0), (0,0,a), (0,0,-a)$$

w efekcie

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon + \alpha - 2\gamma(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a))$$

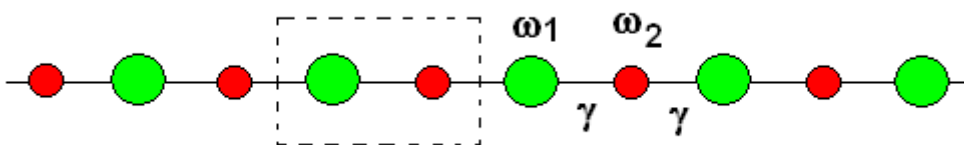
(jedno pasmo)

w objętości  $\Omega$  mamy  $N$  węzłów, na każdym po 1 elektronie walencyjnym „s”,  
i  $N$  funkcji Blocha, ale  $2N$  stanów (spin), zatem pasmo jest wypełnione do  
połowy – metal!

- sieć 1D , 2 różne atomy w kom.el., 1 orbital na atom

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha, \tau} c_{\alpha, \tau} \phi_{\alpha, \mathbf{k}}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau})$$

teraz macierz  $H$  ma wymiar 2 (dwa różne atomy w kom.el.),  
ale każdy węzeł ma dwóch takich samych sąsiadów



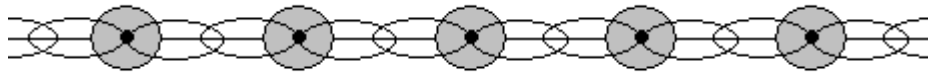
$$\omega_1 = \varepsilon_1 + \alpha_1, \quad \omega_2 = \varepsilon_2 + \alpha_2$$

$$H = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 + \alpha_1 & -2\gamma \cos(kd) \\ -2\gamma \cos(kd) & \varepsilon_2 + \alpha_2 \end{bmatrix}$$

$d$  - odległość między atomami

(dla 2 takich samych atomów mamy  $E(k)$  ze wzoru (A))

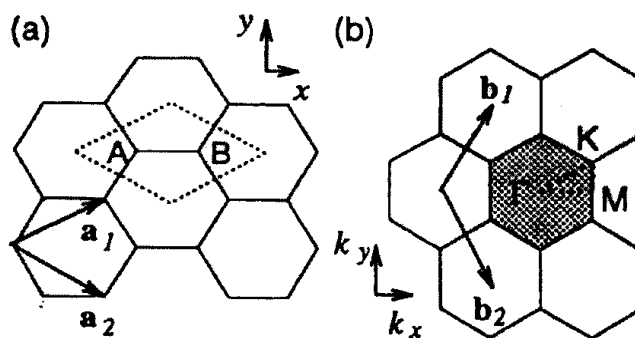
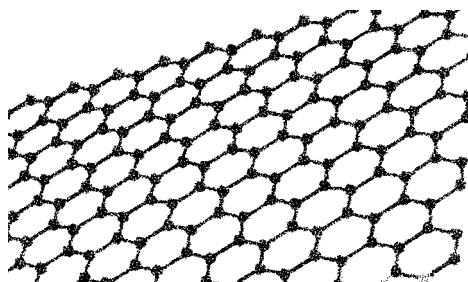
- sieć 1D, 1 atom w komórce elementarnej, 2 orbitale np. (s, p)



$$H = \begin{bmatrix} ss + ss' \cdot 2 \cos ka & sp' \cdot 2 \cos ka \\ sp' \cdot 2 \cos ka & pp + pp' \cdot 2 \cos ka \end{bmatrix}$$

$$ss = \varepsilon + \alpha, \quad ss' = -\gamma$$

- grafen - przybliżenie  $\pi$ -elektronowe

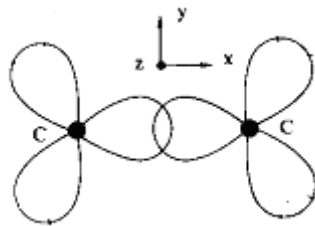


sześciokątna sieć grafitu to sieć rombowa Bravais z dwoma (2) atomami (takimi samymi) węgla w bazie

C –  $1s^2, 2s^2 2p^2$

elektrony powłoki  $n=2$  biorą udział w wiązaniu  
hybrydyzacja  $sp^2$  - 3 orbitale zhybrydowane ( $120^\circ$ ) +

jeden orbital  $p_z$  -



(orbital  $p_z$  prostopadły do płaszczyzny rysunku)

elektrony obsadzające ten orbital decydują o własnościach fizycznych i chemicznych grafitu

(najwyższe energetycznie – najslabiej związane z jądrami – najbardziej „zewnetrzne”)

elementarne wektory sieci prostej (definiujące kom. element.)

(w bazie kartezyjskiej X,Y)

$$a_1 = \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right], \quad a_2 = \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right]$$

$$a = |a_i| = a_{c-c} (3)^{1/2}$$

najbliżsi sąsiedzi dla danego atomu to:

$$\mathbf{R}_1 = [a/\sqrt{3}, 0], \quad \mathbf{R}_2 = [-a/(2\sqrt{3}), a/2], \quad \mathbf{R}_3 = [-a/(2\sqrt{3}), -a/2]$$

element macierzowy hamiltonianu pomiędzy orbitalami  $p_z$  na sąsiednich atomach oznaczmy jako  $t$

element węzłowy oznaczmy jako  $\varepsilon$

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

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

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

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

rozwiązując zagadnienie własne (B) dostajemy

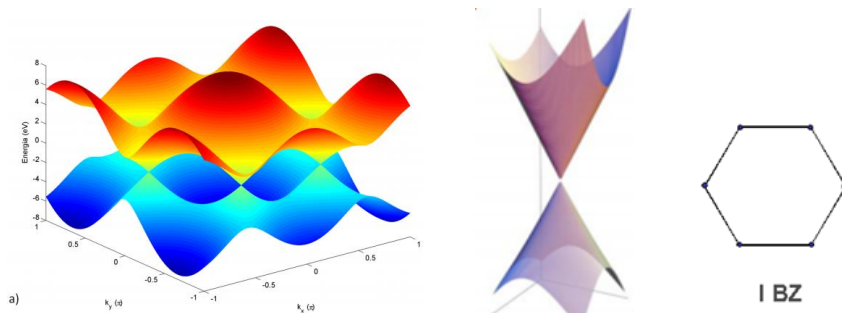
$$E^\pm(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon \pm t \cdot w(\mathbf{k})}{1 \pm s \cdot w(\mathbf{k})}$$

gdzie

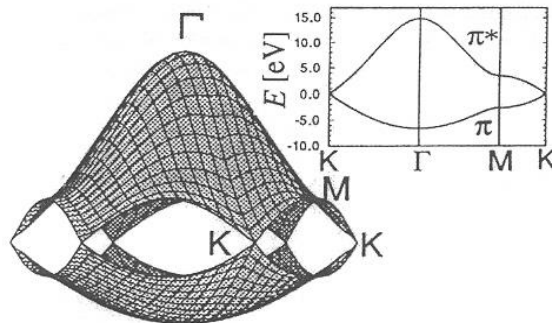
$$w(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2}$$

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

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



a z  $S$  różnym od zera:



mamy teraz 2 pasma (+/-)

łatwo zauważyć, że w 6-ciu punktach K IBZ, przerwa wynosi 0,

- każdy atom dostarcza 1 elektron  $p_z$
- 2 elektrony na komórkę elementarną
- ze względu na spin, tylko dolne pasmo jest wypełnione

zatem grafit to semimetal (półmetal)

• sieci układów złożonych

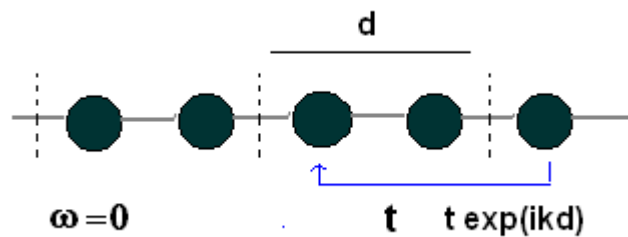
1. supersieci półprzewodnikowe
2. nanorurki węglowe

postępowanie:

- definiujemy „superkomórkę” SC
- węzły wewnątrz SC wiążemy całkami rezonansowymi  $t$
- węzły z jednej granicy SC wiążemy z węzłami z naprzeciwległej granicy SC przez  $t \exp(ikd)$ , gdzie  $d$  – rozmiar SC

przykład 1)

łańcuch taki jak w (A)



(kładąc  $\alpha + \varepsilon = 0$ )

$$H = \begin{bmatrix} 0 & t(1 + e^{ikd}) \\ t(1 + e^{-ikd}) & 0 \end{bmatrix}$$

$d = 2a$

zatem

$$E^2 = t^2 [1 + \exp(-ikd)] [1 + \exp(ikd)]$$

$$E = \pm 2 t \cos(ka)$$

pamiętając, że teraz IBZ jest 2 x mniejsza

$$k = [ -\pi / (2a), +\pi / (2a) ]$$

dwa stykające się pasma, o łącznej szerokości takiej samej jak dla przypadku (A)

$$a = 1$$

