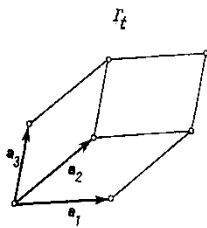


TWIERDZENIE BLOCHA

Sieć odwrotna

Dla każdej sieci krystalicznej – sieci Bravais - 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;

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} ; $[\mathbf{H}, T_{\mathbf{R}}] = 0$

(operator działa na funkcję ale odpowiada operacji symetrii w przestrzeni, tzn. translacji sieci, $\mathbf{t}_{\mathbf{R}}$, o wektor \mathbf{R})

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

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

jeśli $\mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ to w ogólności

$$\lambda = \exp \{ i (l_1 k_1 \mathbf{a}_1 + l_2 k_2 \mathbf{a}_2 + l_3 k_3 \mathbf{a}_3) \}$$

definiując wektor $\mathbf{k} = \mathbf{b}_1 k_1 + \mathbf{b}_2 k_2 + \mathbf{b}_3 k_3$ w przestrzeni sieci odwrotnej

$\{ \mathbf{b}_i \}$ - wektory bazowe sieci odwrotnej, dostajemy

$$\mathbf{kR} = 2\pi (l_1 k_1 + l_2 k_2 + l_3 k_3) \quad (\text{uwaga, } k_i \text{ nie są całkowite})$$

gdyż $\mathbf{b}_i \mathbf{a}_i = 2\pi$, więc ogólnie (1)

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

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

a \mathbf{k} numeruje wartości własne T , a zatem także wartości własne \mathbf{H}

(1) jest jedną z postaci tw. 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.

Postać operatora translacji

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: $f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \mathbf{T}_{\mathbf{a}} f(\mathbf{r})$, mamy zatem związek wektora falowego z pędem $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ i widzimy, że symetria translacji będzie odpowiadała prawu zachowania pędu...

Periodyczne warunki brzegowe (warunki brzegowe Borna-Karmana)

zamiast nieskończonego kryształu postulujemy jego skończoną (ale makroskopową objętość) np. $\mathbf{V} = (\mathbf{N}_1 \mathbf{a}_1, \mathbf{N}_2 \mathbf{a}_2, \mathbf{N}_3 \mathbf{a}_3) = (\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2, \mathbf{L}_3)$ 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

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

$\exp(i\mathbf{N}_i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{a}_i) = 1 \Rightarrow \mathbf{N}_i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{a}_i = n_i 2\pi$, zatem $k_i = n_i / (2\pi L_i)$

definiuje możliwe wartości wektora falowego, dyskretyzując ciągłe widmo k

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

I strefa Brillouina (IBZ)

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

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

gdyż $bR = 2\pi l$

IBZ to obszar wokół danego węzła w sieci odwrotnej, zawierający punkty przestrzeni odwrotnej leżące bliżej tego węzła niż każdego innego

inaczej: **IBZ to komórka Wignera-Seitza w sieci odwrotnej**

Gęstość stanów :

$\rho(E)$ - ilość stanów przedziale $[E, E+dE]$ znormalizowana do jednostkowej objętości układu fizycznego

dla kwazi-swobodnych energia zależy tylko od długości k ;

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

$d\mathbf{k}$ - objętość zawierająca wszystkie stany (wszystkie k) o tej samej energii:

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

2D – okrąg o promieniu k ; $\rho(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2}$ - nie zależy od E

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

... powiązanie z modelem studni ...

gęstość gazu elektronów swobodnych: $n = 2N / \Omega$ (2 ze wzgl. na spin)

$N =$ (objętość w przestrzeni k – wszystkie k od 0 do k_F) / Ω_0

(swobodne i nieoddziałujące elektrony - gaz jednorodny, gęstość stała, ale zależna od tego ile stanów jest obsadzonych – do poziomu Fermiego)

3D : $n = k_F^3 / (3 \pi^2)$; 2D : $n = k_F^2 / (2 \pi)$; 1D : $n = k_F$

METODA CIASNEGO WIĄZANIA

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

hamiltonian efektywny jednocząstkowy

funkcja musi spełniać warunek Blocha

- założymy, że na każdym węźle (i) mamy P orbitali o różnej symetrii α (np. ns, np_x, np_y, np_z, nd,...)
- założymy też dla uproszczenia jeden atom w komórce elementarnej

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

\mathbf{R}_i - wektory sieci Bravais

tworzymy funkcje

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

w przypadku gdy w komórce elementarnej jest więcej niż jeden atom

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

τ_s - wektory wskazujące atomy w komórce elementarnej

S - numeruje atomy w komórce elementarnej

spełniające warunek Blocha (tzw. sumy Blocha), stanowią one bazę, w której rozwijamy funkcję falową (*)

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

dla więcej niż jednego atomu w komórce elementarnej, tworzymy sumy Blocha dla każdego atomu (indeks τ) i ostatnie sumowanie przebiega dwa indeksy (α i τ)

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

podstawiając (*) do równania $H\phi = E\phi$ (**),
mnożąc z lewej strony przez kolejne ϕ_α^* i całkując po Ω ,

dostaniemy macierzowe równanie (**) $(\underline{H} - \underline{S}E)\underline{C} = \mathbf{0}$

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

elementy macierzowe \underline{H} , (***)

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

\underline{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 i funkcja i elementy macierzowe zależą od \mathbf{k})

dla silnie zlokalizowanych orbitali można założyć $S_{ab} = \delta_{ab}$

(zakładając ortogonalność orbitali *off-site*),

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_{ab} istotnie różne od zera będą tylko całki:

1. zawierające orbitale na danym węźle
2. zawierające orbitale z sąsiednich węzłów

w rezultacie N takich samych wyrazów „węzłowych”

i N takich samych par wyrazów międzywęzłowych

elementy macierzowe pomiędzy różnymi orbitalami z tego samego węzła możemy z dobrym przybliżeniem uznać za $= 0$

(orbitale atomowe są funkcjami własnymi H_{at} , a V_{per} mało różni się od V_{at} w pobliżu węzłów atomowych)

metoda jest empiryczna

każdą różną całkę traktujemy jako **parametr metody**

przykłady:

(a) łańcuch 1D z jednakowych atomów (jeden orbital na każdym atomie)

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

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

jedno pasmo

$$E(k) = \omega + 2\gamma \cos(ka)$$

(b) regularna sieć kubiczna, jeden atom na węzeł, stała sieci = a
jeden orbital typu „s” na atom

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 jedno pasmo (ale 3D)

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

(c) sieć 1D, dwa różne atomy w komórce elementarnej, jeden orbital na atom

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

d - odległość między atomami

- sieci układów złożonych

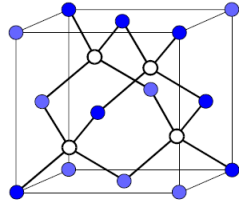
1. supersieci półprzewodnikowe
2. nanorurki węglowe

postępowanie:

- definiujemy „super-komórkę” 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

Kryształy 3D – metoda TB

przykład półprzewodnika krystalizującego w strukturze „blendy cynkowej” – fcc
 zbazą dwuatomową (InAs, GaAs, ZnS,...)
 [dwie przenikające się sieci fcc]



dwa różne atomy w komórce elementarnej, zatem więcej sum Blocha (2x) –
 dodatkowy indeks „s” = 1,2 – dla anionu i kationu

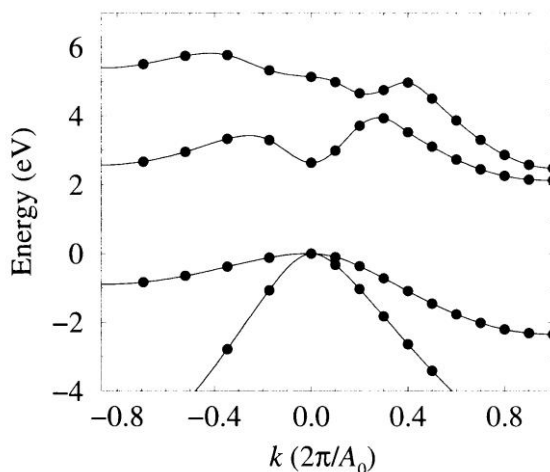
$$\phi_{\alpha,s,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{ik\mathbf{R}_i} \chi_{\alpha,s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \tau_s)$$

jeśli wybierzemy na każdym atomie orbitale atomowe $\alpha = s, p_x, p_y, p_z$,
 (dla s= 1 i 2) to będziemy mieć bazę 8-mio funkcyjną;

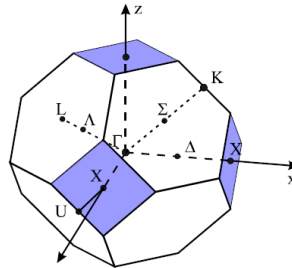
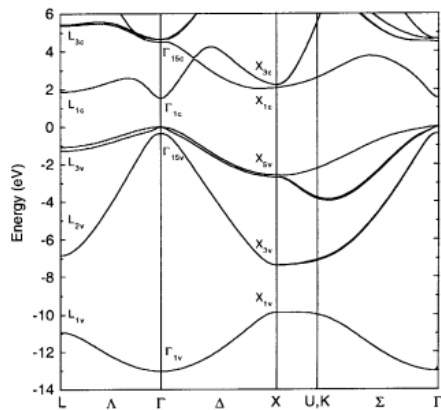
macierz hamiltonianu w takiej bazie będzie miała wymiar 8x8
 ale będzie zależała od k , $(\underline{H}(k) - \underline{SE})\underline{C} = \mathbf{0}$

w rezultacie E też jest $E(k)$

- dla każdego k będzie 8 pierwiastków – niektóre zdegenerowane (symetria)
- sukcesywnie znajdujemy pierwiastki (wartości własne, rozwiązania) dla kolejnych k w IBZ – dostajemy PASHA



... a w konkretnym przypadku GaAs ...



Metale, półprzewodniki, izolatory

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

jednoelektronowe poziomy w pasmach obsadzamy wszystkimi dostępnymi elektronami (po 2 na poziom)

(z tych powłok atomowych, które tworzą pasma)