Elektróny v periodickom potenciáli 2

(A) <u>Metóda tesnej väzby</u> → uvažujeme malý prekryv atomárnych orbitálov (napr. vnútorné šupky)

predpoklad: $\psi_k(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ik\cdot R}\, u(r-R)$

→ atomárna vlnová funkcia lokalizovaná pri $\vec{R}$

$$\varepsilon_k = \frac{\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle}{\langle \psi_k | \psi_k \rangle}$$

$$\langle \psi_k | \psi_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{RR'} e^{-ik\cdot R' + ik\cdot R} \int d^3r\, u^*(r-R')\, u(r-R)$$

$R' = R + \rho$

$$\langle \psi_k | \psi_k \rangle = \sum_\rho e^{-ik\cdot\rho} \underbrace{\int d^3r\, u^*(\bar{r}-\bar{\rho})\, u(\bar{r})}_{\text{značme } S(\bar{\rho})} = \sum_\rho e^{-ik\cdot\rho} S(\bar{\rho})$$

$$\langle \psi_k | H | \psi_k \rangle = \sum_\rho e^{-ik\cdot\rho} \underbrace{\int d^3r\, u^*(\bar{r}-\bar{\rho})\, H\, u(\bar{r})}_{\text{značme } \varepsilon(\bar{\rho})} = \sum_\rho e^{-ik\cdot\rho} \varepsilon(\bar{\rho})$$

$$\boxed{\varepsilon_k = \frac{\sum_\rho e^{-ik\cdot\bar{\rho}} S(\bar{\rho})}{\sum_\rho e^{-ik\cdot\bar{\rho}} \varepsilon(\bar{\rho})}}$$

Funkcie $\varepsilon(\bar{\rho})$, $S(\bar{\rho})$ rýchlo klesajú so vzdialenosťou medzi bodmi mriežky $\bar{\rho}$.

<u>Najväčšie členy:</u> $S(0) = \int d^3r\, u^*(r)\, u(r) = 1$

$\varepsilon(0) = \int d^3r\, u^*(r)\, H\, u(r)$ → nie je rovné atomárnej energii, lebo $H \neq H_{atóm}$ (vplyv potenciálov od susedných atómov)

<u>2. najväčšie:</u> (najbližší susedia)

S_1, ε_1

$S_1 \ll 1$

$\varepsilon_1 \ll \varepsilon(0)$

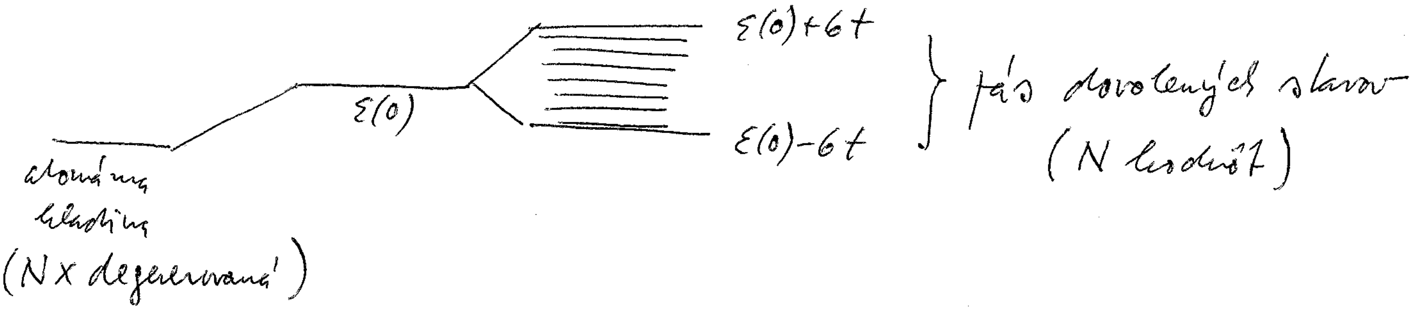
Ostatné členy zanedbať.

Uvažujme jednoduchú kubickú mriežku. Nech atomárne orbitály sú symetrické → S_1, ε_1 nezávisia od smeru.

Potom

$$\varepsilon_k = \frac{\varepsilon(0) + 2\varepsilon_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)}{1 + 2S_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)}$$

$$\boxed{\varepsilon_k \approx \varepsilon(0) - 2t(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)} \quad \text{kde} \quad \boxed{t = \varepsilon(0) S_1 - \varepsilon_1}$$



Ⓑ Takmer voľné elektróny: kin. energia ≫ potenc. energia

rovnica $H\psi = \varepsilon\psi$ má pre $\psi_k = \sum_K c_{k-K} e^{i(k-K)\cdot r}$ tvar

$$\boxed{\varepsilon_k^0 c_k + \sum_K V_K c_{k-K} = \varepsilon c_k} \quad (*)$$

← nekonečný systém rovníc pre c_{k-K}

Špeciálny prípad:

uvažujme 1D problém s potenciálom $V(x) = 2V\cos\frac{2\pi x}{a}$

→ jediné nenulové V_K: pre $K = \pm\frac{2\pi}{a}$ → $V_K = V$.

Potom systém (*) sa redukuje na: označme $G = \frac{2\pi}{a}$

$$(\varepsilon_k^0 - \varepsilon)c_k + Vc_{k-G} + Vc_{k+G} = 0$$

rovnica pre $k \to k-G$:

$$(\varepsilon_{k-G}^0 - \varepsilon)c_{k-G} + Vc_{k-2G} + Vc_k = 0$$

rovnica pre $k \to k+G$:

$$(\varepsilon_{k+G}^0 - \varepsilon)c_{k+G} + Vc_k + Vc_{k+2G} = 0$$

Poruchové riešenie:

$c_k = O(1)$

$c_{k\pm G} = O(V)$

$c_{k\pm 2G} = O(V^2)$

⋮

Ponechajme len koeficienty rádu V^1 a väčšie:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{k-G}^0-\varepsilon & V & 0 \\ V & \varepsilon_k^0-\varepsilon & V \\ 0 & V & \varepsilon_{k+G}^0-\varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_{k-G} \\ C_k \\ C_{k+G}\end{pmatrix} = 0$$

determinant $= 0$ → poruchové riešenie $\varepsilon = \varepsilon_k^0 + \dfrac{|V|^2}{\varepsilon_k^0-\varepsilon_{k+G}^0} + \dfrac{V^2}{\varepsilon_k^0-\varepsilon_{k-G}^0}$

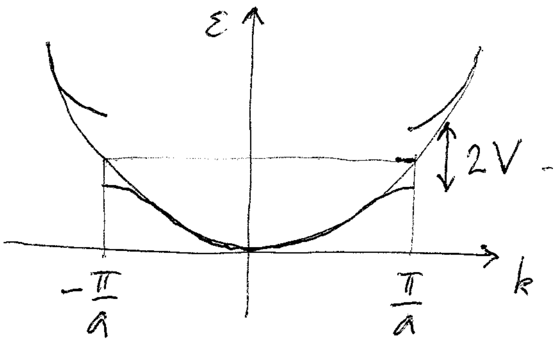
platí všade okrem $\varepsilon_k^0 \approx \varepsilon_{k\pm G}^0$

Obmedzme sa na $\varepsilon_k^0 \approx \varepsilon_{k-G}^0$. → $k \approx \frac{\pi}{a}$

Potom sú silno viazané iba stavy k, $k-G$:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{k-G}^0-\varepsilon & V \\ V & \varepsilon_k^0-\varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_{k-G} \\ C_k\end{pmatrix} = 0 \longrightarrow \boxed{\varepsilon = \frac{\varepsilon_k^0+\varepsilon_{k-G}^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_k^0-\varepsilon_{k-G}^0}{2}\right)^2+V^2}}$$

Teda dostaneme:



Presne v bode $k = \frac{\pi}{a}$ potom máme

$$\psi_+(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\cos\frac{\pi x}{a} = \frac{1}{\sqrt{2L}}\left(e^{i\frac{\pi x}{a}} + e^{-i\frac{\pi x}{a}}\right)$$

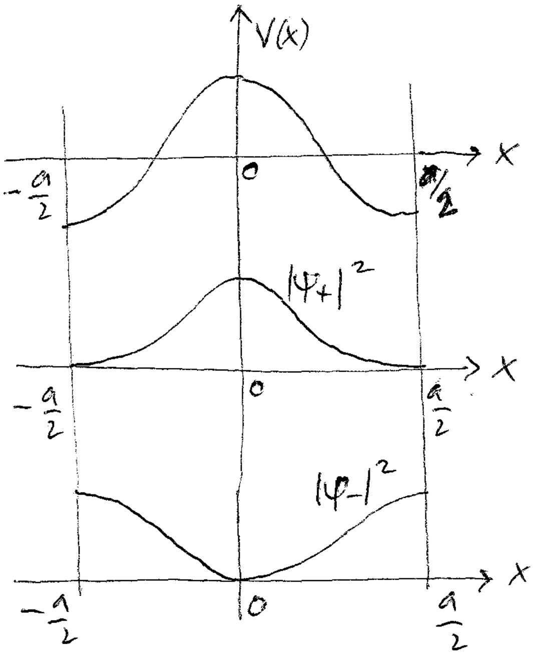
$$\begin{pmatrix} \varepsilon^0 & V \\ V & \varepsilon^0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 1\end{pmatrix} = (\varepsilon^0+V)\begin{pmatrix} 1 \\ 1\end{pmatrix} \longrightarrow \text{energia } \boxed{\varepsilon_+ = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2+V}$$

a podobne

$$\psi_-(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi x}{a} = \frac{1}{\sqrt{2L}}\left(e^{i\frac{\pi x}{a}} - e^{-i\frac{\pi x}{a}}\right)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon^0 & V \\ V & \varepsilon^0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ -1\end{pmatrix} = (\varepsilon^0-V)\begin{pmatrix} 1 \\ -1\end{pmatrix} \longrightarrow \text{energia } \boxed{\varepsilon_- = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2-V}$$

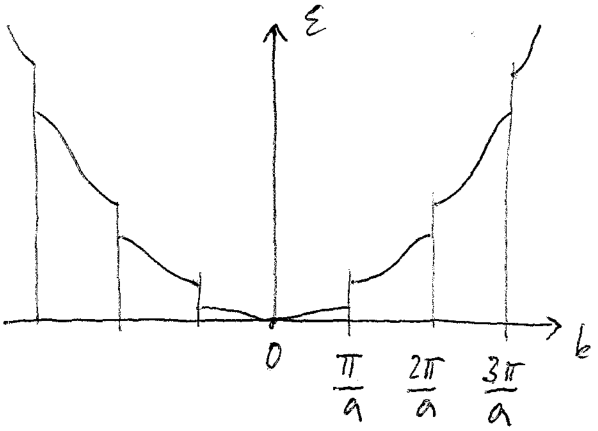
→ Stavy na hranici Brillouinovej zóny tvoria stojaté vlny



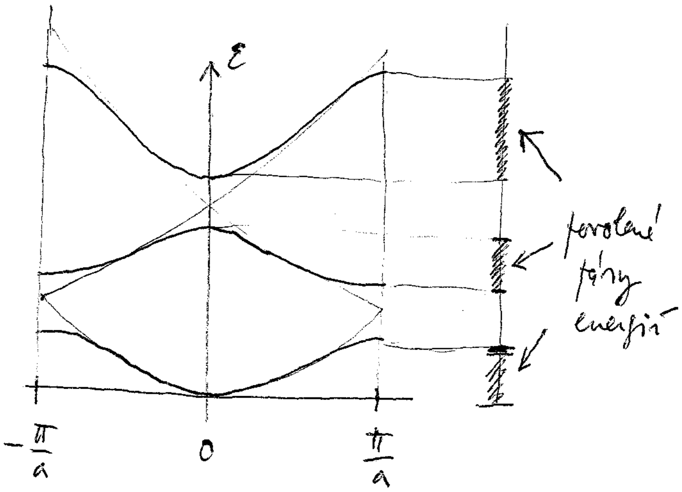
vln. funkcia v odpudivej obl.
→ vyššia energia

vln. funkcia v príťažlivej obl.
→ nižšia energia

<u>Nech</u> všetky $V_K \neq 0$. Potom očakávame:



rozšírená zónová schéma



1. Brillouinova zóna

↖ ekvivalentný popis ↗

Počet stavov v páse: 2N N = počet buniek

izolant: úplne zaplnené pásy → párny počet elektrónov / bunku

kov: neúplne zaplnené pásy → <u>napr.</u> nepárny počet el. / bunku