

13. Spektrum elektrónov v ideálnom kryštáli

V tejto prednáške budeme skúmať spektrum elektrónov v ideálnom kryštáli (t.j. v kryštáli bez defektov a za predpokladu nekonečne ťažkých jadier). Naviac, nebudeme riešiť mnohoelektrónovú úlohu, ale iba obyčajnú Schrödingerovu rovnicu (SchR) pre 1 elektrón v danom periodickom potenciáli, ktorý popisuje interakciu elektrónu s iónmi, ako aj so stredným poľom generovaným ostatnými elektrónmi. Hamiltonián pre elektrón budeme postulovať v tvare

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}),$$

kde $V(\mathbf{r})$ je efektívny potenciál, v ktorom sa elektrón pohybuje.¹ Budeme predpokladať, že potenciál $V(\mathbf{r})$ je periodickou funkciou s periodicitou kryštálovej mriežky,

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad \text{pre} \quad \mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$$

kde $\mathbf{a}_i$ sú primitívne vektory Bravaisovej mriežky kryštálu a n_i sú celé čísla.

Hlavným výsledkom je poznatok, že spektrum dovolených energií elektrónov v ideálnom kryštáli $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ pozostáva z kvázispojitého pásu energie, oddelených pásmi zakázaných energií. Tento výsledok možno chápať ako zovšeobecnenie spektrier atómov na prípad kryštálov.

Okrajové podmienky

Uvažujme kryštál obsahujúci $N = N_1N_2N_3$ primitívnych buniek s periodickými okrajovými podmienkami,

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r} + N_1\mathbf{a}_1) &= \psi(\mathbf{r}) \\ \psi(\mathbf{r} + N_2\mathbf{a}_2) &= \psi(\mathbf{r}) \\ \psi(\mathbf{r} + N_3\mathbf{a}_3) &= \psi(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Označme primitívne vektory reciprokej mriežky ako $\mathbf{b}_i$. Potom ľahko vidno, že periodické okrajové podmienky budú splnené sadou rovinných vln s vlnovými vektormi

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\mathbf{b}_3$$

kde n_1, n_2, n_3 sú celé čísla. Keďže $N_1, N_2, N_3 \gg 1$, dovolené hodnoty vlnových vektorov $\mathbf{k}$ sú rozložené kvázispojito.

Vlastnosti potenciálu

Keďže potenciál $V(\mathbf{r})$ je podľa predpokladu periodický, jeho Fourierov rozvoj má tvar

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad V_{\mathbf{K}} = \frac{1}{\Omega} \int d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}},$$

kde suma beží iba cez vektory recipročnej mriežky

$$\mathbf{K} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3,$$

t.j. m_i sú celé čísla. Toto tvrdenie možno chápať ako zovšeobecnenie Fourierovho rozvoja periodických funkcií na prípad trojrozmerných periodických funkcií a intuitívne je zrejmé. Všimnime si naviac, že keďže $V(\mathbf{r})$ je reálny potenciál, musí platiť

$$V_{\mathbf{K}}^* = V_{-\mathbf{K}}.$$

Stojí za zmienku, že mriežka bodov $\mathbf{K}$ je omnoho redšia než kvázispojité mriežka bodov $\mathbf{k}$.

Blochova veta

Rozviňme vlnovú funkciu elektrónu do úplného systému stavov

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

¹Okrem iného sme predpokladali, že potenciál je lokálny.

kde suma beží cez všetky $\mathbf{k}$ spĺňajúce okrajovú podmienku. Dosadíme tento rozvoj do SchR $H\psi = \varepsilon\psi$. Dostávame

$$\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{p}} e^{i(\mathbf{p}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} = \varepsilon \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

kde sme zaviedli disperzný zákon pre elektróny vo vákuu, $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$. Porovnaním koeficientov pri $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ dostávame rovnicu

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \varepsilon c_{\mathbf{k}}$$

Teda SchR zväzuje koeficient $c_{\mathbf{k}}$ v rozvoji vlnovej funkcie nie so všetkými ostatnými koeficientmi ako by sme naivne mohli očakávať, ale iba s koeficientmi posunutými o vektor inverznej mriežky $\mathbf{K}$. To však potom znamená, že pre dané $\mathbf{k}$ je riešením SchR nasledovná funkcia

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

Ak si všimneme, že $\sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ je periodická funkcia s periódou mriežky, a ak túto funkciu označíme $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ aby sme zdôraznili jej parametrickú závislosť od $\mathbf{k}$, potom môžeme vlnovú funkciu písať v tvare

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Teda sa ukázalo, že vlastné stavy elektrónov v ideálnom kryštáli možno písať ako súčin rovinnej vlny a modulačnej funkcie, ktorá má tú istú periódou, ako kryštál. Tento výsledok sa nazýva Blochova veta a vlnová funkcia $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sa nazýva Blochova vlnová funkcia.

Existencia pásov

Dosadíme Blochovu vlnovú funkciu do SchR. Po jednoduchšej úprave dostaneme

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Ide tu o rovnicu (parametricky závisiacu od $\mathbf{k}$) pre vlastné čísla $\varepsilon(\mathbf{k})$ a vlastné vektory $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, ktoré majú spĺňať okrajovú podmienku $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. Z kvantovej mechaniky vieme, že takáto úloha vedie k diskretnému spektru

$$H\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Teda vlastné stavy a príslušné vlastné energie možno indexovať dvomi indexmi: kvázispojito sa meniacim pseudovlnovým vektorom $\mathbf{k}$ ležiacim v prvej Brillouinovej zóne recipročnej mriežky a diskretným (pásovým) indexom n , pričom vlnovú funkciu $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ možno písať v tvare

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

kde Ω je objem kryštálu a $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ je funkcia s periodicitou mriežky, $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Analýza Blochovej vety

1. Disperzný zákon je periodickou funkciou $\mathbf{k}$:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}).$$

Dôkaz. Všimneme si najprv, že ak $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ je riešením SchR pre dané $\mathbf{k}$ s energiou $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, potom $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ je riešením pre $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ s tou istou energiou. Teda každé z riešení v 1.Brillouinovej zóne možno s tou istou energiou posunúť do ďalších zón, čiže vetvy možno v rôznych zónach očíslovať tak, aby $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ bola periodická funkcia $\mathbf{k}$.

2. Ortogonalita Blochových funkcií:

$$\int d^3\mathbf{r} \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{m\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \delta_{nm} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{p}}$$

Dôkaz. Integrál cez celý kryštál možno chápať ako sumu integrálov cez primitívne bunky s objemom v_0 : $\int d^3\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{R}} \int_{v_0} d^3\rho$, kde $\mathbf{R}$ sú polohové vektory primitívnych buniek. Ak navyše využijeme Blochovu vetu, môžeme písať

$$\int d^3\mathbf{r} \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{m\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}} \int_{v_0} d^3\rho u_{n\mathbf{k}}^*(\rho) u_{m\mathbf{p}}(\rho) = \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{p}}}{v_0} \int_{v_0} d^3\rho u_{n\mathbf{k}}^*(\rho) u_{m\mathbf{k}}(\rho),$$

kde sme v druhej rovnici využili ortogonalitu rôznych rovinných vln, $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = N \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{K}}$. Ortogonalita funkcií $u_{n\mathbf{k}}(\rho)$ pre rovnaké indexy $\mathbf{k}$ a rôzne pásové indexy plynie z toho, že ide o riešenia toho istého problému vlastných čísel.

3. Počet stavov v páse (t.j. počet dovolených $\mathbf{k}$ -bodov v 1. Brillouinovej zóne) je rovný počtu primitívnych buniek v reálnom priestore.

4. V kryštáli s N primitívnymi bunkami definujeme pre každý pás n tzv. Wannierove funkcie nasledovným spôsobom:

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Očakávame, že Wannierova funkcia $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ je lokalizovaná v primitívnej bunke $\mathbf{R}$ kryštálu. Teda v rámci jedného pásu možno namiesto o N Blochových funkciách hovoriť o N Wannierových funkciách. Kým však Blochove funkcie sú vlastnými stavmi hamiltoniánu elektrónu v ideálnom kryštáli, Wannierove funkcie nie sú energetickými vlastnými stavmi. Inverznú transformáciu

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

možno interpretovať tak, že Blochovu vlnu vytvoríme postupným (vhodne sfázovaným) rozmiestnením elektrónov v jednotlivých mriežkových bodoch.

Priblíženie tesnej väzby

V prípade, že elektrónové stavy atómov sú málo ovplyvnené prítomnosťou kryštalického usporiadania (napr. pre hlboké elektrónové hladiny) môžeme Wannierove orbitály aproximovať atomárnymi vlnovými funkciami $u(\mathbf{r})$,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} u(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Strednú hodnotu energie elektrónu v stave s vlnovou funkciou $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ počítame podľa

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\langle \psi_{\mathbf{k}} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle}{\langle \psi_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle}.$$

Ak využijeme explicitný tvar Blochovej vlny, dostaneme

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\cdot\mathbf{k}} \int_{v_0} d^3\mathbf{r} u^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') u(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{\rho} e^{-i\mathbf{k}\cdot\rho} S(\rho) \\ \langle \psi_{\mathbf{k}} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle &= \sum_{\rho} e^{-i\mathbf{k}\cdot\rho} t(\rho) \end{aligned}$$

kde ρ numeruje polohové vektory primitívnych buniek v kryštáli a kde sme zaviedli prekryvové (S) a preskokové (t) koeficienty

$$S(\rho) = \int_{v_0} d^3\mathbf{r} u^*(\mathbf{r} - \rho) u(\mathbf{r}), \quad t(\rho) = \int_{v_0} d^3\mathbf{r} u^*(\mathbf{r} - \rho) H u(\mathbf{r}).$$

Keďže podľa predpokladu $u(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ zodpovedá atomárnej funkcii silno lokalizovanej okolo bodu $\mathbf{R}$, budú koeficienty $S(\rho)$ a $t(\rho)$ rýchlo klesať k nule s rastúcim ρ . Najväčšie členy sú $S(0) = 1$ a $t(0)$. Druhé najväčšie členy zodpovedajú najbližším susedom na mriežke. Predpokladajme pre jednoduchosť jednoduchú

kubickú mriežku a sféricky symetrické orbitály. Potom všetky prekryvové integrály sú $S(1) \ll 1$ a všetky preskokové integrály sú $t(1) \ll t(0)$. Potom energia v stave $\psi_{\mathbf{k}}$ je

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{t(0) + 2t(1)(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)}{1 + 2S(1)(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)} \approx t(0) + 2t(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a),$$

kde $t = t(1) - S(1)t(0)$.

Explicitne sme teda ukázali, že v kryštáli s N primitívnymi bunkami sa každá atómová hladina rozštiepi na pás (s počtom N) dovolených energií. Veľkosť rozštiepenia hladiny (v našom modeli $12t$) je dominantne určená prekryvovými a preskokovými integrálmi medzi najbližšími susedmi. Pre hlboké hladiny bude rozdiel medzi dovolenými atómovými hladinami veľký a naopak t bude malé (lebo hlboké hladiny majú malé prekryvy a preskoky). Preto hlboké hladiny budú rozštiepené omnoho menej, ako vzdialenosť medzi nimi.

Naopak, vysoké hladiny budú už v izolovaných atómoch blízko seba. Keďže pre tieto hladiny očakávame veľké prekryvy a preskoky, šírka týchto hladín bude väčšia než vzdialenosť medzi nimi a preto pri vysokých energiách nebudú existovať zakázané energie, prípadne zakázané pásy budú veľmi úzke. Túto situáciu možno lepšie popísať z úplne opačného štartovacieho bodu: prítomnosť nenulového potenciálu je vtedy výhodné zahrnúť v rámci poruchovej teórie, v ktorej sa za neporušený problém vezme pohyb elektrónu vo vákuu.