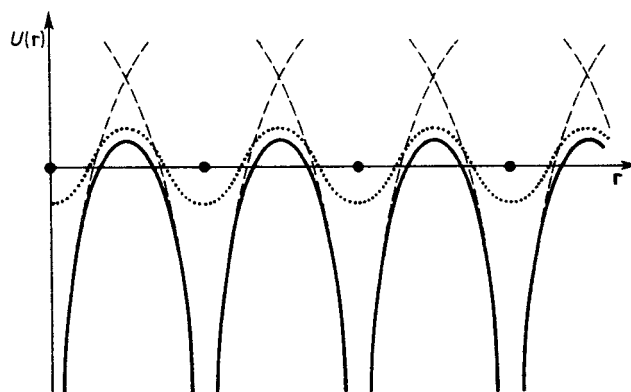


Temat 17. Elektron w potencjale okresowym

Istnienie okresowego uporządkowania jonów w kryształach prowadzi do okresowo zmieniającego się potencjału (rys. 17.1). Ruch elektronów w kryształach jest z natury zagadnieniem wieloelektronowym, a pełny hamiltonian ciała stałego zawiera także potencjały opisujące wzajemne oddziaływania elektronów. W **przybliżeniu elektronów niezależnych** oddziaływania te zastępuje się efektywnym potencjałem jednocząsteczkowym $V(\mathbf{r})$.



Rys. 17.1. Typowy krystaliczny potencjał okresowy. Czarne kółka oznaczają położenia równowagi jonów. Linia ciągła (—) oznaczono potencjał wzdłuż prostej przechodzącej przez jony, linia kropkowana (.....) obrazuje potencjał wzdłuż prostej leżącej pomiędzy dwoma sąsiednimi płaszczyznami jonowymi, linia przerywana (-----) odpowiada potencjałowi izolowanych jonów [1].

Twierdzenie Blocha

Funkcje własne $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ hamiltonianu w polu idealnie periodycznej sieci krystalicznej można przedstawić w postaci

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad (17.1)$$

gdzie $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ jest funkcją o okresowości sieci, tzn.

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (17.2)$$

dla wszystkich wektorów \mathbf{R}_n sieci Bravais'go.

Zauważmy, że ze wzorów (17.1) i (17.2) wynika, że

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)] = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n). \quad (17.3)$$

Związek ten pozwala na alternatywne sformułowanie twierdzenia Blocha: funkcje własne hamiltonianu idealnie periodycznej sieci krystalicznej można przedstawić w taki sposób, by każdej z nich odpowiadał pewien wektor falowy \mathbf{k} , przy czym

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n)}. \quad (17.4)$$

Twierdzenie Blocha ułatwia wyznaczanie funkcji falowych elektronu w kryształach, gdyż wystarczy ograniczyć się do jednej komórki elementarnej, podczas gdy pierwotna funkcja falowa w równaniu Schrödingera dotyczy całego kryształu.

Dowód

Rozważmy pojedynczy elektron w idealnie periodycznej sieci krystalicznej. Niezależne od czasu równanie Schrödingera dla takiego elektronu

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (17.5)$$

gdzie $V(\mathbf{r})$ jest efektywnym potencjałem o okresie trójwymiarowej sieci periodycznej

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n). \quad (17.6)$$

Wektor \mathbf{R}_n oznacza tutaj dowolny wektor translacji zbudowany z całkowitych wielokrotności (n_1, n_2, n_3) trzech wektorów bazowych $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ sieci Bravais'go

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3. \quad (17.7)$$

Ponieważ potencjał $V(\mathbf{r})$ ma taką samą periodyczność jak sieć, można go rozwinąć w następujący szereg Fouriera:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (17.8)$$

gdzie sumowanie przebiega po wektorach \mathbf{G} sieci odwrotnej

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3. \quad (17.9)$$

Funkcję falową $\psi(\mathbf{r})$ przedstawimy jako kombinację fal płaskich o różnych wektorach falowych \mathbf{k} , nie zakładając jednak z góry okresowości sieci

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (17.10)$$

Podstawiając rozwinięcia (17.8) i (17.10) do równania Schrödingera (17.5) otrzymujemy

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{G}} C_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k}'+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] = E \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (17.11)$$

i po zmianie wskaźników sumowania $\mathbf{k}' + \mathbf{G} \rightarrow \mathbf{k}$

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \right] = 0. \quad (17.12)$$

Ponieważ równanie jest spełnione dla dowolnego wektora \mathbf{r} , więc wyrażenie w nawiasie musi zerować się dla dowolnego \mathbf{k}

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0. \quad (17.13)$$

Powyższy układ równań obejmuje N równań odpowiadających poszczególnym dozwolonym wektorom \mathbf{k} . Każde z równań ma rozwiązanie, któremu odpowiada pewna energia własna i funkcja własna równania Schrödingera (17.5). Rozwiązania te można więc numerować indeksami \mathbf{k} . Równania (17.13) sprzęgają ze sobą tylko współczynniki $C_{\mathbf{k}}, C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}, C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''}, \dots$, dla których wektory \mathbf{k} różnią się od siebie zawsze o wektor sieci odwrotnej \mathbf{G} . Tak więc nie musimy przedstawiać funkcji falowej jako ogólnej superpozycji fal płaskich (17.10), gdyż wystarczy zapisać superpozycję fal płaskich o wektorach \mathbf{k} różniących się o wektory sieci odwrotnej

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (17.14)$$

Stąd otrzymujemy

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[\sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \right] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (17.15)$$

gdzie wprowadzona funkcja $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ jest szeregiem Fouriera po wektorach sieci odwrotnej, zatem ma ona periodyczność sieci, co należało udowodnić.

Wektor \mathbf{k} przyjmuje N wartości, które można określić zakładając periodyczne warunki brzegowe Borna-Karmana

$$\Psi(x, y, z + L) = \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y, z), \quad (17.16)$$

skąd wynika, że składowe k_i wektora \mathbf{k} mogą przybierać tylko wartości

$$k_i = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{2\pi n_i}{L}. \quad (17.17)$$