

5. Elektrontillstånd i en svag periodisk potential

Vågfunktionen för en Blochelektron kan i allmänhet uttryckas i formen

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}}.$$

Schrödingerekvationen för Fourierkoefficienterna $c_{\vec{k}-\vec{K}}$ är

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{K})^2 - \varepsilon \right] c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'} = 0$$

Olika lösningar för en given \vec{k} -vektor åtskiljs med ett index n , som anger bandets ordningstal.

För fria elektroner är ekvationen

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0 - \varepsilon) c_{\vec{k}-\vec{K}} &= 0, \\ \varepsilon_{\vec{q}}^0 &\equiv \frac{\hbar^2}{2m} q^2. \end{aligned}$$

Ifall $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0$ har ett unikt olik värde för varje \vec{K} -vektor gäller att

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0; \quad \psi_{\vec{k}} \sim e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}}.$$

Ifall däremot $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0$ är lika för flere olika \vec{K} -vektorer $\vec{K}_1 \dots \vec{K}_m$:

$$\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 = \dots = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_m}^0,$$

finns det m lineärt oberoende planvågslösningar. Då godtyckliga lineära kombinationer av dessa också är lösningar med samma energi kan koefficienterna $c_{\vec{k}-\vec{K}}$ väljas helt godtyckligt för de m \vec{K} -värdena $\vec{K}_1, \dots, \vec{K}_m$.

Betrakta en situation med en svag växelverkningspotential. Till denna kan man alltid addera en konstant så att dess rumsintegral är 0:

$$u_0 = \frac{1}{v} \int_{cell} d^3r u(\vec{r}) = 0.$$

Betrakta en specifik gittervektor \vec{K}_1 . Schrödinger ekvationen blir då med denna som referens

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0) c_{\vec{k}-\vec{K}_1} = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}-\vec{K}_1} c_{\vec{k}-\vec{K}}$$

Då $u_{\vec{0}} = 0$ uppträder termen $\vec{K} = \vec{K}_1$ inte i summan över \vec{K} . Denna ekvation leder till

$$c_{\vec{k}-\vec{K}_1} = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0} \sum_{\vec{K} \neq \vec{K}_1} U_{\vec{K}-\vec{K}_1} c_{\vec{k}-\vec{K}}$$

Om detta uttryck insättes i högra memrum av ekvationen ovan fås

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0) c_{\vec{k}-\vec{K}_1} = \sum_{\vec{K} \vec{K}'} \frac{U_{\vec{K}-\vec{K}_1} U_{\vec{K}'-\vec{K}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0} c_{\vec{k}-\vec{K}'}$$

Om energinivåerna är väl åtskiljda kan denna ekvation approximeras som

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0) c_{\vec{k}-\vec{K}_1} \approx \sum_{\vec{K}} \frac{U_{\vec{K}-\vec{K}_1} U_{\vec{K}_1-\vec{K}}}{\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0} c_{\vec{k}-\vec{K}_1},$$

varav följer att

$$\begin{aligned} \varepsilon &\approx \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 + \sum_{\vec{K}} \frac{U_{\vec{K}-\vec{K}_1} U_{\vec{K}_1-\vec{K}}}{\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0} \\ &= \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 + \sum_{\vec{K}} \frac{|U_{\vec{K}-\vec{K}_1}|^2}{\varepsilon_{\vec{K}-\vec{K}_1}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0} \end{aligned}$$

Detta uttryck anger hur mycket energinivån $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0$ förändras av växelverkan med kristalljonerna till lägsta ordningen.

Ifall en grupp energivärden $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 \dots \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_m}^0$ ligger mycket nära varandra och väl åtskiljda från alla andra nivåer bör korrektionerna av första ordningen inom gruppen behandlas tillsammans:

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_i}^0) c_{\vec{k}-\vec{K}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\vec{K}_j-\vec{K}_i} c_{\vec{k}-\vec{K}_j} + \sum_{\vec{K} \neq \vec{K}_1, \dots, \vec{K}_m} U_{\vec{K}-\vec{K}_i} c_{\vec{k}-\vec{K}}$$

$$\approx \sum_{j=1}^m U_{K_j - K_i} c_{\vec{K} - K_j}$$

Ifall gruppen av närbelägna energinivåer omfattar bara två nivåer reduceras ekvationssystemet till

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}}^0) c_{\vec{q}} &= U_{\vec{K}} c_{\vec{q} - \vec{K}}, \\ (\varepsilon - \varepsilon_{\vec{q} - \vec{K}}^0) c_{\vec{q} - \vec{K}} &= U_{-\vec{K}} c_{\vec{q}} = U_{\vec{K}}^* c_{\vec{q}}. \end{aligned}$$

Här är beteckningarna

$$\begin{cases} \vec{q} \equiv \vec{k} - \vec{K}_1 \\ \vec{K} = \vec{K}_2 - \vec{K}_1 \end{cases}$$

I detta fall gäller

$$\varepsilon_{\vec{q}}^0 \approx \varepsilon_{\vec{q} - \vec{K}}^0 \text{ och } |\varepsilon_{\vec{q}}^0 - \varepsilon_{\vec{q} - \vec{K}}^0| \gg U, \vec{K}' \neq \vec{K}, 0.$$

Likheten

$$\varepsilon_{\vec{q}}^0 = \varepsilon_{\vec{q} - \vec{K}}^0$$

gäller då

$$|\vec{q}| = |\vec{q} - \vec{K}|$$

vilket innebär att \vec{q} ligger på ett Braggplan:

Den approximativa likheten

$$\varepsilon_{\vec{q}}^0 \approx \varepsilon_{\vec{q} - \vec{K}}^0$$

innebär då att \vec{q} ligger mycket nära ett Braggplan. En svag periodisk potential påverkar därför huvudsakligen de elektrontillstånd vars vågvektorer

ligger nära dem som ledder till Braggreflexion.

Det homogena ekvationssystemet för vektorn

$$\begin{pmatrix} c_{\vec{q}} \\ c_{\vec{q}-\vec{K}} \end{pmatrix}$$

har otriviala lösningar bara då ekvationssystemets determinant är 0:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}}^0 & -U_{\vec{K}} \\ -U_{\vec{K}}^* & \varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{K}}^0 \end{vmatrix} = 0$$

Lösningarna till denna ekvation är

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\vec{q}}^0 + \varepsilon_{\vec{q}-\vec{K}}^0) \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\vec{q}}^0 - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{K}}^0}{2}\right)^2 + |U_{\vec{K}}|^2}$$

Om \vec{q} ligger på ett Braggplan gäller

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{q}}^0 \pm |U_{\vec{K}}|.$$

Om $U_{\vec{K}} = U_{\vec{K}}^*$ är lösningen för $c_{\vec{q}}$, $c_{\vec{q}-\vec{K}}$ då \vec{q} ligger på ett Braggplan

$$c_{\vec{q}} = \pm \operatorname{sgn}(U_{\vec{K}}) c_{\vec{q}-\vec{K}}.$$

Detta leder till

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}} \\ &= c_{\vec{k}-\vec{K}_1} e^{i(\vec{k}-\vec{K}_1)\cdot\vec{r}} + c_{\vec{k}-\vec{K}_2} e^{i(\vec{k}-\vec{K}_2)\cdot\vec{r}} \\ &= c_{\vec{k}-\vec{K}_2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \{ \pm \operatorname{sgn}(U_{\vec{K}}) e^{-i\vec{K}_1\cdot\vec{r}} + e^{-i\vec{K}_2\cdot\vec{r}} \}, \end{aligned}$$

$$\vec{K} = \vec{K}_2 - \vec{K}_1,$$

$$\vec{Q} = \frac{1}{2}(\vec{K}_2 + \vec{K}_1),$$

$$\rightarrow \vec{K}_2 = \frac{1}{2}\vec{K} + \vec{Q},$$

$$\vec{K}_1 = \vec{Q} - \frac{\vec{K}}{2},$$

$$= c_{\vec{k}-\vec{K}_2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \{ \pm \text{sgn}(U_{\vec{K}}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}/2} + e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}/2} \}$$

Därigenom gäller att

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 \sim (\cos(\frac{\vec{K}\cdot\vec{r}}{2}))^2 \quad U_{\vec{K}} > 0; \quad \varepsilon = \varepsilon_{\vec{q}}^0 + |U_{\vec{K}}|$$

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 \sim (\sin(\frac{\vec{K}\cdot\vec{r}}{2}))^2 \quad U_{\vec{K}} > 0, \quad \varepsilon = \varepsilon_{\vec{q}}^0 - |U_{\vec{K}}|$$

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 \sim (\sin(\frac{\vec{K}\cdot\vec{r}}{2}))^2 \quad U_{\vec{K}} < 0, \quad \varepsilon = \varepsilon_{\vec{q}}^0 + |U_{\vec{K}}|$$

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 \sim (\cos(\frac{\vec{K}\cdot\vec{r}}{2}))^2 \quad U_{\vec{K}} < 0, \quad \varepsilon = \varepsilon_{\vec{q}}^0 - |U_{\vec{K}}|$$

På ett Braggplan gäller

$$\varepsilon_{\vec{q}}^0 = \varepsilon_{\vec{q}-\vec{K}}^0$$

och

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{q}} = \frac{\hbar^2}{m} (\vec{q} - \frac{1}{2} \vec{K}).$$

Detta innebär att energigradienten är parallell med Braggplanet och att ytor med konstant energi vid ett Braggplan är perpendikulära mot planet.

Detta är lättast att illustrera med ett 1-dimensionellt exempel.

Nära ett Braggplan gäller då

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} q^2 \pm U_K,$$

medan i övrigt

$$\varepsilon \approx \frac{\hbar^2}{2m} q^2.$$

6. Stark bindningsapproximationen

I sådana situationer där elektronvågfunktionerna är centrerade på jonerna är det naturligt att behandla systemet med utgångspunkt i atomära elektronvågfunktioner. I detta fall skrivs Hamiltonoperatoren för systemet som

$$H = H_{at} + \Delta U(\vec{r}).$$

Här är H_{at} summan över de enskilda atomernas Hamiltonoperatorer och $\Delta U(\vec{r})$ en korrektion som tar i beaktande kristallens periodicitet. Om vågfunktionerna för en elektron bunden till en enda atom är $\psi_n(\vec{r})$ bör hela systemets vågfunktion approximeras med en lineär kombination av typen

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}).$$

Här löper summan över \vec{R} över alla positioner i Bravaisgittret, medan vektorn \vec{k} antar alla sådana värden i elementarcellen i det reciproka gittret som satisfierar de periodiska randvillkoren.

Denna ansats satisfierar Bloch's teorem då

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r} + \vec{R}) &= \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \psi_n(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}') \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}' - \vec{R})} \psi_n(\vec{r} - (\vec{R}' - \vec{R})) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}'') \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi(\vec{r}). \end{aligned}$$

För denna vågfunktionsapproximation är energierna $\varepsilon_n(\vec{k})$ oberoende av \vec{k} . En mer realistisk modell är att ersätta en-atom vågfunktionerna $\psi(\vec{r})$ med en allmännare funktion $\phi(\vec{r})$:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}).$$

Ansatsen är nu att funktionen $\phi(\vec{r})$ bör kunna uttryckas som en linjär kombination av ett fåtal en-atomfunktioner:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\vec{r})$$

Schrödingerekvationen blir

$$[H_{at} + \Delta U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi(\vec{r}).$$

Multiplikation med $\psi_n^*(\vec{r})$ leder till

$$[\varepsilon(\vec{k}) - E_m] \int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\psi(\vec{r})$$

Nästa steg är att utveckla $\psi(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \sum_{n, \vec{R}} b_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}), \\ [\varepsilon(\vec{k}) - E_m] \sum_n \int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r}) b_n \\ &+ [\varepsilon(\vec{k}) - E_m] \sum_n \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \\ &= \sum_{n, \vec{R}} \int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\psi_n(\vec{r} - \vec{R}). \end{aligned}$$

Pga ortogonaliteten är

$$\int d^3r \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r}) = \delta_{mn},$$

så att

$$\begin{aligned} &(\varepsilon(\vec{k}) - E_m)b_m \\ &= -(\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \sum_n \left\{ \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \int d^3r \psi_m^*(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \right\} b_n \\ &\quad + \sum_{n, \vec{R}} \left\{ \int d^3r \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \right\} b_n. \end{aligned}$$

Alla termer i högra membrum är små, vilket innebär att

$$(\varepsilon(\vec{k}) - E_m)b_m$$

är litet. Detta innebär att om $\varepsilon(\vec{k})$ inte ligger nära en atomär energinivå b_m måste vara litet.

Betrakta som ett exempel en situation med ett atomärt s - tillstånd som är odegnerat och väl åtskiljt från övriga nivåer. En första approximation är då

$$\begin{aligned} (\varepsilon(\vec{k}) - E_s) &= -(\varepsilon(\vec{k}) - E_s) \sum_{\vec{R} \neq 0} \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \\ &\quad + \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \\ &\quad + \sum_{\vec{R} \neq 0} \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \end{aligned}$$

Lösningen till denna ekvation kan skrivas som

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_s - \frac{\beta + \sum \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{1 + \sum \alpha(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}},$$

med

$$\begin{aligned} \beta &= - \int d^3r \Delta U |\psi(\vec{r})|^2, \\ \alpha(\vec{R}) &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r} - \vec{R}), \\ \gamma(\vec{R}) &= - \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r} - \vec{R}). \end{aligned}$$

Då $\alpha(\vec{R})$ är litet i jämförelse med 1 och då $\gamma(\vec{R}) = \gamma(-\vec{R})$ eftersom $\Delta U(\vec{r}) = \Delta U(-\vec{r})$, fås approximativt

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_s - \beta - \sum_{n.n.} \gamma(\vec{R}) \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}).$$

Symbolen $n.n.$ anger att \vec{R} värdena i summan enbart löper över de närmaste grannarna till origo.

Exempel: *fcc* kristall.

12 närmaste grannar till $\vec{0}$:

$$\vec{R} = \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0),$$

$$\frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1)$$

$$\frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = \frac{a}{2}(\pm k_i, \pm k_j); \quad i, j = x, y; y, z; z, x$$

$\gamma(\vec{R}) = \gamma = \text{konstant}$ fr alla 12 vektorer \vec{R} :

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_s - \beta - 4\gamma \left\{ \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right.$$

$$\left. + \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right\};$$

$$\gamma = - \int d^3 r \psi^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi\left(x - \frac{a}{2}, y - \frac{a}{2}, z\right)$$