

F6122 Základy fyziky pevných látek – seminář
elektrony v pevné látce
včetně řešení, verze 31. března 2020

1 Elektron v periodickém potenciálu	1
1.1 Důkaz Blochova teorému	1
1.2 Jednorozměrný kosinový potenciál	1
1.3 Fermiho plochy v prázdné čtvercové a kubické mřížce	3
1.4 Jednorozměrný potenciál	5
1.5 Metoda těsné vazby pro p -pásky ve čtvercové mřížce	17

1 Elektron v periodickém potenciálu

1.1 Důkaz Blochova teorému

Projděte si důkaz Blochova teorému. Například podle: Ascroft, Mermin: Solid state physics

Stručně: v periodickém potenciálu komutuje hamiltonián a translačním operátorem. Při posunutí o vektor krystalové mříže (tedy o celočíselný násobek periody potenciálu) se potenciál nezmění. Existuje tedy společný systém vlastních funkcí translačních operátorů a hamiltoniánu.

1.2 Jednorozměrný kosinový potenciál

Metodou rozvoje do rovinných vln najdete vlastní energie elektronu v jednodimenzionálním potenciálu s periodou a zadaném funkcí

$$U(x) = -V_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right).$$

Z vlastních energií pro dostatečný počet Blochových vektorů v 1. Brillouinově zóně sestavte pásové schéma. Při numerickém řešení použijte následující hodnoty parametrů: $a = 0.4$ nm. Srovnajte výsledky pro $V_0 = 1$ eV a $V_0 = 4$ eV s disperzními relacemi volných elektronů.

Řešení Metoda rozvoje do rovinných vln (PWE)

Uvažujme o řešení Schrödingerovy rovnice s periodickým potenciálem $U(x)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(x)\right]\psi(x) = E\psi(x). \quad (1)$$

Blochův teorém nám umožňuje hledat toto řešení ve tvaru Blochovy vlny

$$\psi_{nk}(x) = e^{ik \cdot x} u_{nk}(x), \quad (2)$$

kde $u_{nk}(x)$ je funkce periodická shodně s potenciálem. Rozviňme potenciál a periodickou část Blochovy vlny do Fourierovy řady na mřížce

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} = -V_0/2 e^{iG_1 x} - V_0/2 e^{iG_{-1} x}, \quad U_1 = U_{-1} = -V_0/2, \quad \psi(x) = e^{ikx} \sum_G \Psi_G e^{-iGx}. \quad (3)$$

Sumace probíhají přes vektory reciproké mřížky. Dosazení těchto vyjádření do Schrödingerovy rovnice vede na

$$\sum_G \left[\frac{\hbar^2}{2m} (k - G)^2 \Psi_G + \sum_{G'} U_{G'-G} \Psi_{G'} - E_k \Psi_G \right] e^{i(k-G)x} = 0. \quad (4)$$

Přitom bylo užito úpravy dvojitě sumy

$$\sum_{G_1} \Psi_{G_1} e^{i(k-G_1)x} \sum_{G_2} U_{G_2} e^{iG_2 x} = \sum_G e^{i(k-G)x} \sum_{G'} U_{G'-G} \Psi_{G'}. \quad (5)$$

Protože rovinné vlny tvoří ortogonální systém, je nutné, aby člen v hranaté závorce předposlední rovnice byl nulový

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k - G)^2 \Psi_G + \sum_{G'} U_{G'-G} \Psi_{G'} = E_k \Psi_G. \quad (6)$$

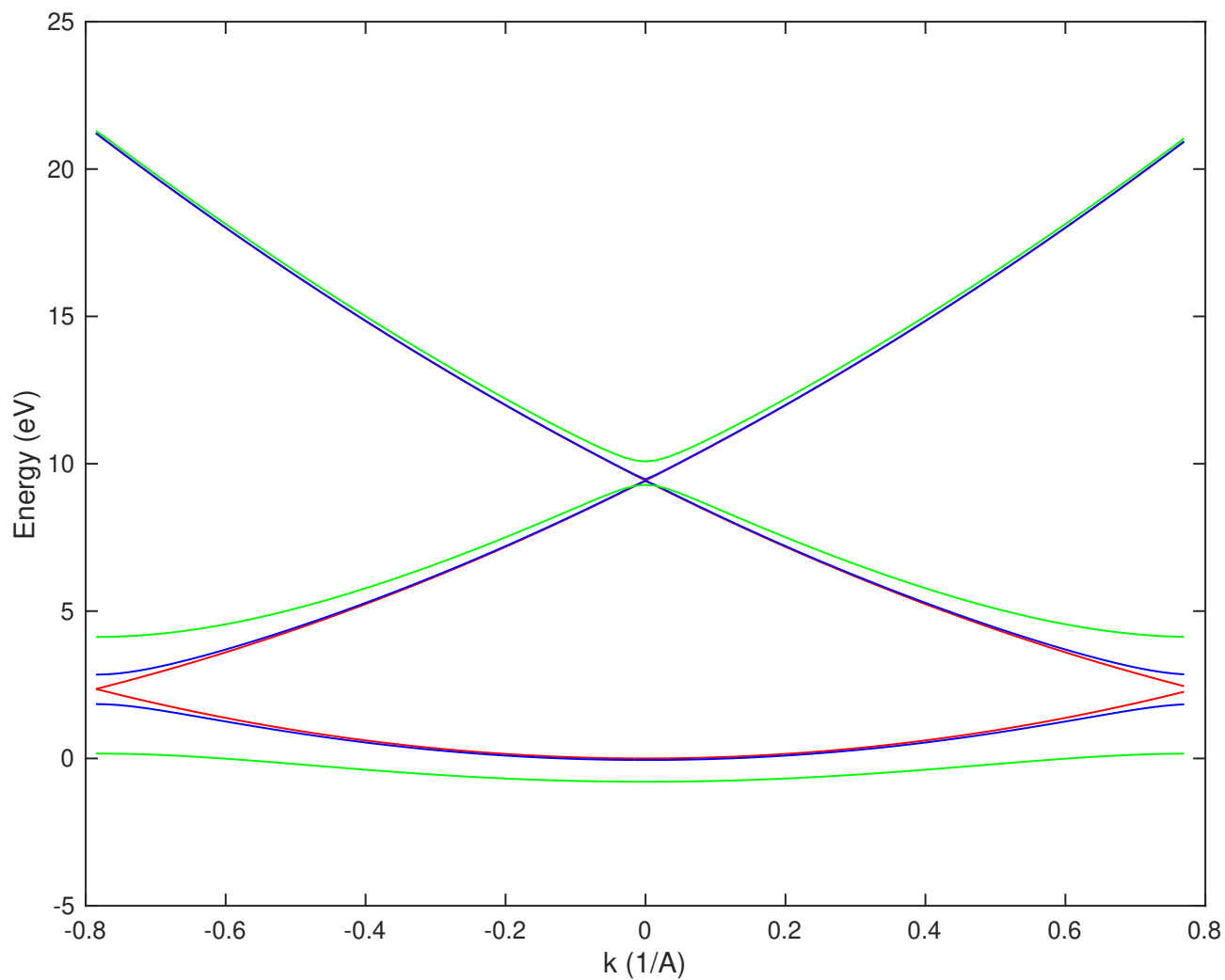
Označíme-li

$$A_{GG'}(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k - G)^2 \delta_{G,G'} + U_{G'-G}, \quad (7)$$

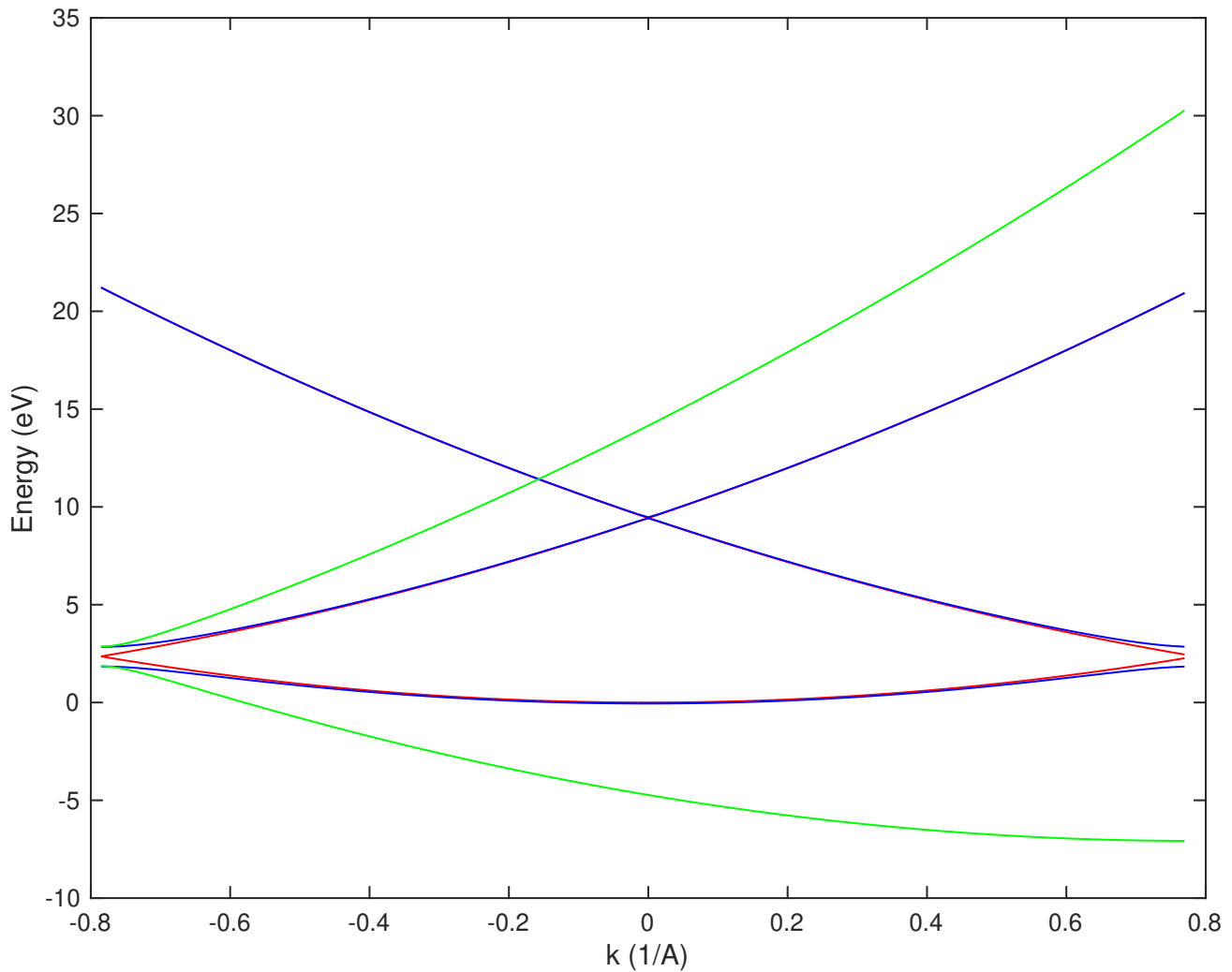
můžeme zapsat soustavu rovnic pro Fourierovy koeficienty periodické složky Blochovy vlny jako vlastní problém pro matici $A(\mathbf{k})$

$$\sum_{G'} A_{GG'}(\mathbf{k}) \Psi_{G'} = E_k \Psi_G. \quad (8)$$

Tridiagonální matice pro daný problém kosinového potenciálu. Diagonalizací matice $A(\mathbf{k})$ je možné nalézt vlastní energie a vlnové funkce pro daný Blochův vektor.



Různé barvy odpovídají různým hodnotám V_0 . Červená 0 eV, modrá 1 eV, zelená 4 eV.



Červená a modrá stejné jako v předchozím obrázku. Zelená $V_0 = 1$ eV, ale v aproximaci téměř volných elektronů v okolí bodu $k = -\pi/a$.

•

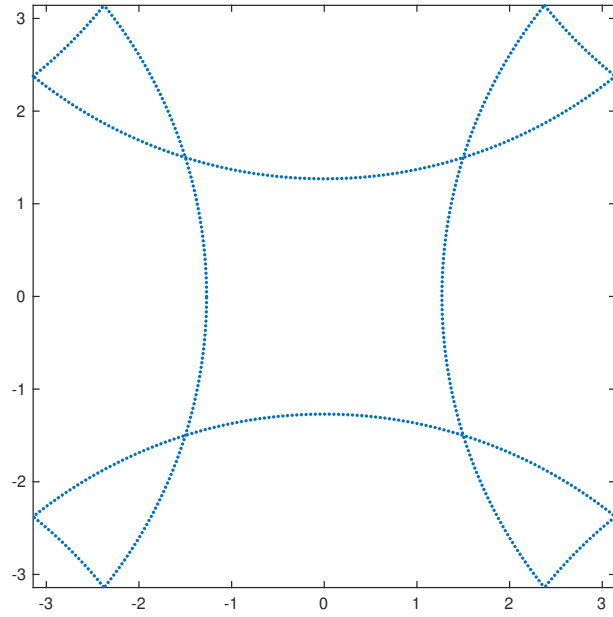
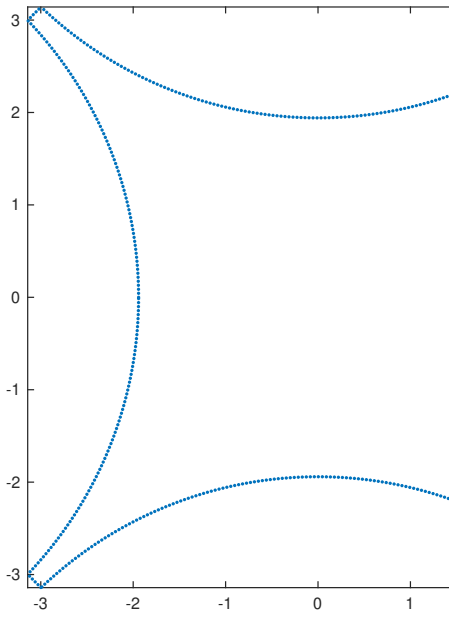
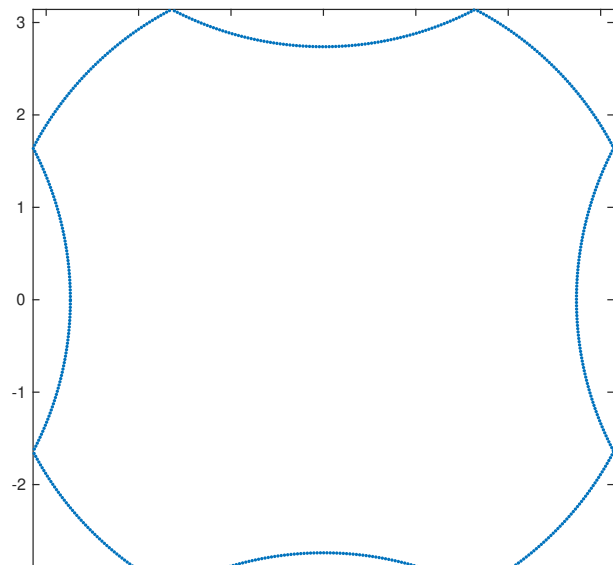
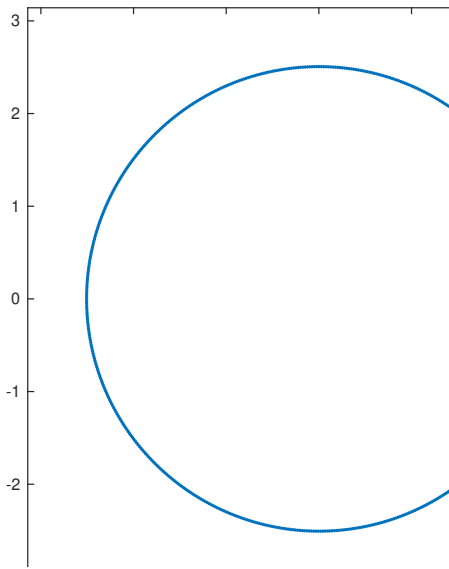
Poznámky: vysvětlit vlastní stavy komutujících operátorů – ne každý vlastní stav jednoho je i vlastním stavem druhého. Téměř volné elektrony pro kosinový potenciál.

1.3 Fermiho plochy v prázdné čtvercové a kubické mřížce

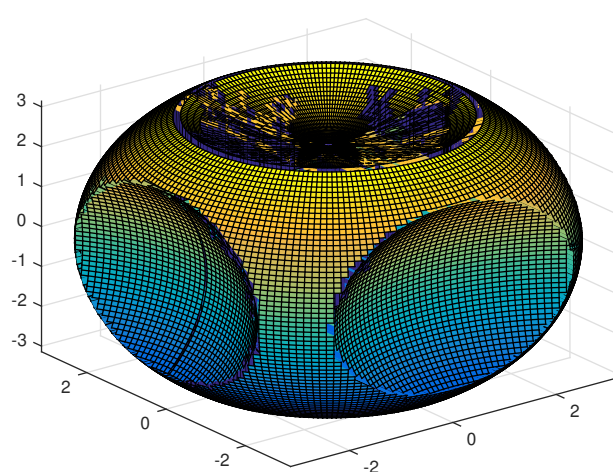
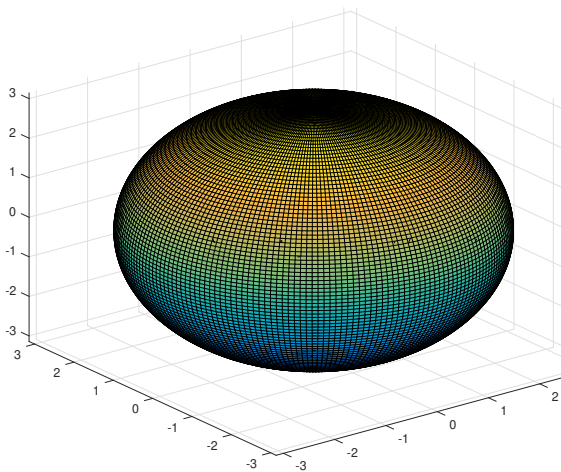
Najděte Fermiho plochy ve čtvercové mřížce pro volné elektrony. Podobně také v kubické prosté, plošně centrované a prostorově centrované pro 1, 2, 3 elektrony na primitivní buňku.

Porovnejte s Fermiho plochami kovů: http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/periodic_table.html

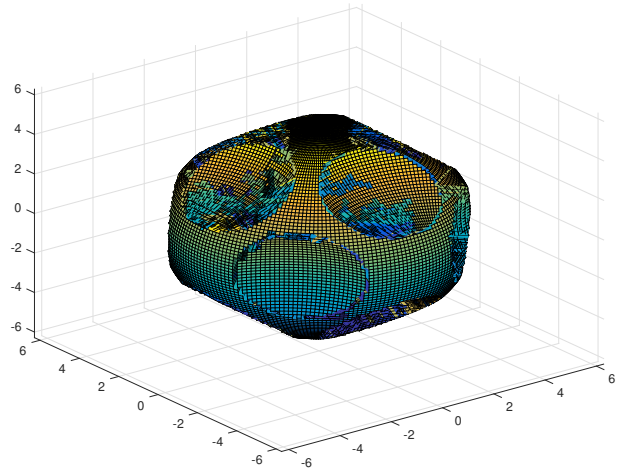
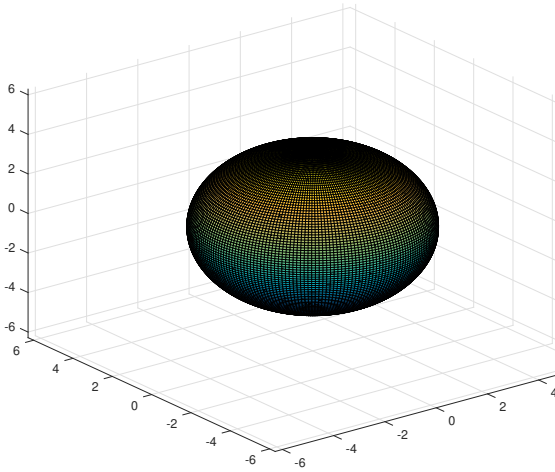
Řešení Čtvercová mřížka, 1 až 4 elektrony na elementární buňku



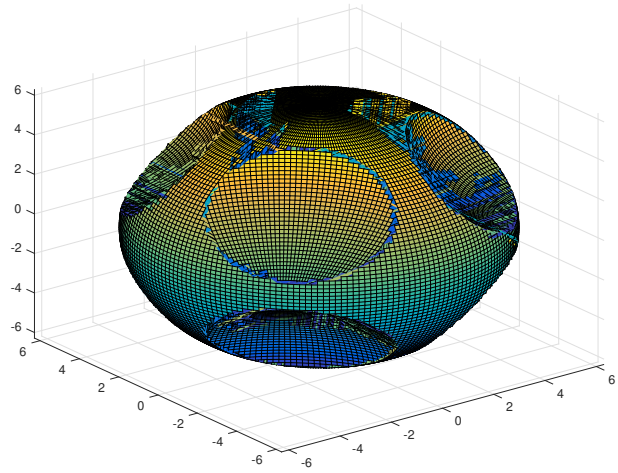
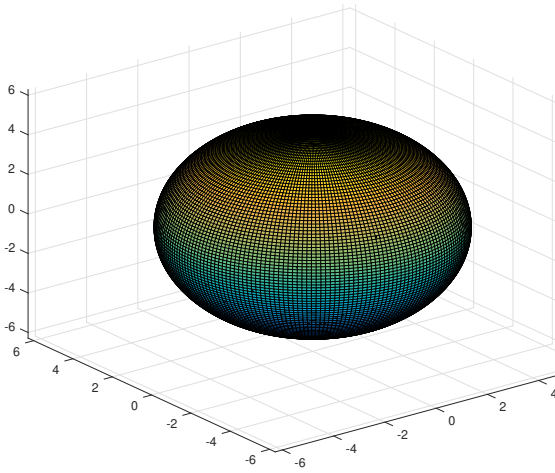
Prostá kubická mřížka, 1 a 2 elektrony na primitivní buňku



Prostorově centrovaná kubická mřížka (bcc), 1 a 2 elektrony na primitivní buňku



Plošně centrovaná kubická mřížka (fcc), 1 a 2 elektrony na primitivní buňku



1.4 Jednorozměrný potenciál

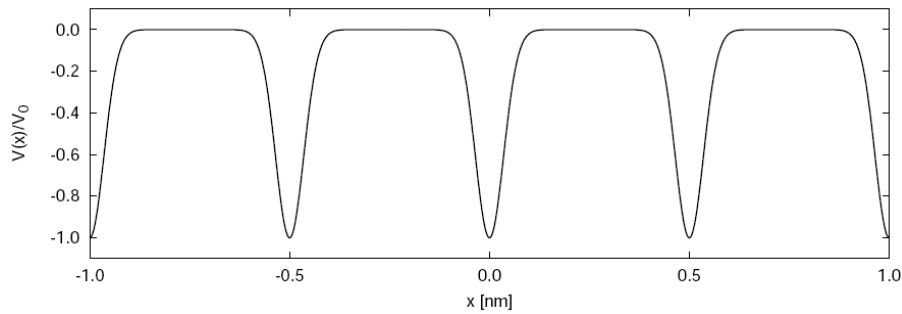
Metodou rozvoje do rovinných vln najdete vlastní energie elektronu v jednodimenzionálním potenciálu s periodou a zadaném funkcí

$$U(x) = -V_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{(x - na)^2}{\sigma^2} \right],$$

jehož Fourierovy složky jsou

$$U_G = -V_0 \sqrt{\pi} \frac{\sigma}{a} \exp \left(-\frac{\sigma^2 G^2}{4} \right), \quad G = \frac{2\pi n}{a}.$$

Z vlastních energií pro dostatečný počet Blochových vektorů v 1. Brillouinově zóně sestavte pásové schéma. Při numerickém řešení použijte následující hodnoty parametrů: $a = 0.5\text{nm}$, $\sigma = 0.1a$. Srovnajte výsledky pro $V_0 = 2\text{eV}$ a $V_0 = 10\text{eV}$ s disperzními relacemi volných elektronů.



Pozn.: Při srovnávání je výhodné použít energii vztáženou na střední hodnotu potenciálu, tj. $E - U_{G=0}$.

Řešení A. Metoda rozvoje do rovinných vln (PWE)

Metoda rozvoje do rovinných vln slouží mj. k řešení Schrödingerovy rovnice pro vlnovou funkci elektronu v periodickém potenciálu. Spočívá v převedení problému popsaného parciálními diferenciálními rovnicemi na problém lineární algebry, konkrétně nalezení vlastních čísel a vlastních vektorů matice. Je vhodná pro potenciály s pozvolným průběhem, v případě rychlých změn potenciálu na malých oblastech špatně konverguje.

Uvažujme o řešení Schrödingerovy rovnice s periodickým potenciálem $U(\mathbf{r})$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Blochův teorém nám umožňuje hledat toto řešení ve tvaru Blochovy vlny

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (10)$$

kde $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ je funkce periodická shodně s potenciálem. Rozviňme potenciál a periodickou část Blochovy vlny do Fourierovy řady na mřížce

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad \psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (11)$$

Sumace probíhají přes vektory reciproké mřížky. Dosazení těchto vyjádření do Schrödingerovy rovnice vede na

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \Psi_{\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}' - \mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{G}'} - E_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{G}} \right] e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = 0. \quad (12)$$

Přitom bylo užito vzorce $\nabla^2 e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = -(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ a úpravy dvojité sumy

$$\sum_{\mathbf{G}_1} \Psi_{\mathbf{G}_1} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{G}_1)\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}_2} U_{\mathbf{G}_2} e^{i\mathbf{G}_2\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}' - \mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{G}'}. \quad (13)$$

Protože rovinné vlny tvoří ortogonální systém, je nutné, aby člen v hranaté závorce předposlední rovnice byl nulový

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \Psi_{\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}' - \mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{G}'} = E_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{G}}. \quad (14)$$

Označíme-li

$$A_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + U_{\mathbf{G}' - \mathbf{G}}, \quad (15)$$

můžeme zapsat soustavu rovnic pro Fourierovy koeficienty periodické složky Blochovy vlny jako vlastní problém pro matici $A(\mathbf{k})$

$$\sum_{\mathbf{G}'} A_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) \Psi_{\mathbf{G}'} = E_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{G}}. \quad (16)$$

Diagonalizací matice $A(\mathbf{k})$ je možné nalézt vlastní energie a vlnové funkce pro daný Blochův vektor.

B. Poruchový přístup v případě slabého periodického potenciálu – metoda téměř volných elektronů (NFE)

B1. Intuitivní postup bez korektní poruchové teorie

Řešení Schrödingerovy rovnice při nulovém potenciálu $U(\mathbf{r})$ je známé. Vlnové funkce v takovém případě jsou rovinné vlny s kvadratickou disperzní relací

$$\psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad E_{\mathbf{K}} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}. \quad (17)$$

Najdeme přibližné vlnové funkce a vlastní energie v situaci, kdy zapneme periodický potenciál. Přitom budeme předpokládat, že přidaný potenciál je malou poruchou a vlnové funkce a vlastní energie se jen velmi mírně liší od případu s $U(\mathbf{r}) = 0$. Přidaný potenciál je reálná funkce, jeho Fourierovy koeficienty proto splňují

$$U_{-\mathbf{G}} = U_{\mathbf{G}}^*. \quad (18)$$

Navíc budeme požadovat, aby přidaný potenciál měl nulovou střední hodnotu, tj.

$$U_{\mathbf{G}=\mathbf{0}} = 0. \quad (19)$$

Nenulová střední hodnota potenciálu pouze posune všechny energie, což není v našem případě zajímavý efekt.

Nejprve zapíšeme neporušenou vlnovou funkci ve tvaru Fourierovy řady (11). Protože Blochův vektor vybíráme z první Brillouinovy zóny a vlnový vektor \mathbf{K} takto omezen není, musíme najít vhodný vektor reciproké mříže \mathbf{G}_0 , aby $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{G}_0$ padl do 1. Brillouinovy zóny. Potom platí

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{G}_0\cdot\mathbf{r}}, \quad \Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}_0}, \quad E_{\mathbf{k}}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} - \mathbf{G}_0)^2. \quad (20)$$

Vezměme pro jednoduchost vektor \mathbf{K} přímo z první Brillouinovy zóny, takže $\mathbf{G}_0 = \mathbf{0}$ a

$$\Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{0}}, \quad E_{\mathbf{k}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (21)$$

Sledujeme tedy ovlivnění nejnižší hladiny v redukovaném pásovém schématu periodickým potenciálem. V ostatních případech je postup analogický následujícímu. Podle předpokladu o slabém potenciálu budou zřejmě koeficienty $\Psi_{\mathbf{G}\neq\mathbf{0}}$ malé a $\Psi_{\mathbf{G}=\mathbf{0}}$ bude blízký jedničce. Zohledníme-li tyto předpoklady v rovnicích (14) s $\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$, dostáváme

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \Psi_{\mathbf{G}} + U_{-\mathbf{G}} \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi_{\mathbf{G}}. \quad (22)$$

Přitom jsme zanedbali všechny členy v sumě kromě $U_{-\mathbf{G}}\Psi_{\mathbf{0}} \approx U_{-\mathbf{G}}$ a rovněž opravu v energii. Pro Fourierovy koeficienty periodické části vlnové funkce s $\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$ tedy máme

$$\Psi_{\mathbf{G}\neq\mathbf{0}} \approx \frac{U_{-\mathbf{G}}}{\frac{\hbar^2}{2m}[\mathbf{k}^2 - (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2]}. \quad (23)$$

Z rovnice (14) pro $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ pak získáme opravu energie

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{\mathbf{G}'\neq\mathbf{0}} \frac{U_{\mathbf{G}'}U_{-\mathbf{G}'}}{\frac{\hbar^2}{2m}[\mathbf{k}^2 - (\mathbf{k} - \mathbf{G}')^2]} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}^0), \quad (24)$$

která činí

$$E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}^{(0)} \approx \sum_{\mathbf{G}\neq\mathbf{0}} \frac{|U_{\mathbf{G}}|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}[\mathbf{k}^2 - (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2]}. \quad (25)$$

Vzorce (23) a (25) jsou pro dostatečně slabý potenciál v souladu se vzorci, které budou později odvozeny v prvním (pro $\Psi_{\mathbf{G}}$) resp. druhém řádu (pro $E_{\mathbf{k}}$) poruchové teorie. Potíže nastanou, pokud pro některý vektor \mathbf{G} (případně více vektorů) je $(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \approx \mathbf{k}^2$. Pak je jmenovatel v (23) blízký nule a předpoklad o malé velikosti $\Psi_{\mathbf{G}}$ není splněn. Je to proto, že výchozí energie počátečních stavů s $\mathbf{K} = \mathbf{k}$ a $\mathbf{K}' = \mathbf{k} - \mathbf{G}$ jsou téměř stejné. Tyto téměř degenerované stavy pak budou ve vlnové funkci dominovat (odpovídající Fourierovy koeficienty $\Psi_{\mathbf{G}}$ budou velké ve srovnání s ostatními).

Předpokládejme, že máme dva téměř degenerované stavy ($\mathbf{k}^2 \approx (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2$), což nastane poblíž hranice Brillouinovy zóny (pokud tam není degenerace ještě vyšší), a vlnová funkce je tedy

$$\psi(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{0}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \Psi_{\mathbf{G}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} + \text{malé členy pro ostatní } \mathbf{G}'. \quad (26)$$

Z rovnic (14) pak při zanedbání malých členů dostaneme přibližnou soustavu dvou rovnic pro dominantní koeficienty (připomeňme, že $U_{\mathbf{G}=0} = 0$)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \Psi_0 + U_{\mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{G}} = E_{\mathbf{k}} \Psi_0 \quad (27)$$

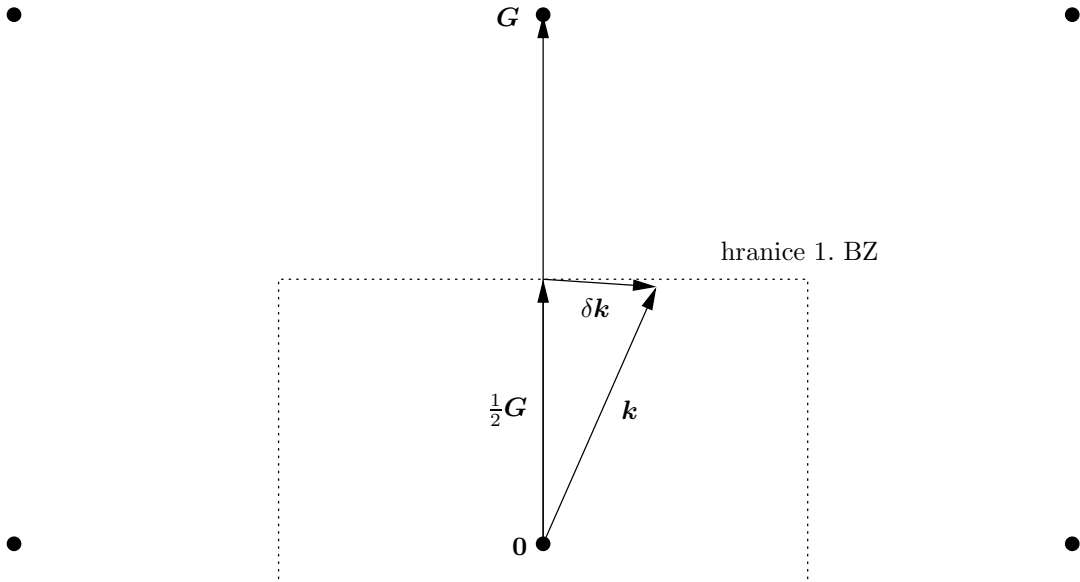
$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \Psi_{\mathbf{G}} + U_{-\mathbf{G}} \Psi_0 = E_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{G}} . \quad (28)$$

V maticovém tvaru

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 - E_{\mathbf{k}} & U_{\mathbf{G}} \\ U_{-\mathbf{G}} & \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 - E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_0 \\ \Psi_{\mathbf{G}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} . \quad (29)$$

Podmínkou řešitelnosti této homogenní soustavy je nulový determinant matice soustavy, což vede na rovnici

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 - E_{\mathbf{k}} \right) \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 - E_{\mathbf{k}} \right) = |U_{\mathbf{G}}|^2 . \quad (30)$$



Zavedme nový vektor $\delta \mathbf{k}$ tak, aby $\mathbf{k} = \frac{1}{2} \mathbf{G} + \delta \mathbf{k}$. Potom předchozí rovnice přejde na

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\delta \mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{G} \right)^2 - E_{\mathbf{k}} \right] \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\delta \mathbf{k} - \frac{1}{2} \mathbf{G} \right)^2 - E_{\mathbf{k}} \right] = |U_{\mathbf{G}}|^2 , \quad (31)$$

odkud lze snadno získat závislost $E_{\mathbf{k}}$ na $\delta \mathbf{k}$

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\delta \mathbf{k}^2 + \frac{1}{4} \mathbf{G}^2 \right) \pm \sqrt{|U_{\mathbf{G}}|^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2m} \delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{G} \right)^2} . \quad (32)$$

Na hranici první Brillouinovy zóny je vektor $\delta \mathbf{k}$ kolmý k vektoru $\frac{1}{2} \mathbf{G}$ (plyne ze způsobu konstrukce Wignerovy–Seitzovy primitivní buňky k reciproké mříži) a výraz se zjednoduší na

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\delta \mathbf{k}^2 + \frac{1}{4} \mathbf{G}^2 \right) \pm |U_{\mathbf{G}}| . \quad (33)$$

Na hranici první Brillouinovy zóny tedy lze pozorovat rozštěpení energií o velikosti přibližně

$$2|U_{\mathbf{G}}| . \quad (34)$$

Určeme ještě gradient $\nabla_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}$ poblíž hranice první Brillouinovy zóny

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} = \nabla_{\delta \mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \delta \mathbf{k} \pm \frac{\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \mathbf{G} \delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{G}}{\sqrt{|U_{\mathbf{G}}|^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2m} \delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{G} \right)^2}} , \quad (35)$$

což se přímo na hranici první Brillouinovy zóny redukuje na

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \left(\mathbf{k} - \frac{1}{2} \mathbf{G} \right) . \quad (36)$$

Gradient $E_{\mathbf{k}}$ je v našem přiblížení rovnoběžný s hranicí první Brillouinovy zóny a ekvienergiová plocha je tedy na tuto hranici kolmá. Tento závěr je ve shodě s pásovými schématy ukázanými v tomto příkladu a v příkladu s Kronigovým–Penneyovým modelem, i když se jedná o přesná řešení.

B2. Řádná poruchová teorie

Dále se budeme věnovat obvyklé poruchové teorii probírané v úvodních partiích kvantové mechaniky aplikované na systém rovnic (14). Nyní budeme požadovat pouze reálnost potenciálu $U(\mathbf{r})$, střední hodnota již nemusí být nulová. Rovněž se neomezíme na případ s \mathbf{K} z první Brillouinovy zóny.

Místo potenciálu $U(\mathbf{r})$ použijeme ve Schrödingerově rovnici potenciál $\lambda U(\mathbf{r})$ škálovaný parametrem λ , který necháme spojitě měnit od $\lambda = 0$ do $\lambda = 1$. To odpovídá postupnému zapínání periodického potenciálu. V systému (14) tedy provedeme záměnu $U_{\mathbf{G}} \rightarrow \lambda U_{\mathbf{G}}$. Poruchová teorie předpokládá, že s postupným zapínáním interakce se $\Psi_{\mathbf{G}}$ a $E_{\mathbf{k}}$ mění pozvolna a lze je vyjádřit ve tvaru mocninné řady v parametru λ

$$\Psi_{\mathbf{G}} = \Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} + \lambda \Psi_{\mathbf{G}}^{(1)} + \lambda^2 \Psi_{\mathbf{G}}^{(2)} + \dots \quad E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}^{(0)} + \lambda E_{\mathbf{k}}^{(1)} + \lambda^2 E_{\mathbf{k}}^{(2)} + \dots \quad (37)$$

Dosazením těchto řad do systému (14)

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \left(\Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} + \lambda \Psi_{\mathbf{G}}^{(1)} + \dots \right) + \sum_{\mathbf{G}'} \lambda U_{\mathbf{G}' - \mathbf{G}} \left(\Psi_{\mathbf{G}'}^{(0)} + \lambda \Psi_{\mathbf{G}'}^{(1)} + \dots \right) = \\ = \left(E_{\mathbf{k}}^{(0)} + \lambda E_{\mathbf{k}}^{(1)} + \dots \right) \left(\Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} + \lambda \Psi_{\mathbf{G}}^{(1)} + \dots \right) \end{aligned} \quad (38)$$

a porovnáním koeficientů u jednotlivých mocnin λ dostaneme postupné opravy k vlnové funkci a disperzní relaci (dosazujeme $\lambda = 1$ v řadách (37)), které by měly klesat s řádem opravy. Porovnáním koeficientů získáme postupně

$$\lambda^0 : \quad \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} = E_{\mathbf{k}}^{(0)} \Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} \quad (39)$$

$$\lambda^1 : \quad \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \Psi_{\mathbf{G}}^{(1)} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}' - \mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{G}'}^{(0)} = E_{\mathbf{k}}^{(0)} \Psi_{\mathbf{G}}^{(1)} + E_{\mathbf{k}}^{(1)} \Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} \quad (40)$$

$$\lambda^2 : \quad \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \Psi_{\mathbf{G}}^{(2)} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}' - \mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{G}'}^{(1)} = E_{\mathbf{k}}^{(0)} \Psi_{\mathbf{G}}^{(2)} + E_{\mathbf{k}}^{(1)} \Psi_{\mathbf{G}}^{(1)} + E_{\mathbf{k}}^{(2)} \Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} \quad (41)$$

...

$$\lambda^j : \quad \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \Psi_{\mathbf{G}}^{(j)} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}' - \mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{G}'}^{(j-1)} = \sum_{n=0}^j E_{\mathbf{k}}^{(n)} \Psi_{\mathbf{G}}^{(j-n)} \quad (42)$$

Uvažujme nejprve o nedegenerovaném případě, kdy lze za výchozí neporušený stav vzít (20). Rovnice (39) je pak zřejmě splněna pro všechna \mathbf{G} . V nultém řádu poruchové teorie je tedy

$$\Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}_0} , \quad E_{\mathbf{k}}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G}_0)^2 . \quad (43)$$

Na nový stav vypočtený v rámci poruchové teorie lze klást různé podmínky. Je možné např. požadovat, aby byl normovaný, tj. $\sum_{\mathbf{G}} |\Psi_{\mathbf{G}}|^2 = 1$. Výhodnější ovšem je (a při odvozování vzorců poruchové teorie se to obvykle dělá) požadovat

$$\sum_{\mathbf{G}} \Psi_{\mathbf{G}}^{(0)*} \Psi_{\mathbf{G}} = 1 , \quad (44)$$

což v Diracově symbolice odpovídá $\langle \psi^{(0)} | \psi \rangle = 1$ místo $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Po dosazení mocninné řady za $\Psi_{\mathbf{G}}$ zjistíme, že

$$\sum_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}_0} \left(\Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} + \lambda \Psi_{\mathbf{G}}^{(1)} + \dots \right) = 1 + \lambda \Psi_{\mathbf{G}_0}^{(1)} + \dots \quad \Rightarrow \quad \Psi_{\mathbf{G}_0}^{(j>0)} = 0 . \quad (45)$$

Tohoto s výhodou využijeme v rovnicích (40)–(42).

Z rovnic (40) pro $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_0$, kdy se neuplatní poslední člen získáme

$$\Psi_{\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_0}^{(1)} = \frac{U_{\mathbf{G}_0 - \mathbf{G}}}{\frac{\hbar^2}{2m} [(\mathbf{k} - \mathbf{G}_0)^2 - (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2]} . \quad (46)$$

Podobně z rovnice (40) pro $\mathbf{G} = \mathbf{G}_0$ dostaneme

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} - \mathbf{G}_0)^2 \Psi_{\mathbf{G}_0}^{(1)} + U_0 = E_{\mathbf{k}}^{(0)} \Psi_{\mathbf{G}_0}^{(1)} + E_{\mathbf{k}}^{(1)} \quad \text{tj.} \quad E_{\mathbf{k}}^{(1)} = U_0. \quad (47)$$

Nyní máme opravu vlnové funkce a energie v prvním řádu poruchové teorie. Obecně lze pomocí rovnic (39)–(42) vyjádřit opravy řádu j pomocí oprav řádu $j - 1$, vzorce se však poměrně rychle komplikují. Vypočteme ještě opravu energie v druhém řádu. Vezmeme rovnici (41) pro $\mathbf{G} = \mathbf{G}_0$ a po vyloučení všech nulových členů obsahujících $\Psi_{\mathbf{G}_0}^{(j>0)}$ ji upravíme na tvar

$$\sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}_0} U_{\mathbf{G}' - \mathbf{G}_0} \Psi_{\mathbf{G}'}^{(1)} = E_{\mathbf{k}}^{(2)},$$

z něhož po dosazení za $\Psi_{\mathbf{G}'}^{(1)}$ dostaneme výraz pro opravu energie druhého řádu

$$E_{\mathbf{k}}^{(2)} = \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}_0} \frac{|U_{\mathbf{G}' - \mathbf{G}_0}|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} [(\mathbf{k} - \mathbf{G}_0)^2 - (\mathbf{k} - \mathbf{G}')^2]}.$$

Jak již bylo zmíněno, odpovídají právě odvozené výsledky vzorcům (23) a (25) odvozeným dříve nepříliš korektním způsobem.

Výrazně obtížnější je poruchový postup v degenerovaném případě. Zde se omezíme jen na první řád poruchové teorie. Navíc se budeme zajímat jen o situaci, kdy jsou výchozí neporušené stavy zcela degenerované (v předchozí části byly téměř degenerované). Pohybujeme se tedy s \mathbf{k} přesně na hranici první Brillouinovy zóny.

Máme n degenerovaných stavů s $\mathbf{K}_j = \mathbf{k} - \mathbf{G}_j$ a shodnou hodnotou $(\mathbf{k} - \mathbf{G}_j)^2$. Za výchozí stav pak musíme vzít obecnou lineární kombinaci

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n \Psi_{\mathbf{G}_j}^{(0)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{G}_j \cdot \mathbf{r}} \quad \Rightarrow \quad \Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} = \sum_{j=1}^n \Psi_{\mathbf{G}_j}^{(0)} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}_j}.$$

Ta samozřejmě splňuje rovnici (39). Dosazení do rovnic (40) vede na vlastní problém s maticí $U_{\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_j}$

$$\sum_{m=1}^n U_{\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_j} \Psi_{\mathbf{G}_m}^{(0)} = E_{\mathbf{k}}^{(1)} \Psi_{\mathbf{G}_j}^{(0)} \quad j = 1 \dots n.$$

Vlastní čísla této matice udávají opravy v energii prvního řádu, vlastní vektory pak obsahují koeficienty lineárních kombinací, pro které se tyto opravy realizují. Degenerovaná hladina se vlivem periodického potenciálu rozštěpí.

Jako příklad vezměme případ, kdy jsou degenerované stavy s $\mathbf{K} = \mathbf{k}$ a $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{G}$ (diskutovaný v předchozí části), tj. platí $\mathbf{k}^2 = (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2$ (tentokrát přesně). Potom řešíme vlastní problém

$$\begin{pmatrix} U_0 & U_{\mathbf{G}} \\ U_{-\mathbf{G}} & U_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_0^{(0)} \\ \Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} \end{pmatrix} = E_{\mathbf{k}}^{(1)} \begin{pmatrix} \Psi_0^{(0)} \\ \Psi_{\mathbf{G}}^{(0)} \end{pmatrix}.$$

Opravy k energii jsou tedy

$$E_{\mathbf{k}}^{(1)} = U_0 \pm |U_{\mathbf{G}}|.$$

První člen dává posunutí energií o střední hodnotu potenciálu (nezajímavé), druhý člen rozštěpení hladin o velikosti $2|U_{\mathbf{G}}|$ ve shodě s předchozí částí.

C. Aplikace na 1D potenciál

Vezmeme jako speciální případ jednorozměrný potenciál $U(x)$ s periodou a . Jeho rozvojem je obvyklá Fourierova řada

$$U(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} U_n e^{2\pi i n \frac{x}{a}}. \quad (48)$$

Fourierovy koeficienty pro zadaný potenciál jsou

$$U_n = -V_0 \sqrt{\pi} \frac{\sigma}{a} \exp\left(-\frac{\pi^2 \sigma^2 n^2}{a^2}\right). \quad (49)$$

Podobně rozvineme vlnovou funkci elektronu v 1D potenciálu

$$\psi(x) = e^{ikx} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Psi_n e^{-2\pi i n \frac{x}{a}}.$$

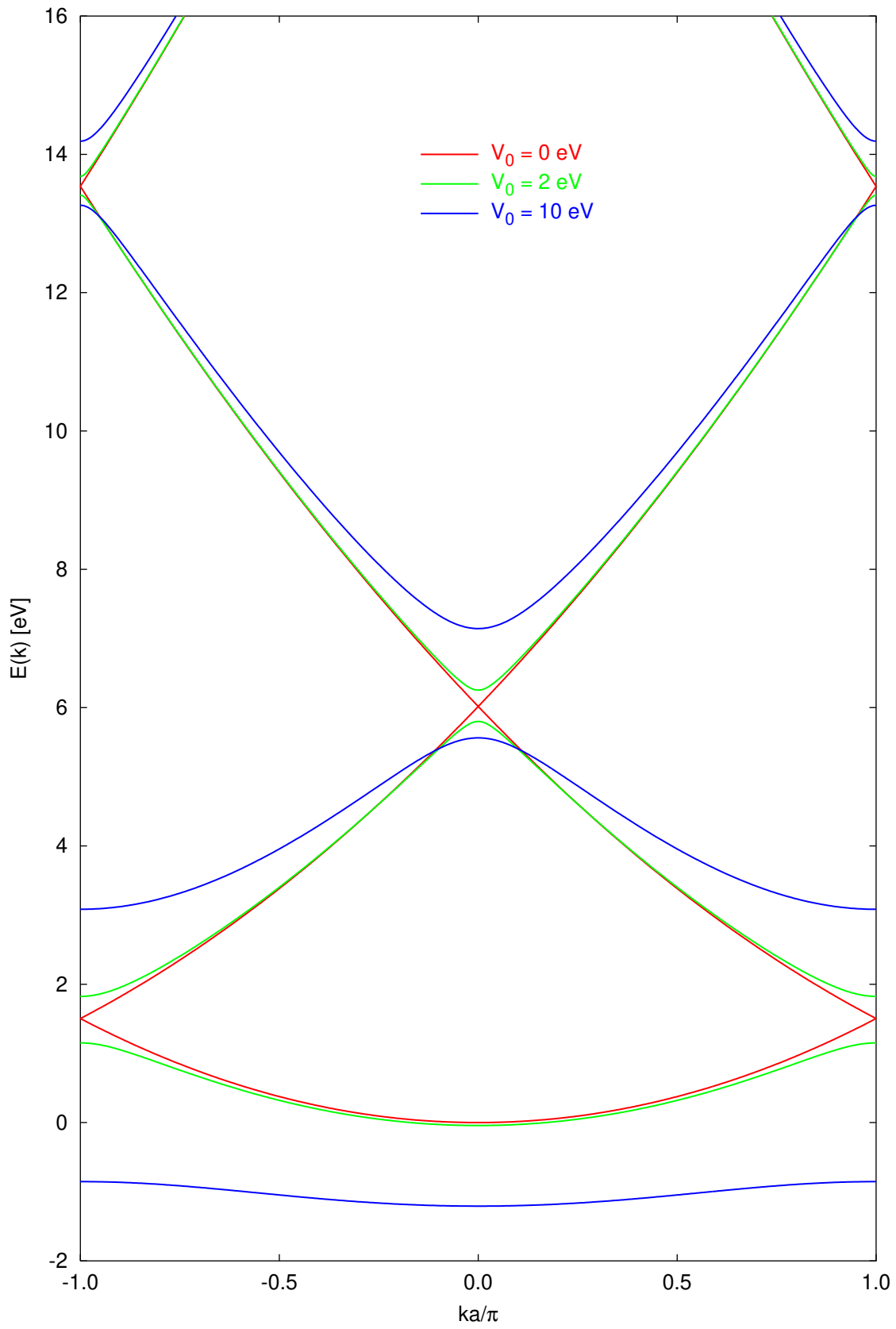
Soustava (14) přejde v jednorozměrném případě na tvar

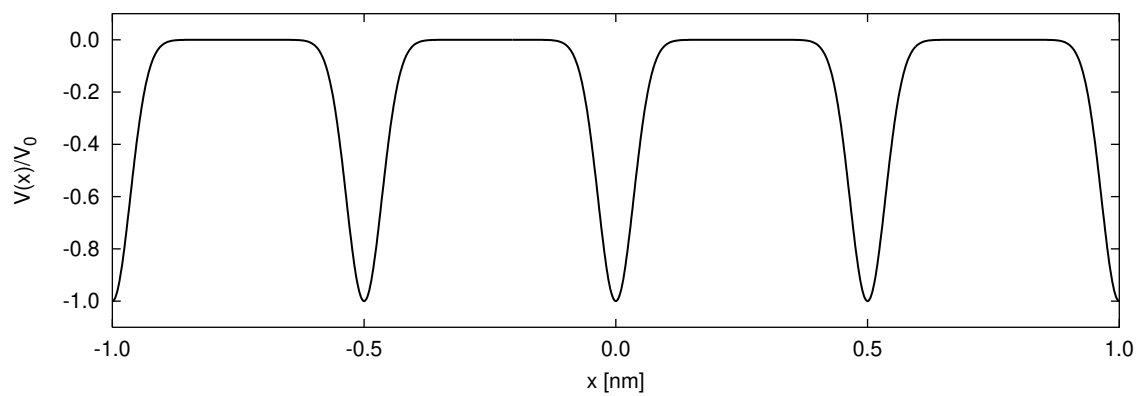
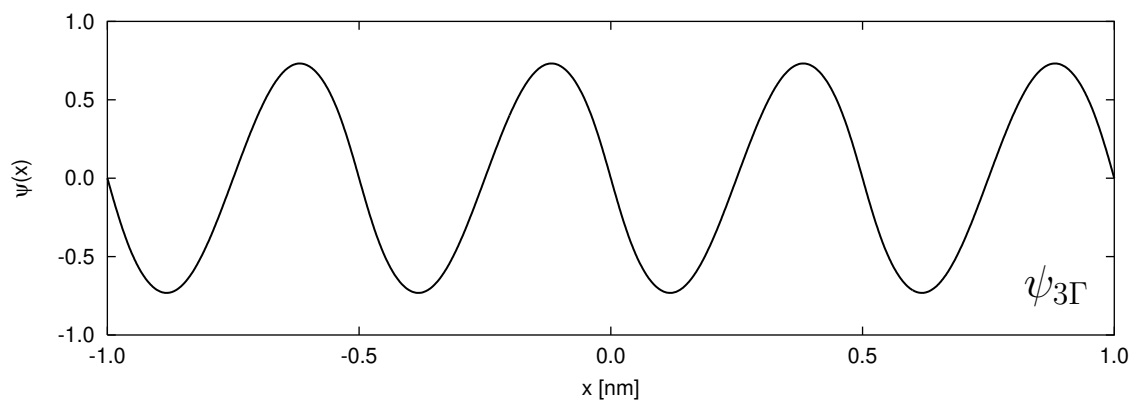
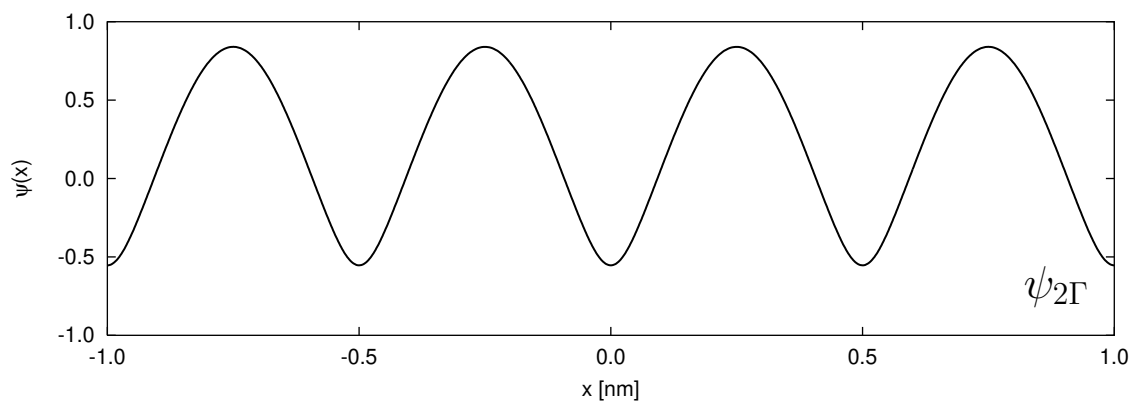
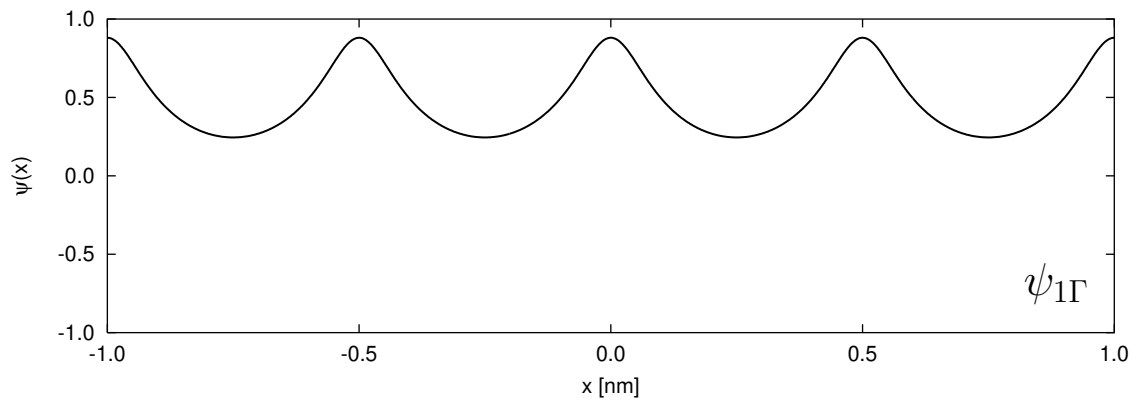
$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(k - \frac{2\pi}{a}n\right)^2 \Psi_n + \sum_{n'=-\infty}^{\infty} U_{n'-n} \Psi_{n'} = E_k \Psi_n.$$

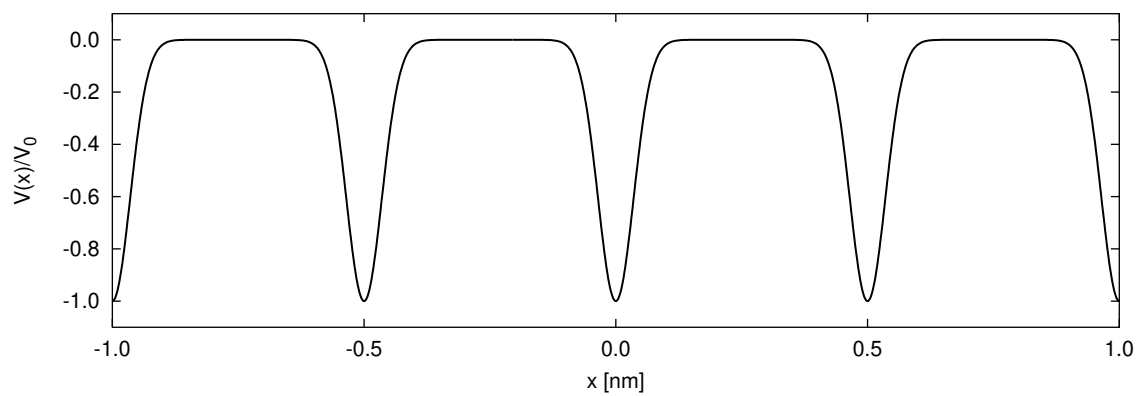
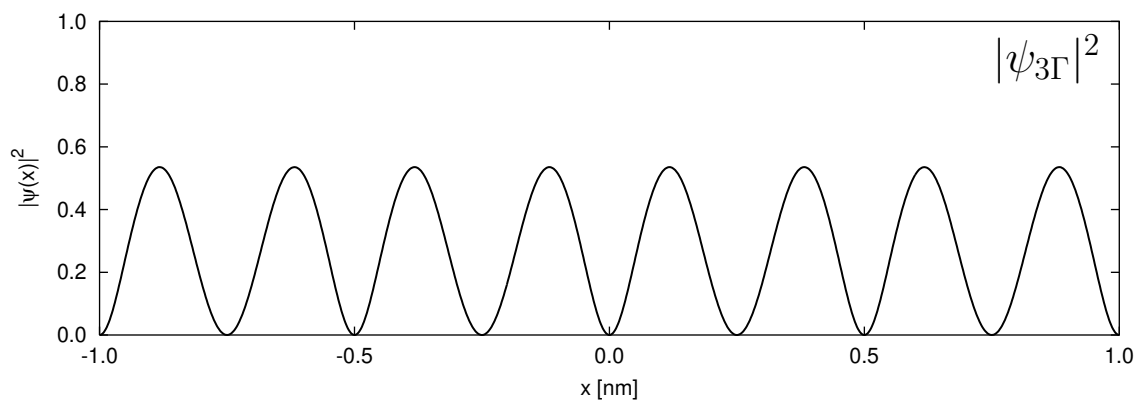
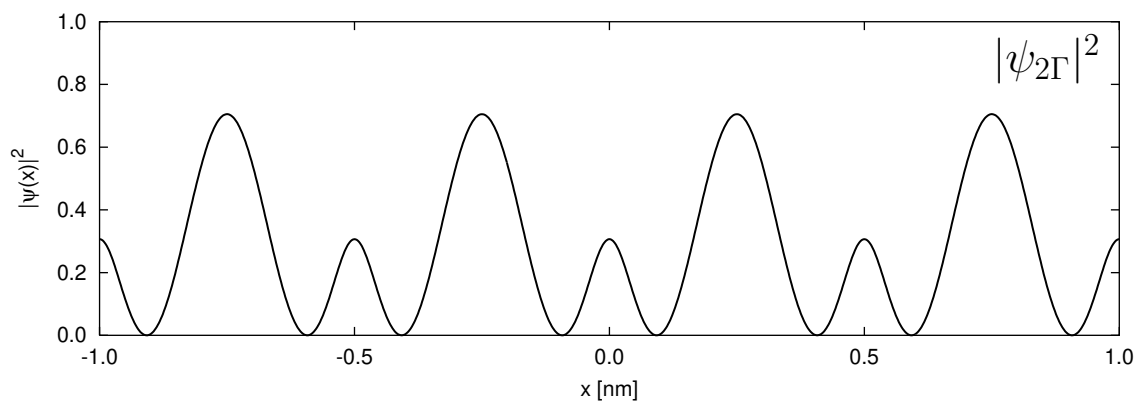
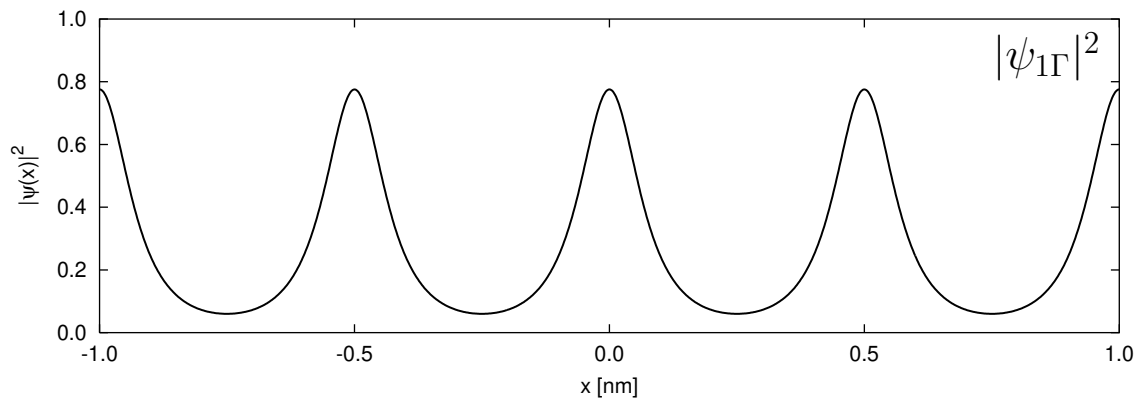
Při praktickém výpočtu pásového schématu a vlnových funkcí vhodně omezíme indexy n a n' a numericky řešíme vlastní problém pro konečně velkou matici. Na následujících obrázcích jsou ukázána pásová schémata pro hodnoty $a = 0.5$ nm, $\sigma = 0.1a$ a hloubky potenciálových jam $V_0 = 2$ eV a $V_0 = 10$ eV. Kvůli porovnání s disperzními relacemi volných elektronů jsou vyneseny závislosti $E_k - U_0$. Dále jsou ukázány vlnové funkce tří nejnižších pásů a odpovídající hustoty pravděpodobnosti v případě $V_0 = 10$ eV – pro $k = 0$ (bod Γ) a $k = \frac{\pi}{a}$ (bod X).

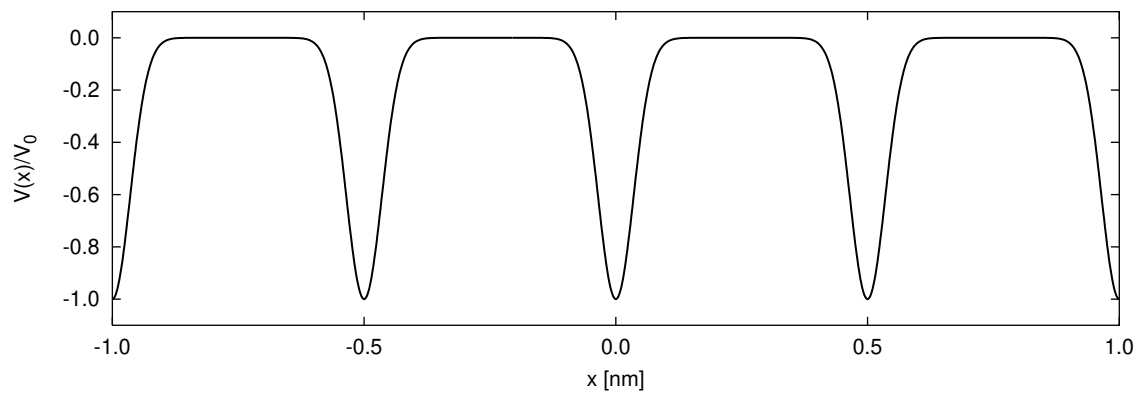
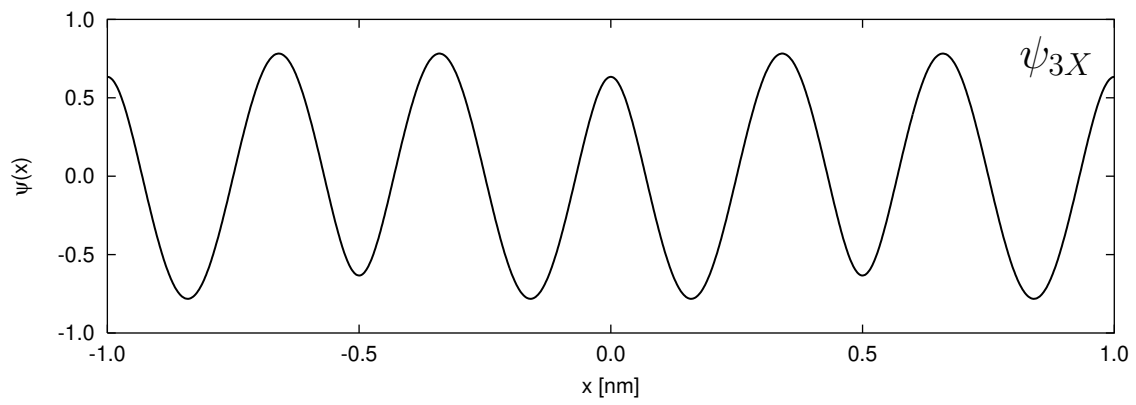
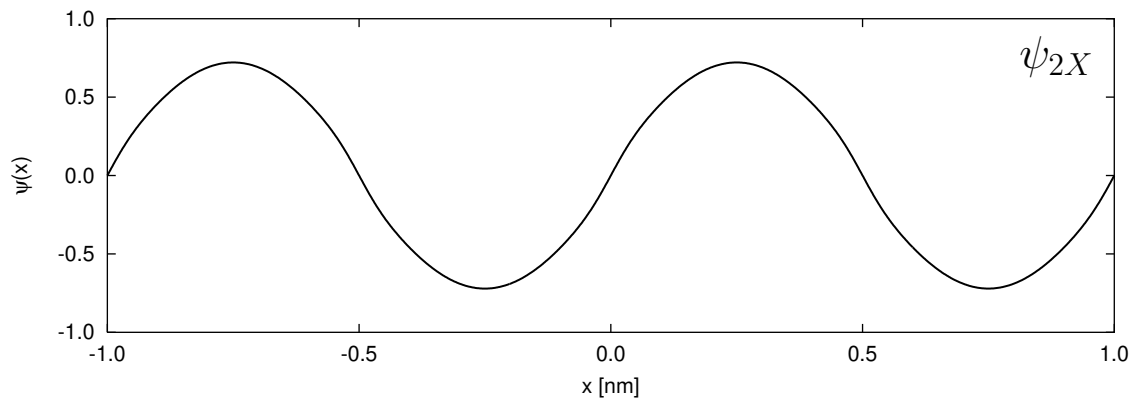
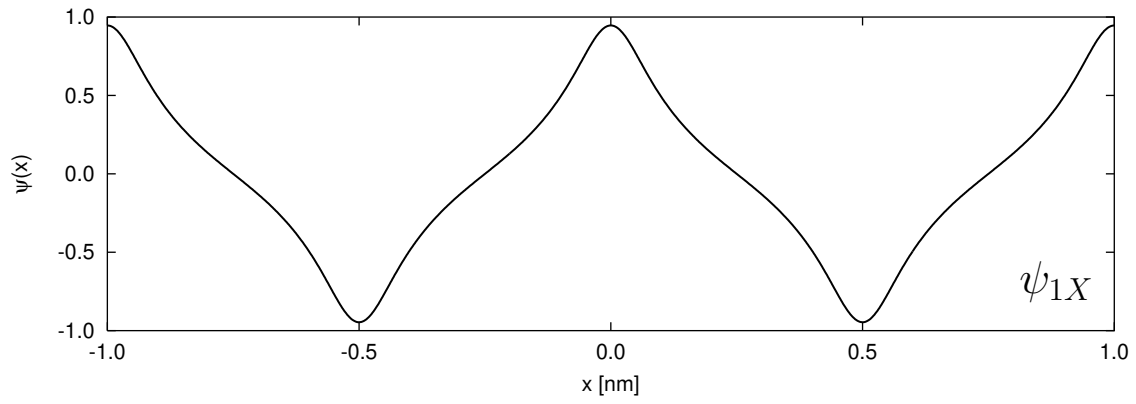
Poznámky k obrázkům:

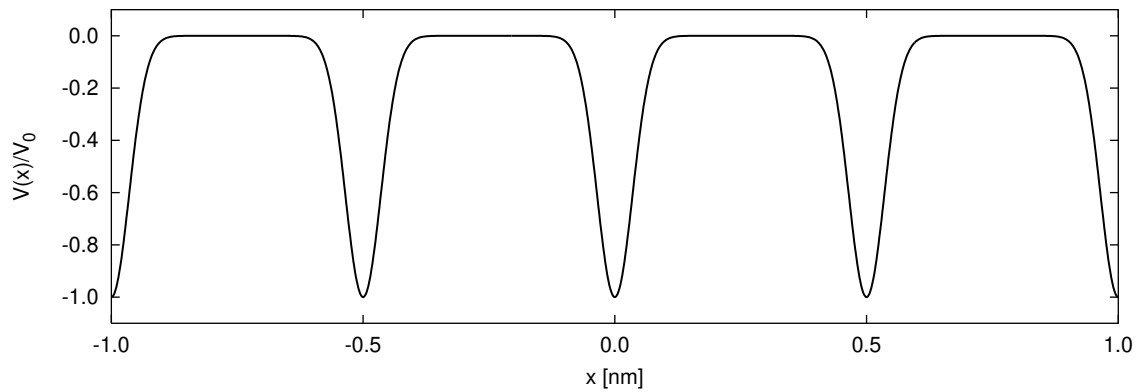
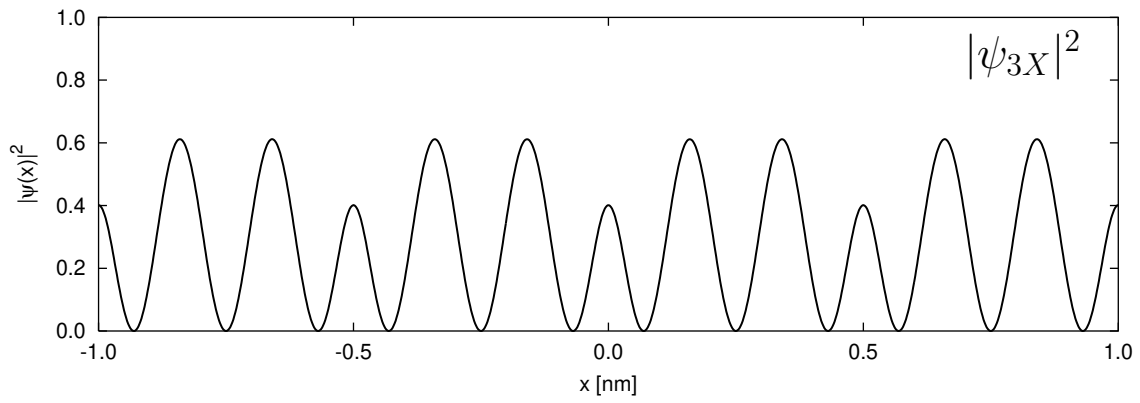
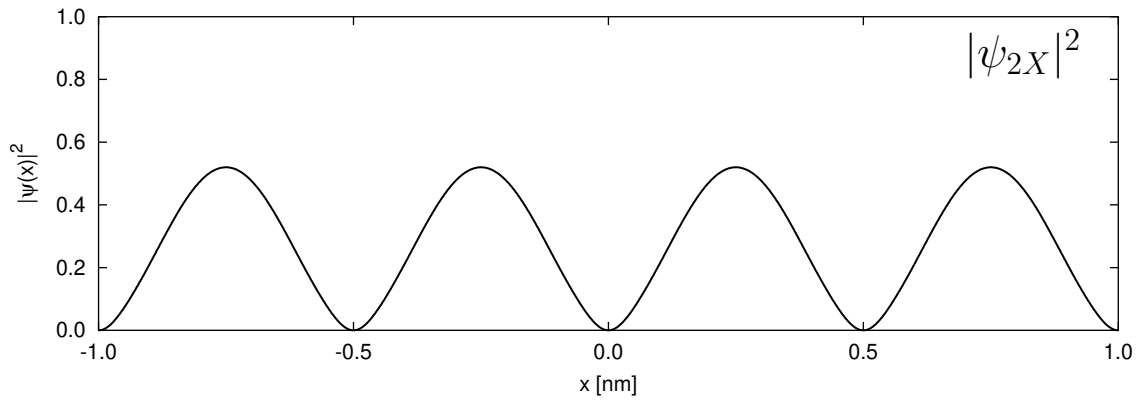
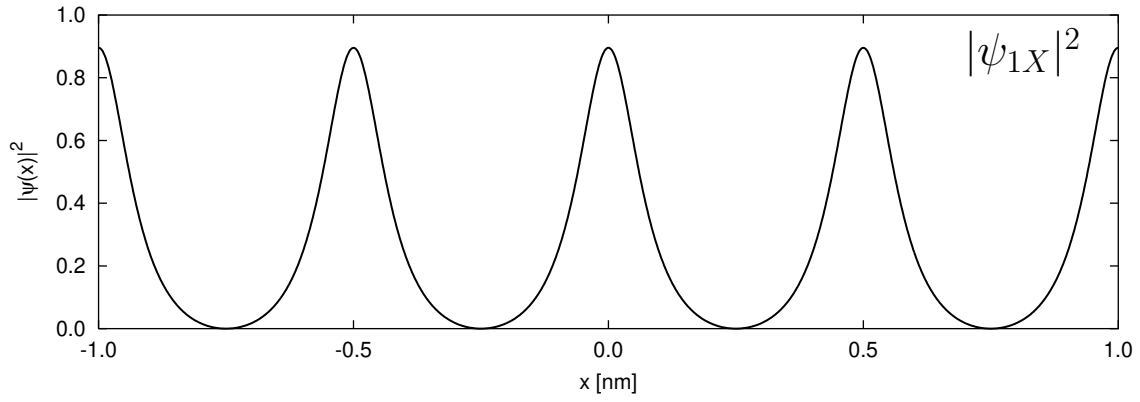
- nejnižší stav v bodě Γ – elektron je převážně lokalizován v jámách
- rozštěpení prvních dvou pásů na kraji Brillouinovy zóny je 0.67 eV ($V_0 = 2$ eV) a 3.94 eV ($V_0 = 10$ eV)
- stavy s vyššími energiemi jsou více podobné lineárním kombinacím stavů volných elektronů (neovlivňuje je tolik periodický potenciál)
- dvojice nejnižších stavů v bodě X – hustota pravděpodobnosti stavu s nižší energií je lokalizována převážně v jamách, stavu s vyšší energií převážně mimo ně; odtud plyne rozdíl ve vlastních energiích







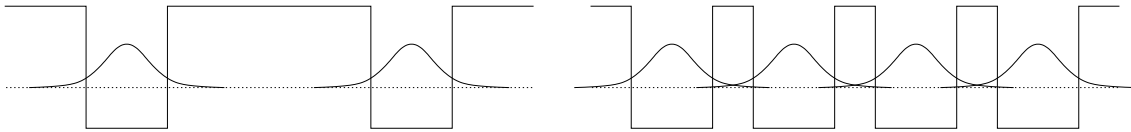




1.5 Metoda těsné vazby pro p -pásky ve čtvercové mřížce

Uvažujme o dvourozměrné čtvercové mřížce s jednoatomovou bází. Najděte disperzní relace pásů odvozených z dvakrát degenerovaných p -orbitalů p_x a p_y . Vlnové funkce těchto orbitalů mají tvar $\psi_{p_x}(x, y) = x f(\sqrt{x^2 + y^2})$ a $\psi_{p_y}(x, y) = y f(\sqrt{x^2 + y^2})$. Při výpočtu se omezte pouze na maticové elementy mezi nejbližšími sousedy a matici překryvových integrálů aproximujte jednotkovou maticí. Pásově schéma zobrazte podél lomené čáry $M - \Gamma - X$.

Řešení Metoda těsné vazby vychází z elektronových orbitalů lokalizovaných u jednotlivých atomů. Předpokládá přitom, že ovlivnění vlnových funkcí elektronů na sousedních atomech není velké a soubor vlnových funkcí elektronů v izolovaných atomech lze použít jako vhodný základ ke konstrukci vlnové funkce elektronů v krystalu. Metoda těsné vazby je protipólem metody téměř volných elektronů, která naopak vychází z představy volných elektronů, jejichž vlnové funkce jsou jen mírně porušeny periodickým potenciálem.



Pro ilustraci východisek metody těsné vazby uvažujme o systému kvantových jam, které budou představovat atomy. Jsou-li kvantové jámy daleko od sebe, lze za vlnovou funkci elektronu vzít vlnovou funkci elektronu lokalizovaného v některé z jam, případně libovolnou superpozici takových funkcí. Protože vlnová funkce exponenciálně klesá se vzdáleností od jámy, bude odchylka od přesných řešení naprosto zanedbatelná. Přiblížíme-li k sobě kvantové jámy natolik, až se budou nezanedbatelně překrývat vlnové funkce pro izolované jámy, budou se přesná řešení pro takový systém výrazněji lišit od superpozice vlnových funkcí pro izolované jámy. Při malém překryvu ovšem vystihuje superpozice vlnových funkcí pro izolované jámy skutečnou vlnovou funkci docela dobře. Právě v takovém případě, tedy při malém překryvu orbitalů sousedních atomů, je vhodné použít metodu těsné vazby popsanou v následujícím.

Vlnové funkce elektronů v izolovaných atomech jsou řešením Schrödingerovy rovnice s hamiltoniánem

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_0(\mathbf{r}), \quad (50)$$

kde $U_0(\mathbf{r})$ je jednoelektronový potenciál v atomu. Označme tato řešení (atomové orbitály) $\phi_n(\mathbf{r})$ a příslušné vlastní energie ε_n . Pak platí

$$\hat{H}_0\phi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n\phi_n(\mathbf{r}). \quad (51)$$

Vlastní funkce hamiltoniánu \hat{H}_0 jsou ortogonální (pro nedegenerované stavy určitě, v degenerovaném případě lze ortogonalizovat)

$$\int d^3\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r})\phi_{n'}(\mathbf{r}) = \delta_{n,n'}. \quad (52)$$

Například v atomu vodíku mají orbitály s nejnižšími energiemi vlnové funkce tvaru

$$\psi_{1s} \sim e^{-r/a_0}, \quad \psi_{2s} \sim (2 - r/a_0)e^{-r/2a_0}, \quad \psi_{2p_x} \sim x e^{-r/2a_0}, \quad \psi_{2p_y} \sim y e^{-r/2a_0}, \quad \psi_{2p_z} \sim z e^{-r/2a_0}.$$

Důležitou vlastností je exponenciální pokles radiální části vlnové funkce, což je typické pro atomové orbitály nejen u vodíku.

Vlnovou funkci elektronu v krystalu vzniklém umístěním atomů do uzlů \mathbf{R} prostorové mřížky lze v případě malého překryvu hledat ve tvaru superpozice

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{n=1}^N c_n \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (53)$$

Index n označuje vnější orbitály v izolovaném atomu, které se na vlnové funkci podílejí. Často se lze setkat např. s s -orbitály (u alkalických kovů), kombinací s -orbitalu a tří p -orbitalů (u Si, Ge a III-V polovodičů), případně s kombinací s -orbitalu a pěti d -orbitalů u přechodových kovů.

Snadno se přesvědčíme, že funkce (53) vyhovuje Blochovu teorému a \mathbf{k} je příslušný Blochův vektor

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0) &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{n=1}^N c_n \phi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0 - \mathbf{R}) = \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)} \sum_{n=1}^N c_n \phi_n[\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)] = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).\end{aligned}\quad (54)$$

Přáli bychom si, aby (53) byla vlastní funkcí hamiltoniánu elektronu v krystalovém potenciálu

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{R}} U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (55)$$

tedy, aby splňovala

$$\hat{H} \psi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}. \quad (56)$$

To se nám přirozeně nepodaří přesně, pouze se lze pokusit o co nejlepší přiblížení v rámci námi předepsaného tvaru vlnové funkce, který obsahuje pouze N volných parametrů c_1, \dots, c_N . Pomocí Ritzovy variační metody probírané v kurzu kvantové mechaniky zjistíme, že optimální koeficienty c_i jsou dány rovnicemi

$$\int d^3\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \int d^3\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (57)$$

kteří odpovídají projekcím Schrödingerovy rovnice do atomových orbitalů. Dosaďme z rovnice (53) a upravujme pravou stranu rovnice (57)

$$E_{\mathbf{k}} \int d^3\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{n'=1}^N c_{n'} \int d^3\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \phi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E_{\mathbf{k}} \sum_{n'=1}^N c_{n'} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} S_{nn'}(\mathbf{R}). \quad (58)$$

Veličina $S_{nn'}(\mathbf{R})$ vystihuje míru překryvu orbitalu n v místě $\mathbf{0}$ a orbitalu n' v místě \mathbf{R}

$$S_{nn'}(\mathbf{R}) = \int d^3\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \phi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (59)$$

Při upravování levé strany rovnice (57) je vhodné vydělit z hamiltoniánu elektronu v krystalu \hat{H} hamiltonián izolovaného atomu v místě $\mathbf{0}$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \hat{H}_0 + \Delta U(\mathbf{r}). \quad (60)$$

Dosaďme-li toto vyjádření do levé strany rovnice (57)

$$\int d^3\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \left[\hat{H}_0 + \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{0}} U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (61)$$

a zapůsobíme s \hat{H}_0 doleva, kde se nachází jeho vlastní funkce s vlastní hodnotou ε_n , dostáváme

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{n'=1}^N c_{n'} \int d^3\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) [\varepsilon_n + \Delta U(\mathbf{r})] \phi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (62)$$

Integrál v (62) zapíšeme jako

$$\int d^3\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) [\varepsilon_n + \Delta U(\mathbf{r})] \phi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \varepsilon_n S_{nn'}(\mathbf{R}) + \Delta U_{nn'}(\mathbf{R}) \quad (63)$$

a sloučením (58) s (62) získáme rovnice (57) ve tvaru

$$\sum_{n'=1}^N c_{n'} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} [\varepsilon_n S_{nn'}(\mathbf{R}) + \Delta U_{nn'}(\mathbf{R})] = E_{\mathbf{k}} \sum_{n'=1}^N c_{n'} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} S_{nn'}(\mathbf{R}). \quad (64)$$

Tato soustava lineárních rovnic představuje zobecněný vlastní problém známý z lineární algebry. Jeho řešením nalezneme přibližné vlastní energie $E_{\mathbf{k}}$ a z vlastních vektorů $(c_1, \dots, c_N)^T$ můžeme sestavit příslušné vlastní funkce.

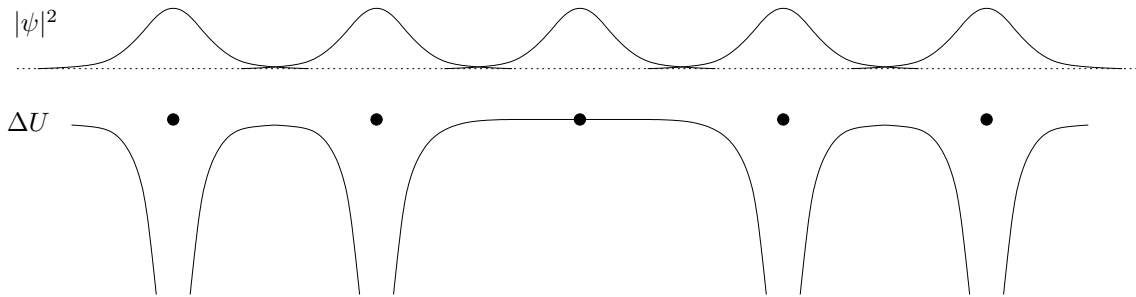
V principu bychom mohli ze známého průběhu U_0 a atomových orbitalů vypočítat veličiny $\Delta U_{nn'}(\mathbf{R})$ a $S_{nn'}(\mathbf{R})$. Obvykle se však použijí určité aproximace a zbylých několik parametrů se získá srovnáváním s experimentálními daty (typicky optická spektra). Tento postup se označuje jako empirická metoda těsné vazby.

Časté aproximace:

- Díky exponenciálnímu poklesu hustoty pravděpodobnosti $|\phi_n(\mathbf{r})|^2$ se vzdáleností lze zanedbat překryv orbitalů na sousedních a vzdálenějších atomech. Dále využijeme ortogonalitu orbitalů a klademe

$$S_{nn'}(\mathbf{R}) = \delta_{n,n'} \delta_{\mathbf{R},\mathbf{0}} , \quad \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} S_{nn'}(\mathbf{R}) = \delta_{n,n'} \quad (65)$$

- Maticové elementy $\Delta U_{nn'}(\mathbf{R})$ uvažujeme jen pro $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ a pro nejbližší sousedy. Umožňuje nám to opět exponenciální pokles vlnových funkcí. Symetrie orbitalů a $\Delta U(\mathbf{r})$ navíc způsobí, že některé maticové elementy jsou nulové.



S těmito aproximacemi lze soustavu (64) výrazně zjednodušit na

$$\sum_{n'=1}^N \left[\sum_{\mathbf{R}=\mathbf{0} \text{ a sousedé}} \Delta U_{nn'}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \right] c_{n'} = (E_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n) c_n . \quad (66)$$

Než přistoupíme ke konkrétním příkladům, poznamenejme ještě, že maticový element $\Delta U_{nn'}(\mathbf{0})$ se mnohdy do výpočtu nezahrnuje, neboť pro $n \neq n'$ je malý díky ortogonalitě atomových orbitalů a pro $n = n'$ jen posouvá energie ε_n .

Pás odvozený od s-orbitalů atomů v prosté kubické mřížce

V tomto případě máme jediný koeficient c_1 , rovnice (66) tedy přímo dává disperzní relaci $E_{\mathbf{k}}$ s-pásu. Atomové s-orbitaly s vedlejším kvantovým číslem $l = 0$ mají úplně symetrické vlnové funkce

$$\phi_1(\mathbf{r}) = \phi_1(r) . \quad (67)$$

Označme jako β maticový element $\Delta U_{11}(\mathbf{0})$

$$\Delta U_{11}(\mathbf{R} = \mathbf{0}) = \int d^3\mathbf{r} |\phi_1(\mathbf{r})|^2 \Delta U(\mathbf{r}) = \langle s | \Delta U | s \rangle = \beta . \quad (68)$$

Z důvodů symetrie jsou maticové elementy ΔU mezi nejbližšími sousedy všechny stejné

$$\Delta U_{11}(\mathbf{R}_{\text{sousedé}}) = \langle s | \Delta U | s' \rangle = t . \quad (69)$$

Po dosazení do rovnice (66) obdržíme

$$\sum_{\text{sousedé}} t e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = E_{\mathbf{k}} - \varepsilon_s - \beta . \quad (70)$$

V prosté kubické mřížce má každý atom šest nejbližších sousedů, které mají relativně vůči němu polohy $\mathbf{R} = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$, což při použití v rovnici (70) vede na disperzní relaci

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}} &= \varepsilon_s + \beta + t (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}) \\ &= \varepsilon_s + \beta + 2t (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \end{aligned} \quad (71)$$

Pásky odvozené od p-orbitalů atomů v čtvercové mřížce

Pro názornost se omezíme na čistě dvoudimenzionální problém. Vlnové funkce p-orbitalů jsou reálné kombinace vlnových funkcí vlastních stavů s vedlejším kvantovým číslem $l = \pm 1$, které lze zapsat ve tvaru

$$\phi_1(x, y) = \psi_{p_x}(x, y) = xf(\sqrt{x^2 + y^2}) \quad (\text{orbital } p_x), \quad (72)$$

$$\phi_2(x, y) = \psi_{p_y}(x, y) = yf(\sqrt{x^2 + y^2}) \quad (\text{orbital } p_y). \quad (73)$$

Vlastní energie pro tyto stavy je rovna ε_p .

Abychom mohli spočítat pásové schéma, je třeba určit maticové elementy

$$\Delta U_{nn'}(\mathbf{R}) = \int dx \int dy \phi_n(x, y) \Delta U(x, y) \phi_{n'}(x - R_x, y - R_y), \quad (74)$$

kde \mathbf{R} probíhá nejbližší sousedy a $n, n' \in \{1, 2\}$, celkem tedy 16 hodnot.¹ Díky symetrii nám ovšem postačí pouze dva parametry. Krystalový potenciál $U(x, y)$ má symetrii čtvercové mřížky, o $U_0(x, y)$ lze předpokládat, že je úplně symetrický. Potom je funkce

$$\begin{aligned} \Delta U(x, y) & \quad \text{sudá v } x, \text{ sudá v } y \\ \phi_1(x, y) & \quad \text{lichá v } x, \text{ sudá v } y \\ \phi_2(x, y) & \quad \text{sudá v } x, \text{ lichá v } y \end{aligned}$$

Odtud ihned vidíme, že $\Delta U_{12}(\mathbf{R})$ a $\Delta U_{21}(\mathbf{R})$ budou nulové, neboť integrujeme součin sudé funkce ΔU se dvěma funkcemi, které mají různou paritu buď vůči x nebo y . Zvlášť musíme vyšetřit maticové elementy $\Delta U_{11}(\mathbf{R})$ a $\Delta U_{22}(\mathbf{R})$. Následující dva označené jako $-t_{\parallel}$ a t_{\perp} budou zmíněnými dvěma parametry, ostatní maticové elementy se nám podaří na tyto dva převést

$$\Delta U_{11}(a, 0) = \int dx \int dy \psi_{p_x}(x, y) \Delta U(x, y) \psi_{p_x}(x - a, y) \stackrel{\text{def}}{=} -t_{\parallel},$$

$$\Delta U_{11}(0, a) = \int dx \int dy \psi_{p_x}(x, y) \Delta U(x, y) \psi_{p_x}(x, y - a) \stackrel{\text{def}}{=} t_{\perp}.$$

V integrálu pro $\Delta U_{11}(-a, 0)$ užijeme substituce $x' = -x$ a vlastností symetrie funkcí v integrandu

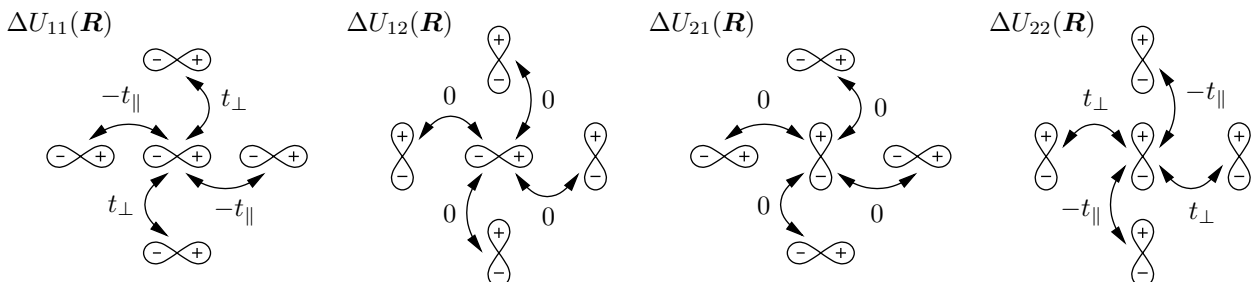
$$\begin{aligned} \Delta U_{11}(-a, 0) &= \int dx \int dy \psi_{p_x}(x, y) \Delta U(x, y) \psi_{p_x}(x + a, y) = \\ &= \int dx' \int dy [-\psi_{p_x}(x', y)] \Delta U(x', y) [-\psi_{p_x}(x' - a, y)] = -t_{\parallel}. \quad (75) \end{aligned}$$

Podobně najdeme $\Delta U_{11}(0, -a) = t_{\perp}$. V maticovém elementu $\Delta U_{22}(a, 0)$ bude vhodná substituce $(x', y') = (y, x)$, s následným využitím $\psi_{p_y}(x, y) = \psi_{p_x}(y, x)$

$$\begin{aligned} \Delta U_{22}(a, 0) &= \int dx \int dy \psi_{p_y}(x, y) \Delta U(x, y) \psi_{p_y}(x - a, y) = \\ &= \int dx' \int dy' \psi_{p_x}(x', y') \Delta U(x', y') \psi_{p_x}(x', y' - a) = t_{\perp}. \quad (76) \end{aligned}$$

Dále dostaneme $\Delta U_{22}(0, a) = -t_{\parallel}$, $\Delta U_{22}(-a, 0) = t_{\perp}$ a $\Delta U_{22}(0, -a) = -t_{\perp}$.

V předchozím jsme používali vlastností symetrie vyjádřených vzorců, maticové elementy lze také určit názorně na základě obrázku. Stačí si uvědomit, že $\Delta U(x, y)$ je zcela symetrické vůči operacím symetrie mřížky a ihned zjistíme, které maticové elementy jsou ekvivalentní a které jsou nulové



¹Maticové elementy $\Delta U_{nn'}(\mathbf{0}) \approx \beta \delta_{nn'}$ můžeme zahrnout do ε_p .

Po dosazení za maticové elementy do rovnice (66) již snadno získáme dvě větve pásového schématu

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_p - 2t_{\parallel} \cos k_x a + 2t_{\perp} \cos k_y a$$

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_p + 2t_{\perp} \cos k_x a - 2t_{\parallel} \cos k_y a$$

Parametry t_{\perp} a t_{\parallel} jsou v našem případě záporné (viz. obrázek na straně 3). Následující obrázek ukazuje pásové schéma pro $t_{\parallel} = 2t_{\perp}$.

