

III.1: Rozlehlé systémy, pevná látka jako obří molekula

Budeme se zabývat řetízky atomů. Cílem našich úvah bude zjistit, jak se kvalitativně mění vlnové funkce a energiové spektrum při přechodu od $N = 1$ k $N \rightarrow \infty$. Zde N je počet jader. Omezíme se na nejjednodušší myslitelný model detailně popsany níže.

- Lineární řetízek jader - jednorozměrný krystal.
- Hartree-Fock a MO-LCAO.
- Na každý atom připadá pouze jeden relevantní orbital (pro i -tý atom ψ_i nebo $|i\rangle$). Vlastní funkce jednoelektronové úlohy tedy hledáme ve tvaru

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i, \quad (1)$$

kde c_i jsou parametry variačního výpočtu. Odpovídající problém vlastních hodnot má stejný tvar jako v případě dvouatomových molekul - jen index i nabývá hodnot od 1 do N místo od 1 do 10.

- Pro maticové prvky h a S použijeme následující aproximace:

$$h_{ij} = \epsilon \delta_{ij} + t(\delta_{i,j+1} + \delta_{i,j-1}), \quad t < 0, \quad S_{ij} = \delta_{ij}. \quad (2)$$

Výsledky

$N = 1$: $c_1 = 1, E = \epsilon$

$N = 2$:

$$\begin{pmatrix} \epsilon & t \\ t & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

1. $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}, E = \epsilon + t$
 2. $c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}, E = \epsilon - t$
- $N = 3$...

obecné N

$$\begin{pmatrix} \epsilon & t & 0 & 0 & 0 \dots \\ t & \epsilon & t & 0 & 0 \dots \\ 0 & t & \epsilon & t & 0 \dots \\ \dots & & & & \dots \\ \dots & & & & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix} = 0 \quad (3)$$

Vyřešíme nejprve soustavu pro nekonečný systém - „sahající od $-\infty$ k ∞ “. Pak použijeme okrajové podmínky pro stanovení řešení úlohy o konečném řetízku.

- Nekonečný řetízek

Rovnice vztahující se k n -tému atomu a sousedům:

$$t c_{n-1} + (\epsilon - E) c_n + t c_{n+1} = 0. \quad (4)$$

Řešení hledejme ve tvaru

$$c_n = c_0 \alpha^n. \quad (5)$$

Po dosazení z rovnice 5 do r. 4 dostaneme po úpravě vztah mezi α a E

$$\alpha = \frac{E - \epsilon}{2t} \pm \sqrt{\left(\frac{E - \epsilon}{2t}\right)^2 - 1}. \quad (6)$$

Pro nekonečný systém připadají z fyzikálních důvodů v úvahu jen řešení s $|\alpha| = 1$. Energie proto musí splňovat podmínku

$$\left| \frac{E - \epsilon}{2t} \right| < 1. \quad (7)$$

Vztah mezi α a E :

$$\alpha = \frac{E - \epsilon}{2t} \pm i \sqrt{1 - \left(\frac{E - \epsilon}{2t}\right)^2}. \quad (8)$$

Ke každému α ($|\alpha| = 1$) můžeme nalézt takové číslo $k \in \langle -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \rangle$, že $\alpha = e^{ika}$. Zde a je mřížový parametr. Pro koeficient c_n dostaneme $c_n = c_0 e^{ikan}$ a

$$\psi = A \sum_n e^{ikan} |n\rangle, \quad (9)$$

kde A je normovací konstanta. Z rovnice 8 dostaneme

$$E = \epsilon + 2t \cos(ka). \quad (10)$$

Z posledních rovnic jsou vidět výhody nového kvantového čísla k (Blochova vektoru): jednoduchý výraz pro energii a pro vlnovou funkci; význam k je následující: **e^{ika} vyjadřuje změnu fáze „od atomu k atomu“**. Funkce 9 zřejmě představují úplný systém vlastních funkcí daného problému.

• Konečný otevřený řetízek

Okrajové podmínky:

$$c_0 = 0, c_{N+1} = 0$$

$$\rightarrow c_n = C \sin(kan), k \in \left\{ \frac{m\pi}{a(N+1)}, m = 1, 2, \dots, N \right\}$$

• Konečný cyklický řetízek

Okrajové podmínky:

$$c_{N+1} = c_1$$

$$\rightarrow c_n = C e^{ikan}, k \in \left\{ \frac{m\pi}{aN}, m = 0, 1, 2, \dots, N-1 \right\}$$

Shrnutí výsledků: pro řetízek s N atomy dostáváme N elektronových stavů s energiemi v intervalu od $-2|t|$ do $2|t|$. V limitě $N \rightarrow \infty$ pak vznikne spojitý pás. Periodicita problému vede na nové kvantové číslo k .

Příklady

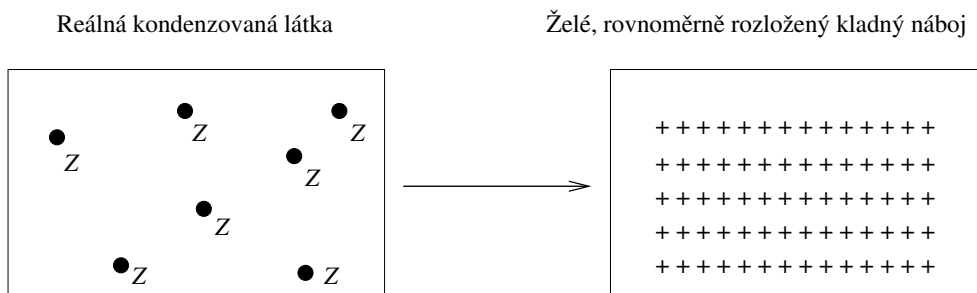
1. Nalezněte vlastní vektory a vlastní hodnoty energie pro řetízek obsahující tři atomy. Použijte aproximace zavedené v odstavci III.1.

2. Za řadu vlastností aromatických uhlovodíků jsou zodpovědné p_z orbitály orientované kolmo k rovinám molekul. Určete odvozené molekulové orbitály a jejich energie pro molekulu benzenu. Použijte aproximace zavedené v odstavci III.1.

3*. Totéž pro grafen (viz odkazy ke “graphene band structure” na googlu, například <http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/research/graphene/>). Grafen je zajímavý mimo jiné tím, že disperzní relace má v některých částech Brillouinovy zóny stejný tvar jako pro superrelativistické částice.

III.2.1 Úvod

Podstatu přiblížení vedoucího k modelu „žele“ znázorňuje obrázek.



Obrázek 1: Podstata přiblížení vedoucího k modelu žele — složitý průběh hustoty kladného náboje v kondenzované látce nahrazujeme homogenním rozložením.

$$n^+(\mathbf{r}) = \sum_j Z_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rightarrow \bar{n}^+(\mathbf{r}) = \bar{n}^+ = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} n^+(\mathbf{r}) = \sum_j \frac{N_j Z}{V} \quad (11)$$

Poslední rovnost platí pro látku, ve které se vyskytuje pouze jeden typ jader.

Poznámky

- Elektronová hustota,

$$n(\mathbf{r}) = \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (12)$$

bude v případě „rozlehlého žele“, kdy lze zanedbat povrchové efekty, zřejmě rovna \bar{n}^+ .

- Model žele tedy obsahuje jediný parametr: elektronovou hustotu n . Uvažte, kolik parametrů obsahují modely molekul. Jde zde zřejmě o drastické zjednodušení, které je „dovolené“ pouze v případě rozlehlých systémů. Místo n se často používá příbuzná veličina, tzv. Wignerův poloměr r_s , tj. poloměr koule připadající na jeden elektron:

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n}. \quad (13)$$

- Problém lze velmi snadno řešit na úrovni Hartreeova přiblížení a snadno na úrovni Hartreeova-Fockova přiblížení.
- Systematické opravy jdoucí nad rámec Hartreeho-Focka (např. poruchová teorie využívající Feynmanovy grafy) jsou snadnější než pro jakoukoliv jinou fyzikálně zajímavou úlohu.

III.2.2 Žele na úrovni Hartreeova přiblížení

V Hartreeově hamiltoniánu dojde k přesné kompenzaci elektrostatického potenciálu od kladného náboje a elektrostatického potenciálu od elektronového moře. Elektrony se proto chovají jako volné, dostáváme Sommerfeldův model. Jednočasticové vlnové funkce jsou řešením Schrödingerovy rovnice

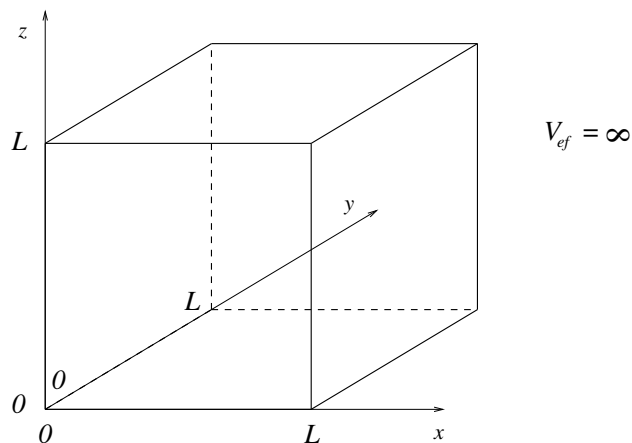
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \epsilon \psi \quad (14)$$

splňujícím příslušné okrajové podmínky. Pro dostatečně velký systém bude vliv okrajových podmínek zanedbatelný, pro zjednodušení výpočtů je ale vhodné začít s konečným objemem a okrajovými podmínkami a teprve nakonec provést limitu $V \rightarrow \infty$.

Odbočka: Dva oblíbené typy okrajových podmínek.

(a) Nekonečný potenciál vně krystalu.

- Fyzikální představa



Obrázek 2: K definici okrajových podmínek.

- Okrajové podmínky:

$$\psi(0, y, z) = \psi(L, y, z) = \psi(x, 0, z) = \psi(x, L, z) = \psi(x, y, 0) = \psi(x, y, L) = 0. \quad (15)$$

- Soubor funkcí vyhovujících podmínkám:

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin \frac{n_x \pi}{L} x \sin \frac{n_y \pi}{L} y \sin \frac{n_z \pi}{L} z, \quad n_x, n_y, n_z \in \{1, 2, 3 \dots\}. \quad (16)$$

(b) Periodické okrajové podmínky.

- Fyzikální představa. 1D - od úsečky ke kružnici, 2D - od obdélníku k toroidu, 3D - neexistuje jednoduchá představa.

- Okrajové podmínky:

$$\psi(0, y, z) = \psi(L, y, z), \quad \psi(x, 0, z) = \psi(x, L, z), \quad \psi(x, y, 0) = \psi(x, y, L). \quad (17)$$

- Soubor funkcí vyhovujících podmínkám:

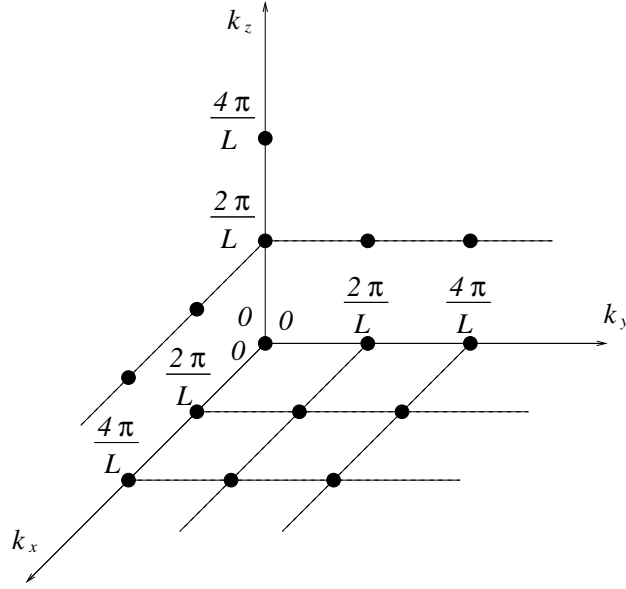
$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{L}\right)^{3/2} e^{i \frac{n_x 2\pi}{L} x} e^{i \frac{n_y 2\pi}{L} y} e^{i \frac{n_z 2\pi}{L} z} = \left(\frac{1}{L}\right)^{3/2} e^{i \mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z} \cdot \mathbf{r}}, \quad n_x, n_y, n_z \in Z. \quad (18)$$

Vlastní hodnoty energie:

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{n_x, n_y, n_z}^2}{2m}. \quad (19)$$

Elektronové stavy popsané vlnovými funkcemi 18 lze reprezentovat body v \mathbf{k} -prostoru - viz obrázek.

Základní stav v Hartreeově přiblížení - to, co u Sommerfelda. Jsou obsazené jednoelektronové stavy s vlnovými vektory uvnitř Fermiho koule v případě periodických okrajových podmínek a uvnitř segmentu Fermiho koule specifikovaného podmínkami $k_x > 0, k_y > 0, k_z > 0$ v případě okrajových podmínek s nekonečným potenciálem



Obrázek 3: Body reprezentující diskutované elektronové stavy.

vně krystalu. Na každý „reprezentující bod“ připadají dva elektrony (\uparrow, \downarrow).

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2, \quad E_{\text{tot}}/\text{elektron} = \frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} \text{ Ry}. \quad (20)$$

III.2.3 Želė na úrovní Hartreeova-Fockova pŕiblížení

Jednočásticové vlnové funkce jsou stejné jako v pŕípadě Hartreeova pŕiblížení. O tom se lze pŕesvědčit řešením rovnic - viz napŕ. Ashcroft-Mermin. Na rozdíl od Hartreeovy aproximace se zde ale už elektrony nebudou chovat jako zcela nezávislé. Vlnová funkce má tvar Slaterova determinantu:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_{000\uparrow}(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_{000\uparrow}(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \psi_{000\uparrow}(\mathbf{r}_3, \sigma_3) & \dots \\ \psi_{000\downarrow}(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_{000\downarrow}(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \psi_{000\downarrow}(\mathbf{r}_3, \sigma_3) & \dots \\ \psi_{100\uparrow}(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_{100\uparrow}(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \psi_{100\uparrow}(\mathbf{r}_3, \sigma_3) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (21)$$

$$E_{\text{tot}}/\text{elektron} = \left\{ \frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} \right\} \text{ Ry}. \quad (22)$$

První člen ...kinetická energie

Druhý člen ... potenciální energie

Pro malé hodnoty r_s , tj. velké hustoty, je potenciální energie zanedbatelná; pro velké hodnoty r_s , tj. malé hustoty, je kinetická energie zanedbatelná. Lze očekávat, že v tomto režimu dojde k porušení symetrie a vzniku elektronového, tzv. Wignerova, krystalu.