

ROZDZIAŁ 9. SUPLEMENT 2

SYMETRIA PASM W PIERWSZEJ STREFIE BRILLOUINA

Równanie orbitalne dla kryształu ma postać

$$\hat{H} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

gdzie jednoelektronowy efektywny hamiltonian \hat{H} można (w j.at.) zapisać jako:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta + \hat{V} \quad (2)$$

z potencjałem V o symetrii kryształu. Funkcja falowa musi należeć, jak zawsze, do jednej z nieprzywiedlnych reprezentacji grupy symetrii kryształu i dlatego możemy jej dać indeks \mathbf{k} , oznaczający wektor falowy determinujący reprezentację nieprzywiedlną grupy translacji. Jeśli tak, to i wartość własna E zależy od przyjętego \mathbf{k} , stąd $\varepsilon(\mathbf{k})$. Nie znamy postaci $\psi_{\mathbf{k}}$, ale wiemy, że funkcja ta musi zachowywać się tak, jak wynika z twierdzenia Blocha. Jest to zagwarantowane bez straty ogólności, jeśli

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

gdzie $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ma taką samą symetrię jak kryształ lub jak V . W tej sytuacji zamiast $\psi_{\mathbf{k}}$ wystarczy poszukać $u_{\mathbf{k}}$. Zainteresujemy się, jakie równanie powinno spełniać u ? Wstawiamy równanie (3) do równania orbitalnego i dostajemy

$$\hat{H} \left[\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] = \varepsilon(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Potrzebne nam będzie działanie operatora Δ na duży nawias:

$$\begin{aligned} \Delta \left[\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] &= \nabla \nabla \left[\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] = \\ &= \nabla \left[i\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] = \\ &= \left[-k^2 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + 2i\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \right. \\ &\quad \left. + \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \Delta u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right]. \end{aligned}$$

Równanie na $u_{\mathbf{k}}$ przybiera postać

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \left[-k^2 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + 2i\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \nabla u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \Delta u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] + \\ + \hat{V} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

czyli

$$\left(\Delta + 2i\mathbf{k} \nabla - k^2 - 2\hat{V} \right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -2\varepsilon(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Jest to równanie własne na $u_{\mathbf{k}}$ i $\varepsilon(\mathbf{k})$. Równanie to może mieć wiele rozwiązań, które będziemy numerować indeksem $n = 0, 1, 2, \dots$. Stąd otrzymamy $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, a to oznacza *strukturę pasmową* — energia zależy od wektora \mathbf{k} zgodnie z tym, że komórki elementarne oddziałują wiążąco i antywiążąco na różne sposoby, ale dzieje się to w ramach jednego pasma o określonym n . Mogą być też inne rozwiązania na $u_{\mathbf{k}}$, które

w naszych dotychczasowych przykładach odpowiadałyby innym (np. wzbudzonym) orbitalom w węzłach sieci i powstałyby inne pasma o innych n .

W zasadzie nie byłoby potrzeby wypisywania tego równania na $u_{\mathbf{k}}$, gdyby nie to, że chcę za jego pomocą wykazać, że struktura pasmowa $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ w PSB (pierwszej strefie Brillouina) ma taką samą symetrię jak sam kryształ.

Teraz to udowodnimy.

Każda operacja symetrii (\hat{Q}) kryształu spełnia równanie

$$\hat{Q}V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Odpowiada temu pewna liniowa transformacja współrzędnych; nowe współrzędne jakiegoś punktu wyrażają się jako liniowe kombinacje starych współrzędnych tego punktu¹:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{U}\mathbf{r}, \quad (7)$$

przy czym \mathbf{U} jest macierzą ortogonalną, tzn. $\mathbf{U}^T \mathbf{U} = \mathbf{1}$, bo żadne odległości w obiekcie nie mają prawa ulec zmianie, a to właśnie zapewnia transformacja ortogonalna. Dokonajmy takiego samego przekształcenia wektora \mathbf{k} :

$$\mathbf{k}' = \mathbf{U}\mathbf{k}. \quad (8)$$

Napiszmy równanie na u w nowym układzie współrzędnych:

$$\left(\Delta' + 2i\mathbf{k}'\nabla' - (\mathbf{k}'^2) - 2\hat{V} \right) u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') = -2\varepsilon(\mathbf{k}')u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{k}'). \quad (9)$$

Transformacja ortogonalna nie zmienia długości wektora \mathbf{k} , stąd $k^2 = (\mathbf{k}')^2$. Dalej, $\mathbf{k}'\nabla' = \mathbf{k}\nabla$, bo iloczyn skalarny zależy od wzajemnego położenia dwóch wektorów, a nie od tego, jak cały układ np. obrócono. W ten sposób jesteśmy przygotowani do przekształcenia drugiego i trzeciego członu. Jeśli chodzi o człon pierwszy, to również $\Delta' = \Delta$, co pokazano w rozdz. 2 podręcznika.

W rezultacie nasze równanie można zapisać w postaci

$$\left(\Delta + 2i\mathbf{k}\nabla - (k^2) - 2\hat{V} \right) u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') = -2\varepsilon(\mathbf{k}')u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{k}'). \quad (10)$$

Jest to równanie własne z tym samym operatorem, co równanie przed transformacją, wobec tego $\varepsilon(\mathbf{k}') = \varepsilon(\mathbf{k})$. To właśnie mieliśmy wykazać:

$\varepsilon(\mathbf{k})$ w PSB ma symetrię taką, jak sam kryształ.

¹ $\mathbf{r} = (x, y, z)^T$ i $\mathbf{r}' = (x', y', z')^T$; podobnie $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)^T$.