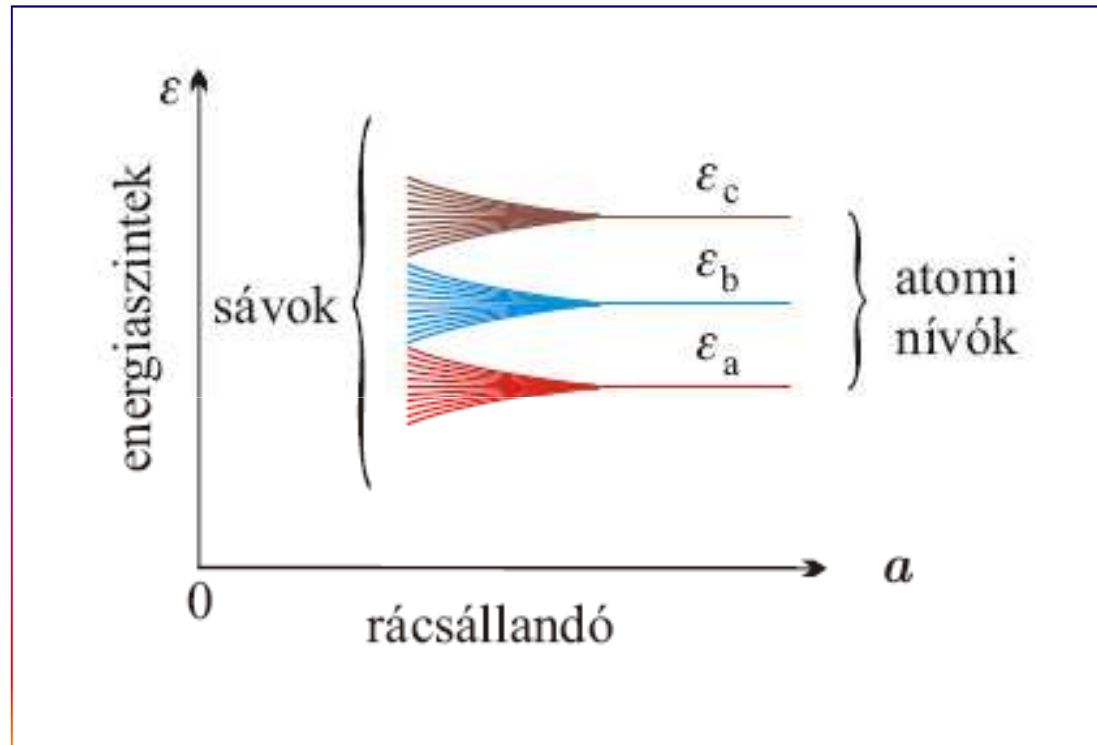


Szilárdtestek elektronszerkezete

Kvantummechanikai leírás

Ismétlés: Schrödinger egyenlet, hullámfüggvény, hidrogén-atom, spin, Pauli-elv, periódusos rendszer



Szilárdtestek egyelektron-modellje

a magok mozgásától eltekintünk



sokelektron hullámfüggvény \rightarrow egyelektron hullámfüggvények antiszimmetrizált szorzata (Pauli elv)
effektív lokális potenciál (*lokális sűrűség-funkcionál elmélet*)

Az egyelektron hullámfüggvényeket, $\psi_i(\vec{r})$, meghatározó Schrödinger egyenlet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r})$$

N elektron (valószínűség)sűrűsége:
N legalacsonyabb energiájú állapotban
 \rightarrow betöltött állapotok (Pauli elv)

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{i=1 \\ (E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_N)}}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$$

Effektív potenciál:

$$V(\vec{r}) = V_{ne}(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})$$

Elektron és magok közötti Coulomb vonzás:

$$V_{ne}(\vec{r}) = - \sum_{n=1}^M \frac{k Z_n e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_n|}$$

Elektronok közötti Coulomb taszítás:

$$V_{ee}(\vec{r}) = k e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Az antiszimmetrikus sokelektron hullámfüggvény 'maradékaként' fellépő kicserélődési-korrelációs potenciál:

$$V_{xc}(\vec{r}) = V_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

Kristályos anyagok → eltolási szimmetria

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad \text{és} \quad \rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad \longrightarrow \quad |\psi_i(\vec{r})|^2 = |\psi_i(\vec{r} + \vec{R}_n)|^2$$

$$\longrightarrow \quad \psi_i(\vec{r} + \vec{R}_n) = c_{\vec{R}_n} \psi_i(\vec{r}) \quad \text{ahol} \quad c_{\vec{R}_n} \in \mathbb{C} \quad |c_{\vec{R}_n}| = 1$$

rácsvektor felbontása: $\vec{R}_n = \sum_{j=1}^3 n_j \vec{a}_j \quad \longrightarrow \quad c_{\vec{R}_n} = [c_{\vec{a}_1}]^{n_1} [c_{\vec{a}_2}]^{n_2} [c_{\vec{a}_3}]^{n_3}$

Born-Kármán határfeltétel: $M = M_1 M_2 M_3 \quad \longrightarrow \quad \psi_i(\vec{r} + M_j \vec{a}_j) = \psi_i(\vec{r}) \quad (j = 1, 2, 3)$
 (M : elemi cellák száma a kristályban)

$$\longrightarrow [c_{\vec{a}_j}]^{M_j} = 1 \quad \longrightarrow \quad c_{\vec{a}_j} = e^{i2\pi m_j / M_j} \quad (1 \leq m_j \leq M_j)$$

Brillouin-zóna pontjai: $\vec{k} \in \Omega_{BZ} \quad \vec{k} \equiv \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{M_j} \vec{b}_j \quad \longrightarrow \quad c_{\vec{a}_j} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_j} \quad \longrightarrow \quad c_{\vec{R}_n} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$

Bloch-tétel (I.)

$$\psi_{i, \vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi_{i, \vec{k}}(\vec{r})$$

Bloch-tétel (II.)

$$\psi_{i, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{ahol} \quad u_{i, \vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = u_{i, \vec{k}}(\vec{r})$$

Az $u_{i, \vec{k}}$ függvényre vonatkozó Schrödinger egyenlet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \left(e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) \right) + V(\vec{r}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) = E_{i, \vec{k}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{i, \vec{k}}(\vec{r})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \Delta \left(e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) \right) + V(\vec{r}) u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) = E_{i, \vec{k}} u_{i, \vec{k}}(\vec{r})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\Delta u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) + 2i \vec{k} \cdot \vec{\nabla} u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) - k^2 u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) \right] + V(\vec{r}) u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) = E_{i, \vec{k}} u_{i, \vec{k}}(\vec{r})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\vec{\nabla} + i \vec{k} \right)^2 u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r}) u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) = E_{i, \vec{k}} u_{i, \vec{k}}(\vec{r})$$

Bloch függvények a reciprokrácson:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\vec{\nabla} + i\vec{k} + i\vec{G}_h \right)^2 u_{i, \vec{k} + \vec{G}_h}(\vec{r}) + V(\vec{r}) u_{i, \vec{k} + \vec{G}_h}(\vec{r}) = E_{i, \vec{k} + \vec{G}_h} u_{i, \vec{k} + \vec{G}_h}(\vec{r})$$

Könnyen belátható, hogy a fenti egyenlet megoldása:

$$u_{i, \vec{k} + \vec{G}_h}(\vec{r}) = e^{-i\vec{G}_h \cdot \vec{r}} u_{i, \vec{k}}(\vec{r})$$

és az energia sajátérték periodikus a reciproktérben:

$$E_{i, \vec{k} + \vec{G}_h} = E_{i, \vec{k}}$$

ugyanígy a Bloch függvény is periodikus reciproktéren:

$$\psi_{i, \vec{k} + \vec{G}_h}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} + \vec{G}_h) \cdot \vec{r}} u_{i, \vec{k} + \vec{G}_h}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{i, \vec{k}}(\vec{r})$$

A Schrödinger egyenlet megoldása Közel szabad elektron közelítés (síkhullám módszer)

az $u_{i, \vec{k}}$ függvény periodikus a valós rácson $\rightarrow u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_h} e^{i\vec{G}_h \cdot \vec{r}} c_{\vec{G}_h}$

Behelyettesítve az $u_{i, \vec{k}}$ függvényre vonatkozó Schrödinger egyenletbe:

$$\sum_{\vec{G}_h} \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G}_h)^2}{2m} e^{i\vec{G}_h \cdot \vec{r}} c_{\vec{G}_h} + \sum_{\vec{G}_h} V(\vec{r}) e^{i\vec{G}_h \cdot \vec{r}} c_{\vec{G}_h} = E_{i, \vec{k}} \sum_{\vec{G}_h} e^{i\vec{G}_h \cdot \vec{r}} c_{\vec{G}_h}$$

$$\frac{1}{V_0} \int_{V_0} d^3r e^{i(\vec{G}_h - \vec{G}_{h'}) \cdot \vec{r}} = \delta_{\vec{G}_h, \vec{G}_{h'}}$$

$$\sum_{\vec{G}_{h'}} \left(\frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G}_{h'})^2}{2m} \delta_{\vec{G}_h, \vec{G}_{h'}} + V_{\vec{G}_h, \vec{G}_{h'}} \right) c_{\vec{G}_{h'}} = E_{i, \vec{k}} c_{\vec{G}_h}$$

ahol $V_{\vec{G}_h, \vec{G}_{h'}} = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} d^3r V(\vec{r}) e^{-i(\vec{G}_h - \vec{G}_{h'}) \cdot \vec{r}}$ $V_{\vec{G}_h, \vec{G}_{h'}} = V_{\vec{G}_{h'}, \vec{G}_h}^*$

Hermitikus mátrix sajátértékegyenlete

Gond: sok reciprokrácsvektor \rightarrow nagy mátrix
(törzs-elektronok !)

Üres rács

$$V(\vec{r}) = 0 \Rightarrow V_{\vec{G}_h, \vec{G}_{h'}} = 0$$



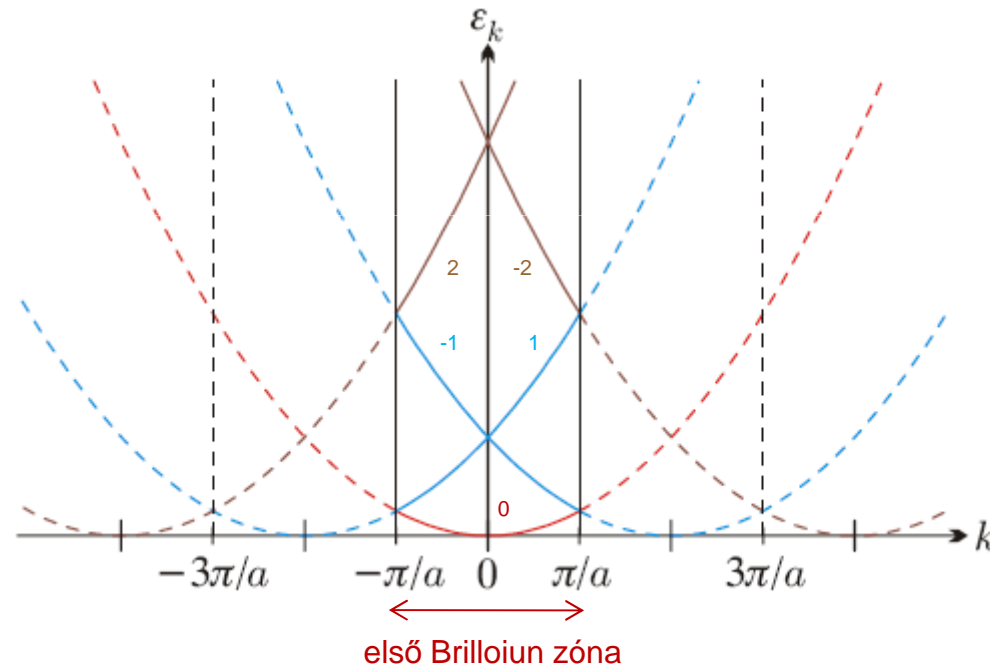
$$E_{i, \vec{k}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G}_i)^2}{2m}$$

(az i indexet a reciprokrács vektoraival azonosítjuk)

Ábrázolás egydimenzióban: rácsállandó a

$$G_i = i \frac{2\pi}{a} \quad (i \in \mathbb{Z}), \quad k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$$

$$E_{i, k}^{(0)} = \frac{\hbar^2 \left(k + i \frac{2\pi}{a}\right)^2}{2m}$$



Ez valójában nem más, mint a szabad elektron energiaspektrumának egyfajta ábrázolása.

Hogy lesznek ebből sávok? Figyelembe kell venni a potenciált: $V(\vec{r}) \neq 0$

A megoldandó sajátérték egyenlet: $\sum_{i'} (E_{i,k}^{(0)} \delta_{i,i'} + V_{i,i'}) c_{i'} = E_{i,k} c_i$

Nézzük meg a szabad megoldásokat a BZ közepén: $k = 0 \implies E_{i,k}^{(0)} = E_{-i,k}^{(0)} = \frac{2i^2 \hbar^2 \pi^2}{ma^2}$

és szélén: $k = \frac{\pi}{a} \implies E_{i,k}^{(0)} = E_{-i+1,k}^{(0)} = \frac{2(i + \frac{1}{2})^2 \hbar^2 \pi^2}{ma^2}$



- (1) $k=0$ pontban a szabad elektron spektrum $i,-i$ ($i=1,2,\dots$) ágai találkoznak
 (2) $k=\pi/a$ ill. $-\pi/a$ pontokban az $i,-i+1$ ill. $-i,i-1$ ($i=1,2,\dots$) ágak találkoznak } \rightarrow kétszeres elfajultság

Oldjuk meg a sajátérték egyenletet úgy, hogy feltételezzük:

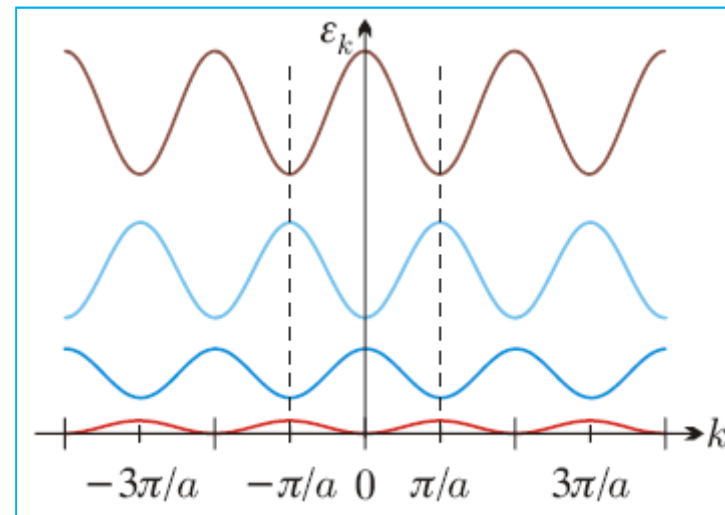
(1) a $V_{i,-i}$ mátrixelemek (2) a $V_{i,-i+1}$ vagy a $V_{-i,i-1}$ mátrixelemek zérustól különböznek, a többi viszont zérus!

$$\begin{pmatrix} \frac{2i^2 \hbar^2 \pi^2}{ma^2} & V_{i,-i} \\ V_{i,-i}^* & \frac{2i^2 \hbar^2 \pi^2}{ma^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_i \\ c_{-i} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_i \\ c_{-i} \end{pmatrix} \implies \det \begin{pmatrix} \frac{2i^2 \hbar^2 \pi^2}{ma^2} - E & V_{i,-i} \\ V_{i,-i}^* & \frac{2i^2 \hbar^2 \pi^2}{ma^2} - E \end{pmatrix} = 0$$

$$\implies E_{\pm} = \frac{2i^2 \hbar^2 \pi^2}{ma^2} \pm |V_{i,-i}| \implies \text{az elfajultság megszűnik (felhasad)}$$

ugyanígy a (2) esetre:

$$k = \frac{\pi}{a} \implies E_{\pm} = \frac{2(i + \frac{1}{2})^2 \hbar^2 \pi^2}{ma^2} \pm |V_{i,-i+1}|$$



A Schrödinger egyenlet megoldása Szoros kötésű közelítés

Kiindulási pont: lokalizált (atomi kiterjedésű) atomi megoldások $\varphi_\alpha(\vec{r})$ $\alpha = (n, l, m)$
kvantumszámok

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_\alpha(\vec{r}) + V_a(\vec{r}) \varphi_\alpha(\vec{r}) = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(\vec{r})$$

$V_a(\vec{r})$ atomi potenciál
 ε_α 'on-site' energia

Közelítő Bloch-függvény

$$\psi_{\alpha, \vec{k}}(\vec{r}) \simeq \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Átfedési integrálok

$$\gamma_{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n) = \int d^3r \varphi_\alpha^*(\vec{r} + \vec{R}_n) [V(\vec{r}) - V_a(\vec{r})] \varphi_{\alpha'}(\vec{r}) \simeq \delta_{\alpha\alpha'} \gamma_\alpha(\vec{R}_n)$$

Energia sajátérték
(diszperziós reláció)

$$E_{\alpha, \vec{k}} = \varepsilon_\alpha + \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \gamma_\alpha(\vec{R}_n)$$

Példa: Egyszerű köbös rács s-elektronsávja elsőszomszéd közelítésben $\gamma_s(100) \neq 0$

$$E_{s, \vec{k}} = \varepsilon_s + 2\gamma_s(100) [\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$$

Sávszélesség $12 \gamma_s(100)$

Diszperziós reláció a BZ közepén $\vec{k} \rightarrow 0$

$$E_{s, \vec{k}} \approx E_{s0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

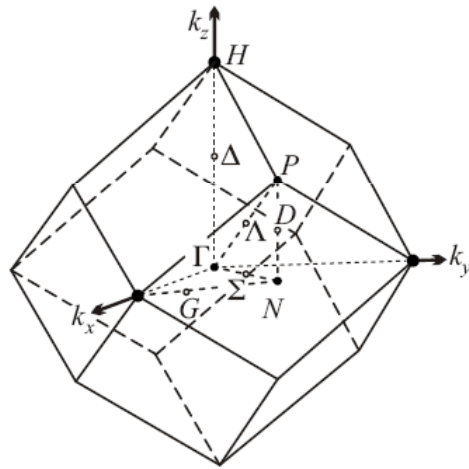
$$E_{s0} = \varepsilon_s + 6\gamma_s(100)$$

effektív tömeg

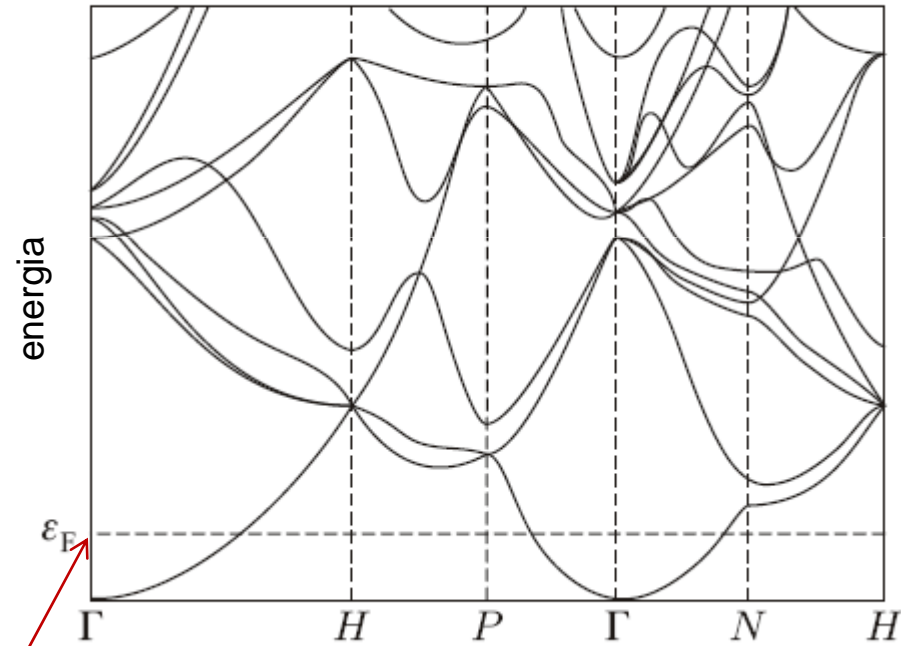
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma_s(100) a^2}$$

Példa: Tércentrált köbös (bcc) Na kristály számolt sávszerkezete

Na: betöltött 1s, 2s és 2p héj → törzselektronok
3s¹ → 1 vegyérték elektron



Brillouin-zóna a nevezetes pontokkal



k-pontok a Brillouin zónában

legmagasabb betöltött energiaszint: Fermi energia

Fémek elektronszerkezetét jellemző néhány fontos mennyiség

(1) Állapotsűrűség: adott energián található állapotok száma

$$D(\varepsilon) = 2 \sum_{i, \vec{k} \in BZ} \delta(\varepsilon - E_{i, \vec{k}}) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{BZ} d^3k \delta(\varepsilon - E_{i, \vec{k}})$$

szabad elektronok: $D(\varepsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3k \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) = \frac{V}{\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)$

$$\stackrel{y=k^2}{=} \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty dy \sqrt{y} \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 y}{2m}\right) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty dy \sqrt{y} \delta\left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} - y\right)$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

Állapotok száma: $N(\varepsilon) = \int^{\varepsilon} D(\varepsilon') d\varepsilon'$ szabad elektronok: $N(\varepsilon) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{3/2}$

(2) Fermi energia: az állapotszám megegyezik az elektronok számával $\rightarrow N = N(\varepsilon_F)$

szabad elektronok: $n = \frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2} \rightarrow \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$

(3) Állandó energiájú felületek: i -ik sáv ε energiájú pontjai által meghatározott felület, $S_i(\varepsilon)$

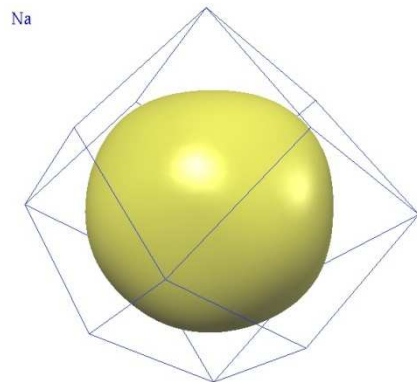
$$D_i(\varepsilon)d\varepsilon = N_i(\varepsilon + d\varepsilon) - N_i(\varepsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{S_i(\varepsilon)} dS dk = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{S_i(\varepsilon)} \frac{dS}{|\nabla_k E_{i, \vec{k}}|} d\varepsilon$$

i -ik sáv állapotsűrűsége: $D_i(\varepsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{S_i(\varepsilon)} \frac{dS}{|\nabla_k E_{i, \vec{k}}|}$

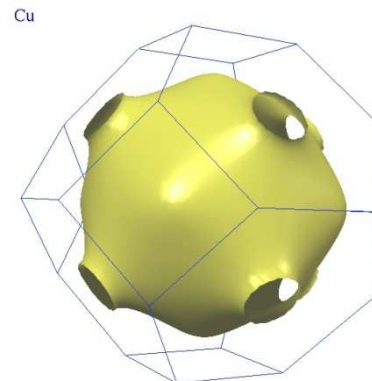


Legfontosabb állandó energiájú felület: **Fermi felület**

Nátrium

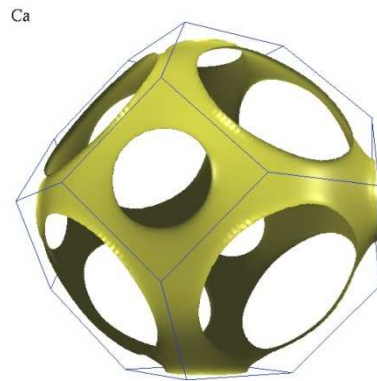


Réz

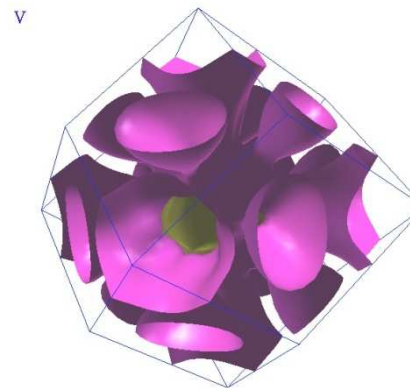


Azonban általában igen bonyolult:

Kálcium



Vanádium

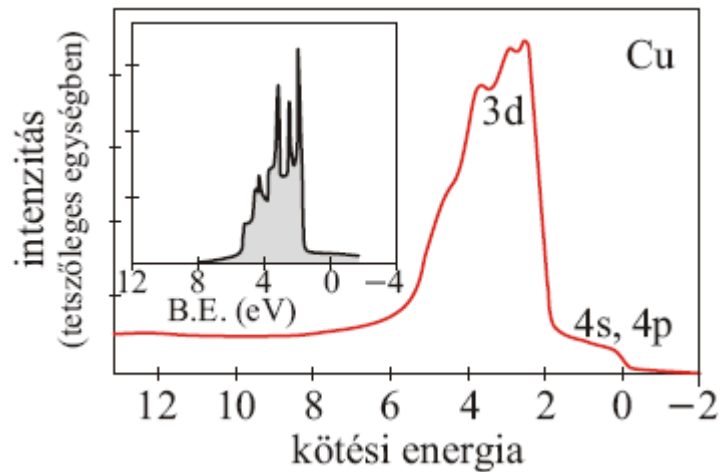
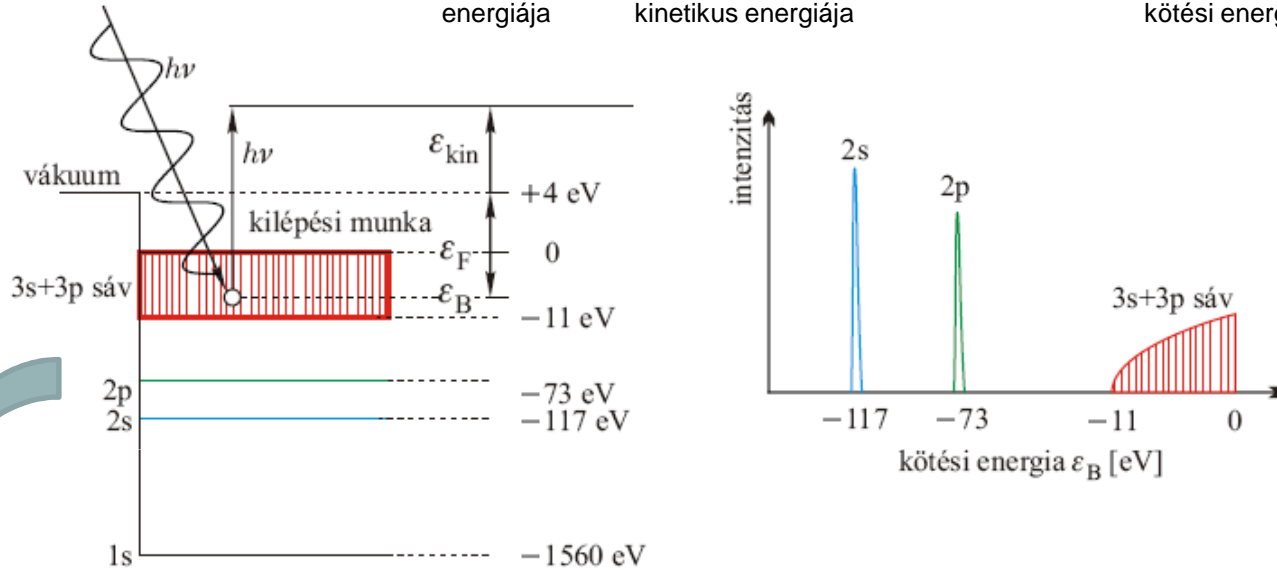


Az állapotsűrűség kísérleti meghatározása: Fényelektromos spektroszkópia

A. Einstein (1905)

$$h\nu = \varepsilon_{kin} + W + \varepsilon_B$$

besugárzott foton energiája kilépő elektron kinetikus energiája kilépési munka az elektron kötési energiája



A réz vegyértéksávjának mért (piros vonal) és számolt (beszúrt ábra) fényemissziós intenzitása