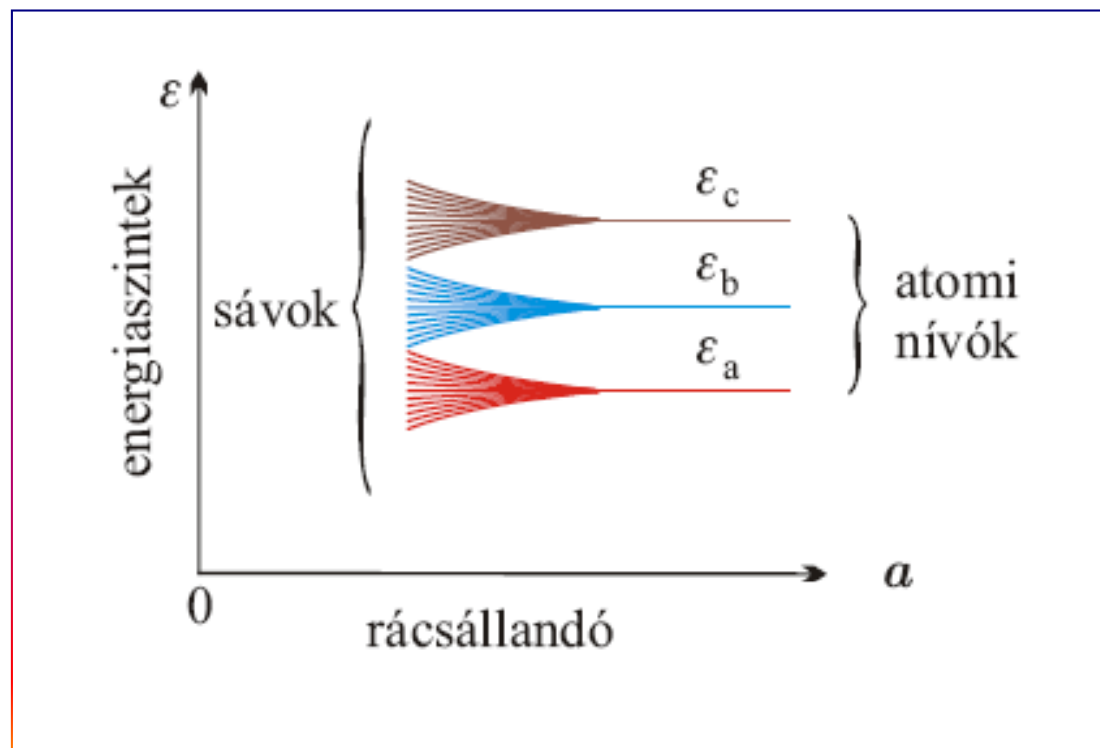


Szilárdtestek elektronszerkezete

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)

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

Kristályos anyagok → eltolási szimmetria

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

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

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 első megfogalmazása

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

A Bloch-tétel második megfogalmazása:

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

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

$$\frac{1}{2m} \left(\vec{k} + \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right)^2 u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r}) u_{i, \vec{k}}(\vec{r}) = E_{i, \vec{k}} u_{i, \vec{k}}(\vec{r})$$

Az energiasajátérték periodikus függvény a reciproktérben:

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

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

az $u_{i, \vec{k}}$ függvény periodikus a valós rácson



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

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

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



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

egyszerű (szimmetrikus) mátrix sajátértékegyenlete

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

Üres rács

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



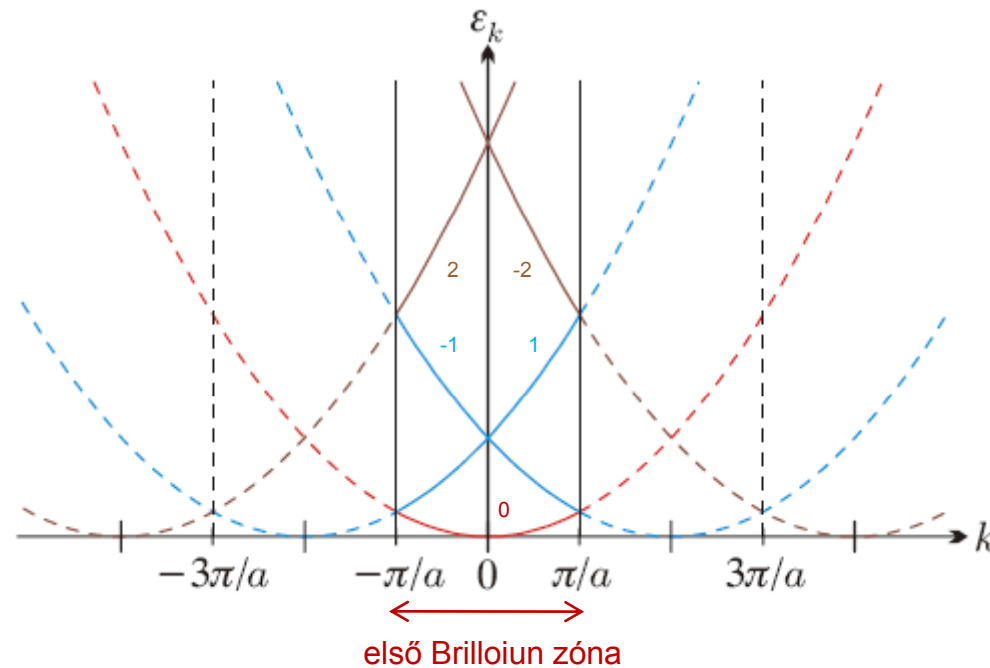
$$E_{i, \vec{k}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G}_i)^2}{2m}$$

(az i indexet a reciprokrács vektoraival azonosítjuk)

Ábrázolás egydimenzióban (rácsállandó: a)

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

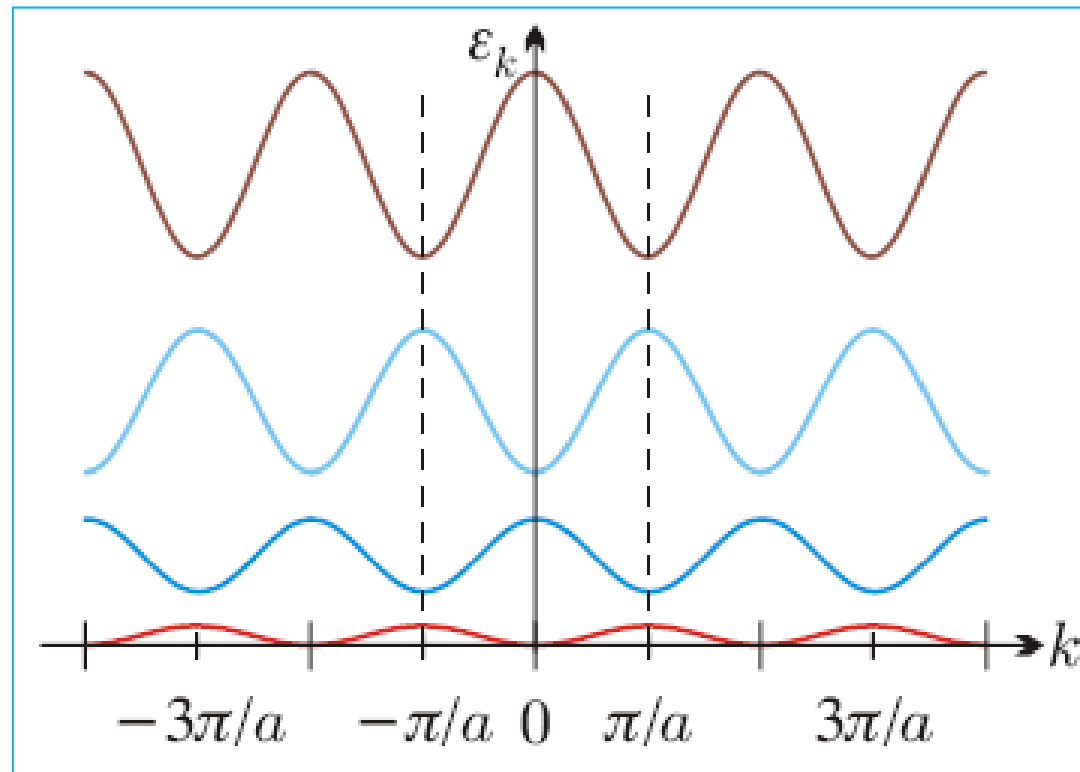
$$E_{i, k}^{(0)} = \frac{\hbar^2 \left(k + i \frac{2\pi}{a}\right)^2}{2m}$$



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

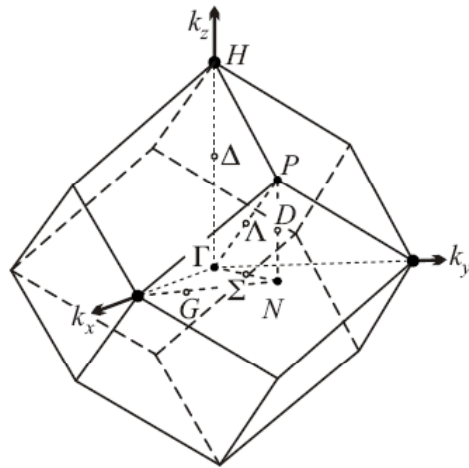
Hogy lesznek ebből sávok? Figyelembe kell venni a potenciált: $V(\vec{r}) \neq 0$

A Brillouin zóna közepén és határán az elfajultság megszűnik:

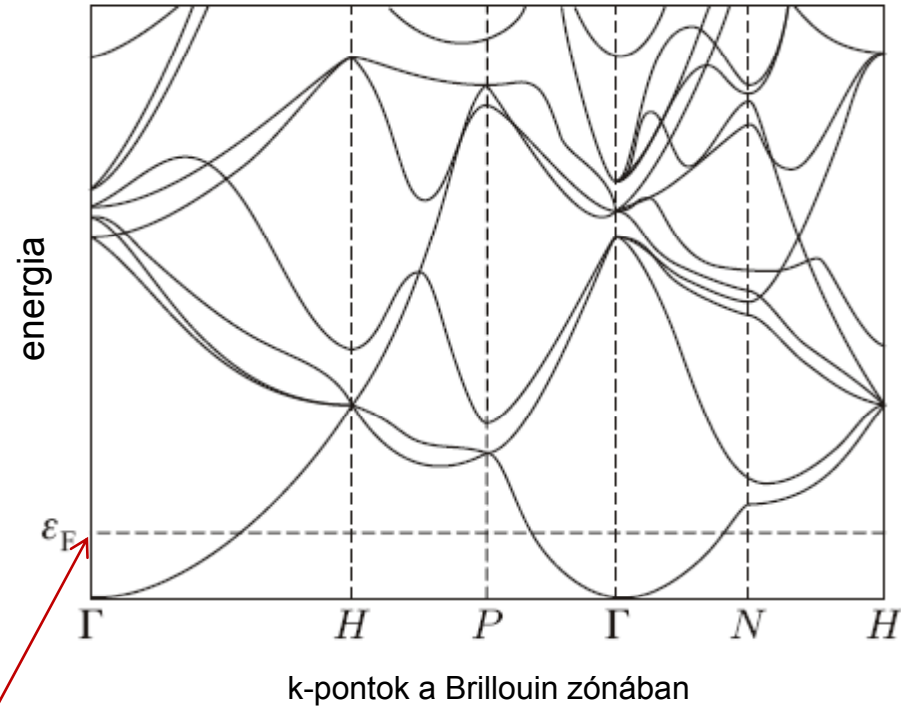


Példa: Tércentrált köbös (bcc) Na kristály számolt sávszerkezete

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



Brillouin-zóna a nevezetes pontokkal



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

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

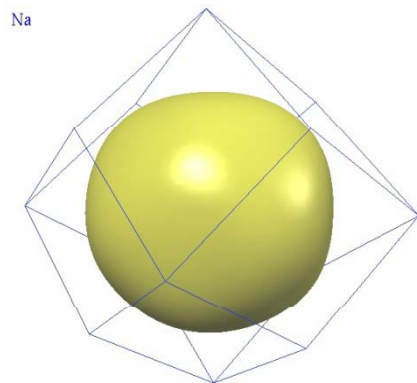
(2) **Fermi energia:** az állapotszám megegyezik az elektronok számával $\rightarrow N = N(\varepsilon_F)$

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

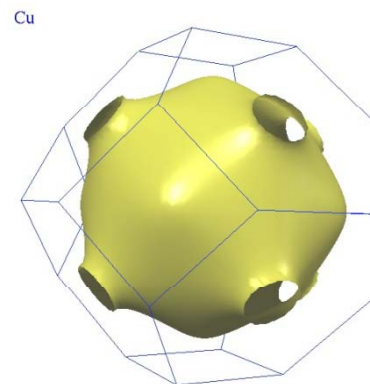
(3) **Állandó energiájú felületek:** i -ik sáv ε energiájú pontjai által meghatározott felület

Legfontosabb állandó energiájú felület: **Fermi felület**

Nátrium

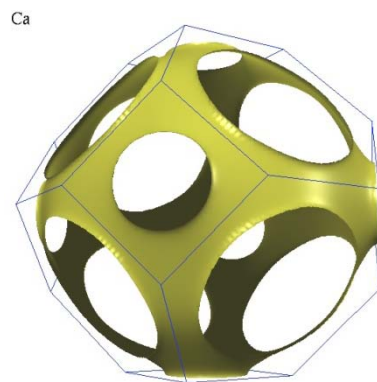


Réz

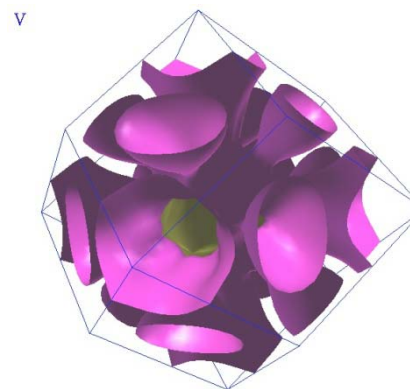


Azonban általában igen bonyolult:

Kálcium



Vanádium

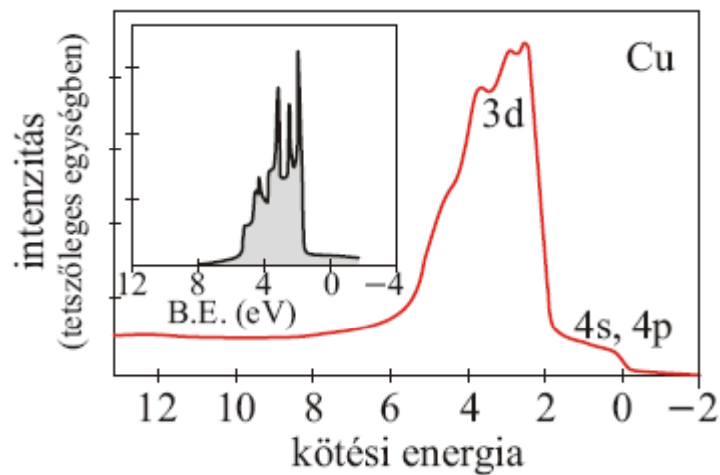
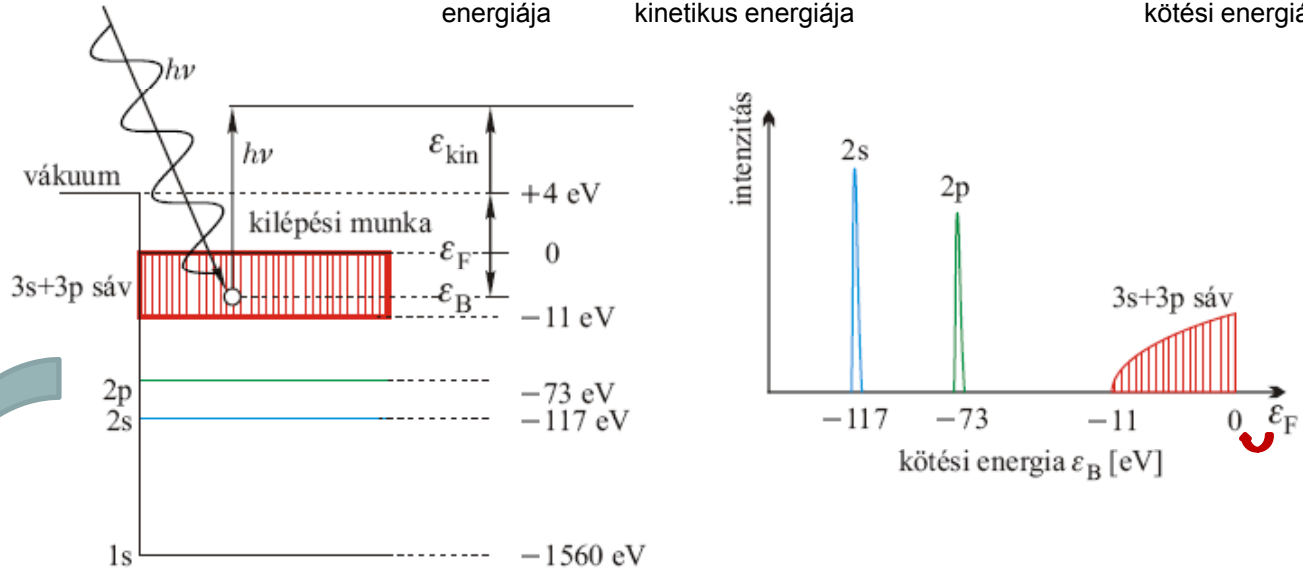


Az állapotsűrűség kísérleti meghatározása: **Fényelektromos spektroszkópia (XPS)**

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 és számolt (beszűrt ábra) fényemissziós intenzitása