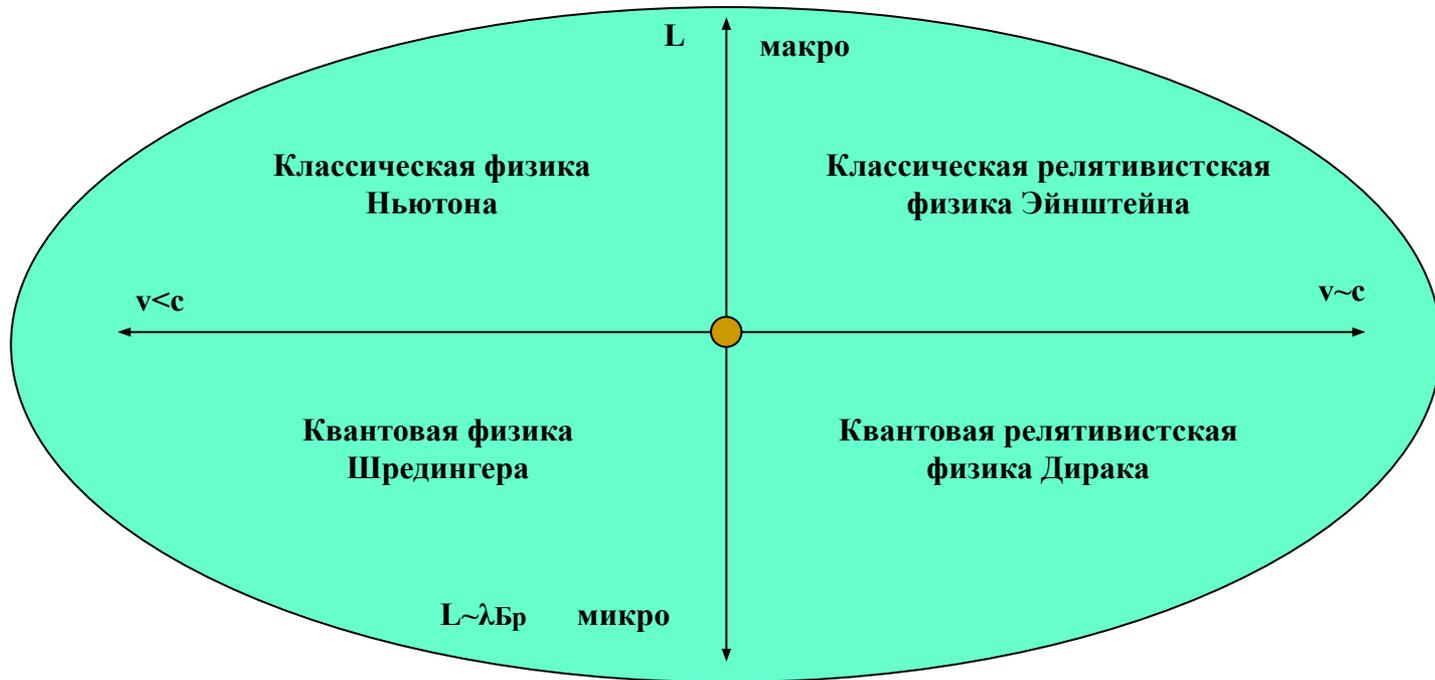


ТЕМА 3

Основные положения квантовой механики и физики твердого тела

Зонная теория





Луи де Бройль (1892 (1892 - 1987))

Соотношение де-Бройля

$$\lambda_{\text{дБ}} = \frac{h}{p} = \frac{h}{m^* \cdot v}$$

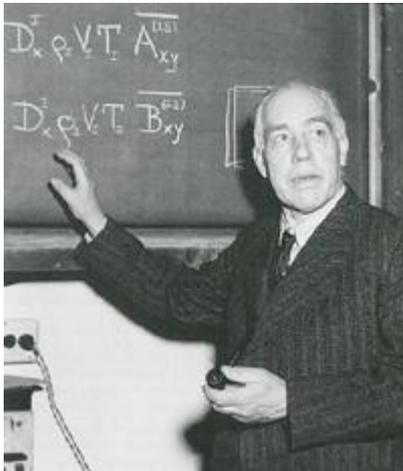
Постулаты квантовой физики

Квантово-механические операторы

Волновая функция $\Psi(r,t)$



Эрвин Шрёдингер (1887 (1887-1961))



Нильс Бор (1885 -1962)

Уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{d\Psi(r,t)}{dt} = \hat{H}\Psi(r,t)$$

$$\psi(r,t) = C \cdot e^{i(\omega \cdot t - k \cdot r)}$$

Соотношение неопределенностей

Гейзенберга

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$



Вернер Гейзенберг (1901 (1901-1976))

Постулат 1

-Существует некоторая комплексная функция $\Psi(r,t)$ (1), наз. функцией состояния или волновой функцией механической системы, такая, что вероятность найти систему в момент времени t в области $r \div (r+dr)$ равна (4)

Постулат 2

-Любой наблюдаемой физической (макроскопической) величине L соответствует линейный эрмитовый оператор \hat{L} такой, что

$$\bar{L} = \int \Psi^* \hat{L} \Psi dr$$

Постулат 3

-Волновая функция $\Psi(r,t)$ есть решение уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{d\Psi(r,t)}{dt} = \hat{H}\Psi(r,t)$$

$$\bar{\Psi}(\vec{r},t) = A \exp[-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})] \quad (1)$$

$$\Psi_{12}(\vec{r}) = a\Psi_1(\vec{r}) + b\Psi_2(\vec{r}) \quad (2)$$

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n; \quad \sum_n |a_n|^2 = 1 \quad (3)$$

$$|\Psi(r,t)|^2 = \Psi(r,t) \cdot \Psi^*(r,t) \quad (4)$$

$$\int \Psi(r,t) \Psi^*(r,t) dr = 1 \quad (5)$$

$$\int \Psi_n(r) \cdot \Psi_m^*(r) dr = \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & n=m \\ 0 & n \neq m \end{cases} \quad (6)$$

Ф-я Дирака

оператор импульса: $\hat{p} = -i\hbar \nabla \quad (7)$

оператор кинетической энергии: $\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (8)$

оператор потенциальной энергии: $\hat{U} = U \quad (9)$

оператор полной энергии: $\hat{H} = \hat{E} + \hat{U} \quad (10)$

Принцип дополнительности — (1927 г. Нильс Бор):

Согласно этому принципу, для полного описания квантовомеханических явлений необходимо применять два взаимоисключающих («дополнительных») набора классических понятий, совокупность которых даёт исчерпывающую информацию об этих явлениях как о целостных. Например, дополнительными в квантовой механике являются пространственно-временная и энергетически-импульсная картины.

Стационарное уравнение Шредингера

1. Свободная частица

$$V(r) \equiv 0$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + E\psi(r) = 0 \quad (1)$$

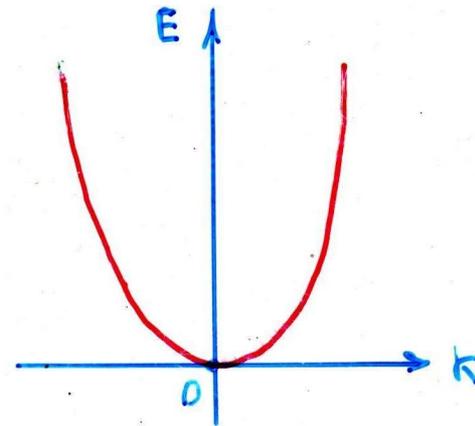
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2)$$

$$\psi(r) = A e^{-ikr} + B e^{ikr} \quad (3)$$

$$\psi(r) = A \sin(kr) \quad (4)$$

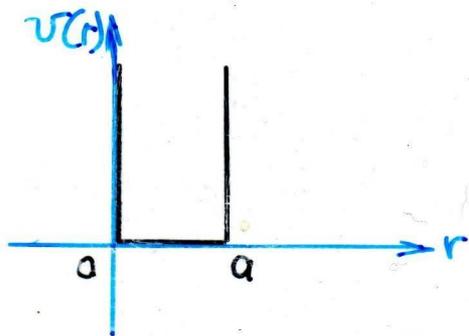
$$\Psi(r,t) = A e^{-i(\omega t + kr)} \quad (5)$$

Волна де Бройля



Стационарное уравнение Шредингера

2. Потенциальная яма (ПНЯ)



$$V(r) = \begin{cases} 0, & 0 \leq r \leq a \\ \infty, & 0 \geq r \geq a \end{cases} \quad (6)$$

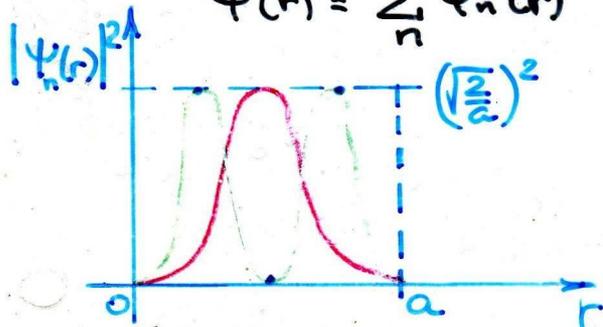
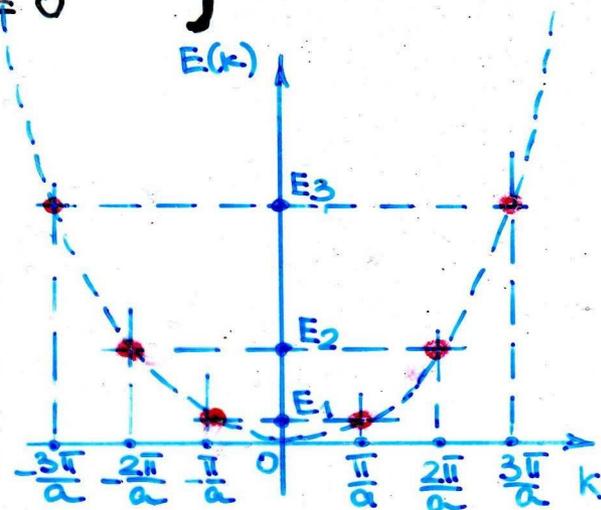
Гр. ч. усл.
 $\Psi(r) = 0$

$$\Psi_n(r) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(\vec{k}_n \vec{r}) \quad (7)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m a^2} \quad (8)$$

$$k_n = \pm \frac{\pi}{a} n, \quad n=1,2,3 \quad (9)$$

$$\Psi(r) = \sum_n \Psi_n(r) \quad (10)$$



$$|\Psi_n(r)|^2 = \frac{2}{a^2} \sin^2\left(\frac{\pi}{a} nr\right)$$

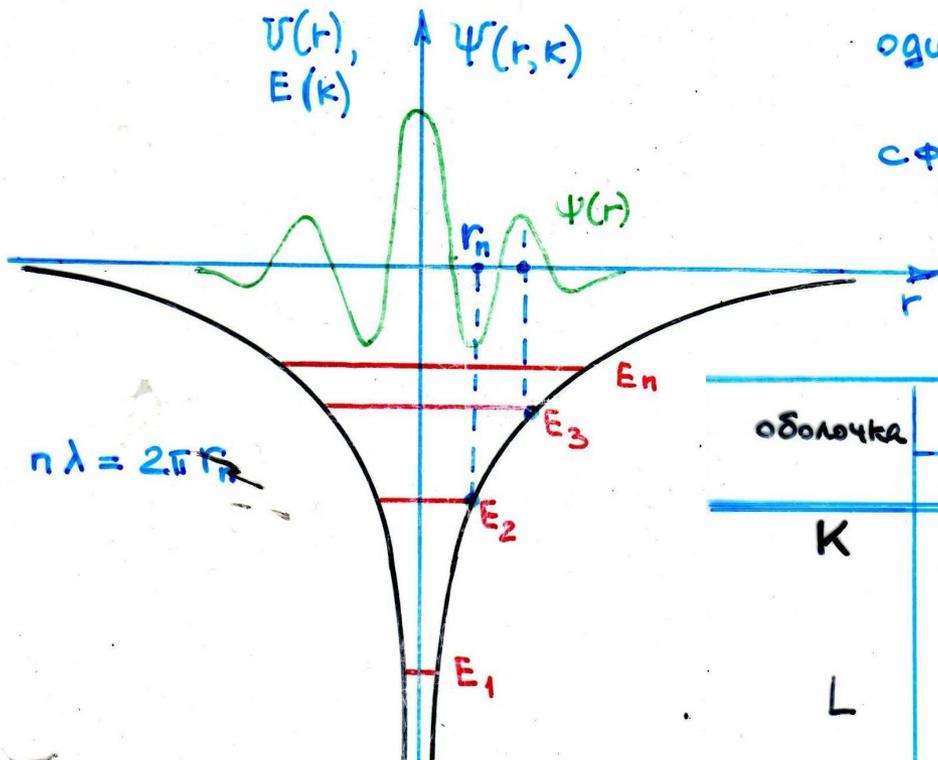
3. Уравнение Шредингера для водородоподобного атома

одиночный атом,
сферическая симметрия

$$U(r) = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

$$E_n = -E_1 \frac{z^2}{n^2} \quad (2)$$

$$E_1 = 13,55 \text{ эВ} \quad (3)$$



$n\lambda = 2\pi r$

l	0	1	2
	s	p	d

K	1s
KL	2s 2p
KLM	3s 2p 3p

оболочка	квантовое число				энергетический спектр
	n	l	m	s	
K	1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	$\uparrow\downarrow$ _____
L	2	+1	+1	$\pm \frac{1}{2}$	$\uparrow\downarrow$ _____
		0	0		$\uparrow\downarrow$ _____
		-1	-1		$\uparrow\downarrow$ _____
M	3	+2	+2	$\pm \frac{1}{2}$	$\uparrow\downarrow$ _____
		+1	+1		$\uparrow\downarrow$ _____
		0	0		$\uparrow\downarrow$ _____
		-1	-1		$\uparrow\downarrow$ _____
		-2	-2		$\uparrow\downarrow$ _____

4. Туннельный эффект

Туннельный эффект, туннелирование

— преодоление микрочастицей—

преодоление микрочастицей потенциального барьера

в случае, когда её полная энергия

(остающаяся при туннелировании неизменной)

меньше высоты барьера.

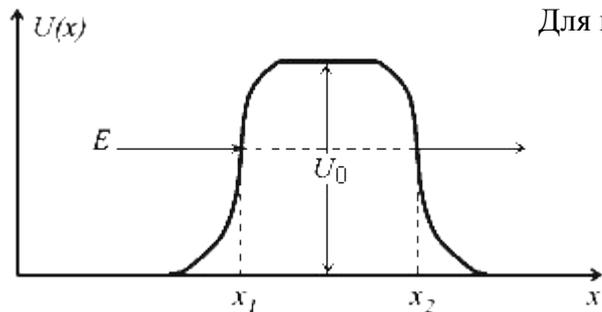
Возможность прохождения частицы сквозь потенциальный барьер обусловлена **требованием непрерывности волновой функции** на стенках потенциального барьера. .

Для характеристики величины туннельного эффекта вводится **коэффициент прозрачности барьера**, равный модулю отношения плотности потока прошедших частиц к плотности потока упавших:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_{\text{pot}})\psi = 0$$

$$U_{\text{pot}} > E$$

$$D = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2}$$



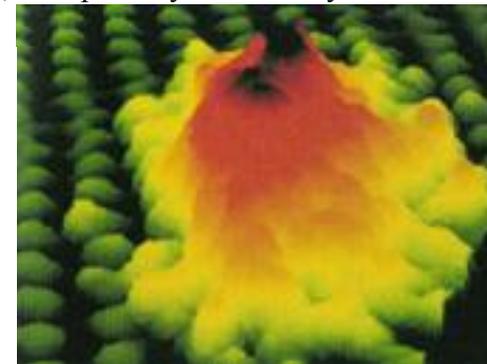
Для прямоугольного потенциального барьера

$$D \cong D_0 \exp\left(-\frac{2a\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar}\right)$$

Когда прибор «нащупывает» атом, ток возрастает за счет усиления утечки электронов в результате туннельного эффекта, а в промежутках между атомами ток падает.

Пример образа атомной структуры, полученного при помощи электронного микроскопа, использующего квантовый туннельный эффект.

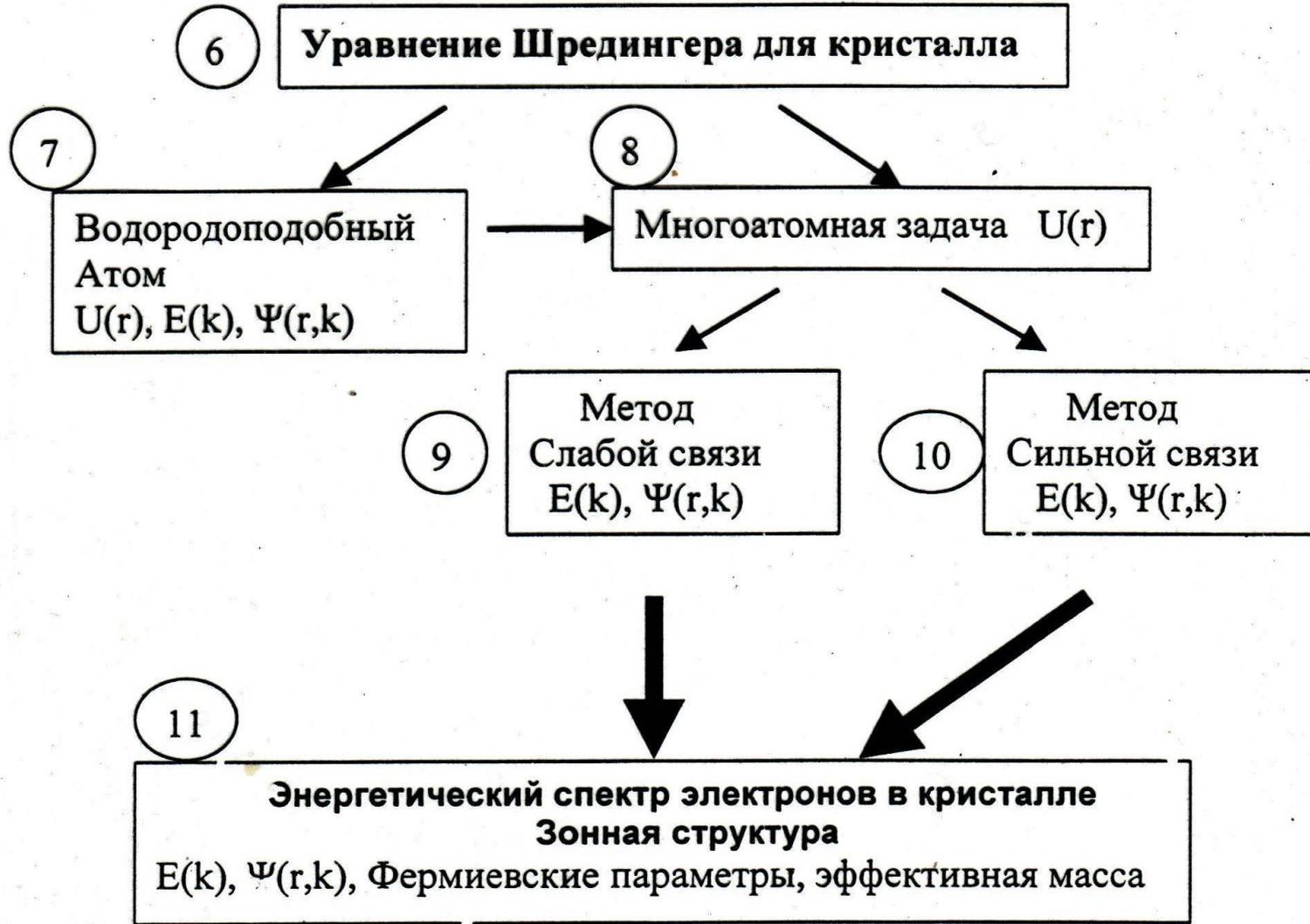
Атомы золота (желтые, красные и коричневые) — в три слоя — на графитовой подложке



Для потенциального барьера произвольной формы

$$D \cong D_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right)$$

Уравнение Шредингера для кристалла



Уравнение Шредингера для кристалла
(постановка задачи)

$$\hat{H} \Psi(r_i, R_\alpha) = E \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (1)$$

$$\hat{H} = \hat{E}_e + \hat{E}_\alpha + \hat{U}_e + \hat{U}_\alpha + \hat{U}_{e\alpha} + \hat{S} \quad (2)$$

$$\hat{E}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i; \quad \hat{E}_\alpha = \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_\alpha;$$

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r_{ij}}; \quad \hat{U}_\alpha = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 R_{\alpha\beta}};$$

$$\hat{U}_{e\alpha} = \sum_{i, \alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (3)$$

Методы решения:

$$(4) \quad \boxed{\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_k \hat{H}_k \\ \Psi &= \prod_k \Psi_k \end{aligned}}$$

система
k-уравнений
для одночастичной задачи

Уравнение Шредингера для кристалла (продолжение)

Методы решения:

① Адиабатическое приближение:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_a \quad ; \quad \Psi = \Psi_e \cdot \Psi_a \quad (5)$$
$$(6) \begin{cases} \hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e & \hat{H}_e = \hat{E}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ea} \quad ; \quad \hat{V}_e(\vec{r}_e) \\ \hat{H}_a \Psi_a = E_a \Psi_a & \hat{H}_a = \hat{E}_a + \hat{V}_{aa} + \hat{V}_{ea} \end{cases}$$

② Одноэлектронное приближение:

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{H}_i \quad ; \quad \hat{H}_i = \hat{E}_i + \Omega_i(r_i) + V_i(r_i)$$

$$\hat{V}_e = \sum_{i \neq j} V_{ij}(\vec{r}_{ij}) = \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) \quad ; \quad V_i(r_i) \equiv V_{ea}$$

j -электрон в поле всех остальных $(i-j)$ электронов
 \equiv самосогласованное поле

③ Потенциальное поле для i -электрона:

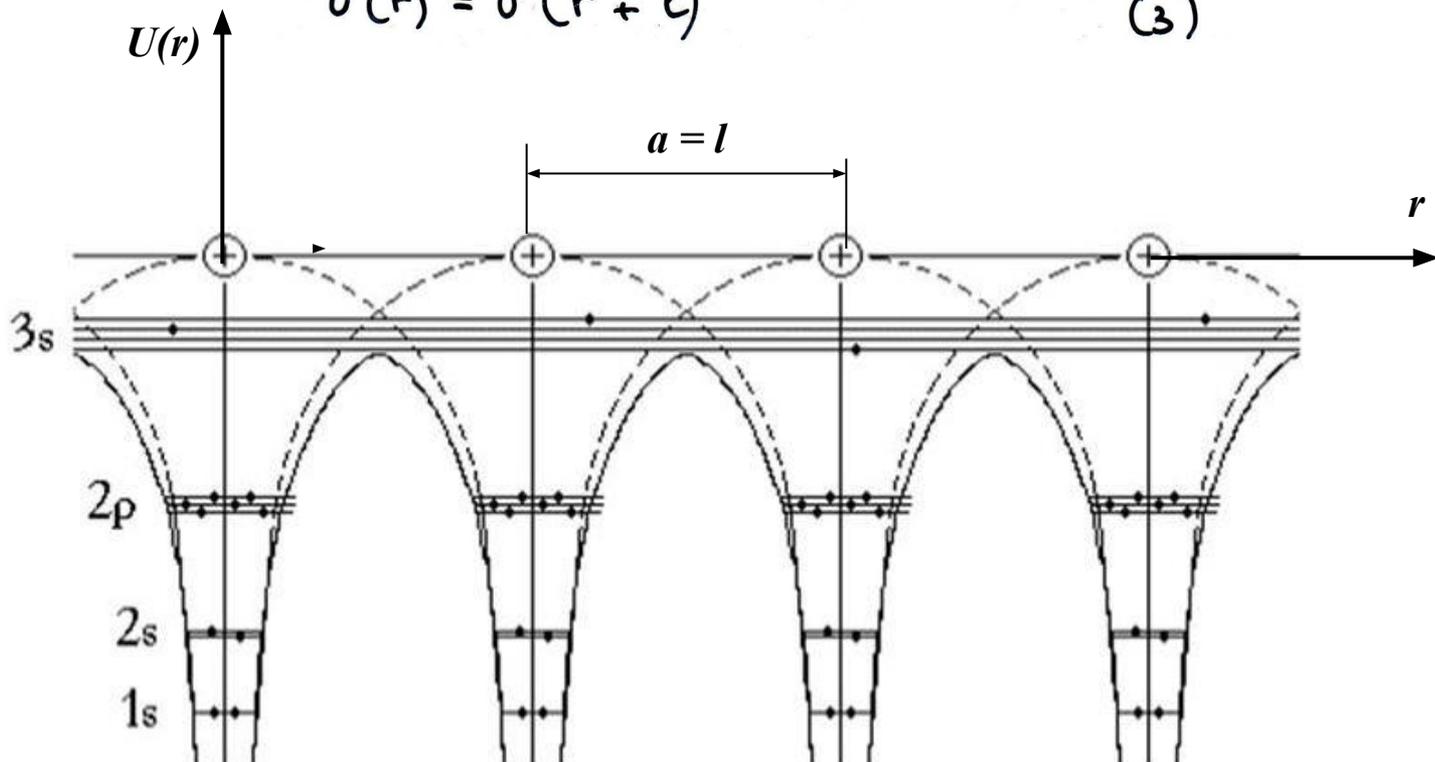
$$V(r) = \Omega_i(r_i) + V_i(r_i)$$

Уравнение Шредингера для кристалла
(одномерный случай, водородоподобные атомы)
 (одноэлектронное приближение)

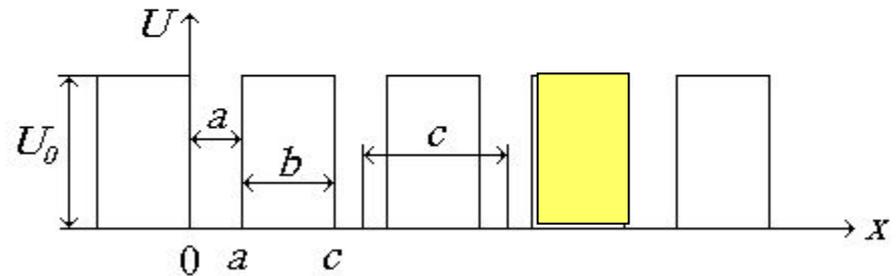
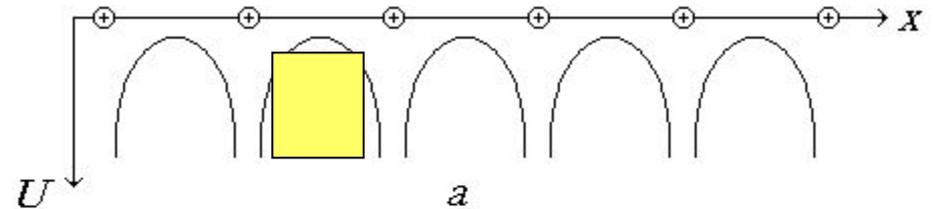
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{U}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E(\vec{k}) \psi(\vec{r}) \quad (1)$$

$$\hat{U}(\vec{r}) = U(\vec{r}) = \sum_i V_i(\vec{r}_i) + V_{i-A}(\vec{r}_i) \quad (2)$$

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{a}) \quad (3)$$



Решение уравнения Шредингера для кристалла по Модели Кронига – Пенни для потенциального рельефа $U(r)$



б

Изменение потенциальной энергии электрона:
 а - в реальном кристалле; б - в модели Кронига-Пенни

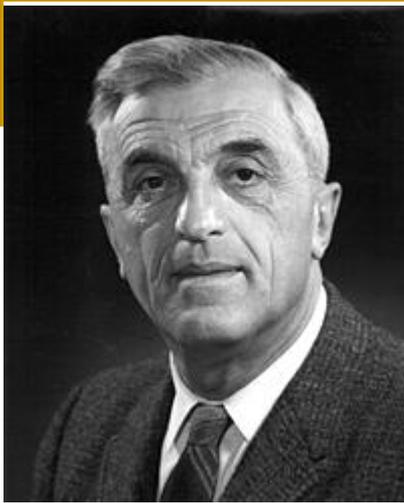
$P = U_0 a_0$ мощность барьера

$P \rightarrow 0$, слабая связь (валентные электроны), свободная частица

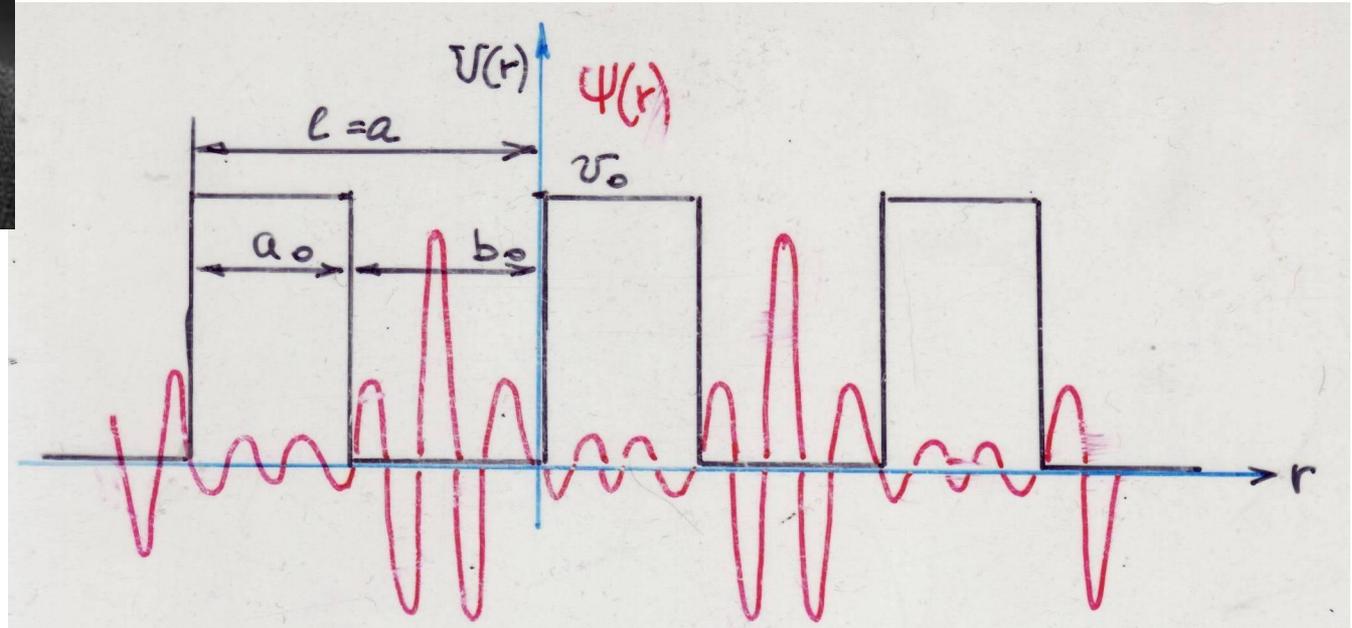
$P \rightarrow \infty$, сильная связь (внутренние или локализованные электроны), связанная частица

Теорема Бло́ха

Нобелевская премия по физике 1952 г.



Феликс Блох
(1905- 1983)

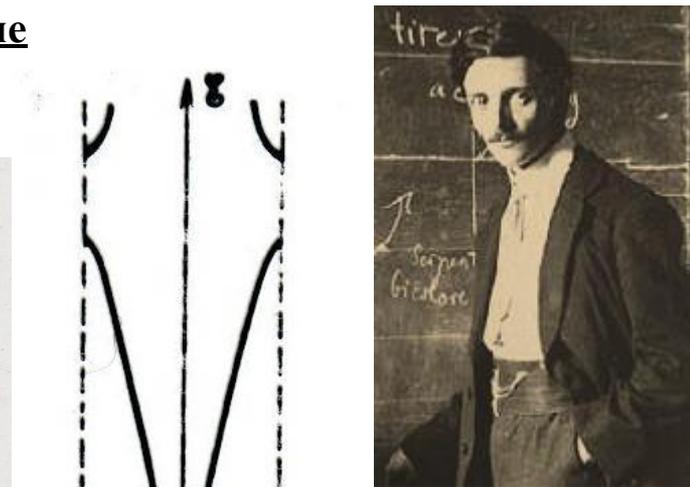
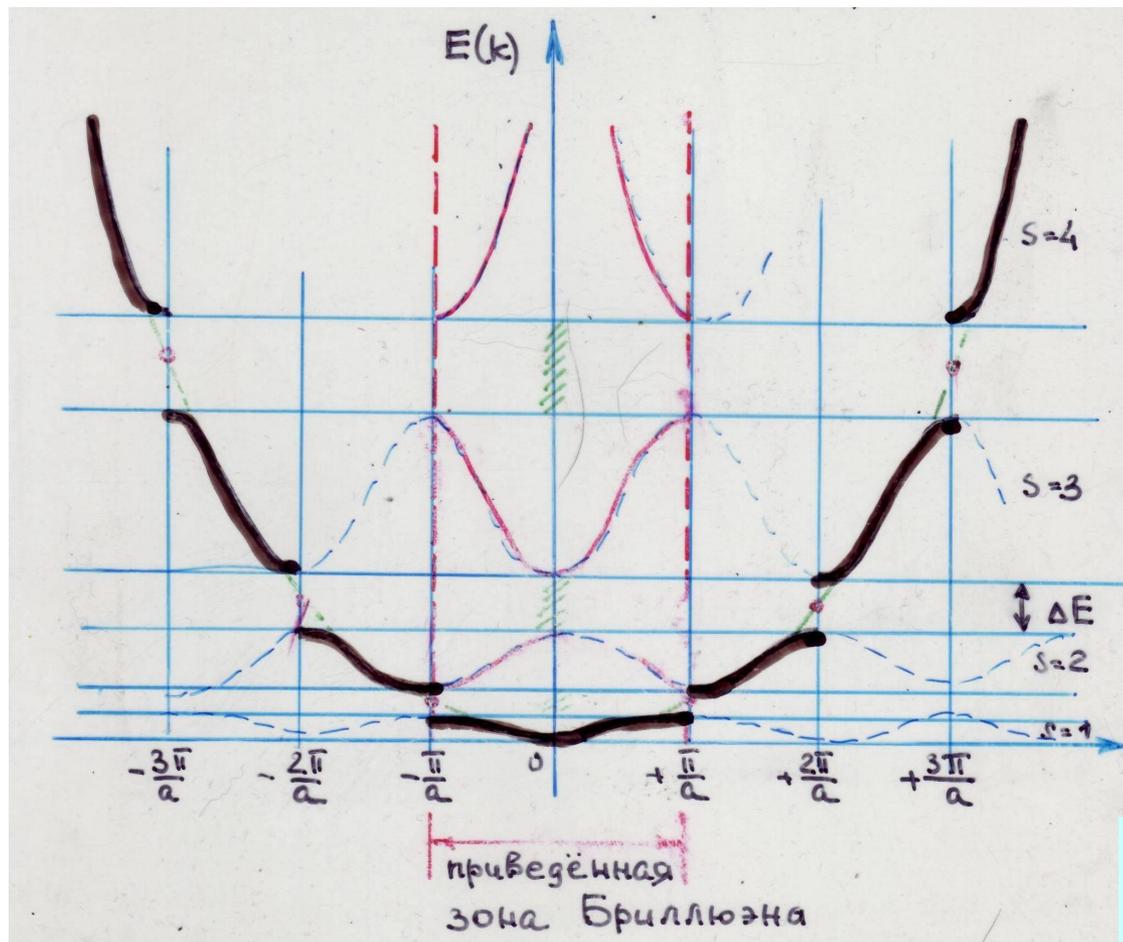


$$\psi_{nk} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}), \quad u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r}),$$

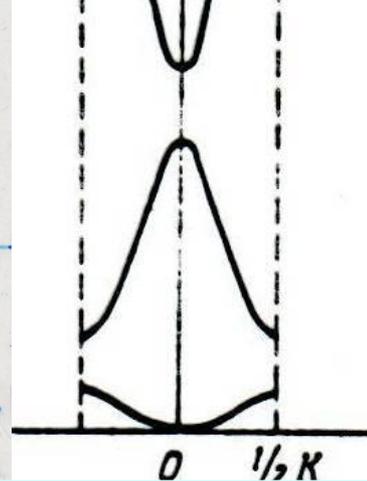
Энергетический спектр электронов в кристалле

Метод слабой связи

Расширенная зонная схема



Леон Бриллюэн
(1889-1969)



Приведённая зонная
Бриллюэна

Возникновение запрещённых зон связано с тем, что для электронных волн определённых длин на границе зоны Бриллюэна возникает условие *брегговского* отражения, и электронная волна отражается от границы зоны.

Энергетический спектр электронов в кристалле

Метод сильной связи

$$E(\kappa) = E_a + C \pm 6|A|$$

куб. кристалл:

$$E(\kappa) = E_a + C + 2A(\cos \kappa_x a + \cos \kappa_y a + \cos \kappa_z a)$$

A - обменная энергия

C - усредненная потенциальная энергия электрона в поле всех остальных ядер

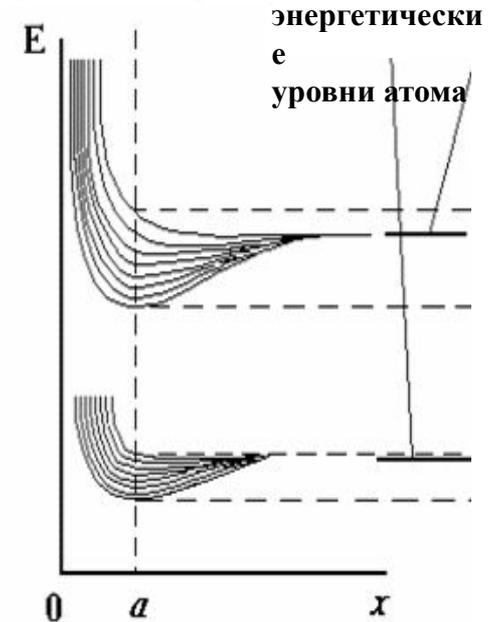
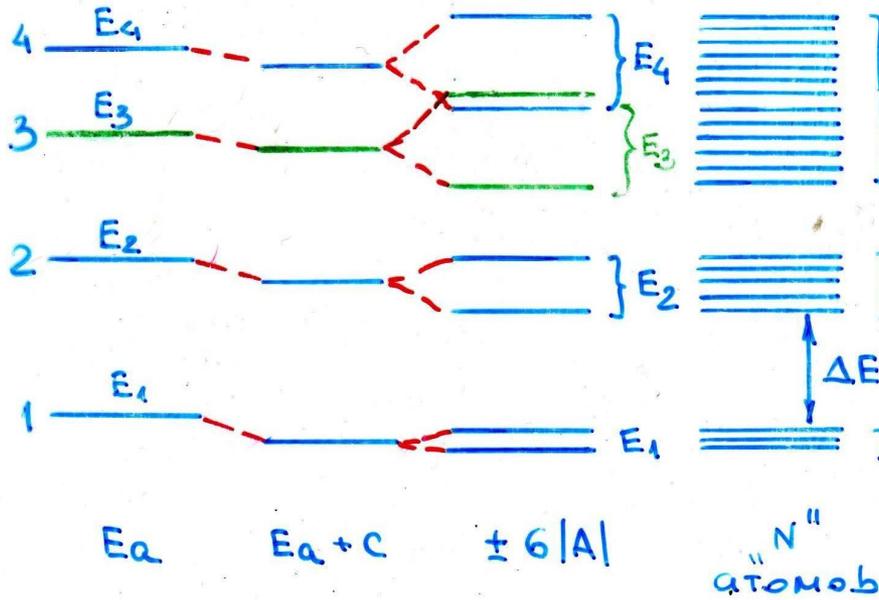
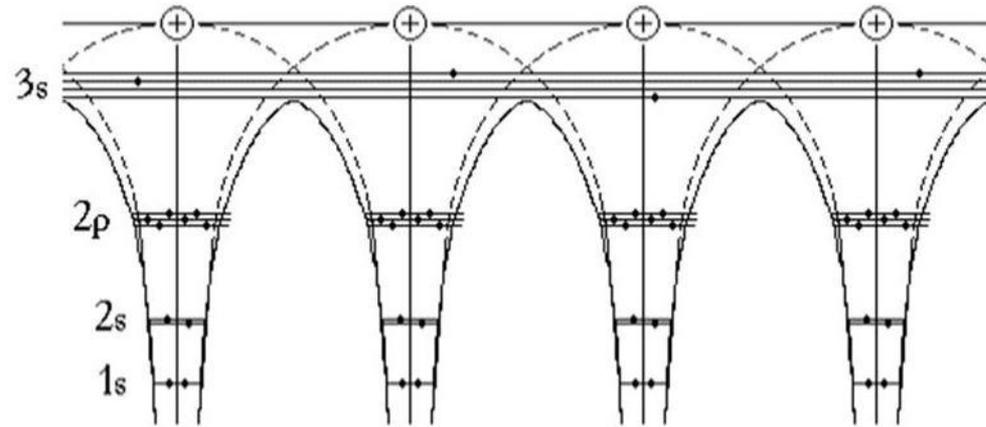


Рис.2.2. Расщепление энергетических уровней атома

Влияние ограниченного размера кристалла

Граничные условия Борна-Кармана: $\Psi(x,y,z) = \Psi(x + a, y + b, z + c)$

$$\begin{aligned}\psi(x + a, y + b, z + c) &= u_k(x + a, y + b, z + c) \cdot e^{i(k_x(x+a) + k_y(y+b) + k_z(z+c))} = \\ &= u_k(x, y, z) \cdot e^{ikr} = \psi(x, y, z)\end{aligned}$$

$$e^{i(k_x(x+a) + k_y(y+b) + k_z(z+c))} = 1$$

$$e^{i(k_x a)} = 1 \quad e^{i(k_y b)} = 1 \quad e^{i(k_z c)} = 1$$

$$k_x a = 2\pi n_1; k_x = \frac{2\pi}{a} n_1$$

Разрешенные значения компонентов волнового вектора определяют *Зоны Бриллюэна*.

$$k_x = \frac{2\pi}{a} n_1 \quad k_y = \frac{2\pi}{b} n_2 \quad k_z = \frac{2\pi}{c} n_3$$

При n_1, n_2, n_3 получаем 1-ю *Зону Бриллюэна*

$$-\frac{\pi}{a} n \leq k \leq \frac{\pi}{a} n$$

Всего в зоне Бриллюэна N разрешенных состояний – (квазидискретных состояний), N -число атомов

Физический смысл Зоны Бриллюэна

При описании электронной структуры кристалла:

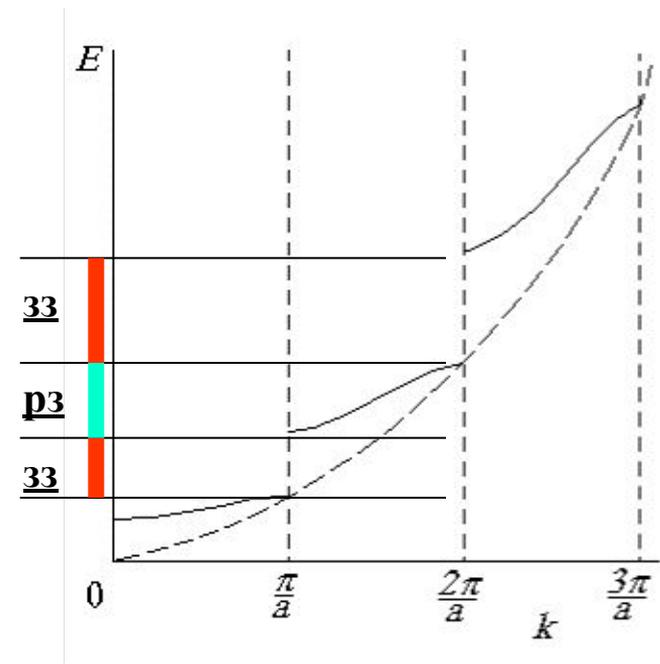
вследствие существования периодичности кристаллической решётки и конкретно зоны Бриллюэна в кристалле возникают запрещённые и разрешённые энергетические состояния. Возникновение запрещённых зон связано с тем, что для электронных волн определённых длин на границе зоны Бриллюэна возникает брэгговское отражения, и электронная волна отражается от границы зоны.

На границах зоны Бриллюэна при

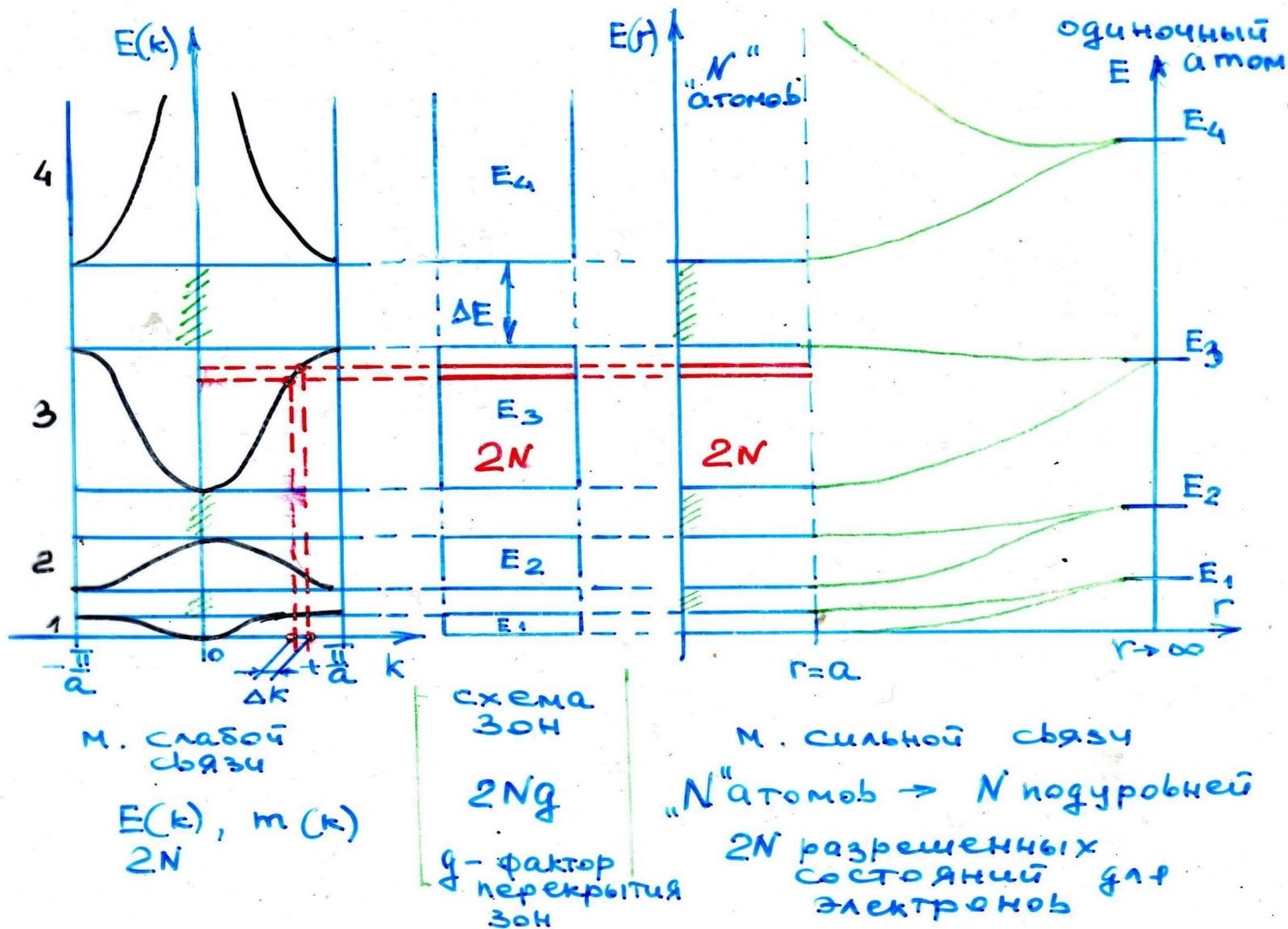
$$-\frac{\pi}{a}n \leq k \leq \frac{\pi}{a}n$$

$$\frac{dE}{dk} = 0 \quad v_{\vec{k}\delta} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk} = 0$$

образуются *стоячие электронные волны*, переноса энергии нет.



Энергетический спектр электронов в кристалле



Энергетический спектр электронов в кристалле (Зонная теория)

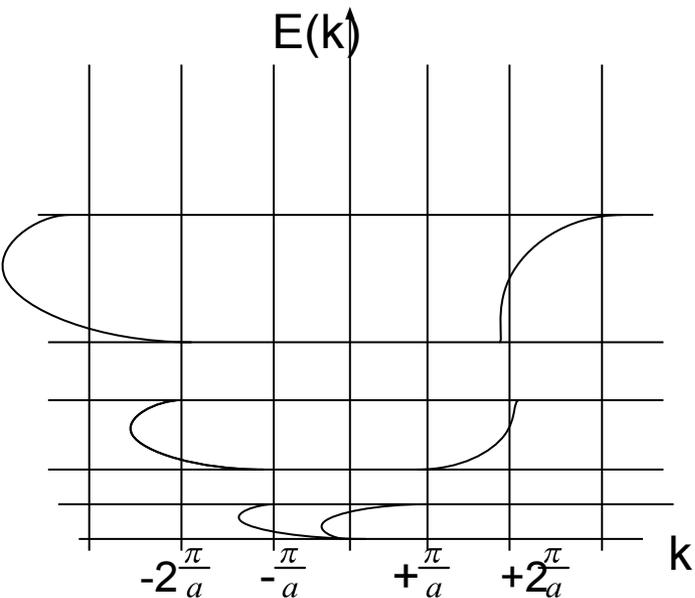


Уравнение Шредингера
для кристалла

$$\hat{H} \Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r})$$

Метод
Слабой связи

Метод
Сильной связи



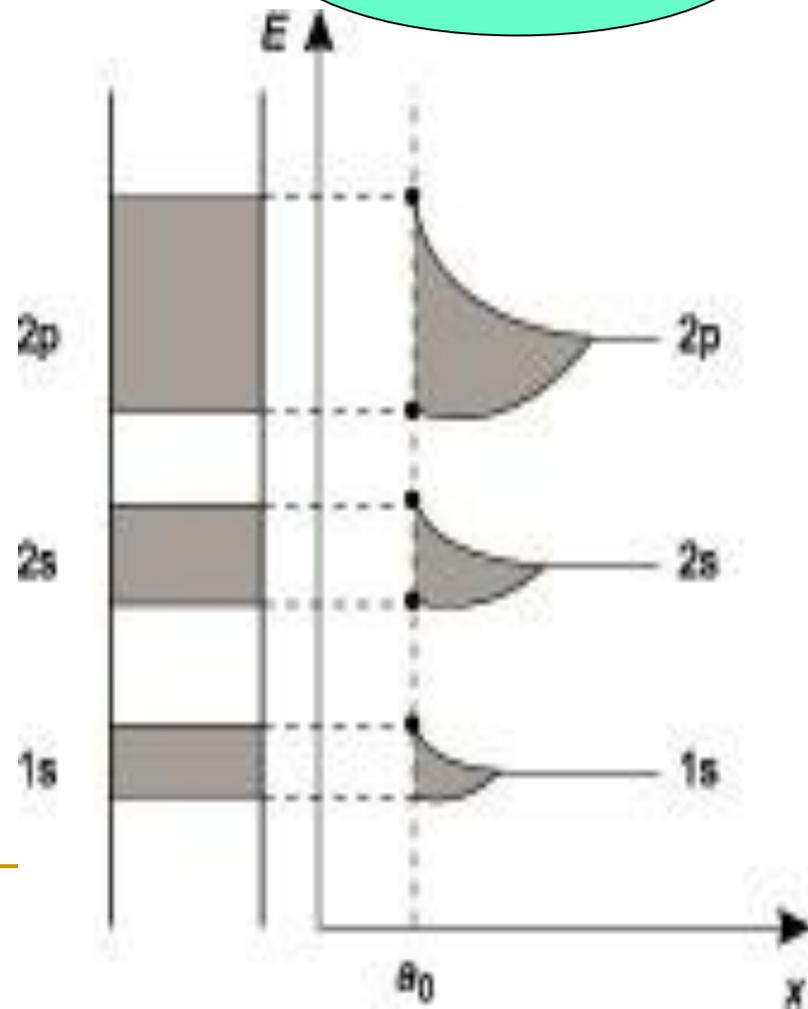
3-я
Разрешенная
зона

Запрещенная
зона

2-ая
Разрешенная
зона

Запрещенная
зона

1-ая
Разрешенная
зона



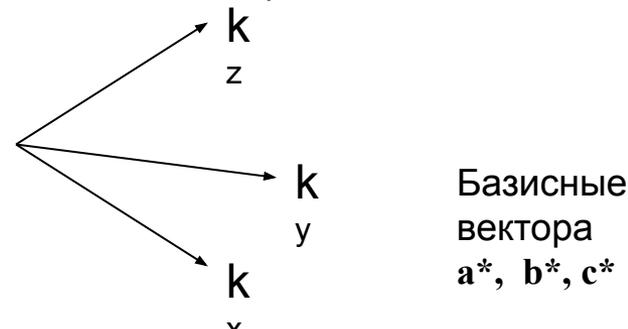
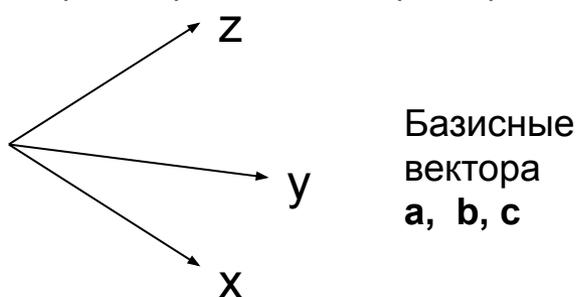
Прямое пространство
Конфигурационное [м]

Обратное пространство
Волновое [1/м]

Дискретность кристаллических структур, их трансляционная инвариантность приводит к отличию протекания волновых процессов в кристаллах от аналогичных в сплошной среде.

Волновой вектор уже не может, как в сплошной среде, принимать произвольные значения.

Обратная решетка дает трехмерное представление о пространстве волновых векторов.



Направляющие (базисные) вектора обратной решетки:

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi [\vec{b}\vec{c}]}{(\vec{c}[\vec{a} \times \vec{b}])},$$

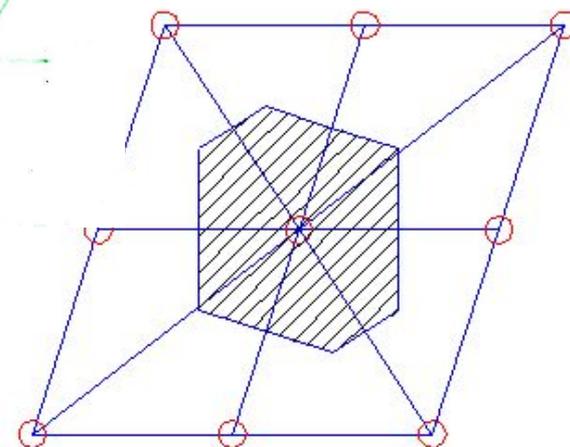
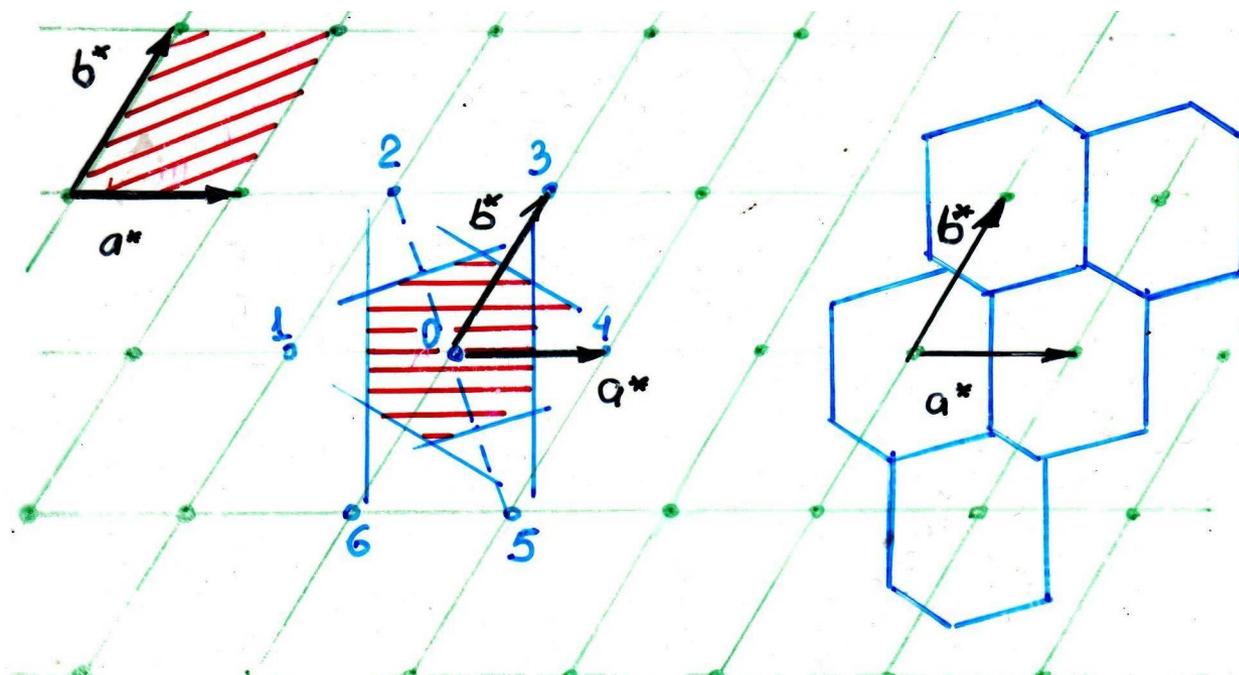
$$\vec{b}^* = \frac{2\pi [\vec{c}\vec{a}]}{(\vec{a}[\vec{b} \times \vec{c}])},$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi [\vec{a}\vec{c}]}{(\vec{b}[\vec{c} \times \vec{a}])}$$

- Форма простой кубической ячейки в обратном пространстве имеет такой же вид с длинами соответствующих обратных векторов.
- ГЦК в обратном пространстве есть ОЦК, ОЦК – ГЦК.
- Таким же образом меняется и ячейка Вигнера- Зейтца.
- Обратная решетка играет крайне важную роль в физике твердого тела.
- В обратном пространстве решетки измеряется такая характеристика кристалла как дисперсия энергии электронов, характеризующая многие проводящие свойства материала (тип проводимости, эффективная масса и пр.)

Ячейка Вигнера-Зейтца

1. Выбирается узел решетки
 2. Проводятся линии, соединяющие этот узел с соседними узлами
 3. Через середины построенных линий проводятся плоскости, перпендикулярные к ним.
- Фигура, ограниченная этими плоскостями и есть ячейка Вигнера-Зейтца.:

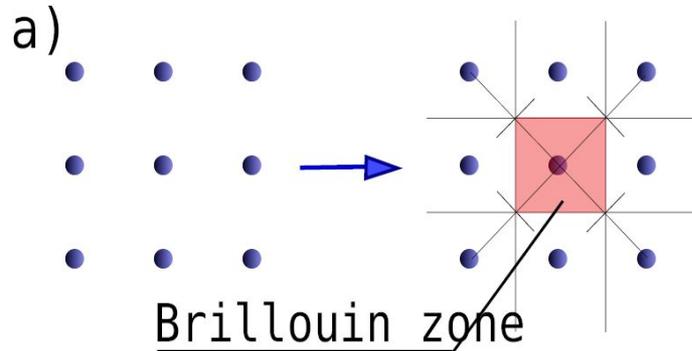


Пример построения двумерной ячейки Вигнера-Зейтца

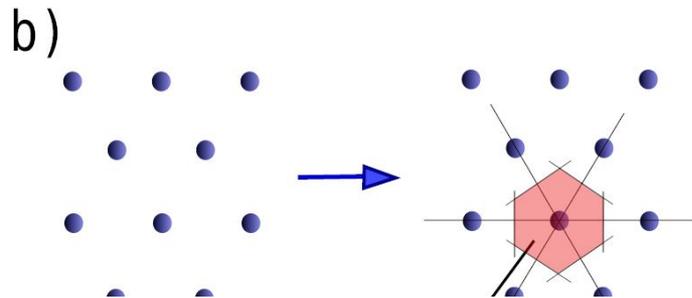
Зона Бриллюэна

Зона Бриллюэна - отображение ячейки Вигнера-Зейтца в обратном пространстве

для двумерных решеток:

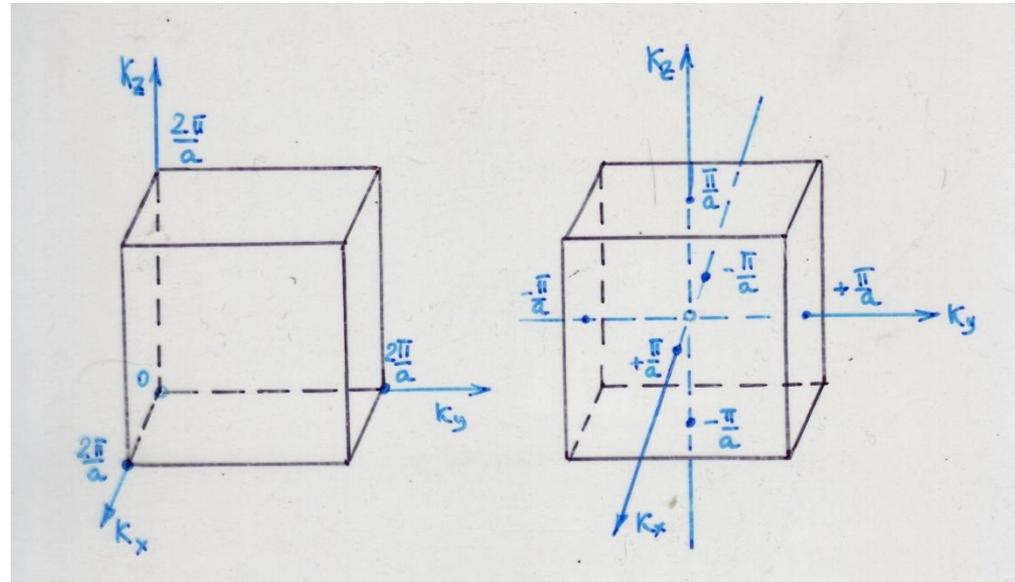


Квадратная решетка



Гексагональная решетка

для трехмерных решеток:

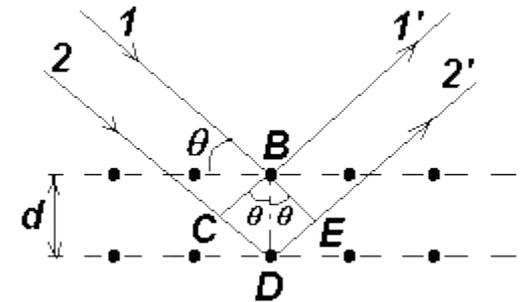


Первая зона Бриллюэна –
есть примитивная ячейка
обратной решетки.

Условие Вульфа — Брэгга определяет направление максимумов дифракции упруго рассеянного на кристалле рентгеновского излучения. Выведено в 1913 независимо У. Л. Брэггом и Г. В. Вульфом. Имеет вид:

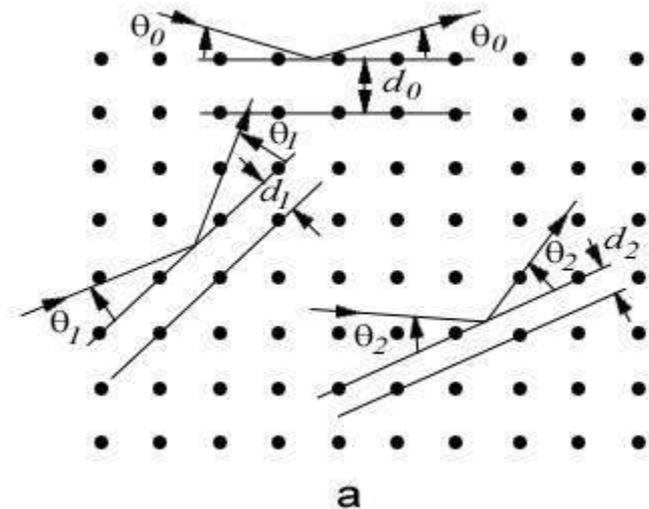
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

где d — межплоскостное расстояние, θ — угол скольжения (брэгговский угол), n — порядок дифракционного максимума, λ — длина волны.



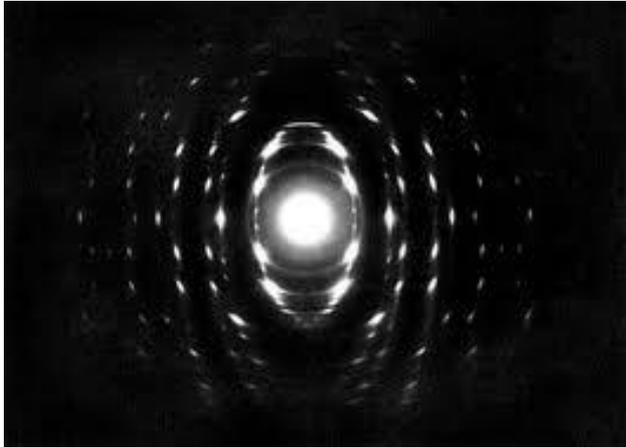
Физический смысл условия Брэгга-Вульфа :

дифракционный максимум появляется в тех случаях, когда разность хода электронных волн, отраженных от соседних атомных плоскостей, равна целому числу длин волн де Бройля. Именно в этом случае отраженные волны усиливают друг друга, т.е. имеет место конструктивная интерференция.

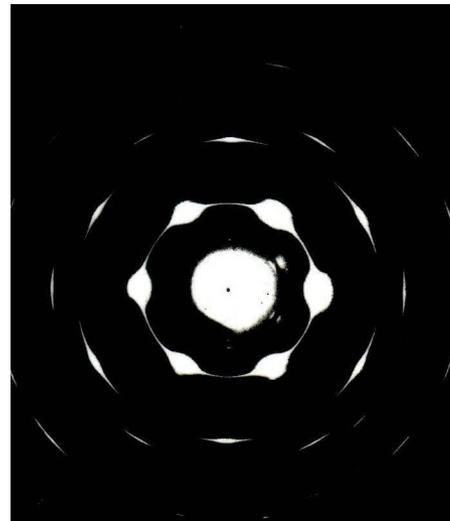


Практическое использование концепции зон Бреллюэна

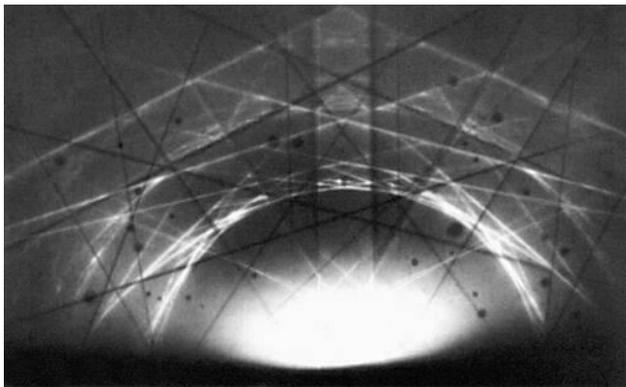
- 1) В дифракции : на кристаллической решётке дифрагируют только те лучи, волновой вектор которых оканчивается на границе зоны Бреллюэна.
- 2) Электронограммы



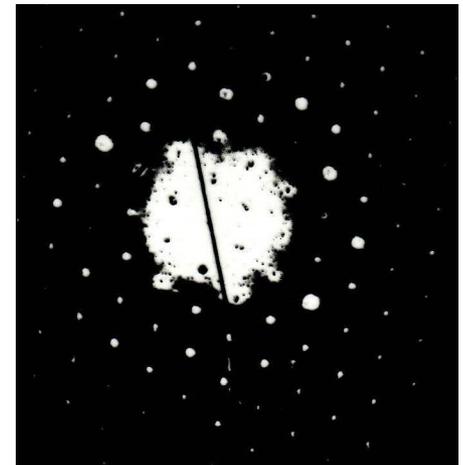
Электронограмма
поликристалла



Электронограмма
текстуры



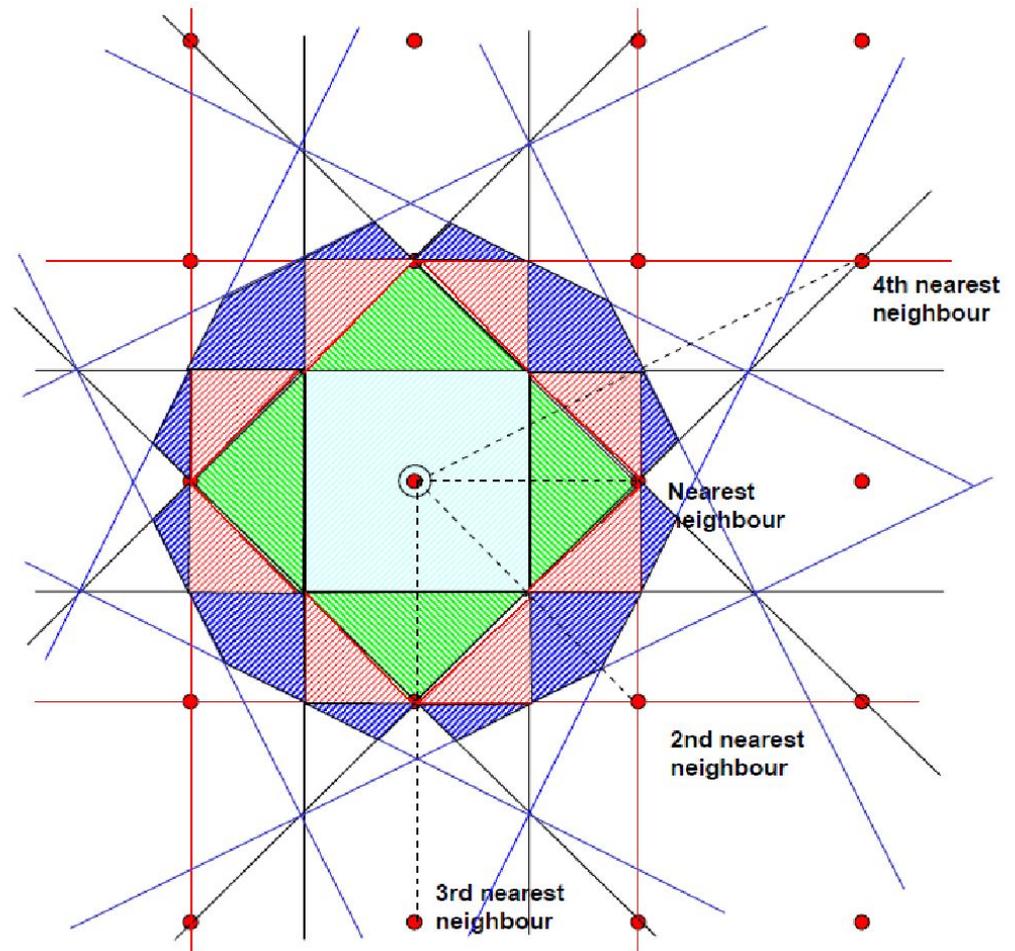
Электронограмма
монокристалла



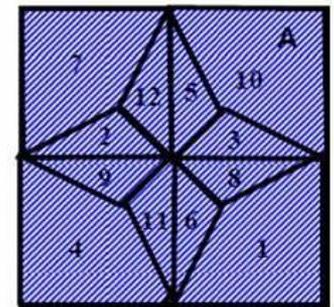
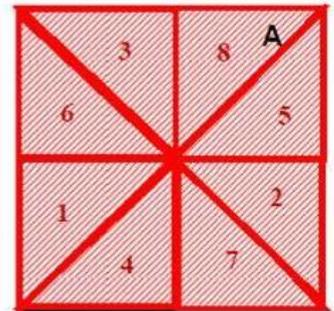
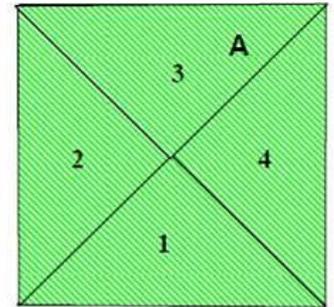
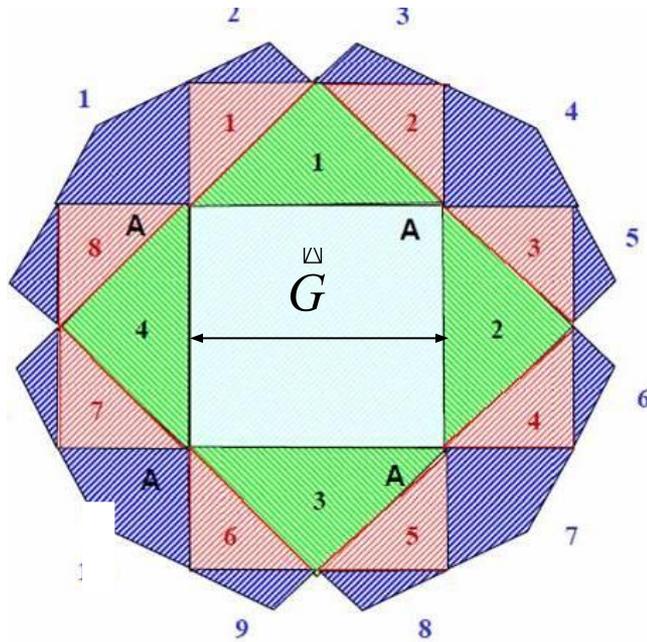
Построение последовательных зон Бриллюэна

Последовательно строим для обратной решетки **перпендикуляры к линиям, соединяющим: ближайших соседей** (первая зона), следующих за ближайшими (вторая зона) и т.д.

С увеличением номера зоны становятся все более фрагментированными



Приведенные зоны Бриллюэна



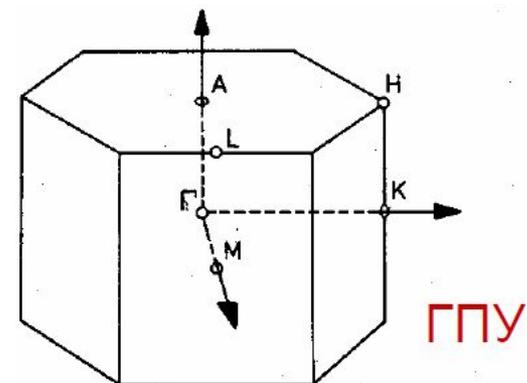
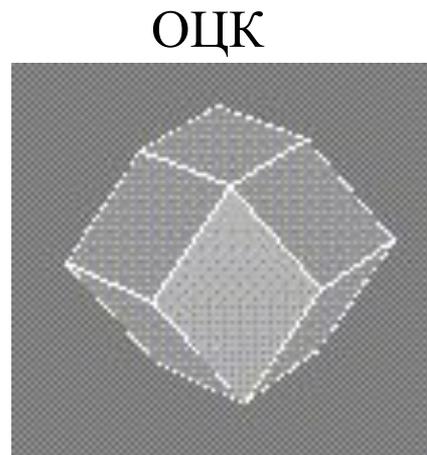
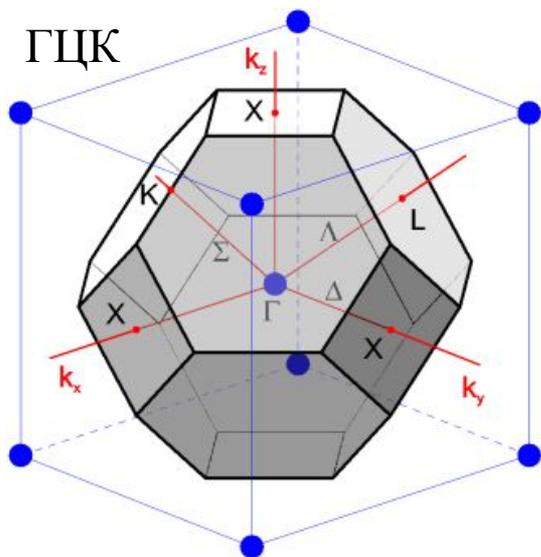
Сегменты 2, 3, 4 и последующих зон могут быть спроектированы на 1-ю зону с помощью векторов трансляций обратной решетки

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{a} \vec{a}$$

Все зоны имеют одинаковую площадь

Любая точка любой зоны имеет полный эквивалент в 1-ой зоне Бриллюэна

Зоны Бриллюэна для трехмерного кристалла



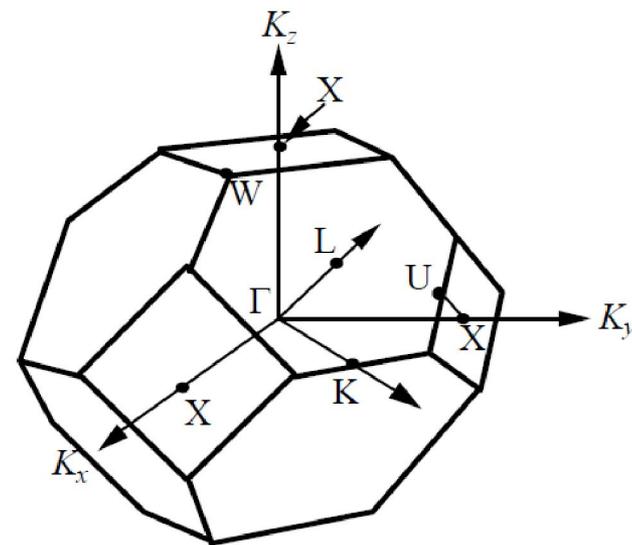
Характерные точки

Γ — в центре зоны Бриллюэна.

X — в середине малого квадрата. Линия, которая ведет от Γ к X обозначается буквой Δ.

L — в середине большого шестигранника. Линия, которая ведет от Γ к L обозначается Λ.

K — на середине стороны шестигранника. Линия, которая ведет от Γ к K обозначается Σ



Форма зон Бриллюэна

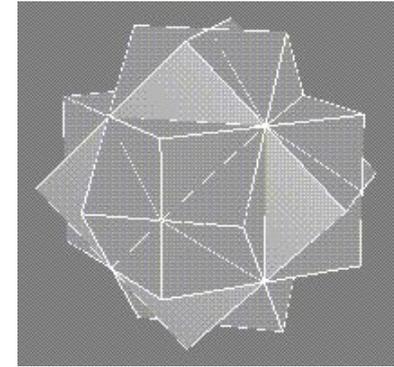
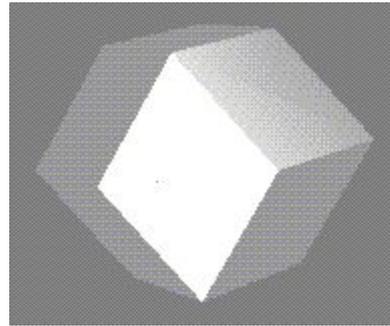
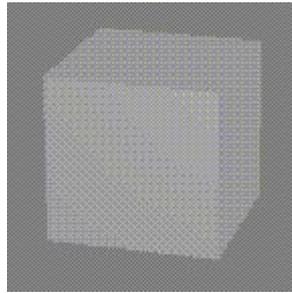
Первая зона

вторая зона

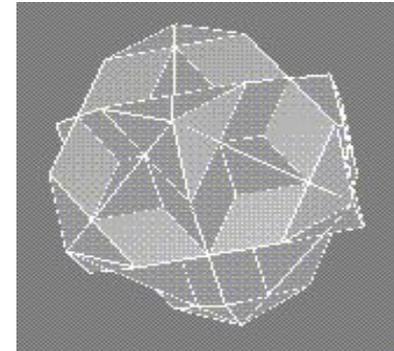
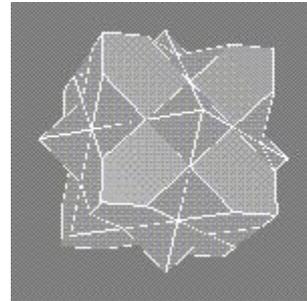
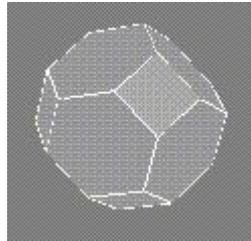
третья зона

*Решетка
кубическая*

примитивная



Гранецентри-
рованная



Объемно-центриро-
ванная

