עד כה סקרנו בקורס שני פרקים. הראשון דן במבנה המחזורי של אטומים או יונים בגביש והשלכותיו תוך התעלמות מאלקטרונים חופשיים העלולים להמצא בו. הפרק השני דן בתכונות של האלקטרונים על רקע יוני אחיד. השלב הבא לשלב בין שני מרכיבים אלה ולבחון את הפיסיקה הנובעת מקיומם של אלקטרונים חופשיים לנוע על רקע יוני מחזורי כפי שאכן קיים במערכות רבות ובראשן מתכות.

בחלק הראשון של פרק זה נניח אלקטרונים חופשיים (ללא אינטראקציות). עבור אלקטרון כזה ההמילטוניאן הינו מהצורה

$$H = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2m} + \sum_{\vec{R} \in \text{וקטור סריג}} V_{ion}\left[\vec{r} - \vec{R} - \vec{u}(\vec{R})\right]$$

כאשר V_{ion} הינו הפוטנציאל של היון הנמצא במקום $\vec{R}+\vec{u}(\vec{R})$. כאשר $\vec{R}$ הינו וקטור סריג ו- $\vec{u}(\vec{R})$ ההזזה של היון ביחס למקום שיווי המשקל שלו ב- $\vec{R}$. ($\vec{r}$ מקום האלקטרון).
אם נפתח בטור ב- $\vec{u}$ נקבל

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + \sum_{\vec{R}} V_{ion}(\vec{r}-\vec{R}) - \sum_{\vec{R}} \vec{\nabla} V_{ion}(\vec{r}-\vec{R}) \cdot \vec{u}(\vec{R}) + \cdots$$

האיבר השלישי (והאיברים מסדרים גבוהים יותר) הינו איבר האינטראקציה בין האלקטרונים לתנודות היונים בסריג: הפונונים. לאינטראקציה אלקטרון-פונון יש השלכות מרחיקות לכת במוליכות חשמלית - והיא המקור לקיומה של תופעת העל מוליכות. אנו נתעלם מאיבר השלישי ונתמקד בשני האיברים הראשונים המתארים אלקטרון הנע בפוטנציאל מחזורי. מודל פשוט זה מכיל, כפי שנראה, חלק גדול מהפיסיקה של מוצקים.

נתחיל בהוכחת משפט חשוב אשר גילה בלוך <u>Bloch's Theorem</u>:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})$$

הפונקציות העצמיות של ההמילטוניאן של חלקיק
כאשר $V(\vec{r}+\vec{R}) = V(\vec{r})$ לכל $\vec{R}$ וקטור סריג נתון
ניתנות לכתיבה:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

כאשר $u_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ לכל $\vec{R}$ בסריג.

ניסוח שקול למשפט זה הינו שתנאי התנאים שבנו לכל פונקציה עצמית של ההמילטוניאן יש וקטור $\vec{k}$ כך ש

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

לכל $\vec{R}$ בסריג.

טענה זו נובעת באופן מיידי מהניסוח הראשון של המשפט. בכיוון השני אם פונקציה הגל מקיימת את התנאי לעיל אזי אם נגדיר $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u(\vec{r})$ (את זה תמיד ניתן לעשות) נקבל

$$e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R})}u(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u(\vec{r}) \Rightarrow u(\vec{R}+\vec{r}) = u(\vec{r}).$$

<u>הוכחת המשפט:</u>

נגדיר את אופרטור ההזזה בוקטור שריג $T_{\vec{R}}$: לכל וקטור שריג $\vec{R}$ קיים אופרטור $T_{\vec{R}}$ שכאשר הוא פועל על פונקציה $f(\vec{r})$ הוא מזיז את הארגומנט שלה ב-$\vec{R}$:

$$T_{\vec{R}}f(\vec{r}) = f(\vec{r}+\vec{R})$$

מכיון ש H מחזורי נקבל

$$T_{\vec{R}}H\psi = H(\vec{r}+\vec{R})\psi(\vec{r}+\vec{R}) = H(\vec{r})\psi(\vec{r}+\vec{R}) = HT_{\vec{R}}\psi$$

$\Leftarrow$ H ו $T_{\vec{R}}$ מתחלפים לכל $\vec{R}$ $\quad [H, T_{\vec{R}}] = 0$ ואז ניתן ללכסן את שני האופרטורים האלו בו זמנית. לכן ניתן לבחור את הפונקציות העצמיות של H גם כפונקציות עצמיות של כל ה $T_{\vec{R}}$ (שים לב ש $T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R}'}T_{\vec{R}}$)

$$T_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = c(\vec{R})\psi(\vec{r})$$

מכיון ש $T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R}+\vec{R}'}$ נקבל גם

$$T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'}\psi(\vec{r}) = c(\vec{R})T_{\vec{R}'}\psi(\vec{r}) = c(\vec{R})c(\vec{R}')\psi$$

$$\parallel$$

$$T_{\vec{R}+\vec{R}'}\psi(\vec{r}) = c(\vec{R}+\vec{R}')\psi(\vec{r})$$

$$\Rightarrow c(\vec{R}+\vec{R}') = c(\vec{R})c(\vec{R}')$$

לכל $\vec{R},\vec{R}'$ בסריג

$$c(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$$

משוואה זו מתקיימת אם ניקח

$$\Leftarrow \quad T_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}+\vec{R})$$

$$c(\vec{R})\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r})$$

ובזה הוכחנו המשפט.

1. $\vec{k}$ נקרא ה crystal momentum של האלקטרון (נפגשנו כבר במושג זה בהקשר הפוננים). הוא אינו התנע המקושר עם אופרטור התנע הרגיל $\hat{\vec{P}}=-i\hbar\vec{\nabla}$.

2. התנע $\vec{k}$ המופיע במשפט בלוך ניתן תמיד לבחירה להיות ב 1st BZ. נניח מצין שאם הוא לא נמצא בו הוא ניתן לכתיבה כ $\vec{k}=\vec{q}+\vec{K}$ כאשר $\vec{q}$ ב 1st BZ ו $\vec{K}$ בסריג ההפכי ולכן

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}=e^{i(\vec{q}+\vec{K})\vec{R}}=e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}}$$

כלומר אם Ψ מקיימת את משפט בלוך עם $\vec{k}$ היא מקיימת אותו גם עם $\vec{q}$.

3. האינדקס n המופיע במשפט בלוך מציין שעבור כל $\vec{k}$ קיים מספר גדול של פתרונות למשוואת שרדינגר. נראה זאת בכל הפתרונות לפי צורת בלוך $\Psi(\vec{r})=e^{i\vec{k}\vec{r}}u(\vec{r})$ עבור $\vec{k}$ נתון ו u פונקציה מחזורית בסריג. אם נציב למשוואת שרדינגר נמצא ש u מקיים את המשוואה

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

עם תנאי השפה $u(\vec{r})=u(\vec{r}+\vec{R})$. זוהי בעיית ערכים עצמיים עם תנאי שפה מחזוריים בתוך תא יחידה פרימיטיבי של הסריג. לבעיה זו אינסוף פתרונות בבדיד עם אנרגיות התלויות בפרמטר $\vec{k}$ ובאינדקס הבדיד של הפתרון n $E_{n,\vec{k}}$.

4. פונקציות הגל והאנרגיות הינן פונקציות מחזוריות של הפרמטר $\vec{k}$ בסריג ההפכי:

$$\Psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r})=\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$
$$E_{n,\vec{k}+\vec{K}}=E_{n,\vec{k}}$$

כאשר $\vec{K}$ וקטור בסריג ההפכי.

מתוך משפט בלוך אנו יודעים ש $\Psi_{n\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r})=e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}u_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r})$ כאשר $u_{n,\vec{k}+\vec{K}}(r)$ מקיימת את המשוואה

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

ניתן להראות כי אם נרשום $u_{n\vec{k}+\vec{K}}(r)=e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}u(r)$ נקבל ש u מקיימת אותה משוואה כמו $u_{n,\vec{k}}(r)$ (עם אותם תנאי שפה) לכן

$$u_{n\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r})=e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

והראנו את מה שרצינו.

נפנה כעת למצב כאשר האיבר הנובע מהפוטנציאל החיצוני. נניח במקרה הבא שהפוטנציאל מחזורי חלש.
מודל זה נקרא לכן nearly free electron model.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec r)$$

מכיוון של $V(\vec r)$ מחזוריות השריג, דהיינו $V(\vec r+\vec R)=V(\vec r)$ לכל $\vec R$ בשריג, פיתוח פורייה שלו יכיל רק רכיבי פורייה עם מחזוריות זו $\Leftrightarrow$ גלים מישוריים עם וקטורי גל השייכים לשריג ההופכי

$$V(\vec r) = \sum_{\substack{\vec K \in \text{שריג הופכי} \\ \neq 0}} V_{\vec K}\, e^{i\vec K\cdot\vec r}$$

נניח גם פוטנציאל בעל ממוצע שמאפס, $V_{K=0}=0$,

ללא הפוטנציאל המחזורי פונקציות הגל העצמיות הינן גלים חופשיים $\langle\vec r|\vec k\rangle=\frac{1}{\sqrt{L^3}}e^{i\vec k\cdot\vec r}$ עם אנרגיה $\mathcal{E}_0(\vec k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$

נמצא את האנרגיה המעושה בנוכחות הפוטנציאל. עד סדר שני בתורת ההפרעות נקבל

$$\mathcal{E}(\vec k) = \mathcal{E}_0(\vec k) + \langle\vec k|V(\vec r)|\vec k\rangle + \sum_{\vec k'}\frac{|\langle\vec k|V(\vec r)|\vec k'\rangle|^2}{\mathcal{E}_0(\vec k)-\mathcal{E}_0(\vec k')} + \cdots$$

נחשב:

$$\langle\vec k|V(\vec r)|\vec k'\rangle = \frac{1}{L^3}\int d^3r\sum_{\vec K\neq 0}V_{\vec K}\,e^{i(\vec K+\vec k'-\vec k)\cdot\vec r} = \sum_{\vec K\neq 0}V_{\vec K}\,\delta_{\vec k',\vec k-\vec K}$$

$$\Leftarrow \qquad \mathcal{E}(\vec k) = \mathcal{E}_0(\vec k) + \sum_{\vec K\neq 0}\frac{|V_{\vec K}|^2}{\mathcal{E}_0(\vec k)-\mathcal{E}_0(\vec k-\vec K)}$$

התוצאה הנ"ל נכונה כל עוד $|V_{\vec K}| \ll \mathcal{E}_0(\vec k)-\mathcal{E}_0(\vec k-\vec K)$. עבור רוב (כמעט) ערכי של $\vec k$ התנאי מתקיים כל עוד $V_{\vec K}$ קטן מספיק. במקרה זה התיקון לאנרגיה יהיה קטן ומסדר גודל של $|V|^2$.

ואולם עם זאת קיימים ערכי $\vec k$ עבורם, לא משנה עד כמה קטן V, תורת ההפרעות כפי השתמשנו אינה תקפה. הדבר מתרחש עבור מצבים מנוונים, כלומר אם עבור המצב $|k\rangle$ קיים מצב נוסף $|\vec k-\vec K\rangle$ עם $\vec K$ השייך לשריג ההופכי עבורו

$$\mathcal{E}_0(\vec k) = \mathcal{E}_0(\vec k-\vec K)$$

$$\Leftrightarrow \quad \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k^2 - 2\vec{k}\cdot\vec{K} + K^2\right)$$

$$\Leftrightarrow \quad \vec{K}\cdot\left(2\vec{k}-\vec{K}\right) = 0 \qquad \Rightarrow \quad \vec{k} = \frac{\vec{K}}{2} + \vec{P}$$

כאשר $\vec{K}\cdot\vec{P} = 0$

משטחים אלה הינם בדיוק אותם המישורים בהם השתמשנו להגדרת ה BZ (מישורי Bragg): הם חוצים את וקטורי השריג ההפוכי וניצבים להם. ⇐ תורת ההפרעות נשברת עבור $\vec{k}$ על שפת BZ.

מתאים כעת ללמוד לטפל את הבעיה באופן מדויק כולל את המרחב המשותף שמתקבל של מורכב מהמצבים $|\vec{k}\rangle$ ו $|\vec{k}-\vec{K}\rangle$ עבור $\vec{K}$ כך ש $\mathcal{E}_0(\vec{k})-\mathcal{E}_0(\vec{k}-\vec{K}) \ll V_K$. נתבונן במקרה הפשוט ביותר בו יש רק $\vec{K}$ אחד כזה:

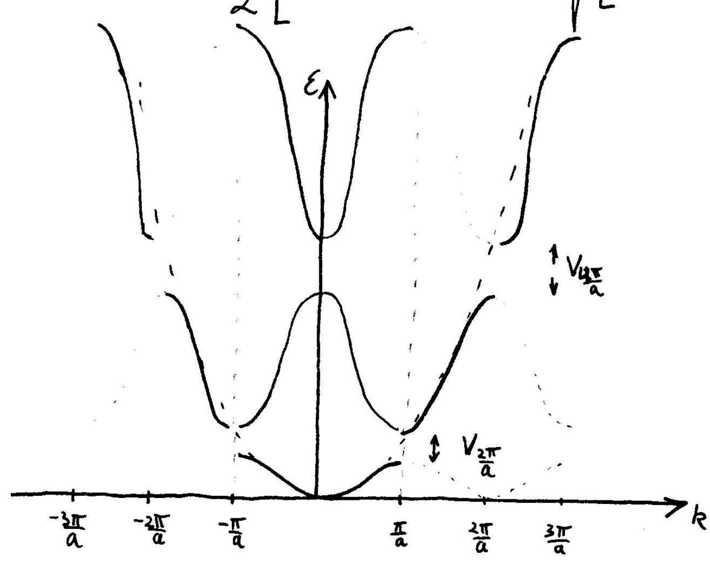
אנו נתבונן במקרה ש $\mathcal{E}_0(k)-\mathcal{E}_0(k-K) \ll V_K$:

$$H = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_0(\vec{k}) & V_{\vec{K}} \\ V_{-\vec{K}} & \mathcal{E}_0(\vec{k}-\vec{K}) \end{pmatrix}$$

$$\left(\mathcal{E}_0(\vec{k}) - \mathcal{E}\right)\left(\mathcal{E}_0(\vec{k}-\vec{K}) - \mathcal{E}\right) - \left|V_{\vec{K}}\right|^2 = 0$$

עם אנרגיות העצמיות המתאימות ($V_K = V_K^*$ כי V ממשי)

$$\Rightarrow \quad \mathcal{E}_\pm(\vec{k}) = \frac{1}{2}\left[\mathcal{E}_0(\vec{k}) + \mathcal{E}_0(\vec{k}-\vec{K}) \pm \sqrt{\left[\mathcal{E}_0(\vec{k}) + \mathcal{E}_0(\vec{k}-\vec{K})\right]^2 + 4\left|V_{\vec{K}}\right|^2}\right]$$



נתבונן בפתרון במימד אחד

אם נצייר את הספקטרום כפונקציה של k גם מחוץ ל 1st BZ כפי שהוא מתקבל מהספקטרום הראשוני נקבל את ה extended zone scheme

אם "נקפל" את הספקטרום לתוך ה 1st BZ נקבל את ה reduced zone scheme : ———

אם נצייר את הספקטרום מחדש סביב כל וקטורי השריג ההפוכי נקבל את ה repeated zone scheme · · ·

התכונה החשובה ביותר שקיבלנו היא שהספקטרום נשבר לתוך פסים אנרגטיים (energy bands) המופרדים זה מזה על ידי פערים אנרגטיים (energy gaps) בהם לא קיימים מצבים.

אם נחזור לפונקציית הגל המתקבלת מתורת ההפרעות נקבל

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{k}'} \frac{\langle \vec{k}'|V(\vec{r})|\vec{k}\rangle}{\varepsilon_0(\vec{k})-\varepsilon_0(\vec{k}')} \cdot \frac{1}{\sqrt{L^3}}e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{L^3}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{K}} \frac{V_{\vec{K}}}{\varepsilon_0(\vec{k})-\varepsilon_0(\vec{k}-\vec{K})} \cdot \frac{1}{\sqrt{L^3}}e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}$$

$$= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{L^3}}\left[1+\sum_{\vec{K}} \frac{V_{\vec{K}}}{\varepsilon_0(\vec{k})-\varepsilon_0(\vec{k}-\vec{K})} \cdot e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}\right]}_{u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R})}$$

כנדרש ממשפט בלוך.

כמה מצבים קיימים בכל פס אנרגטי? - נבדוק זאת במימד אחד, התוצאה מוכללת בקלות למימדים גבוהים יותר. נניח כי השרשרת שלנו מכילה N אטומים עם קבוע שריג a ⇐ $L = Na$

נדרוש תנאי שפה מחזוריים

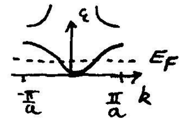
$$\psi(x+L) = \psi(x) \Rightarrow e^{ik(x+L)}u(x+L) = e^{ikx}u(x)$$

מתוך תנאי המחזוריות u (מחזורית עם L היא מקיים שריג) נקבל $e^{ikL}=1$ ⇐ $k=\frac{2\pi}{L}\cdot n$

ולכן מספר ה k המותרים בתוך ה BZ הראשון ולכן בתוך כל פס הוא

$$\frac{2\pi}{a}\Big/\frac{2\pi}{L} = \frac{L}{a} = N$$

כל מצב כזה יכול להכיל עד 2 אלקטרונים: עם ספין $+\frac{1}{2}$ ואלקטרון עם ספין $-\frac{1}{2}$. לכן אם האטומים הם חד ערכיים 1 (mono valent) - כלומר כל אטום תורם אלקטרון אחד אשר אינו הולך אל פני השריג, במערכת יהיו N אלקטרונים חופשיים שממלאים הפס וממלאו את $\frac{N}{2}$ (2 אלקטרונים עם ספינים הפוכים בכל רמה) הרמות התחתונות בפס האנרגיה הנמוך



בקטמבכטבית נאומבות הסופה שקיים פער אנרגטי רבוק N E_F (k_F /k) אינו חשובה. ים פרמי של האלקטרונים קשורים יותר בדומה לים פרמי של אלקטרונים חופשיים. במיוחד ספקטרום העירור האלקטרוני ספין נכל עבור אלקטרון-חור בהם את מעבר אלקטרון מתחת ל E_F לרמה מעל ל E_F, עם אנרגיות עירור קטנה כרצוננו. כתוצאה מכך לדוגמא התרומה האלקטרונית לחום הסגולי תהיה דומה לזו שבגז החופשי $C_v \sim T$. השוני קיים רק בצפיפות המצבים ב E_F שלו תהיה שונה לזו שבגז האלקטרונים החופשי.
במצב מעין זה בו פס אנרגטי מלא באופן חלקי השבריש (כמתכת רגיל) יתנהג כמתכת מוליכה - נראה זאת באופן מפורש בהמשך (לעיתים אינטראקציה אלקטרון אלקטרון הופכו מערכת כזו למבודד) (Mott insulator).

אם האטומים הינם די-וולנטיים (כל אטום תורם שני אלקטרונים) אזי הפס התחתון יהיה מלא לחלוטין. במקרה כזה כל עירור אלקטרון-חור מצריך תשלום אנרגטי של לפחות הפער האנרגטי בין הפס הראשון והשני. כתוצאה מכך התרומה האלקטרונית לחום הסגולי תהיה $C_v \sim e^{-\frac{E_g}{T}}$ - כאשר E_g הפער האנרגטי בין הפסים. מערכות כהן אין פסים מלאים למחצה הינן מבודדות - נראה גם זאת בהמשך.

עד כה עסקנו במקרה בו הפוטנציאל המחזורי היווה הפרעה קטנה לספקטרום החופשי. נעבור כעת לעסוק במקרה ההפוך בו הפוטנציאל היוני חזק כך שפונקציות הגל האלקטרוניות עבור מערכת של אטום בודד הינן הפונקציות האלקטרוניות של האטום (נתבונן לדוגמא). פונקציות אלה מרוכזות סביב מיקומו של היון. במערכת הרב אטומית תהיה חפיפה מסוימת בין הפונקציות האטומיות של יונים שכנים. קירוב ה tight binding מוצא את הספקטרום האלקטרוני בשריג בהנחה שחפיפה זו קטנה.

נתבונן שוב בשרשרת יונים חד ממדית עם קבוע שריג a ונניח לצורך הפשטות כי אלקטרון יכול להמצא בשני מצבים של אורביטלים סביב כל יון (לדוגמא s ו d). נקרא למצבים אלו בהם האלקטרון נמצא סביב היון הנמצא במקום R $|R,1\rangle$ ו $|R,2\rangle$ עם אנרגיות $\varepsilon_0^{1,2}$ בהתאמה. נניח כעת כי קיימת חפיפה בין אורביטלה מסוג 1 על שכנים קרובים בשרשרת ובאופן דומה לאורביטלה מסוג 2. נניח חפיפה כזו בין אורביטלה מסוג 1 סביב יון ב R ואורביטלה מסוג 2 על יון ב R' השכן ל R.
תחת הנחות אלה ההמילטוניאן שלנו הינו

$$H = \sum_R \epsilon_0^1 |R,1\rangle\langle R,1| + \epsilon_0^2 |R,2\rangle\langle R,2| - \sum_{\langle R,R'\rangle} \left[t_1 |R1\rangle\langle R'1| + t_2 |R2\rangle\langle R'2| \right]$$

↳ nearest neighbors

המצבים העצמיים של האלקטרון בפס הינם מהצורה

$$|k,1\rangle = \sum_R e^{ikR}|R,1\rangle$$

נבדוק:

$$H|k,1\rangle = \varepsilon_0^1 \sum_R e^{ikR}|R,1\rangle - t_1 \sum_R e^{ik\cdot R}\left(|R-a,1\rangle + |R+a,1\rangle\right)$$

$$= \varepsilon_0^1 \sum_R e^{ikR}|R,1\rangle - t_1 \sum_R \left[e^{ik(R+a)} + e^{ik(R-a)}\right]|R,1\rangle$$

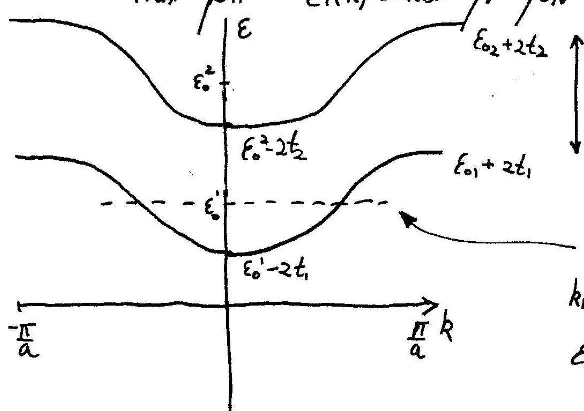
$$= \underbrace{\left[\varepsilon_0^1 - 2t_1\cos ka\right]}_{\varepsilon_1(k)} \sum_R e^{ikR}|R,1\rangle \equiv \varepsilon_1(k)|k,1\rangle$$

ובאופן דומה

$$|k,2\rangle = \sum_R e^{ikR}|R,2\rangle \quad , \qquad \varepsilon_2(k) = \varepsilon_0^2 - 2t_2\cos ka$$

שים לב: 1. k הוא ב BZ ה-1st מכיוון ש (כי שניהם באופן כללי) $|k\; i=1,2\rangle = |k+\frac{2\pi}{a}n,\; i\rangle$.

2. הרמות האטומיות עם אנרגיות ε_0^1 ו ε_0^2 התרחבו לשני פסי אנרגיה. התחלנו עם N מצבים מנוונים עם אנרגיה ε_0^1 (מצב אחד לכל אחד מ N האטומים) ולאחר הדלקת הצימוד קיבלנו פס של N מצבים עם אנרגיה $\varepsilon_1(k)$ – הפס הנמוך.



energy gap $= \varepsilon_0^2 - \varepsilon_0^1 + 2t_2 - 2t_1$

אם האטומים הינם מונוולנטיים במצב היסוד חצי מהפס התחתון יהיה מלא. $\Leftarrow k_F = \frac{\pi}{2a}$

$\varepsilon_F = \varepsilon_0^1$

3. ה tight binding model הנ"ל ניתן להכללה בקלות למימד גבוה יותר. למשל על שריג קובי בשלושה מימדים נקבל ספקטרום tight binding מהצורה

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 - 2t\left(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a\right)$$

כשהנחנו ש ה hopping matrix element שווה לכל הכיוונים. (תן תרגיל).

המודל שהבאנו כאן היה הפשטה משמעותית של הבעיה המקורית. נבחן כעת את ההצדקה שלו.
נתחיל להתבונן בבסיס שלנו ונסמן את המצבים העצמיים של אטום בודד ב $\varphi_n(\vec r)$ עם אנרגיה $\mathcal{E}_n$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec\nabla^2 + V_{ion}(\vec r)\right]\varphi_n(\vec r) = \mathcal{E}_n\,\varphi_n(\vec r)$$

אנו מעוניינים לפתור

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec\nabla^2 + \sum_{\vec R} V_{ion}(\vec r-\vec R)\right]\psi_{\vec k}(\vec r) = \mathcal{E}(\vec k)\,\psi_{\vec k}(\vec r)$$

נעשה פרוק מתאים

$$\psi_{\vec k}(\vec r) = \sum_{\vec R, n} c_n e^{i\vec k\cdot\vec R}\varphi_n(\vec r-\vec R)$$

המקיים את משפט בלוך.

נכפיל את הביטוי שלנו במשוואת שרדינגר ונטיל על $\varphi_m(\vec r)$:

$$\int d^3r\,\varphi_m^*(\vec r)\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \sum_{\vec R'} V_{ion}(\vec r-\vec R')\right]\sum_{\vec R,n} c_n e^{i\vec k\cdot\vec R}\varphi_n(\vec r-\vec R)}_{} = \mathcal{E}(\vec k)\int d^3r\,\varphi_m^*(\vec r)\sum_{\vec R,n} e^{i\vec k\cdot\vec R}\varphi_n(\vec r-\vec R)$$

$$\sum_{\vec R,n} c_n e^{i\vec k\cdot\vec R}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(\vec r-\vec R) + \sum_{\vec R'\neq\vec R} V_{ion}(\vec r-\vec R')\right]\varphi_n(\vec r-\vec R)$$

$$= \sum_{\vec R,n} c_n e^{i\vec k\cdot\vec R}\left[\mathcal{E}_n + \Delta V_R(\vec r)\right]\varphi_n(\vec r-\vec R)$$

כשהאטומים בודדים φ_n הינו פונקציה עצמית של $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_{ion}(r)$ ונסמן $\Delta V_R(\vec r)=\sum_{\vec R'\neq\vec R} V_{ion}(\vec r-\vec R')$
היא הפוטנציאל הנובע מכל היונים פרט ליון ב $\vec R$.

נסמן overlap integrals

$$\alpha_{mn}(\vec R) = \int d^3r\,\varphi_m^*(\vec r)\,\varphi_n(\vec r-\vec R)$$

$$\gamma_{mn}(\vec R) = -\int d^3r\,\varphi_m(\vec r)\,\Delta V_{\vec R}(\vec r)\,\varphi_n(\vec r-\vec R)$$

מכיוון שפונקציות הגל האטומיות דועכות כמו $e^{-\frac{r}{a_0}}$ $(a_0 = \text{Bohr radius})$ נקבל ש $\gamma_{mn}(\vec R), \alpha_{mn}(\vec R)$
דועכים גם הם כ $e^{-\frac{R}{a_0}}$. אם רק השכנים (ולמען R) גדול משמעותית מ a_0 נוכל להתייחס רק ל

$$\alpha_{mn}(0) = \delta_{mn}, \qquad \gamma_{mn}(0) \equiv \beta_{mn}$$

כ $\alpha_{mn}(\vec R)$ ו $\gamma_{mn}(\vec R)$ עבור ה $\vec R$ הקטנים ביותר בשריג.

$$\Rightarrow \sum_n C_n\left\{\mathcal{E}\delta_{nm}-\beta_{mn}+\sum_{\substack{\text{shortest}\\ \vec R}} e^{i\vec k\cdot\vec R}\left[\mathcal{E}_n\,\alpha_{mn}(\vec R)-\gamma_{mn}(\vec R)\right]\right\} = \mathcal{E}(\vec k)\sum_n C_n\left[\delta_{mn}+\sum_{\substack{\text{shortest}\\ \vec R}} e^{i\vec k\cdot\vec R}\alpha_{mn}(\vec R)\right]$$

$$\beta_{mn} = \delta_{mn}\beta_m$$

אם בנוסף $\alpha_{mn}(\vec R)=\delta_{mn}\alpha_m(\vec R)$! $\gamma_{mn}(\vec R)=\delta_{mn}\gamma_m(\vec R)$ כלומר שקיימת הפרדה בין אותם אורביטלים
סרט יוצא שווה (זה קורה כאשר אם האורביטלים האטומיים רחוקים מספיק זה מזה באנרגיה) אזי מהמשוואה
הנ"ל אנו מוצאים באופן מיידי את פסי האנרגיה:

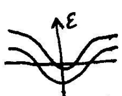
$$\mathcal{E}_m(\vec k) = \mathcal{E}_m - \frac{\beta_m+\sum_{R\,\text{shortest}} e^{i\vec k\vec R}\gamma_m(\vec R)}{1+\sum_{\text{shortest}\,R} e^{i\vec k\vec R}\alpha_m(\vec R)}$$

אם נזניח את אינטגרל החפיפה α ונשאיר רק את ה γ נקבל את תוצאת המודל הפנומנולוגי שלנו בדיוק. לדוגמא במימד אחד $R_{shortest}=\pm a$!

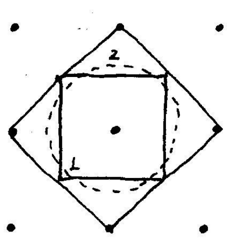
$$\mathcal{E}_m(\vec k) = \mathcal{E}_m-\beta_m-2\gamma_m(a)\cos ka$$

שים לב כי רוחב הפס $= 4\gamma_m$, נתון על ידי אינטגרל החפיפה. כאשר γ קטן רוחב הפס קטן בהתאם. בגלל כל שהאנרגיה של האורביטל האטומי גדלה כך גדל גם האופי בין האורביטלים ועמו גם אינטגרל החפיפה γ. לכן במוצקים פסי האנרגיה הנמוכים צרים באנרגיה אך רוחב זה גדל עם האינדקס של הפס ונעשה גדול מאוד בפסים העליונים בהם תקפות של קירוב ה tight binding מוטלת בספק.

ברצוני להעיר כמה מילים הערות כלליות על מבנה הפסים:



1. דיאגרמות נפוצות מיוצגות בפסים שונים עולים לחתוך באנרגיה. מצב מעין זה, לדוגמא:
אינו אפשרי במימד אחד כפי שהתבקשתם להוכיח בתרגיל, אך מתקיים באופן כללי במימד גבוה יותר.
נתבונן למשל בבעיה הדו מימדית עם פוטנציאל מחזורי חלש על שריג ריבועי.
נתבונן בשריג ההפוך ונבקש שווה אנרגיה של הבעיה החופשית
התואם את גבול ה 1st BZ:
סימנתי גם את גבול ה 2nd BZ: האופי אינו נוגע
לנגוע בקו הגישה מישור Bragg אחד



מתוך הדבר שבחרנו מבחינת ה nearly free electron model אנו יודעים כי על זה אינו הנקודות מקבלת ה BZ האנרגיה משתנה מעט (כמותית ב V_K) לכן האנרגיה של המצבים בנקודות 1 ו 2 ישארו קרובות זו לזו (הבדל באנרגיה שהוא מסדר גודל של V_K^2) גם לאחר הדליקה והפוטנציאל המחזורי. אולם אם נאת המצב בנקודה 1 הנמצאת בתוך ה 1^{st} BZ שייך לפס האנרגיה הראשון בעוד שהמצב בנקודה 2 שייך לפס האנרגיה השני המתקבל מקיפול המצבים ב 2^{nd} BZ לתוך ה 1^{st} BZ. מכאן לכן מצבים הקרובים באנרגיה אך בפסים שונים - המרחק האנרגטי ביניהם ($\sim V^2$) קטן מהפער הנפתח בין הפסים על שפת ה BZ ($\sim V$) לכן תיתכן חפיפה בין שני הפסים.
כתוצאה מחפיפה כזו יתכן מצב בו גם אם האטומים הינם די-ואלנטיים נקבל פס מלאים למחצה ולכן התנהגות מתכתית. מכיון שקיומם של מספר זוגי של אלקטרונים בתא יחידה הינו תנאי הכרחי אך לא מספיק לקיומו של התנהגות מבודדת.

2. התכונה השניה של הספקטרום האלקטרוני הינה המצאותן של נקודות סינגולריות בצפיפות המצבים:
van Hove singularities (דומה למקרה הפונוני בו כבר טיפלנו)

$$g(\varepsilon) = 2\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\,\delta\left(\varepsilon-\mathcal{E}(\vec{k})\right)$$

$$= \frac{1}{4\pi^3}\int dS\,\frac{1}{\left|\vec{\nabla}_{\vec{k}}\,\mathcal{E}(\vec{k})\right|}$$

אינטגרציה על המשטח במרחב $\vec{k}$ עליו $\mathcal{E}(\vec{k})=\varepsilon$.

לדוגמא: ב tight binding

האינטגרנד בביטוי זה מתבדר כאשר ל $\mathcal{E}(\vec{k})$ אקסטרמום. בשלושה מימדים התבדרות זו אינטגרבילית כלומר $g(\varepsilon)$ סופי אך נגזרתה מתבדרת עבור ε שהמשטח שהוא מגדיר מכיל נקודה מסוג זה. מכיון ש $\frac{\partial g}{\partial \varepsilon}(\varepsilon_F)$ מופיע בכל האיברים מעל לסדר הראשון ב Somerfeld expansion אנו מצפים לאנומליות בתכונות המעבר האלקטרוניות בטמפרטורות נמוכות עבור אנרגיות אלה.