

Chuyên đề: Cấu trúc điện tử và tính chất quang của chất rắn

Bài 1

Điện tử trong tinh thể chất rắn

Huỳnh Thanh Đức

5/10/2023

Nội dung

① Mô tả hệ nhiều điện tử trong chất rắn

- ▶ Hamiltonian hệ nhiều hạt tương tác
- ▶ Gần đúng điện tử độc lập
- ▶ Phương pháp Hartree-Fock
- ▶ Phương pháp phiếm hàm mật độ
- ▶ Lượng tử hóa lần thứ hai
- ▶ Phương pháp hàm Green
- ▶ Phương pháp ma trận mật độ

② Cấu trúc tinh thể của chất rắn

- ▶ Mạng tuần hoàn
- ▶ Không gian đảo
- ▶ Mạng đảo
- ▶ Vùng Brillouin
- ▶ Định lý Bloch, hàm Bloch
- ▶ Điều kiện biên tuần hoàn
- ▶ Hàm Wannier

Tài liệu tham khảo

- N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics (Brooks/Cole, 1976).
- H. Haug and S. W. Koch, Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors (World Scientific, 2004).

I. Mô tả hệ nhiều điện tử trong chất rắn

Hệ nhiều hạt tương tác

Hamiltonian mô tả hệ nhiều hạt trong chất rắn có dạng:

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,i' \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}}_{\text{toàn bộ điện tử}} + \underbrace{\sum_j \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,j' \neq j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}}_{\text{toàn bộ hạt nhân}} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad \text{tương tác điện tử - hạt nhân} \quad (1)$$

Phương trình Schrödinger phụ thuộc thời gian:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, t) = H \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, t) \quad (2)$$

Để làm đơn giản bài toán người ta sử dụng một số gần đúng sau:

- Phân biệt điện tử hóa trị và điện tử lõi.
- Gần đúng Born–Oppenheimer.
- Gần đúng điện tử độc lập.

Phân biệt điện tử hóa trị và điện tử lõi

Cấu hình điện tử của một số vật liệu:

C $1s^2 2s^2 2p^2$

Ga $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

Si $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

As $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

các điện tử lõi

các điện tử hóa trị

Hamiltonian (1) có sự thay đổi về định nghĩa các chỉ số:

- Chỉ số i, i' mô tả chỉ các điện tử hóa trị
- Chỉ số j, j' mô tả các lõi ion bao gồm hạt nhân và các điện tử lõi

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i, i' \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}}_{\text{các điện tử hóa trị}} + \underbrace{\sum_j \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j, j' \neq j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}}_{\text{các lõi ion}} - \sum_{i, j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (3)$$

tương tác điện tử hóa trị - lõi ion

Gần đúng Born-Oppenheimer

Do ion nặng hơn điện tử (≥ 1837 lần) nên với xung lượng như nhau thì ion chuyển động chậm hơn điện tử nhiều. So với các điện tử, ta có thể xem các ion đứng yên tại vị trí cân bằng.

Trong gần đúng Born-Oppenheimer, Hamiltonian hệ nhiều hạt có dạng

$$H = H_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1^0, \mathbf{R}_2^0, \dots) + H_{\text{ion}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) + H_{e-\text{ion}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \delta\mathbf{R}_1, \delta\mathbf{R}_2, \dots) \quad (4)$$

hệ điện tử với các ion đứng yên các ion tương tác điện tử - phonon

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j^0 + \delta\mathbf{R}_j$$

vị trí cân bằng của ion độ lệch khỏi vị trí cân bằng của ion

Hàm sóng nhiều hạt có thể biểu diễn như

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) = \Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \Psi_{\text{ion}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \quad (5)$$

Số hạng tương tác điện tử - phonon thường được mô tả thông qua *gần đúng nhiễu loạn*.

Hamiltonian nhiều điện tử và một điện tử

Hamiltonian hệ nhiều điện tử (trong hệ đơn vị Gaussian)

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j^0|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i' \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (6)$$

có thể viết dưới dạng

$$H = H^0 + H^{\text{Coul}} = \sum_i \underset{\substack{\text{Hamiltonian một điện tử}}}{H_{1e}(\mathbf{r}_i)} + \frac{1}{2} \sum_{i,i' \neq i} \underset{\substack{\text{thế tương tác 2 điện tử}}}{V_{ee}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'})} \quad (7)$$

trong đó

$$H_{1e}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \sum_j \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^0|} \equiv \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \underset{\substack{\text{thế tương tác điện tử với các ion}}}{V_0(\mathbf{r})} \quad (8)$$

$$V_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (9)$$

Gần đúng điện tử độc lập

Nếu bỏ qua tương tác Coulomb giữa các điện tử V_{ee} , Hamiltonian nhiều điện tử đơn giản là tổng các Hamiltonian một điện tử (8)

$$H = \sum_i H_{1e}(\mathbf{r}_i) = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}_i) \right) \quad (10)$$

Năng lượng và hàm sóng trạng thái dừng của điện tử được cho bởi phương trình Schrödinger một hạt không phụ thuộc thời gian

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) \right) \psi_\nu(\mathbf{r}) = \varepsilon_\nu \psi_\nu(\mathbf{r}) \quad (11)$$

Hàm sóng hệ nhiều điện tử

Hàm sóng hệ nhiều hạt có thể được xây dựng dựa trên tổ hợp tích các hàm sóng một hạt. Hàm sóng này cần thỏa mãn các yêu cầu:

- Các điện tử là *các hạt đồng nhất*, tức là không thể phân biệt khi hoán vị hai hạt bất kỳ

$$|\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i, \dots)|^2 \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots) = \pm \Psi(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i, \dots)$$

- Phù hợp với *nguyên lý loại trừ Pauli*, hàm sóng nhiều điện tử phải phản đối xứng

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots) = -\Psi(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i, \dots) \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i, \dots) = 0$$

Biểu diễn dưới dạng định thức Slater

$$\Psi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = -\frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (12)$$

với $\psi_{\nu}(\mathbf{r})$ là các hàm riêng một điện tử.

Phương pháp Hartree-Fock

Hamiltonian nhiều điện tử:

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j^0|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i' \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (13)$$

Giả sử số hạng tương tác e-e có thể gần đúng mô tả bởi thế một hạt U

$$\frac{1}{2} \sum_{i,i' \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \simeq \sum_i U(\mathbf{r}_i) \quad (14)$$

trong đó

$$U(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' \frac{e\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_\nu \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 |\psi_\nu(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (15)$$

Hamiltonian (13) viết lại dưới dạng

$$H = \sum_i \left(\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}_i) + U(\mathbf{r}_i) \right) \quad (16)$$

Lưu ý: khác với gần đúng điện tử độc lập, thế $U(\mathbf{r})$ phụ thuộc vào $\psi_\nu(\mathbf{r})$.

Phương pháp Hartree-Fock

Để tìm phương trình cho hàm sóng ψ_ν , ta xét giá trị trung bình của H

$$\begin{aligned}\langle H \rangle &= \langle \Psi_{\text{HF}} | H | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_\nu \int d\mathbf{r} \psi_\nu^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) \right) \psi_\nu(\mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_\nu(\mathbf{r})|^2 |\psi_\mu(\mathbf{r}')|^2 \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_\nu^*(\mathbf{r}) \psi_\nu(\mathbf{r}') \psi_\mu^*(\mathbf{r}) \psi_\mu(\mathbf{r}')\end{aligned}\quad (17)$$

Cực tiểu hóa $\langle H \rangle$ với các điều kiện $\int d\mathbf{r} |\psi_\nu(\mathbf{r})|^2 = 1$ bằng phương pháp nhân số Lagrange dẫn đến

$$\frac{\partial}{\partial \psi_\nu^*} \left[\langle H \rangle + \sum_\mu \varepsilon_\mu \int d\mathbf{r} |\psi_\mu(\mathbf{r})|^2 \right] = 0 \quad (18)$$

Phương pháp Hartree-Fock

Từ đây ta nhận được *phương trình Hartree-Fock*

$$\begin{aligned} & \text{số hạng Hartree} \\ & \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) + \sum_{\mu} \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_{\mu}(\mathbf{r}')|^2 \right) \psi_{\nu}(\mathbf{r}) \\ & - \sum_{\mu} \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\mu}^*(\mathbf{r}') \psi_{\nu}(\mathbf{r}') \psi_{\mu}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\nu} \psi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (19) \\ & \text{số hạng tương quan trao đổi (XC)} \end{aligned}$$

Phương trình phi tuyến (19) rất khó giải do sự phức tạp của số hạng tương quan trao đổi.

Phương pháp phiếm hàm mật độ

Xem mật độ điện tử $n(\mathbf{r})$ như một tính chất cơ bản thay cho hàm sóng nhiều điện tử. Phiếm hàm năng lượng được định nghĩa bởi

$$E[n] = T[n] + V_0[n] + V_{ee}[n] . \quad (20)$$

Gần đúng Kohn-Sham: mật độ điện tử được cho bởi

$$n(\mathbf{r}) \equiv n_S(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (21)$$

trong đó ϕ_i là các hàm riêng của một hệ N hạt không tương tác tưởng tượng.

Phiếm hàm năng lượng có thể viết dưới dạng

$$E[n] = T_S[n] + V_0[n] + V_H[n] + E_{XC}[n] , \quad (22)$$

trong đó

$$T_S[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle , \quad V_0[n] = \int d\mathbf{r} V_0(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) ,$$

Phương pháp phiếm hàm mật độ

$$V_H[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') ,$$

$$E_{XC}[n] = T[n] - T_S[n] + V_{ee}[n] - V_H[n] .$$

Từ điều kiện cực tiểu hóa phiếm hàm năng lượng, người ta thu được phương trình Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (23)$$

với V_{XC} là thế tương quan trao đổi,

$$\int d\mathbf{r} V_{XC}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) = E_{XC}[n] .$$

Vì không biết dạng chính xác của E_{XC} , người ta cần sử dụng các gần đúng, ví dụ LDA hoặc GGA, và giải (23) lặp tự hợp với một hàm mật độ thử ban đầu cho đến khi kết quả hội tụ.

Lượng tử hóa lần thứ hai

Vì các điện tử là các hạt lượng tử đồng nhất, không thể phân biệt, ta không biết chi tiết hạt nào ở trạng thái nào mà chỉ có thể biết có bao nhiêu hạt ở mỗi trạng thái. Cách mô tả hệ dựa trên thông tin về *số lấp đầy* cho mỗi trạng thái một hạt được gọi là biểu diễn *lượng tử hóa lần thứ hai*.

- Trạng thái nhiều điện tử được mô tả bởi

$$|\Psi\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle ,$$

trong đó n_ν là số hạt ở trạng thái một hạt ψ_ν . Với fermion $n_\nu = 0, 1$.

- Định nghĩa các toán tử sinh, hủy điện tử (phù hợp với nguyên lý hạt đồng nhất và nguyên lý loại trừ Pauli)

$$c_\nu^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_\nu, \dots\rangle = (-1)^{\sum_{\mu < \nu} n_\mu} (1 - n_\nu) |n_1, n_2, \dots, 1, \dots\rangle ,$$

$$c_\nu |n_1, n_2, \dots, n_\nu, \dots\rangle = (-1)^{\sum_{\mu < \nu} n_\mu} n_\nu |n_1, n_2, \dots, 0, \dots\rangle .$$

- Các toán tử sinh, hủy điện tử tuân theo các hệ thức phản giao hoán

$$\{c_\nu^\dagger, c_\mu^\dagger\} = \{c_\nu, c_\mu\} = 0, \quad \{c_\nu^\dagger, c_\mu\} = \delta_{\nu\mu} . \quad (24)$$

Lượng tử hóa lần thứ hai

Hàm sóng/vector trạng thái và Hamiltonian nhiều hạt biểu diễn trong lượng tử hóa lần thứ nhất và lần thứ hai:

	Lượng tử hóa lần I	Lượng tử hóa lần II
$\Psi, \Psi\rangle$	$\Psi = \Psi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$	$ \Psi\rangle = n_1, n_2, \dots\rangle$
H^0	$\sum_i H_{1e}(\mathbf{r}_i)$	$\sum_{\mu, \nu} (H_{1e})_{\mu\nu} c_{\mu}^{\dagger} c_{\nu}$
H^{Coul}	$\frac{1}{2} \sum_{i, i'} V_{ee}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'})$	$\frac{1}{2} \sum_{\kappa, \lambda, \mu, \nu} (V_{ee})_{\kappa\lambda\mu\nu} c_{\kappa}^{\dagger} c_{\lambda}^{\dagger} c_{\mu} c_{\nu}$

trong đó

$$(H_{1e})_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \psi_{\mu}^*(\mathbf{r}) H_{1e}(\mathbf{r}) \psi_{\nu}(\mathbf{r}) \equiv \langle \psi_{\mu} | H_{1e} | \psi_{\nu} \rangle$$

$$(V_{ee})_{\kappa\lambda\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_{\kappa}^*(\mathbf{r}) \psi_{\lambda}^*(\mathbf{r}') V_{ee}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{\mu}(\mathbf{r}') \psi_{\nu}(\mathbf{r})$$

- ψ_{ν} là các hàm sóng trực giao chuẩn hóa, tạo thành tập hợp cơ sở đầy đủ.
- Tập hợp cơ sở $\{\psi_{\nu}\}$ có thể chọn tùy ý. Thông thường người ta chọn nó là tập hợp các hàm riêng của H_{1e} .

Phương pháp hàm Green

Hàm Green 1 hạt trật tự thời gian được định nghĩa bởi

$$\begin{aligned} G_{\mu\nu}(t, t') &= -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi_0 | T[c_\mu(t) c_\nu^\dagger(t')] | \Psi_0 \rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle \Psi_0 | c_\mu(t) c_\nu^\dagger(t') | \Psi_0 \rangle \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \theta(t' - t) \langle \Psi_0 | c_\nu^\dagger(t') c_\mu(t) | \Psi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (25)$$

trong đó $c_\mu^\dagger(t)$ ($c_\mu(t)$) là toán tử sinh (hủy) hạt (trong Heisenberg picture).
Phương trình chuyển động cho hàm Green là

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G_{\mu\nu}(t, t') &= \delta(t - t') \delta_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} (H_{1e})_{\mu\lambda} G_{\lambda\nu}(t, t') \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \sum_{\eta\kappa\lambda} (V_{ee})_{\mu\eta\kappa\lambda} \langle \Psi_0 | T[c_\eta^\dagger(t) c_\kappa(t) c_\lambda(t) c_\nu^\dagger(t')] | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (26)$$

Phương pháp ma trận mật độ

Định nghĩa đại lượng *ma trận mật độ rút gọn* bởi

$$\rho_{\nu\mu}(t) = \langle \Psi_0 | c_\mu^\dagger(t) c_\nu(t) | \Psi_0 \rangle = \langle c_\mu^\dagger c_\nu \rangle \quad (27)$$

Từ phương trình chuyển động (trong Heisenberg picture) cho toán tử $c_\mu^\dagger c_\nu$

$$\frac{d}{dt} c_\mu^\dagger c_\nu = \frac{i}{\hbar} [H, c_\mu^\dagger c_\nu] \quad (28)$$

người ta rút ra phương trình chuyển động cho ma trận mật độ $\rho_{\nu\mu}$.

Biết $\rho_{\nu\mu}$ ta có thể tính giá trị trung bình của toán tử một hạt bất kỳ

$$\langle Q \rangle = \left\langle \sum_{\mu,\nu} Q_{\mu\nu} c_\mu^\dagger c_\nu \right\rangle = \sum_{\mu,\nu} Q_{\mu\nu} \rho_{\nu\mu} = \text{Tr}(Q\rho), \quad (29)$$

trong đó $Q_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu | Q | \psi_\nu \rangle$.

Trường hợp Hamiltonian chỉ chứa các toán tử một hạt, phương trình chuyển động cho ma trận mật độ có thể viết dưới dạng phương trình ma trận (phương trình Liouville-von Neumann)

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H_{1e}, \rho]. \quad (30)$$

II. Cấu trúc tinh thể chất rắn

Mạng tuần hoàn

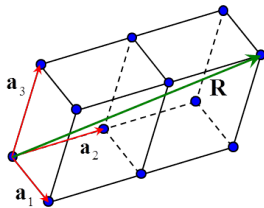
- Mạng Bravais là một lưới vô hạn các điểm rời rạc sắp xếp sao cho nhìn từ bất cứ điểm nào cũng thấy trật tự mạng giống hệt nhau.
- Biểu diễn toán học, đó là tập hợp các điểm có tính chất đối xứng tịnh tiến rời rạc, tức là các điểm có vị trí xác định bởi *vector mạng*

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (31)$$

trong đó n_i là các số nguyên và \mathbf{a}_i là các *vector mạng cơ sở*.

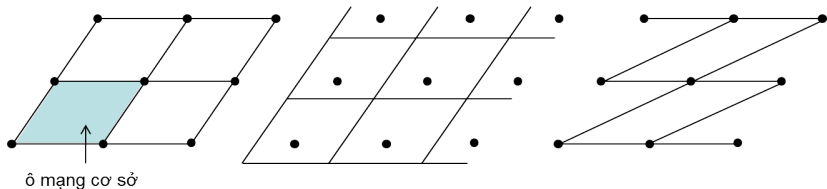
Có thể có nhiều cách chọn bộ vector mạng cơ sở.

- Có 5 mạng Bravais trong không gian 2 chiều.
- Có 14 mạng Bravais trong không gian 3 chiều.

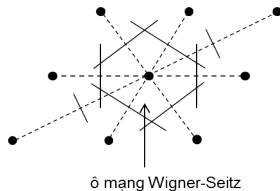


Mạng tuần hoàn

- Ô mạng cơ sở là vùng không gian mà khi tịnh tiến nó theo các vector mạng \mathbf{R} sẽ lấp đầy toàn bộ không gian mà không chồng lên nhau.
- Có nhiều cách chọn ô mạng cơ sở



- Ô mạng cơ sở Wigner-Seitz
Kẻ các đoạn thẳng nối một điểm được chọn trong mạng với tất cả các điểm còn lại; dựng các mặt phẳng vuông góc chia đôi các đoạn thẳng đó; lấy đa diện nhỏ nhất tạo bởi các mặt phẳng bao quanh điểm đã chọn.

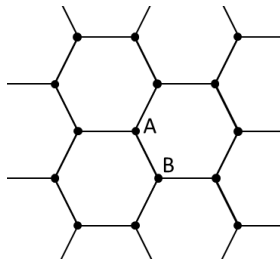


Cấu trúc tinh thể

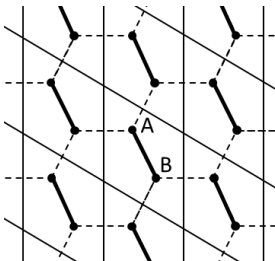
Cấu trúc tinh thể = mạng Bravais + Cơ sở

Cơ sở là một hoặc một nhóm nguyên tử nằm tại mỗi điểm trên mạng Bravais

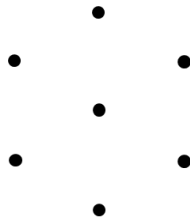
Ví dụ 1: Cấu trúc tinh thể tổ ong (graphene)



Cấu trúc tinh thể tổ ong không phải mạng Bravais vì nguyên tử A và B không tương đương (không bất biến dưới đối xứng tịnh tiến)



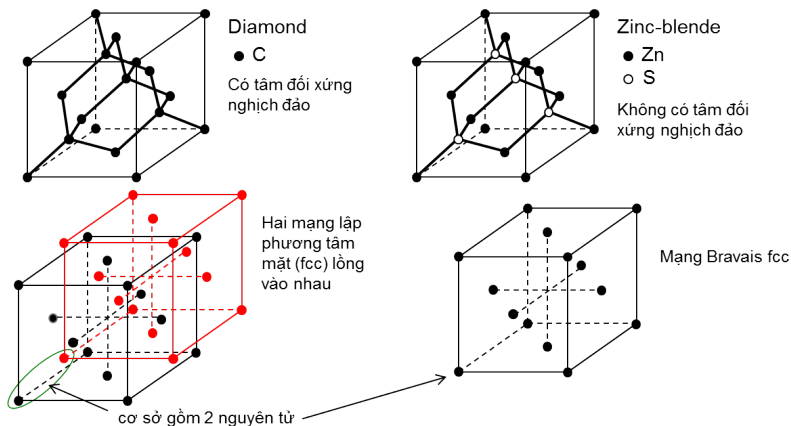
Cơ sở gồm hai nguyên tử A và B



Mạng Bravais hexagonal 2 chiều

Cấu trúc tinh thể

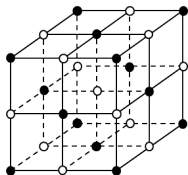
Ví dụ 2: Cấu trúc tinh thể kim cương (C, Si, Ge), zinc-blende (GaAs, ZnS)



Cấu trúc kim cương (zinc-blende) = mạng fcc + cơ sở là 2 nguyên tử giống (khác) nhau với tọa độ $(0,0,0)$ và $(a/4, a/4, a/4)$.

Cấu trúc tinh thể

Ví dụ 3: Cấu trúc tinh thể rock salt (NaCl , MgO)



Rock salt

● Mg

○ O

Không có tâm đối
xứng nghịch đảo

Hai mạng lập phương tâm
mặt (fcc) lồng vào nhau

Cấu trúc rock salt = mạng fcc + cơ sở là 2 nguyên tử khác nhau với tọa độ $(0,0,0)$ và $(a/2,0,0)$.

Không gian đảo

Xét hàm $f(\mathbf{r})$ biểu diễn một đại lượng vật lý nào đó trong không gian thực. Biến đổi Fourier của nó là

$$g(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (32)$$

$g(\mathbf{k})$ biểu diễn đại lượng vật lý trong không gian đảo (hay không gian k). $f(\mathbf{r})$ được xác định bởi $g(\mathbf{k})$ qua phép biến đổi ngược

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (33)$$

Biến đổi (33) có thể được hiểu là khai triển hàm $f(\mathbf{r})$ qua tập hợp các sóng phẳng $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ với vector sóng \mathbf{k} và hệ số khai triển $g(\mathbf{k})$. Với cách hiểu này thì mỗi một điểm \mathbf{k} trong không gian đảo tương ứng với một sóng phẳng $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ trong không gian thực.

Mạng đảo

Tập hợp tất cả các điểm \mathbf{K} trong không gian đảo biểu diễn sóng phẳng $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ tuần hoàn trong mạng thực tạo thành mạng đảo.

Điều kiện sóng phẳng tuần hoàn

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \Rightarrow e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (34)$$

Mạng đảo cũng là mạng Bravais và vector mạng đảo có thể được biểu diễn dưới dạng

$$\mathbf{K} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3 \quad (35)$$

trong đó \mathbf{b}_i là các vector mạng đảo cơ sở.

Các vector mạng đảo cơ sở được định nghĩa như sau

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (36)$$

trong đó \mathbf{a}_i là các vector mạng cơ sở.

Vector mạng đảo cơ sở và vector mạng cơ sở trực giao:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (37)$$

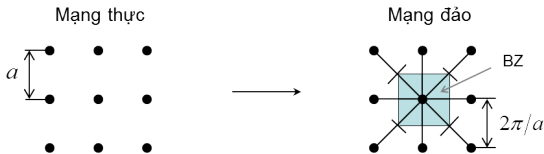
Mạng đảo và vùng Brillouin

Thể tích ô mạng đảo cơ sở

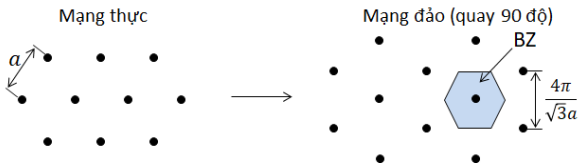
$$\Omega_{\text{cell}} = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{cell}}} \quad (38)$$

Vùng Brillouin (BZ) được định nghĩa như ô Wigner-Seitz trong mạng đảo.

Ví dụ 1: mạng vuông 2 chiều

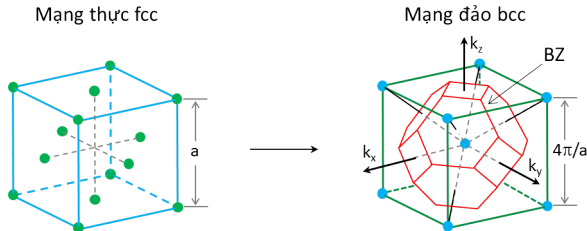


Ví dụ 2: mạng lục giác 2 chiều

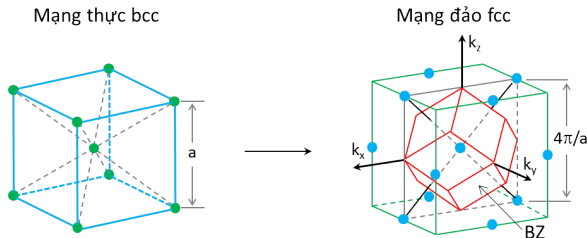


Mạng đảo và vùng Brillouin

Ví dụ 3: mạng lập phương tâm mặt (fcc)



Ví dụ 4: mạng lập phương tâm khối (bcc)



Định lý Bloch

Hàm riêng của Hamiltonian một điện tử

$$H_{1e} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_0(\mathbf{r})$$

với $V_0(\mathbf{r})$ là thế tuần hoàn, $V_0(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_0(\mathbf{r})$, có dạng *hàm Bloch*:

$$\psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (39)$$

trong đó $u_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ là hàm tuần hoàn trong không gian thực

$$u_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Lưu ý: Khác với thành phần hàm tuần hoàn $u_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, hàm Bloch $\psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ *không* phải hàm tuần hoàn trong không gian thực

$$\psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (40)$$

Hệ quả: Hàm riêng (hàm Bloch) và trị riêng của Hamiltonian H_{1e} là các hàm tuần hoàn trong không gian đảo

$$\psi_{\nu\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}). \quad (41)$$

Hệ quả này cho phép ta giới hạn giá trị của \mathbf{k} chỉ trong vùng Brillouin.

Một số tính chất của hàm Bloch

- $\hbar\mathbf{k}$ không phải xung lượng của điện tử,

$$\mathbf{p}\psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r})) = \hbar\mathbf{k}\psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - i\hbar e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla u_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (42)$$

- Do Hamiltonian không bất biến dưới phép đối xứng tịnh tiến liên tục (vô cùng nhỏ) $T(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}/\hbar}$, tức là $[H_{1e}, e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}/\hbar}] \neq 0$ nên xung lượng \mathbf{p} của điện tử không bảo toàn.
- Hamiltonian tuy nhiên bất biến dưới phép đối xứng tịnh tiến rời rạc $T(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$, tức là $[H_{1e}, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}] = 0 \Rightarrow$ vector sóng \mathbf{k} bảo toàn và đại lượng $\hbar\mathbf{k}$ được gọi là *xung lượng tinh thể*.
- Bất kỳ \mathbf{k}' không thuộc BZ đều có thể thay bởi $\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{K}$ trong đó \mathbf{K} là vector mạng đảo và $\mathbf{k} \in \text{BZ}$.

Hệ thức

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K} \quad (43)$$

cũng chính là điều kiện phản xạ Laue mà trong đó \mathbf{k} và \mathbf{k}' là vector sóng tới và vector sóng phản xạ của tia X.

Một số tính chất của hàm Bloch

- Ứng với mỗi giá trị \mathbf{k} , tập hợp các hàm Bloch $\{\psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$ tạo thành một bộ cơ sở trực giao chuẩn hóa đầy đủ (cơ sở Bloch)

$$\int \frac{d^3r}{V} \psi_{\nu\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int_{V_{\text{cell}}} \frac{d^3r}{V_{\text{cell}}} u_{\nu\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \delta_{\nu,\mu}, \quad (44)$$

trong đó $\nu, \mu = 1, 2, \dots$ là các chỉ số của (vô hạn) các hàm riêng và được gọi là các chỉ số dải.

- Trường hợp $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ và $k, k' \ll \frac{2\pi}{a}$ (gần đúng sóng dài) ta có

$$\begin{aligned} \int \frac{d^3r}{V} \psi_{\nu\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mu\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) &= \int \frac{d^3r}{V} u_{\nu\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} u_{\mu\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} \int_{V_{\text{cell}}} \frac{d^3r}{V_{\text{cell}}} u_{\nu\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} u_{\mu\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ &\simeq \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} \int_{V_{\text{cell}}} \frac{d^3r}{V_{\text{cell}}} u_{\nu\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mu\mathbf{k}'}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Sử dụng hệ thức $\sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} = N\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ ta được điều kiện trực chuẩn

$$\int \frac{d^3r}{V} \psi_{\nu\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mu\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \simeq \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\nu,\mu}. \quad (45)$$

Điều kiện biên

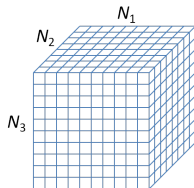
- Kích thước của tinh thể là hữu hạn \rightarrow có điều kiện biên.
- Để đảm bảo tính chất tuần hoàn mạng \rightarrow điều kiện biên cũng cần phải tuần hoàn.

Điều kiện tuần hoàn Born-von Karman:

$$\psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = \psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3. \quad (46)$$

Áp dụng định lý Bloch dẫn đến điều kiện

$$e^{iN_i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} = 1.$$



$N = N_1N_2N_3$ là tổng số
ô cơ sở mạng thực

Biểu diễn vector sóng dưới dạng $\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3$, điều kiện biên dẫn đến $e^{iN_i2\pi k_i} = 1 \Rightarrow k_i = m_i/N_i$ với m_i là số nguyên. Như vậy

$$\mathbf{k} = m_1\Delta\mathbf{k}_1 + m_2\Delta\mathbf{k}_2 + m_3\Delta\mathbf{k}_3, \quad \text{trong đó} \quad \Delta\mathbf{k}_i = \frac{\mathbf{b}_i}{N_i}.$$

Hệ quả của kích thước tinh thể hữu hạn là \mathbf{k} nhận các giá trị rời rạc.

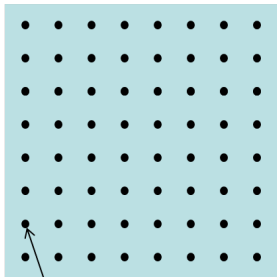
Điều kiện biên

Thể tích trong không gian đảo mà mỗi điểm \mathbf{k} chiếm là

$$\Delta k^3 = \Delta \mathbf{k}_1 \cdot (\Delta \mathbf{k}_2 \times \Delta \mathbf{k}_3) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{\Omega_{\text{cell}}}{N} = \frac{(2\pi)^3}{V}. \quad (47)$$

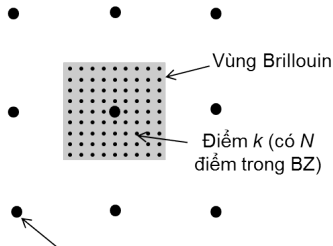
Lưu ý: $\frac{\Omega_{\text{cell}}}{\Delta k^3} = N$, nghĩa là tổng số điểm \mathbf{k} trong vùng Brillouin bằng tổng số ô cơ sở mạng thực.

Không gian thực



Mạng thực (hữu hạn, với N ô cơ sở)

Không gian đảo



Mạng đảo (vô hạn)

Hàm Wannier

Hàm Wannier được định nghĩa từ hàm Bloch như sau

$$w_{\nu\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \equiv w_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (48)$$

Ngược lại, ta có

$$\psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} w_{\nu\mathbf{R}}(\mathbf{r}). \quad (49)$$

Từ tính trực chuẩn của các hàm Bloch (45) ta rút ra tính trực chuẩn của các hàm Wannier

$$\int \frac{d^3r}{V} w_{\nu\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) w_{\mu\mathbf{R}'}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \delta_{\nu,\mu}. \quad (50)$$

Do hàm Bloch (nghiệm riêng của H_{1e}) có nhân số pha $e^{i\gamma(\mathbf{k})}$ tùy ý nên hàm Wannier là không duy nhất. Để thuận tiện người ta thường chọn pha của các hàm Bloch sao cho hàm Wannier là *định xứ cực đại (maximal localization)*, tức là hàm Wannier có giá trị quanh các điểm mạng \mathbf{R} và tiến về 0 nhanh chóng khi rời khỏi \mathbf{R} .