מבוא למצב מוצק תשפ"ג – תרגול 10
אלקטרוני בלוך

ספרות מומלצת:

- Ashcroft, Mermin: ch. 8
- Simon: ch. 11

בהיעדר אינטראקציות בין אלקטרונים בגביש, פונקציית הגל החד-חלקיקית של אלקטרון היא פתרון למשוואת שרדינגר הבלתי-תלויה בזמן עם פוטנציאל מחזורי בסריג, $V(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$:

$$H\Psi = \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right)\Psi = \varepsilon\Psi$$

לפי **משפט בלוך**, הפתרונות למשוואה הזו הם בהכרח מהצורה

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

כאשר $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ היא פונקציה מחזורית בווקטורי סריג, כלומר לכל $\mathbf{r}$ ולכל וקטור סריג $\mathbf{R}$ מתקיים

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

האינדקס n (אשר מכונה **אינדקס פס**) מציין את העובדה שלכל $\mathbf{k}$ יכולים להתאים מספר פתרונות שונים $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ עם אנרגיות $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$. האינדקס $\mathbf{k}$ <u>אינו</u> אינדקס תנע (פונקציות הגל Ψ אינן פונקציות עצמיות של אופרטור התנע, מכיוון שבאופן כללי $u(\mathbf{r})$ אינה פונקציה קבועה במרחב); את $\mathbf{k}$ אנחנו מכנים **תנע סריגי**.

1 אלקטרון בפוטנציאל Kronig-Penney

תרגיל

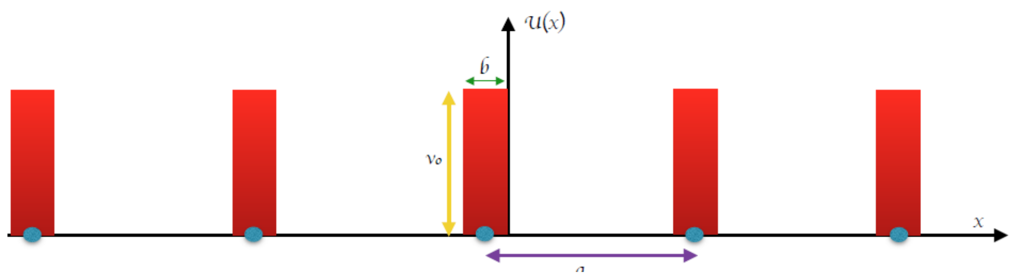
נתונה שרשרת חד-מימדית עם פרמטר סריג a. אלקטרון בשרשרת מרגיש פוטנציאל מחזורי $U(x)$, הבנוי מסכום של מחסומי פוטנציאל מהצורה $v(x)$:

$$U(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} v(x - na)$$

צורת כל מחסום היא פונקציית מלבן ברוחב b וגובה v_0:

$$v(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a - b \\ v_0 & -b < x < 0 \end{cases}$$

זהו מודל Kronig-Penney. מצאו משוואה שמגדירה את יחס הנפיצה $\varepsilon(k)$ של אלקטרונים הנעים תחת השפעת פוטנציאל זה עבור אנרגיות המקיימות $\varepsilon > 0$.



פתרון

נמצא את יחס הנפיצה $\varepsilon(k)$ על ידי כך שנקבע את האנרגיה העצמית $\varepsilon > 0$ במשוואת שרדינגר, ונמצא את k שמתאים לה. ממשפט בלוך, מספיק למצוא את פונקציית הגל רק בתא יחידה שמכיל את הראשית, $-b \leq x \leq a - b$, ובכל נקודה אחרת נוכל למצוא את הערך של פונקציית הגל מתוך הקשר

$$\Psi(x + na) = e^{ikna}\Psi(x)$$

פונקציית הגל של אלקטרון בתחום $0 < x < a - b$ היא של חלקיק חופשי עם אנרגיה קינטית ε, בעוד שבתחום $-b < x < 0$ האנרגיה הקינטית היא $\varepsilon - v_0$. נגדיר קבועים α ו-β כך ש

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}, \quad \varepsilon - v_0 = \frac{\hbar^2\beta^2}{2m}$$

ואז את פונקציית הגל בתוך תא היחידה שבחרנו ניתן לכתוב באופן כללי בתור

$$\Psi(x)=\begin{cases}A_1e^{i\alpha x}+A_2e^{-i\alpha x} & 0\le x\le a-b\\ B_1e^{i\beta x}+B_2e^{-i\beta x} & -b\le x\le 0\end{cases}$$

כאשר את המקדמים $A_{1,2}$ ו-$B_{1,2}$ נותר עוד לקבוע (אנחנו זקוקים לשם כך ל-4 אילוצים בלתי תלויים). נדרוש רציפות של פונקציית הגל ושל הנגזרת שלה ב-$x=0$:

$$\begin{aligned}\Psi(x=0^+)=\Psi(x=0^-) &\quad\Rightarrow A_1+A_2=B_1+B_2\\ \left.\frac{d\Psi}{dx}\right|_{x=0^+}=\left.\frac{d\Psi}{dx}\right|_{x=0^-} &\quad\Rightarrow \alpha\left(A_1-A_2\right)=\beta\left(B_1-B_2\right)\end{aligned}$$

נוסיף עוד שתי משוואות שנובעות ממשפט בלוך ; נבחין כי מהמשפט נובע באופן כללי שמתקיים

$$\Psi(x+a)=e^{ika}\Psi(x)$$

ואם נגזור זאת נקבל גם

$$\Psi'(x+a)=e^{ika}\Psi'(x)$$

נציב $x=-b$ ואת הביטוי לפונקציית הגל במקרה שלנו, ונקבל

$$\begin{aligned}A_1e^{i\alpha(a-b)}+A_2e^{-i\alpha(a-b)}&=e^{ika}\left(B_1e^{i\beta(-b)}+B_2e^{-i\beta(-b)}\right)\\ \alpha\left(A_1e^{i\alpha(a-b)}-A_2e^{-i\alpha(a-b)}\right)&=\beta e^{ika}\left(B_1e^{i\beta(-b)}-B_2e^{-i\beta(-b)}\right)\end{aligned}$$

בסך הכל קיבלנו 4 משוואות לינאריות על המקדמים $A_{1,2}$ ו-$B_{1,2}$. כרגיל ניתן לכתוב את המשוואות בצורה מטריצית (מטריצה 4×4, במקרה הזה), ואז הדרישה לקיום פתרון לא טריוויאלי שקולה לדרישת התאפסות של דטרמיננטה. ניתן להראות שמדרישה זו נובעת המשוואה

$$\cos(ka)=\cos(\beta b)\cos(\alpha\left(a-b\right))-\frac{\alpha^2+\beta^2}{2\alpha\beta}\sin(\beta b)\sin(\alpha\left(a-b\right))$$

המשוואה הזו קושרת את k אל α,β, שמוגדרים מתוך האנרגיה ε ; במלים אחרות, המשוואה נותנת את הקשר $k(\varepsilon)$, אותו ניתן להפוך ולקבל את יחס הנפיצה המבוקש $\varepsilon(k)$.

תרגיל

נניח שהפוטנציאל המחזורי במודל קרוניג-פני בנוי מפונקציות דלתא שממורכזות בנקודות $x = na$:

$$U(x) = V_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na)$$

מצאו את יחס הנפיצה במקרה זה.

פתרון

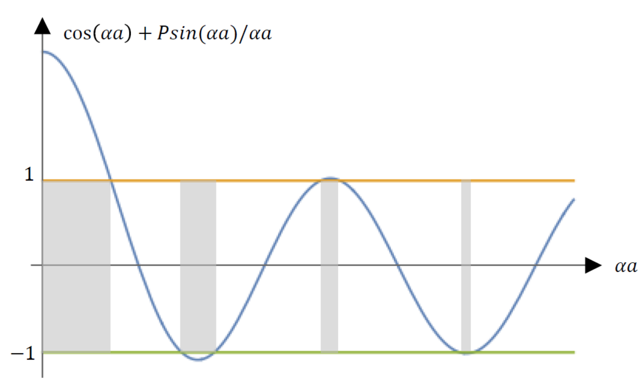
ניקח ביחס הנפיצה את הגבולות $b \to 0, v_0 \to \infty$ כאשר $b \cdot v_0 = V_0 = \text{const}$. מכאן נובע

$$\beta^2 b = \frac{2m}{\hbar^2}\left(\varepsilon - v_0\right) b \longrightarrow -\frac{2mV_0}{\hbar^2}$$
$$\alpha^2 b = \frac{2m\varepsilon b}{\hbar^2} \longrightarrow 0$$

כמו כן, $\beta b \to 0$ ולכן $\sin(\beta b) \approx \beta b$ וגם $\cos(\beta b) \to 1$. נציב ביחס הנפיצה ונקבל

$$\cos(ka) = \cos(\alpha a) + \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \cdot \frac{maV_0}{\hbar^2}$$

נשים לב שאגף שמאל של המשוואה חסום, $|\cos(ka)| \leq 1$, בעוד שבאגף ימין יכול להופיע ערך שגדול מ-1 בערכו המוחלט. נשרטט את אגף ימין על גרף כתלות ב-αa:



נסיק כי יש ערכים של ε (זכרו ש-ε קובע את α) עבורם אין פתרון למשוואה – כלומר, אין אלקטרון עם אנרגיה כזו בסריג; אלו הם ערכי אנרגיה אסורים, משום שעבורם אין פתרון למשוואת שרדינגר החד-חלקיקית. בסה"כ מתקבל **מבנה פסים**: בגרף התחומים המותרים (פסי האנרגיה) מופיעים בלבן, והתחומים האסורים (פערי האנרגיה) מופיעים באפור.

2 מודל פשטני לשרשרת דו-אטומית

בהרצאה פתרתם את יחס הנפיצה של אלקטרונים בשרשרת 1D מונואטומית עם רמה אלקטרונית אחת בכל אטום, ובקירוב בו אלקטרון יכול לקפוץ בהשפעת הפוטנציאל רק בין שכנים קרובים ביותר. ראיתם שמתקבל פס אנרגיה אחד עם יחס נפיצה מהצורה

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 - 2t\cos(ak)$$

הפרמטר t נקרא **איבר hopping**, והוא נובע מאינטגרל חפיפה (אלמנט מטריצה של הפוטנציאל הקושר) בין פונקציות הגל של הרמות האלקטרוניות באטומים סמוכים.

תרגיל

סעיף א

נתונה שרשרת חד-מימדית עם קבוע סריג a, שבה שני אטומים בכל תא יחידה, A ו-B, ו-N תאי יחידה. בכל אטום רמה אלקטרונית אחת, אבל האנרגיה של הרמה שונה בין שני סוגי האטומים. נניח שהאינטראקציה היא בין שכנים קרובים ביותר בלבד, ושאיבר hopping בין אטום מסוג A לבין כל אחד מהאטומים מסוג B הסמוכים אליו זהה, כשהוא יסומן בתור t. מצאו את יחס הנפיצה $\varepsilon(k)$.

פתרון

נפתח את פונקציית הגל של האלקטרון בבסיס של המצבים הקשורים של האטומים, כאשר לתא היחידה ה-n בשרשרת מתאימים שני מצבים שונים $|n,A\rangle$ ו-$|n,B\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_{n,i} \phi_n^i |n,i\rangle = \sum_n \left[\phi_n^A |n,A\rangle + \phi_n^B |n,B\rangle\right]$$

אנחנו מחפשים מצב עצמי של ההמילטוניאן,

$$H|\psi\rangle = (E_k + V)|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle$$

נטיל על כל מצבי הבסיס (כאשר $\phi_n^i = \langle n,i|\psi\rangle$) ונקבל סט של $2N$ משוואות,

$$\varepsilon\phi_n^i = \langle n,i| H |\psi\rangle = \sum_m \left[\phi_m^A \langle n,i| H |m,A\rangle + \phi_m^B \langle n,i| H |m,B\rangle\right]$$

בהינתן שאנחנו משתמשים בקירוב שכנים קרובים ביותר, אלמנטי המטריצה היחידים שלא מתאפסים הם

האלמנטים האלכסוניים והאלמנטים המקשרים בין שכנים קרובים. את האלמנטים האלכסוניים נסמן בתור

$$\langle n,i|\, H\, |n,i\rangle = \begin{cases} \varepsilon_0^A & i=A \\ \varepsilon_0^B & i=B \end{cases}$$

בין שכנים קרובים (בתוך כל תא יחידה ובין תאי יחידה סמוכים) יש איברי hopping, כאשר מהנתון בשאלה כולם זהים:

$$\langle n,A|\, H\, |n,B\rangle = \langle n,B|\, H\, |n,A\rangle = \langle n,A|\, H\, |n-1,B\rangle = \langle n-1,B|\, H\, |n,A\rangle = -t$$

בסך הכל, באגף ימין של כל אחת מ-$2N$ המשוואות מופיעים 3 אלמנטי מטריצה לא טריוויאליים (כמו בבעיה החד-אטומית), ולכל תא יחידה התקבלו המשוואות

$$\begin{aligned} \varepsilon\phi_n^A &= \varepsilon_0^A\phi_n^A - t\left(\phi_n^B + \phi_{n-1}^B\right) \\ \varepsilon\phi_n^B &= \varepsilon_0^B\phi_n^B - t\left(\phi_n^A + \phi_{n+1}^A\right) \end{aligned}$$

נציב פתרונות מהצורה $\phi_n^A = \alpha e^{ikna}$ ו-$\phi_n^B = \beta e^{ikna}$, ואז בכתיבה מטריצית

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0^A - \varepsilon & -t\left(1+e^{-ika}\right) \\ -t\left(1+e^{ika}\right) & \varepsilon_0^B - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0$$

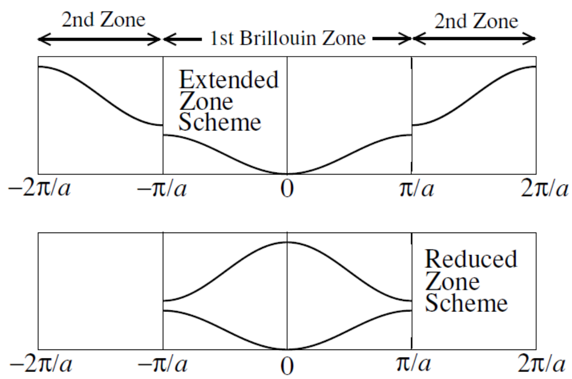
נדרוש שהדטרמיננטה תתאפס,

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\varepsilon_0^A - \varepsilon\right)\left(\varepsilon_0^B - \varepsilon\right) - t^2\left(1+e^{-ika}\right)\left(1+e^{ika}\right) \\ &= \varepsilon^2 - \left(\varepsilon_0^A + \varepsilon_0^B\right)\varepsilon + \varepsilon_0^A\varepsilon_0^B - 2t^2\left(1+\cos(ka)\right) \\ &= \varepsilon^2 - \left(\varepsilon_0^A + \varepsilon_0^B\right)\varepsilon + \varepsilon_0^A\varepsilon_0^B - 4t^2\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \end{aligned}$$

הפתרונות הם

$$\varepsilon_\pm(k) = \frac{1}{2}\left[\left(\varepsilon_0^A + \varepsilon_0^B\right) \pm \sqrt{\left(\varepsilon_0^A - \varepsilon_0^B\right)^2 + 16t^2\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)}\right]$$

נצייר את מבנה הפסים שקיבלנו:



סעיף ב

נתון כי כל אטום תורם אלקטרון הולכה אחד. האם השרשרת תהיה מוליכה או מבודדת?

פתרון

באזור ברילואן יש N מצבי k מותרים (כמספר תאי היחידה), ולכן כל פס מכיל $2N$ מצבים אלקטרוניים (בכל מצב k ניתן לאכלס 2 אלקטרונים עם ספין הפוך). אם כל אטום בשרשרת הדו-אטומית תורם אלקטרון הולכה אחד, יש $2N$ אלקטרוני הולכה במערכת, והם ימלאו לגמרי את הפס התחתון, כשהפס העליון יישאר ריק; השרשרת היא **מבודד**.

נבחין שבמקרה $\varepsilon_0^A = \varepsilon_0^B$ אנחנו חוזרים למקרה של שרשרת מונואטומית עם תא יחידה באורך $\frac{a}{2}$ ואזור ברילואן בגודל $\frac{4\pi}{a}$; פער האנרגיה נסגר ואנחנו מקבלים פס אנרגיה יחיד שרק חצי מהמצבים בו מלאים, ולכן השרשרת תהיה מוליכה.