

ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ

1. Θεώρημα Bloch

Για να εκμεταλλευτούμε τη συμμετρία μετατόπισης των κρυστάλλων, χρησιμοποιούμε για την περιγραφή των ηλεκτρονικών καταστάσεων κυματοσυναρτήσεις που μετασχηματίζονται σύμφωνα με τις μη αναγώγιμες αναπαράστάσεις της ομάδας πλεγματικών μετατοπίσεων. Αν ένας τελεστής πλεγματικής μετατόπισης δράσει σε μια συνάρτηση βάσης κάποιας μη αναγώγιμης αναπαράστασης (ας τη χαρακτηρίσουμε με ένα δείκτη $\mathbf{k}$ που θα προσδιορίσουμε αργότερα), το αποτέλεσμα, σύμφωνα με την Εξ.(2.17), είναι η αρχική συνάρτηση πολλαπλασιασμένη με μια σταθερά

$$\{\hat{E} | \mathbf{R}_n\} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = D^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_n) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Επειδή η κυματοσυνάρτηση δε μπορεί να αποκλίνει στο άπειρο καθώς μετατοπιζόμαστε μέσα στον κρύσταλλο, συμπεραίνουμε ότι η σταθερά $D^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_n)$ πρέπει να έχει μέτρο ίσο με τη μονάδα. Επίσης, λόγω της Εξ.(2.48) ισχύει

$$D^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_n) D^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_m) = D^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m) \quad (2)$$

οπότε γράφουμε

$$D^{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_n) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n). \quad (3)$$

Έτσι, η Εξ.(1) παίρνει τη μορφή

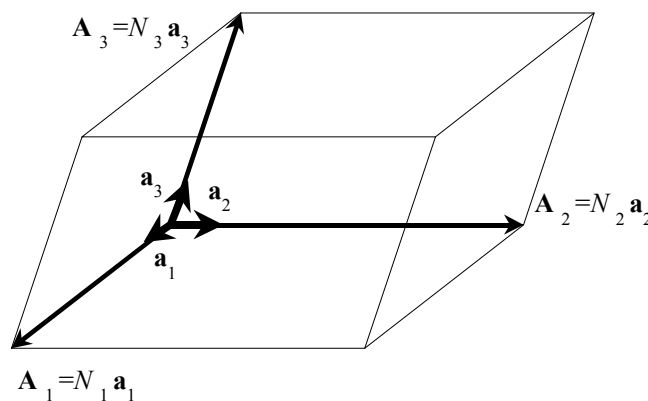
$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

ή ισοδύναμα

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

που δεν είναι τίποτα άλλο από το θεώρημα του Bloch.

Ένας μακροσκοπικός κρύσταλλος συνίσταται στην πράξη από έναν πολύ μεγάλο, αλλά πάντως πεπερασμένο, αριθμό ατόμων. Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα ένα παραλληλεπίπεδο κομμάτι ιδανικού μονοκρυστάλλου, κομμένο κατά τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις που ορίζονται από τα θεμελιώδη διανύσματα $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, όπως φαίνεται στο σχήμα 1. Προφανώς έχουμε συνολικά $N = N_1 N_2 N_3$ θεμελιώδεις μοναδιαίες κυψελίδες και ο όγκος V του κρυστάλλου ισούται με $N|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|$.



Σχήμα 1. Σχηματική παράσταση μακροσκοπικού μονοκρυστάλλου

Προκειμένου να ορίσουμε τη δράση των στοιχείων συμμετρίας μετατόπισης στην κυματοσυνάρτηση [Εξ.(1)] σ' όλο το χώρο, χρειαζόμαστε την $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ τόσο μέσα όσο και έξω από τον κρύσταλλο. Είναι λογικό να υποθέσουμε ότι για ένα μακροσκοπικό κρύσταλλο δεν έχει και τόσο σημασία ποια θα είναι η κυματοσυνάρτηση έξω από αυτόν, προκειμένου να προσδιορίσουμε την κυματοσυνάρτηση στο εσωτερικό του. Έτσι λοιπόν, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η κυματοσυνάρτηση επεκτείνεται περιοδικά εκτός του κρυστάλλου ως εξής

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3. \quad (6)$$

Η Εξ.(6) εκφράζει τις γνωστές ως *κυκλικές περιοδικές συνθήκες Born-von Karman*. Οι συνθήκες αυτές μας επιτρέπουν να χρησιμοποιούμε τις ιδιότητες συμμετρίας ενός άπειρου πλέγματος προκειμένου να μελετήσουμε με καλή προσέγγιση τις ιδιότητες του εσωτερικού ενός πεπερασμένου κρυστάλλου. Η προσέγγιση αυτή ισχύει αν οι

διαστάσεις του κρυστάλλου υπερβαίνουν μερικές πλεγματικές σταθερές και οπωσδήποτε αν είναι αρκετά μεγαλύτερες από τη μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στο υλικό. Οι κυκλικές περιοδικές συνθήκες είναι εντελώς ακατάλληλες για τη μελέτη επιφανειακών φαινομένων.

Ας εξετάσουμε τώρα όμως τις συνέπειες της επιβολής κυκλικών περιοδικών συνθηκών. Από τις Εξ.(4) και (6) έχουμε

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot N_i \mathbf{a}_i) = 1, \quad i = 1, 2, 3. \quad (7)$$

Το διάνυσμα $\mathbf{k}$ στον αντίστροφο χώρο (κυματόνυσμα) προσδιορίζεται από τις συνιστώσες του σ' ένα οποιοδήποτε σύστημα συντεταγμένων που ορίζεται από τρία γραμμικά ανεξάρτητα διανύσματα. Σαν τέτοια επιλέγουμε τα θεμελιώδη διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, που ορίζονται από τη σχέση

$$\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (8)$$

και είναι γραμμικά ανεξάρτητα ως κάθετα στα (γραμμικά ανεξάρτητα) θεμελιώδη πλεγματικά διανύσματα $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Έτσι γράφουμε

$$\mathbf{k} = p\mathbf{b}_1 + q\mathbf{b}_2 + r\mathbf{b}_3 \quad (9)$$

όπου p, q, r είναι πραγματικοί αριθμοί. Οι Εξ.(7), (8), (9) προσδιορίζουν τις δυνατές τιμές του κυματανύσματος

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad m_1, m_2, m_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (10)$$

Βλέπουμε ότι τα κυματανύσματα ορίζουν ένα πολύ πυκνό πλέγμα σημείων στον αντίστροφο χώρο, λόγω των μεγάλων αριθμών N_i . Ο όγκος ενός στοιχειώδους παραλληλεπιπέδου σ' αυτό το πλέγμα είναι

$$\Delta^3 k = \left| \frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} \right) \right| = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \frac{(2\pi)^3}{v} = \frac{(2\pi)^3}{V}. \quad (11)$$

Παρατηρούμε ότι σε κάθε θεμελιώδη μοναδιαία κυψελίδα του αντίστροφου πλέγματος, όγκου $|\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)|$, υπάρχουν N επιτρεπτές τιμές κυματανύσματος, όπου $N = N_1 N_2 N_3$ είναι ο συνολικός αριθμός των θεμελιωδών μοναδιαίων κυψελίδων του κρυστάλλου. Προφανώς, για μακροσκοπικούς κρυστάλλους το κυματάνυσμα είναι πρακτικά συνεχής μεταβλητή.

2. Συμμετρία των καταστάσεων Bloch-Ενεργειακές ζώνες

Αντικαθιστώντας τη μορφή (5) της κυματοσυνάρτησης Bloch στην εξίσωση Schrödinger

$$\hat{H}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (12)$$

καταλήγουμε στη εξίσωση

$$\hat{H}_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla} + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (13)$$

Θεωρούμε τώρα δυο κυματοσυναρτήσεις Bloch που διαφέρουν κατά ένα διάνυσμα αντίστροφου πλέγματος $\mathbf{K}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$, $m_1, m_2, m_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Έχουμε

$$\Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_m}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_m}(\mathbf{r}) \equiv \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) w_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad w_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = w_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (14)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ.(12), βρίσκουμε ότι οι συναρτήσεις $w_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ και $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ικανοποιούν την ίδια διαφορική Εξ.(13) με τις ίδιες περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Πρόκειται συνεπώς για ταυτόσημες λύσεις. Επομένως, λύσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από κυματανύσματα που διαφέρουν κατά ένα διάνυσμα αντίστροφου πλέγματος είναι ταυτόσημες. Μπορούμε συνεπώς να περιοριστούμε

μόνο σε κυματανύσματα $\mathbf{k}$ μέσα σε μια θεμελιώδη κυψελίδα του αντίστροφου πλέγματος, και σαν τέτοια παίρνουμε συνήθως την πρώτη ζώνη Brillouin (1^η ZB). Στην πραγματικότητα, για κάθε τιμή του $\mathbf{k}$ η Εξ.(13) έχει μια απειρία διακριτών λύσεων, τις οποίες χαρακτηρίζουμε μ' ένα δείκτη αρίθμησης ν . Έχουμε δηλαδή

$$\begin{aligned}\Psi_{\nu;\mathbf{k}+\mathbf{K}_m}(\mathbf{r}) &= \Psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \varepsilon_{\nu;\mathbf{k}+\mathbf{K}_m} &= \varepsilon_{\nu\mathbf{k}}\end{aligned}\quad (15)$$

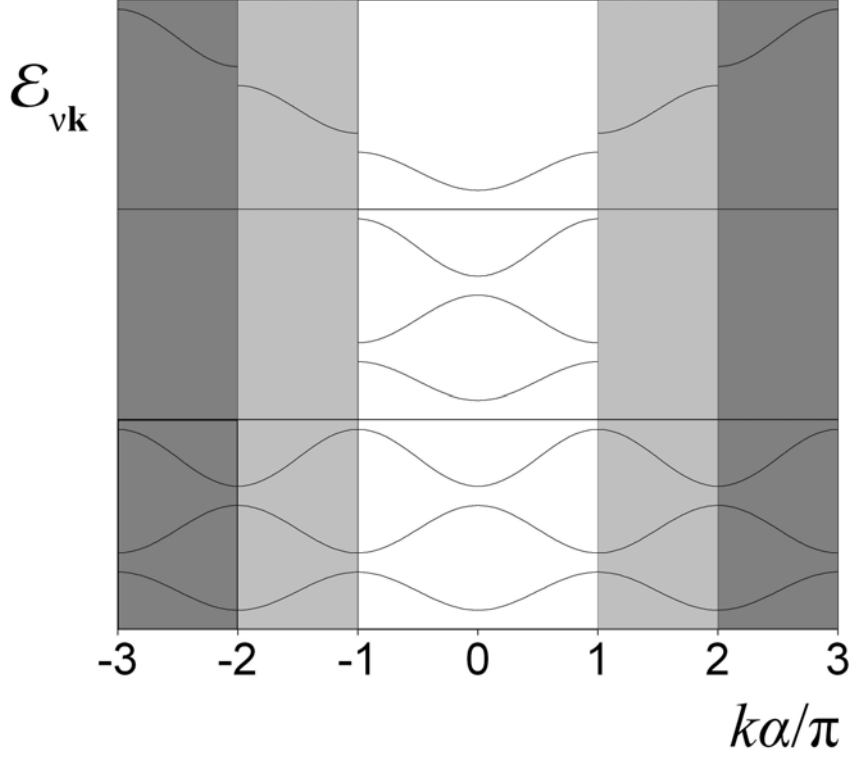
Η αναγωγή του κυματανύσματος σε μια θεμελιώδη κυψελίδα σημαίνει ότι έχουμε ουσιαστικά διαφορετικές καταστάσεις ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο μόνο για N διαφορετικές τιμές του $\mathbf{k}$. Οι τιμές αυτές δίδονται από την Εξ.(10), θέτοντας για παράδειγμα

$$m_i = 0, 1, 2, \dots, (N_i - 1), \quad i = 1, 2, 3. \quad (16)$$

Από την Εξ.(10) φαίνεται καθαρά ότι για τιμές των m_i εκτός των ορίων της Εξ.(16) μπορούμε να οδηγηθούμε σε ανηγμένο κυματάνυσμα με πρόσθεση κατάλληλου διανύσματος αντίστροφου πλέγματος. Στο σημείο αυτό ας θυμηθούμε ότι ο αριθμός των μη αναγώγιμων αναπαραστάσεων της ομάδας πλεγματικών μετατοπίσεων του κρυστάλλου, τις οποίες χαρακτηρίσαμε με δείκτη $\mathbf{k}$, πρέπει να ισούται με τον αριθμό των στοιχείων της ομάδας. Πολύ σωστά λοιπόν έχουμε συνολικά N πλεγματικές μετατοπίσεις και N ουσιαστικά διαφορετικές τιμές του $\mathbf{k}$.

Η γραφική παράσταση της σχέσης διασποράς $\varepsilon_{\nu\mathbf{k}}$ μέσα στην 1^η ZB (αναπαράσταση ανηγμένης ζώνης) παρουσιάζεται με τη μορφή μιας πλειονότιμης σχέσης, η οποία εμφανίζει διάφορους κλάδους (ενεργειακές ζώνες) που συμβολίζονται με το δείκτη ν . Μια άλλη ενδιαφέρουσα αναπαράσταση είναι αυτή της επεκταμένης ζώνης. Για να την κατασκευάσουμε θεωρούμε την πρώτη ενεργειακή ζώνη στην 1^η ZB, τη δεύτερη ενεργειακή ζώνη στη 2^η ZB, κοκ. Έτσι λαμβάνουμε μια μονότιμη συνάρτηση διασποράς, η οποία όμως έχει πεδίο ορισμού όλον τον αντίστροφο χώρο. Οι διάφορες αναπαραστάσεις των ενεργειακών ζωνών φαίνονται στο σχήμα 2. Τονίζουμε και πάλι ότι σε κάθε ενεργειακή ζώνη ν υπάρχουν συνολικά N καταστάσεις. Αυτό εξάλλου θα περίμενε κανείς στα πλαίσια μιας εικόνας ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων για το

στερεό, όπου N διακριτές ατομικές στάθμες σχηματίζουν μια ενεργειακή ζώνη με N συνολικά απεντοπισμένες καταστάσεις.



Σχήμα 2. Αναπαραστάσεις ενεργειακών ζωνών σε μία διάσταση.

Απομένει να εξετάσουμε πώς μετασχηματίζονται οι ιδιοκαταστάσεις Bloch με τους σημειακούς μετασχηματισμούς συμμετρίας της ομάδας χώρου του κρυστάλλου. Υπενθυμίζουμε ότι για μια σύμμορφη ομάδα αυτά τα στοιχεία συμμετρίας είναι τα στοιχεία μιας σημειακής ομάδας, ενώ για μια μη σύμμορφη ομάδα έχουμε και μη θεμελιώδεις μετατοπίσεις συνυφασμένες με τουλάχιστον μερικά από τα στοιχεία αυτά. Για απλότητα θα θεωρήσουμε την περίπτωση σύμμορφων ομάδων. Από την αντιμεταθετικότητα των στοιχείων της ομάδας συμμετρίας με τη χαμιλτονιανή έχουμε

$$\{\hat{P} | \mathbf{0}\} \hat{H} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \{\hat{P} | \mathbf{0}\} \varepsilon_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{H} [\{\hat{P} | \mathbf{0}\} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})] = \varepsilon_{\mathbf{k}} [\{\hat{P} | \mathbf{0}\} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})]. \quad (17)$$

Αν δηλαδή η $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ είναι ιδιοσυνάρτηση της χαμιλτονιανής, τότε και η $\{\hat{P}|\mathbf{0}\}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ είναι επίσης ιδιοσυνάρτηση με την ίδια ιδιοτιμή. Έχουμε δηλαδή εκφυλισμό, όπως θα αναμέναμε ως επακόλουθο της συμμετρίας. Εξ άλλου

$$\{\hat{P}|\mathbf{0}\}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \Psi_{\mathbf{k}}(\{\hat{P}|\mathbf{0}\}^{-1}\mathbf{r}) \xrightarrow{(5)} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{P}^{-1}\mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{P}\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{r}). \quad (18)$$

Από την Εξ.(13) όμως συνάγουμε ότι οι συναρτήσεις $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{r})$ είναι ιδιοσυναρτήσεις του τελεστή

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}^{-1}\mathbf{r}} + i\mathbf{k}\right)^2 + V(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\mathbf{P}^{-1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + i\mathbf{k}\right)^2 + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + i\mathbf{P}\mathbf{k}\right)^2 + V(\mathbf{r}) \\ \equiv \hat{H}_{\mathbf{P}\mathbf{k}}. \quad (19)$$

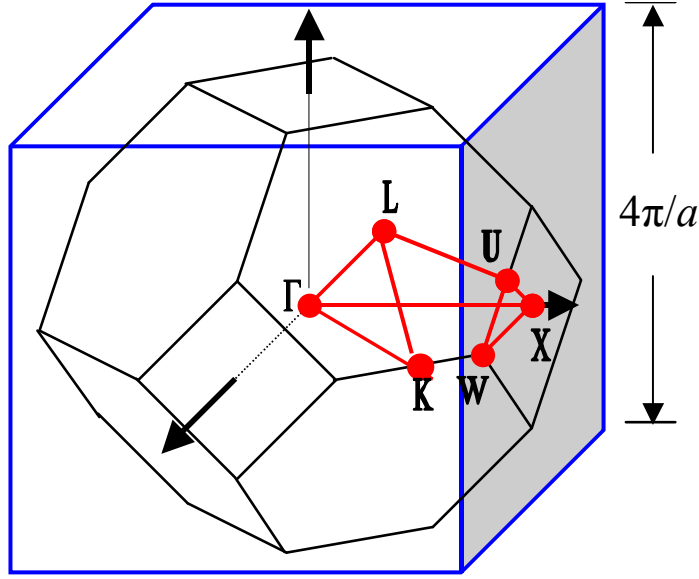
Έχουμε δηλαδή

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{r}) = u_{\mathbf{P}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \xrightarrow{(18)} \{\hat{P}|\mathbf{0}\}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{P}\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (20)$$

Επομένως καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{\mathbf{P}\mathbf{k}}. \quad (21)$$

Αυτό σημαίνει ότι δεν είναι ανάγκη να θεωρούμε ολόκληρη την 1^η ΖΒ για την περιγραφή της σχέσης διασποράς. Αρκεί ένα ελάχιστο, μη περαιτέρω αναγώγιμο, τμήμα της. Στην περίπτωση του πλέγματος fcc για παράδειγμα, το μη αναγώγιμο τμήμα της 1^{ης} ΖΒ είναι το 1/48 της ζώνης, το οποίο με τους 48 μετασχηματισμούς συμμετρίας της O_h αναπαράγει πλήρως την 1^η ΖΒ, όπως φαίνεται στο σχήμα 3. Τονίζουμε επίσης ότι τα συμπεράσματά μας ισχύουν και για μη σύμμορφες ομάδες χώρου.



Σχήμα 3. Κορυφές συμμετρίας του μη αναγώγιμου πολυέδρου της $1^{ηs}$ ΖΒ, πλέγματος *fcc*

3. Μέθοδος επιπέδων κυμάτων

Σ' ένα κρυσταλλικό στερεό, η ηλεκτρονική πυκνότητα, το ηλεκτροστατικό δυναμικό, κλπ., είναι περιοδικές συναρτήσεις της θέσης, και έχουν την περιοδικότητα του πλέγματος. Για παράδειγμα, η δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε κρύσταλλο ικανοποιεί τη σχέση περιοδικότητας

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n), \quad (22)$$

όπου $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, $n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ είναι ένα διάνυσμα πλέγματος.

Στη μία διάσταση είναι κανείς εξοικειωμένος με την ανάλυση Fourier περιοδικών συναρτήσεων. Μια περιοδική συνάρτηση $f(x) = f(x + na)$ αναλύεται σε σειρά Fourier ως εξής

$$f(x) = \sum_m \tilde{f}(K_m) e^{iK_m x}, \quad (23)$$

όπου

$$\tilde{f}(K_m) = \frac{1}{a} \int_{\text{περίοδος}} dx e^{-iK_m x} f(x) \quad (24)$$

και $K_m = m \frac{2\pi}{a}$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ είναι ακέραια πολλαπλάσια μιας ποσότητας αντιστρόφως ανάλογης της περιόδου μεταβολής a της συνάρτησης.

Τα παραπάνω γενικεύονται εύκολα σε δυο και τρεις διαστάσεις. Αναπτύσσοντας για παράδειγμα τη δυναμική ενέργεια σε βάση επιπέδων κυμάτων

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \tilde{V}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (25)$$

και αντικαθιστώντας στην Εξ.(22), λαμβάνουμε

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{K}} \tilde{V}(\mathbf{K}) (e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n} - 1) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} &= 0, \quad \forall \mathbf{r}, \mathbf{R}_n \\ \Rightarrow \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n &= 2\pi \times \text{ακεραιος}, \quad \forall \mathbf{K}, \mathbf{R}_n. \end{aligned} \quad (26)$$

Τα διανύσματα $\mathbf{K}$ έχουν διάσταση αντίστροφου μήκους και είναι υπό προσδιορισμό. Γράφοντας $\mathbf{K} = A_1 \mathbf{b}_1 + A_2 \mathbf{b}_2 + A_3 \mathbf{b}_3$ και αντικαθιστώντας στην Εξ.(26), καταλήγουμε τελικά στο συμπέρασμα ότι οι σταθερές A_1, A_2, A_3 είναι ακέραιοι αριθμοί, έστω m_1, m_2, m_3 . Αυτό σημαίνει ότι, στην ανάλυση Fourier τρισδιάστατης περιοδικής συνάρτησης, υπεισέρχονται μόνον τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος $\mathbf{K}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$, $m_1, m_2, m_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Οι συντελεστές του αναπτύγματος Fourier (25) δίνονται, κατ' αναλογία με την Εξ.(24), από ένα ολοκλήρωμα που εκτείνεται στην περίοδο μεταβολής της συνάρτησης (σε μια θεμελιώδη μοναδιαία κυψελίδα, όγκου v)

$$\tilde{V}(\mathbf{K}_m) = \frac{1}{v} \int_{\kappa\upsilon\psi} d^3r e^{-i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}). \quad (27)$$

Εφαρμόζοντας τις συνοριακές συνθήκες Born-von Karmann (6) για την κυματοσυνάρτηση, φαντάζεται κανείς ένα μακροσκοπικό πλέγμα που δημιουργείται από την περιοδική επανάληψη ολόκληρου του κρυστάλλου. Τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος αυτού του μακροπλέγματος είναι τα κυματανύσματα που

δίνονται από την Εξ.(10). Επομένως, η κυματοσυνάρτηση αναπτύσσεται κατά Fourier ως εξής

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}'} C(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} . \quad (28)$$

Θα προβούμε στη συνέχεια στην επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \varepsilon \right) \Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (29)$$

σ' έναν κρύσταλλο, με χρήση μετασχηματισμών Fourier. Αντικαθιστώντας τα αναπτύγματα (25) και (28) στην Εξ.(29) βρίσκουμε

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}'} \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \varepsilon \right) C(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{k}'} \sum_m C(\mathbf{k}') \tilde{V}(\mathbf{K}_m) e^{i(\mathbf{k}'+\mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{r}} &= 0 \\ \Rightarrow \sum_{\mathbf{k}'} \left\{ \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} - \varepsilon \right) C(\mathbf{k}') + \sum_m C(\mathbf{k}' - \mathbf{K}_m) \tilde{V}(\mathbf{K}_m) \right\} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} &= 0, \quad \forall \mathbf{r} . \end{aligned} \quad (30)$$

Για να ισχύει η Εξ.(30) πρέπει η ποσότητα μέσα στο άγκιστρο να ισούται με μηδέν για κάθε τιμή του κυματανύσματος $\mathbf{k}'$. Αν χρησιμοποιήσουμε κυματανύσματα ανηγμένα μέσα σε μια θεμελιώδη μοναδιαία κυψελίδα του αντίστροφου πλέγματος, $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{K}_{m'}$, η συνθήκη αυτή γράφεται

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K}_{m'})^2 - \varepsilon \right) C(\mathbf{k} - \mathbf{K}_{m'}) + \sum_m C(\mathbf{k} - \mathbf{K}_{m'} - \mathbf{K}_m) \tilde{V}(\mathbf{K}_m) &= 0 \\ \Rightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K}_{m'})^2 - \varepsilon \right) C(\mathbf{k} - \mathbf{K}_{m'}) + \sum_{m''} C(\mathbf{k} - \mathbf{K}_{m''}) \tilde{V}(\mathbf{K}_{m''} - \mathbf{K}_{m'}) &= 0, \quad \forall \mathbf{k}, m' . \end{aligned} \quad (31)$$

Η Εξ.(31) δεν είναι τίποτε άλλο παρά η αναπαράσταση της εξίσωσης του Schrödinger στον αντίστροφο χώρο. Αν στην πράξη περιοριστούμε σ' έναν πεπερασμένο αριθμό M διανυσμάτων αντίστροφου πλέγματος, για καθεμιά από τις N τιμές του ανηγμένου κυματανύσματος $\mathbf{k}$, έχουμε ένα σύστημα M γραμμικών εξισώσεων

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} - \mathbf{K}_1)^2 & \tilde{V}(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1) & \cdots & \tilde{V}(\mathbf{K}_M - \mathbf{K}_1) \\ \tilde{V}(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2) & \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} - \mathbf{K}_2)^2 & \cdots & \tilde{V}(\mathbf{K}_M - \mathbf{K}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{V}(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_M) & \tilde{V}(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_M) & \cdots & \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} - \mathbf{K}_M)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C(\mathbf{k} - \mathbf{K}_1) \\ C(\mathbf{k} - \mathbf{K}_2) \\ \vdots \\ C(\mathbf{k} - \mathbf{K}_M) \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} C(\mathbf{k} - \mathbf{K}_1) \\ C(\mathbf{k} - \mathbf{K}_2) \\ \vdots \\ C(\mathbf{k} - \mathbf{K}_M) \end{pmatrix},$$

όπου για απλούστευση θεωρήσαμε το μηδέν των ενεργειών ίσο με $\tilde{V}(\mathbf{0})$. Καταλήξαμε δηλαδή ουσιαστικά σ' ένα πρόβλημα ιδιοδιανυσμάτων-ιδιοτιμών ενός πίνακα ο οποίος είναι ερμιτιανός, διότι από την Εξ.(27) προκύπτει ότι για πραγματικά δυναμικά $\tilde{V}(\mathbf{K}_m) = \tilde{V}^*(-\mathbf{K}_m)$. Επομένως ο πίνακας έχει πραγματικές ιδιοτιμές. Αυτές χαρακτηρίζονται από το ανηγμένο κυματόνυσμα $\mathbf{k}$, καθώς και από ένα δείκτη $\nu = 1, \dots, M$ που τις αριθμεί για ένα συγκεκριμένο $\mathbf{k}$. Συμβολίζουμε λοιπόν τις ιδιοτιμές με $\varepsilon_{\nu\mathbf{k}}$. Από τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς $(\nu, \mathbf{k})$ χαρακτηρίζονται και τα ιδιοδιανύσματα του πίνακα. Έτσι, βάσει της Εξ.(28) μπορούμε να γράψουμε τις ιδιοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου σε περιοδικό δυναμικό στη μορφή

$$\Psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{m'=1}^M C_{\nu}(\mathbf{k} - \mathbf{K}_{m'}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{K}_{m'}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (32)$$

Εύκολα αποδεικνύεται ότι οι κυματοσυναρτήσεις αυτές έχουν τη μορφή κυματοσυναρτήσεων Bloch, όπως δίνονται από την Εξ.(5).

4. Πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων

Η πυκνότητα (ανά μονάδα όγκου) ενός συνόλου N διακριτών σημείων στις θέσεις $\mathbf{r}_i$ δίδεται προφανώς από τη συνάρτηση $\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$. Πράγματι, η συνάρτηση αυτή μηδενίζεται παντού, εκτός από τις θέσεις των σημείων (εκεί απειρίζεται), και το ολοκλήρωμά της σ' όλο το χώρο δίνει το συνολικό αριθμό των σημείων, N . Κατ' αναλογία, η πυκνότητα (ανά μονάδα ενέργειας) ενός συνόλου διακριτών ιδιοκαταστάσεων με ιδιοτιμές ενέργειας $\varepsilon_{\nu\mathbf{k}}$ δίνεται από τη σχέση

$$n(E) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \quad (33)$$

Στο όριο του μακροσκοπικού κρυστάλλου λαμβάνουμε

$$n(E) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta^3 k \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \int_{1^{\text{η}} \text{ ZB}} d^3 k \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \quad (34)$$

Θεωρώντας τις ιδιοτιμές της ενέργειας ως συναρτήσεις του κυματανύσματος, ορίζουμε μια επιφάνεια σταθερής ενέργειας E στο χώρο των $\mathbf{k}$ από την εξίσωση $\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) = E$. Η βαθμίδα της σχέσης διασποράς $\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k})$ είναι ένα διάνυσμα κάθετο στην επιφάνεια αυτή. Επομένως

$$d\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) = [\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k})] \cdot d\mathbf{k} = |\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k})| dk_{\perp} \quad (35)$$

όπου $dk_{\perp}$ είναι η συνιστώσα του $d\mathbf{k}$ κάθετη στην επιφάνεια $\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) = E$. Αν εκφράζουμε το στοιχείο όγκου $d^3 k$ κάθε φορά σ' ένα τοπικό σύστημα συντεταγμένων με συνιστώσες παράλληλες και κάθετες στην επιφάνεια ($d^3 k = d^2 S_{\mathbf{k}} dk_{\perp}$), η Εξ.(34) με τη βοήθεια της Εξ.(35) παίρνει τη μορφή

$$n(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \int_{\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k})=E} \frac{d^2 S_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k})|}. \quad (36)$$

Σημειώνουμε ότι η Εξ.(36) δίνει την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων των ηλεκτρονίων, ανά κατεύθυνση σπιν, αν είναι γνωστή η σχέση διασποράς. Στην περίπτωση εκφυλισμού των καταστάσεων σπιν (σε μη μαγνητικά υλικά) πρέπει να πολλαπλασιάσουμε το αποτέλεσμα και με έναν παράγοντα δύο. Μια εναλλακτική μορφή της Εξ.(36) προκύπτει αν θεωρήσουμε τη σχέση διασποράς στην αναπαράσταση της επεκταμένης ζώνης, οπότε απουσιάζει ο δείκτης των ζωνών και η άθροιση σ' αυτές, το δε ολοκλήρωμα στην $1^{\text{η}}$ ZB γίνεται σ' όλο τον αντίστροφο χώρο. Ως εφαρμογή μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων για παραβολική σχέση διασποράς $E(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$. Στην περίπτωση

αυτή οι επιφάνειες σταθερής ενέργειας είναι σφαίρες ακτίνας $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ και το ολοκλήρωμα στην Εξ.(36) υπολογίζεται αναλυτικά. Ύστερα από πράξεις βρίσκουμε

$$n(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (37)$$

για κάθε κατεύθυνση σπιν.

Παρατηρούμε ότι, όταν το μέγεθος $\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k})$ μηδενίζεται, η υπό ολοκλήρωση συνάρτηση στην Εξ.(36) αποκλίνει. Εν τούτοις, στις τρεις διαστάσεις, τέτοια ιδιάζοντα σημεία είναι ολοκληρώσιμα και δίνουν ως αποτέλεσμα μια συνεχή πυκνότητα καταστάσεων. Επιφέρουν όμως ασυνέχειες στην παράγωγο $dn(E)/dE$, και είναι γνωστά ως *ιδιάζοντα σημεία van Hove*. Σε ρεαλιστικές περιπτώσεις, η πυκνότητα καταστάσεων υπολογίζεται αριθμητικά, με βάση την Εξ.(36), από τα αποτελέσματα που έχει κανείς στη διάθεσή του για τη σχέση διασποράς σ' ένα πλέγμα σημείων $\mathbf{k}$ που επιλέγονται κατάλληλα μέσα στο μη αναγωγίμο πολύεδρο της 1^{ης} ΖΒ. Υπάρχουν διάφορες αριθμητικές μέθοδοι για τον υπολογισμό τέτοιων ολοκληρωμάτων, όπως μέθοδοι ειδικών σημείων, η γραμμική μέθοδος των τετραέδρων, κλπ.

5. Σημεία και γραμμές συμμετρίας στην πρώτη ζώνη Brillouin

Η χαμιλτονιανή ενός περιοδικού κρυστάλλου παραμένει αναλλοίωτη υπό τους μετασχηματισμούς συμμετρίας της ομάδας χώρου στην οποία αυτός ανήκει. Επομένως, οι ενεργειακές στάθμες των ηλεκτρονίων και ο εκφυλισμός τους καθορίζονται από τις μη αναγωγίμες αναπαραστάσεις της ομάδας χώρου και όχι της ομάδας μετατοπίσεων ή της σημειακής ομάδας ξεχωριστά. Αποδεικνύεται ότι όλες οι μη αναγωγίμες αναπαραστάσεις μιας ομάδας χώρου μπορούν να ληφθούν από αυτές των σημειακών ομάδων συμμετρίας των κυματανυσμάτων μέσα στην 1^η ΖΒ.

Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα το κέντρο της 1^{ης} ΖΒ ενός πλέγματος fcc (σχήμα 3), που σύμφωνα με τους Bouckaert, Smoluchowski και Wigner (BSW) συμβολίζουμε με Γ . Ο συμβολισμός BSW είναι και αυτός που θα ακολουθήσουμε. Προφανώς, το σημείο Γ μετασχηματίζεται στον εαυτό του κάτω από οποιονδήποτε μετασχηματισμό συμμετρίας της σημειακής ομάδας O_h . Εκμεταλλευόμαστε τη

συμμετρία αναζητώντας ιδιοσυναρτήσεις της χαμιλτονιανής που μετασχηματίζονται σύμφωνα με τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της O_h . Η ομάδα αυτή έχει 4 μονοδιάστατες, 2 δισδιάστατες και 4 τρισδιάστατες μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις (πίνακας 2.4). Μια ενεργειακή κατάσταση συγκεκριμένης συμμετρίας, για $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, μπορεί επομένως να είναι μη εκφυλισμένη, διπλά ή το πολύ τριπλά εκφυλισμένη (εκτός από τον εκφυλισμό σπιν).

Ως παράδειγμα γραμμής συμμετρίας της $1^{ηs}$ ZB θα συζητήσουμε εκείνη του άξονα k_x . Η γραμμή από το σημείο Γ στο X ονομάζεται Δ , σύμφωνα με το συμβολισμό BSW. Ένα διάνυσμα $\mathbf{k}$ κατά μήκος της γραμμής Δ έχει μορφή $(k_x, 0, 0)$. Από τους 48 μετασχηματισμούς συμμετρίας της O_h , οι 8 αφήνουν τη γραμμή Δ αναλλοίωτη, όπως μπορεί κανείς να διαπιστώσει εύκολα. Οι 8 αυτοί μετασχηματισμοί συνιστούν ομάδα (μια υποομάδα της O_h), που είναι η C_{4v} .

	E	C_4^2	$2C_4$	$2IC_4^2$	$2IC_2$
Δ_1	1	1	1	1	1
Δ_2	1	1	-1	1	-1
$\Delta_{1'}$	1	1	1	-1	-1
$\Delta_{2'}$	1	1	-1	-1	1
Δ_5	2	-2	0	0	0

Πίνακας 1. Πίνακας χαρακτήρων της ομάδας C_{4v}

Θα μελετήσουμε με κάποια λεπτομέρεια τις ενεργειακές ζώνες ελεύθερων ηλεκτρονίων σε πλέγμα fcc, στη διεύθυνση Δ . Γνωρίζουμε ότι τα θεμελιώδη πλεγματικά διανύσματα του fcc είναι

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(0,1,1), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1,0,1), \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,0) \quad (38)$$

όπου a είναι η πλεγματική σταθερά, ενώ τα θεμελιώδη διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος είναι τα

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,1), \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,-1,1), \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,1,-1). \quad (39)$$

Έτσι λοιπόν, τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος παίρνουν τη μορφή

$$\mathbf{K}_\nu = \nu_1 \mathbf{b}_1 + \nu_2 \mathbf{b}_2 + \nu_3 \mathbf{b}_3 \equiv \frac{2\pi}{a}(N_1, N_2, N_3), \quad N_1 + N_2, N_2 + N_3, N_3 + N_1 : \text{άρτιοι} . \quad (40)$$

Η γραμμή Δ καταλήγει στο σημείο X: $\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$. Εύκολα διαπιστώνουμε ότι από τους 48 μετασχηματισμούς συμμετρίας της O_h , οι 16 αφήνουν το σημείο X αναλλοίωτο. Αρκεί να λάβουμε υπόψη ότι τα σημεία $\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$ και $\frac{2\pi}{a}(-1,0,0)$ είναι ισοδύναμα, διότι μπορεί κανείς να πάει από το ένα στο άλλο προσθέτοντας ένα διάνυσμα αντίστροφου πλέγματος $\frac{2\pi}{a}(\pm 2,0,0)$. Οι 16 αυτοί μετασχηματισμοί συνιστούν ομάδα (μια υποομάδα της O_h), που είναι η σημειακή ομάδα D_{4h} .

	E	$2C_4^2$	C_4^2	$2C_4$	$2C_2$	I	$2IC_4^2$	IC_4^2	$2IC_4$	$2IC_2$
X_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
X_2	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
X_3	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
X_4	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
X_5	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
$X_{1'}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$X_{2'}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$X_{3'}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$X_{4'}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
$X_{5'}$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

Πίνακας 2. Πίνακας χαρακτήρων της ομάδας D_{4h}

Μια γενική παρατήρηση είναι ότι οι ομάδες των γραμμών συμμετρίας της 1^{ης} ZB είναι υποομάδες των ομάδων των σημείων συμμετρίας στα οποία αυτές καταλήγουν. Έτσι, παρατηρείται εν γένει μεγαλύτερος εκφυλισμός στα σημεία υψηλής συμμετρίας απ' ότι στις αντίστοιχες γραμμές υψηλής συμμετρίας. Αν μάλιστα

θεωρήσουμε ένα τυχαίο σημείο της $1^{ηs}$ ZB, που η ομάδα συμμετρίας του συνίσταται μόνο από τον ταυτοτικό μετασχηματισμό, ο εκ συμμετρίας εκφυλισμός των ενεργειακών ζωνών αίρεται πλήρως. Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα το σημείο Γ . Η σημειακή ομάδα συμμετρίας του κυματανύσματος είναι η O_h . Καθώς μετακινούμαστε από το σημείο αυτό, κατά μήκος της κατεύθυνσης Δ , η ομάδα συμμετρίας συρρικνώνεται στη C_{4v} . Μια ιδιοτιμή ε_{ik} δηλαδή στο σημείο Γ , που αντιστοιχεί σε μια ιδιοσυνάρτηση που μετασχηματίζεται σύμφωνα με τη μη αναγωγήμη αναπαράσταση Γ_λ έστω της O_h , είναι πιθανό να διακλαδωθεί σε περισσότερες της μιας ενεργειακές ζώνες κατά μήκος της γραμμής Δ , εάν η Γ_λ είναι το ευθύ άθροισμα περισσότερων της μιας αναπαραστάσεων της C_{4v} . Επομένως, αναλύοντας μια μη αναγωγήμη αναπαράσταση μιας ομάδας σε βάση μη αναγωγήμων αναπαραστάσεων μιας υποομάδας της, δεσμευόμαστε από τη συμβατότητα των αναπαραστάσεων. Για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας την Εξ.(2.25) μπορούμε να καταστρώσουμε τους ακόλουθους πίνακες συμβατότητας:

O_h	Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	$\Gamma_{15'}$	$\Gamma_{25'}$	$\Gamma_{1'}$	$\Gamma_{2'}$	$\Gamma_{12'}$	Γ_{15}	Γ_{25}
C_{4v}	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1\Delta_2$	$\Delta_{1'}\Delta_5$	$\Delta_{2'}\Delta_5$	$\Delta_{1'}$	$\Delta_{2'}$	$\Delta_{1'}\Delta_{2'}$	$\Delta_1\Delta_5$	$\Delta_2\Delta_5$

Πίνακας 3α. Πίνακας συμβατότητας μεταξύ των ομάδων O_h και C_{4v}

D_{4h}	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$X_{1'}$	$X_{2'}$	$X_{3'}$	$X_{4'}$	$X_{5'}$
C_{4v}	Δ_1	Δ_2	$\Delta_{2'}$	$\Delta_{1'}$	Δ_5	$\Delta_{1'}$	$\Delta_{2'}$	Δ_2	Δ_1	Δ_5

Πίνακας 3β. Πίνακας συμβατότητας μεταξύ των ομάδων D_{4h} και C_{4v}

Ας επανέλθουμε όμως στο αρχικό μας πρόβλημα: να βρούμε τις ενεργειακές ζώνες των ελεύθερων ηλεκτρονίων στην κατεύθυνση Δ . Οι ιδιοκαταστάσεις και οι ιδιοτιμές της ενέργειας για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια γράφονται

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{K}_v) \cdot \mathbf{r}]$$

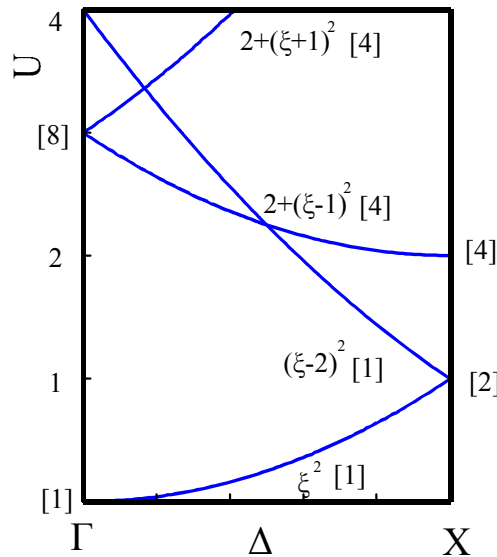
$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K}_v)^2, \quad \mathbf{k} \in 1^n \text{ ZB}.$$
(41)

Καλούμε $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a}(\xi, \eta, \zeta)$ οπότε έχουμε

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{2\pi i}{a}[(\xi - N_1)x + (\eta - N_2)y + (\zeta - N_3)z]\right\}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2ma^2}[(\xi - N_1)^2 + (\eta - N_2)^2 + (\zeta - N_3)^2] \equiv \frac{\hbar^2}{2ma^2} U_{\mathbf{k}}.$$
(42)

Προφανώς, στη διεύθυνση ΓX , $\eta = \zeta = 0$ και $0 \leq \xi < 1$. Εξετάζοντας μεθοδικά τις δυνατές περιπτώσεις, βρίσκουμε τους διάφορους κλάδους της σχέσης διασποράς που δείχνουμε στο σχήμα 4. Τα διανύσματα αντίστροφου πλέγματος που αντιστοιχούν στις ενεργειακές ζώνες που φαίνονται σ' αυτό το σχήμα δίδονται από: $(N_1, N_2, N_3) = (0, 0, 0), (2, 0, 0), (\pm 1, \pm 1, \pm 1)$. Οι αριθμοί στις αγκύλες δηλώνουν την τάξη εκφυλισμού για κάθε περίπτωση.



Σχήμα 4. Ενεργειακές ζώνες ελεύθερων ηλεκτρονίων κατά μήκος της γραμμής Δ σε πλέγμα fcc .

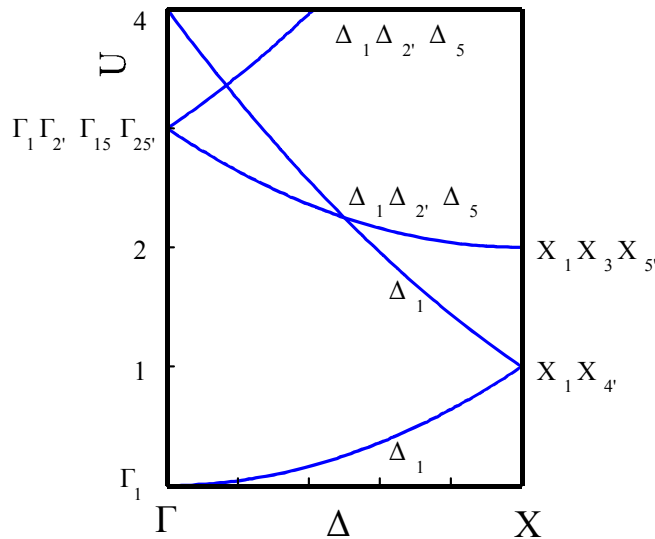
6. Ονοματολογία ενεργειακών ζωνών με βάση τη θεωρία ομάδων

Οι κυματοσυναρτήσεις Bloch $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ μπορούν να αναλυθούν σε βάση ιδιοσυναρτήσεων $\varphi_{\lambda mp}(\mathbf{r})$ που μετασχηματίζονται σύμφωνα με την m -οστή γραμμή (στήλη) της μη αναγώγιμης αναπαράστασης Γ_{λ} της ομάδας συμμετρίας του σημείου ή της κατεύθυνσης $\mathbf{k}$. Ο δείκτης p απαριθμεί τις, ενδεχομένως περισσότερες από μία, ιδιοσυναρτήσεις αυτές, οι οποίες βρίσκονται αν δράσουμε στις κυματοσυναρτήσεις Bloch με τον προβολικό τελεστή, όπως περιγράψαμε στο εδάφιο 2.5. Αν για την αναπαράσταση Γ_{λ} το αποτέλεσμα της δράσης του προβολικού τελεστή είναι μηδέν, σημαίνει ότι η εν λόγω αναπαράσταση δεν υπεισέρχεται στην ανάλυση της $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Ας δούμε όμως τα πράγματα πιο συγκεκριμένα στο παράδειγμα που εξετάζουμε, δηλαδή τις ενεργειακές ζώνες ελεύθερων ηλεκτρονίων στην κατεύθυνση Δ , σε πλέγμα fcc.

Στο σημείο Γ η ομάδα συμμετρίας είναι η O_h . Η κυματοσυνάρτηση Bloch που αντιστοιχεί στη χαμηλότερη ιδιοτιμή ανάγεται σε μια σταθερά. Αν δράσουμε με τον προβολικό τελεστή για όλες τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της O_h βλέπουμε ότι μόνον η Γ_1 δίνει μη μηδενικό αποτέλεσμα.

Στη γραμμή Δ η ομάδα συμμετρίας είναι η C_{4v} . Η κυματοσυνάρτηση Bloch που αντιστοιχεί στο χαμηλότερο κλάδο ανάγεται στη συνάρτηση $\exp(2\pi i \xi x / a)$. Αν δράσουμε με τον προβολικό τελεστή για όλες τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της C_{4v} βλέπουμε ότι μόνον η Δ_1 δίνει μη μηδενικό αποτέλεσμα. Παρόμοια διαπιστώνουμε ότι και η κυματοσυνάρτηση $\exp[2\pi i (\xi - 2)x / a]$ που αντιστοιχεί στον επόμενο κλάδο προβάλλεται επίσης εξ ολοκλήρου στη Δ_1 .

Στο σημείο X η ομάδα συμμετρίας είναι η D_{4h} . Στη χαμηλότερη ιδιοτιμή αντιστοιχούν οι κυματοσυναρτήσεις $\exp(\pm 2\pi i x / a)$. Αν δράσουμε με τον προβολικό τελεστή για όλες τις μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις της D_{4h} βλέπουμε ότι υπεισέρχονται μόνον οι αναπαραστάσεις X_1 και X_4' , που και οι δυο είναι συμβατές με τη Δ_1 , όπως φαίνεται από τον πίνακα 3β.



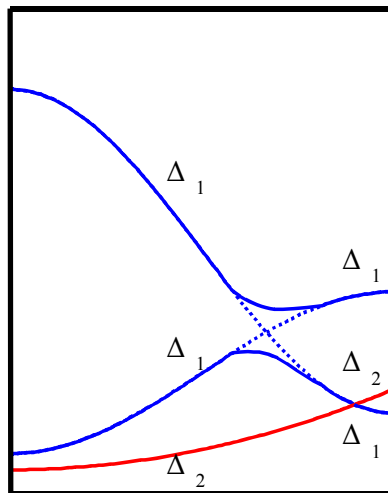
Σχήμα 5. Ονομασία των ενεργειακών ζωνών ελεύθερων ηλεκτρονίων στην κατεύθυνση Δ , για πλέγμα *fcc*, σύμφωνα με τη θεωρία ομάδων.

Παρόμοια μπορούμε να εργαστούμε και για τις άλλες ενεργειακές ζώνες. Τα αποτελέσματα που θα πάρουμε συνοψίζονται στο σχήμα 5. Διαπιστώνουμε αμέσως ότι ικανοποιούνται οι σχέσεις συμβατότητας των αναπαραστάσεων (πίνακες 3) καθώς επίσης και ότι διατηρείται η τάξη εκφυλισμού σ' όλες τις περιπτώσεις.

Ένα τυπικό τμήμα διαγράμματος ενεργειακών ζωνών φαίνεται στο σχήμα 6. Παρατηρούμε ότι, κατά μήκος ενός τμήματος μιας ζώνης που δεν τέμνεται με άλλη, η μη αναγώγιμη αναπαράσταση που το χαρακτηρίζει παραμένει η ίδια. Μπορούμε επομένως να μιλάμε για συμμετρία μιας ενεργειακής ζώνης, ή ενός τμήματός της, κατά μια κατεύθυνση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι ιδιοτιμές της χαμιλτονιανής, που αντιστοιχούν σε μια συγκεκριμένη μη αναγώγιμη αναπαράσταση της ομάδας συμμετρίας της κατεύθυνσης αυτής, προκύπτουν από τις ιδιοτιμές ενός τμήματος του χαμιλτονιανού πίνακα όπου δεν υπεισέρχονται άλλες αναπαραστάσεις (βλέπε εδάφιο 2.7.).

Ένα άλλο χαρακτηριστικό είναι ότι, απαριθμώντας τις ενεργειακές ζώνες με αύξουσα τάξη, η συμμετρία των ζωνών αντιστρέφεται εκατέρωθεν του σημείου τομής. Για παράδειγμα, στο σχήμα 6 έχουμε τη σειρά $\Delta_2, \Delta_1, \Delta_1$ αριστερά και $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_1$ δεξιά του σημείου τομής. Αυτό οφείλεται στο ότι τα διάφορα τμήματα του

διαγώνιου κατά τμήματα χαμιλτονιανού πίνακα, που χαρακτηρίζονται από μια ορισμένη συμμετρία, δίνουν ιδιοτιμές που είναι αναλυτικές συναρτήσεις του $\mathbf{k}$. Ο εκφυλισμός στο σημείο τομής δυο ζωνών διαφορετικής συμμετρίας είναι συμπτωματικός και δεν αλλοιώνει την αναλυτική συμπεριφορά των ζωνών. Δεν υπάρχει λόγος που να αποκλείει τη διασταύρωση δυο ζωνών διαφορετικής συμμετρίας, και αρκετοί τέτοιοι συμπτωματικοί εκφυλισμοί εμφανίζονται σε ρεαλιστικά διαγράμματα ενεργειακών ζωνών. Αντίθετα, εκφυλισμοί σε σημεία τομής ζωνών της ίδιας συμμετρίας, που παρατηρούνται π.χ. στην περίπτωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων, αίρονται εν γένει με την εισαγωγή ενός (έστω και ασθενούς) κρυσταλλικού δυναμικού. Αυτό άλλωστε θα ανέμενε κανείς από τη θεωρία διαταραχών για εκφυλισμένες καταστάσεις. Μια τέτοια περίπτωση φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 6 με τις διακεκομμένες γραμμές.



Σχήμα 6. Σχηματική παράσταση ενεργειακών ζωνών