Электроны в кристалле, часть 1

одноэлектронное приближение

Рассмотрим одночастичную задачу о движении электрона в потенциале $W(\mathbf{r})$, самосогласованным образом описывающем поле ядер и других электронов в кристалле. Функция $W(\mathbf{r})$ является периодической:

$$W(\mathbf{r}+\mathbf{R_n}) = W(\mathbf{r}), \tag{10.1}$$

где $\mathbf{R_n}$ — произвольный вектор решетки Браве кристалла.

Стационарное уравнение Шредингера для одноэлектронной волновой функции $\psi(\mathbf{r})$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \tag{10.2}$$

где E — собственное значение энергии.

функции Блоха

Потенциал $W(\mathbf{r})$ инвариантен относительно трансляций $T_\mathbf{n}$: $T_\mathbf{n}W(\mathbf{r}) = W(\mathbf{r})$, поэтому решения уравнения (10.2) являются собственными функциями оператора $T_\mathbf{n}$ (см. раздел **соображения трансляционной симметрии** в *лекции 6*):

$$T_\mathbf{n}\psi(\mathbf{r}) = t_\mathbf{n}\psi(\mathbf{r}),\ t_\mathbf{n} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R_n}},\ \mathrm{Im}\,\mathbf{k} = 0. \tag{10.3}$$

Подвергнем трансляции $T_\mathbf{n}$ функцию $u(\mathbf{r}) \equiv e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r})$:

$$T_\mathbf{n}u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}+\mathbf{R_n}) = e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{R_n})}\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R_n}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R_n}}T_\mathbf{n}\psi(\mathbf{r}) =$$
$$= e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R_n}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{R_n}}\psi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}). \tag{10.4}$$

> Таким образом, решения стационарного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом имеют вид:
>
> $$\psi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}u(\mathbf{r}),\ u(\mathbf{r}+\mathbf{R_n}) = u(\mathbf{r}) \tag{10.5}$$
>
> и называются функциями Блоха.

Для электронных состояний вместо волнового вектора $\mathbf{k}$ принято использовать квазиимпульс $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

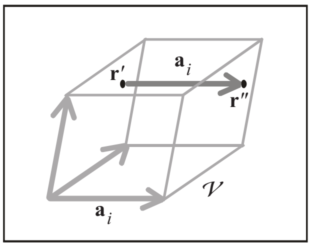
функции Блоха

Подставляя (10.5) в уравнение Шредингера (10.2), получим уравнение относительно функции $u(\mathbf{r})$ — уравнение на собственные функции и собственные значения эрмитова оператора $L_{\mathbf{p}}$, заданные в области $\mathcal{V}$ — элементарной ячейке решетки Браве:

$$L_{\mathbf{p}} u_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r}) = E_j(\mathbf{p}) u_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r}), \tag{10.6}$$

$$L_{\mathbf{p}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{i\hbar}{m}\,\mathbf{p}\cdot\nabla + \frac{p^2}{2m} + W(\mathbf{r}) \tag{10.7}$$

с условиями периодичности на границах области $\mathcal{V}$:



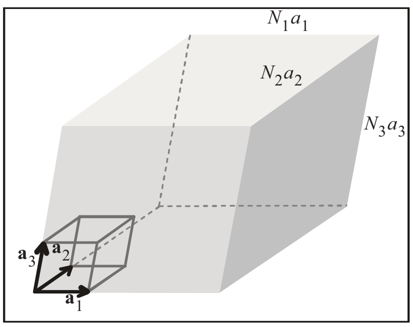
$$u_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r}') = u_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r}''),\; \nabla u_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r}') = \nabla u_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r}''), \tag{10.8}$$

где точки $\mathbf{r}'$ и $\mathbf{r}''$ принадлежат противоположным граням элементарной ячейки, причем $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' + \mathbf{a}_i$, где $\mathbf{a}_{i=1,2,3}$ — один из трех векторов основных трансляций, соответствующий данной паре граней. Индекс j нумерует различные собственные функции и собственные значения оператора $L_{\mathbf{p}}$ при фиксированном значении кавзиимпульса $\mathbf{p}$.

функции Блоха

Как собственные функции эрмитова оператора, функции $u_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r})$ взаимно ортогональны при любом фиксированном значении $\mathbf{p}$ и могут быть выбраны нормированными на 1:

$$\int_{\mathcal{V}} u^*_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r})\, u_{\mathbf{p}j'}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \delta_{jj'}. \tag{10.9}$$



кристалл содержит $N = N_1N_2N_3$ элементарных ячеек

Переходя к кристаллу конечных размеров (см. *лекцию 8*), потребуем, чтобы блоховсая волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ удовлетворяла периодическим граничным условиям на его противоположных гранях:

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{R}_{\mathbf{n}=\{0,\,n_2,\,n_3\}}) &= \psi(\mathbf{R}_{\mathbf{n}=\{N_1,\,n_2,\,n_3\}}) \text{ при любых } n_{2,\,3},\\
\psi(\mathbf{R}_{\mathbf{n}=\{n_1,\,0,\,n_3\}}) &= \psi(\mathbf{R}_{\mathbf{n}=\{n_1,\,N_2,\,n_3\}}) \text{ при любых } n_{1,\,3}, \quad (10.10)\\
\psi(\mathbf{R}_{\mathbf{n}=\{n_1,\,n_2,\,0\}}) &= \psi(\mathbf{R}_{\mathbf{n}=\{n_1,\,n_2,\,N_3\}}) \text{ при любых } n_{1,\,2}.
\end{aligned}$$

Условиям (10.10) удовлетворяют дискретные значения $\mathbf{p}$:

$$\mathbf{p} = \hbar\left(\frac{m_1}{N_1}\mathbf{g}_1 + \frac{m_2}{N_2}\mathbf{g}_2 + \frac{m_3}{N_3}\mathbf{g}_3\right), \tag{10.11}$$

$$m_i = 0, \pm1, \pm2, \ldots, -N_i/2 < m_i \le N_i/2,\; i = 1, 2, 3.$$

функции Блоха

Нормированные на 1 блоховские волны имеют вид:

$$\psi_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\, e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}\, u_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r}), \qquad (10.12)$$

причем

$$\int\limits_{N\mathcal{V}} \psi^*_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{p}'j'}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \delta_{jj'}\,\delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \qquad (10.13)$$

(интеграл взят по объему всего кристалла).

Действительно, представляя радиус-вектор $\mathbf{r}$ в виде $\mathbf{r} = \mathbf{R}_\mathbf{n} + \rho$ (где радиус-вектор ρ изменяется в пределах <u>одной</u> элементарной ячейки), получаем:

$$\int\limits_{N\mathcal{V}} \psi^*_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{p}'j'}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} =$$

$$= \frac{1}{N}\int\limits_{\mathcal{V}} e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\rho/\hbar}\, u^*_{\mathbf{p}j}(\rho)\, u_{\mathbf{p}'j'}(\rho)\, d\rho \sum_{\mathbf{n}} e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\mathbf{R}_\mathbf{n}/\hbar} =$$

$$= \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}\int\limits_{\mathcal{V}} u^*_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r})\, u_{\mathbf{p}j'}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \delta_{jj'}\,\delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}.$$

свойства закона дисперсии блоховских волн

Выведем два общих свойства дисперсионной зависимости $E_j(\mathbf{p})$ для блоховских волн.

<u>периодичность</u>

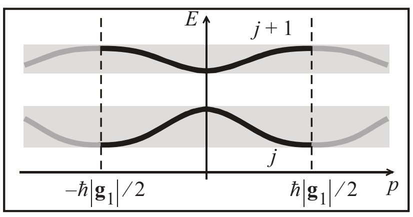
(1) $E_j(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{g}_\mathbf{l}) = E_j(\mathbf{p})$. (10.14)

Непосредственной подстановкой нетрудно убедиться, что решением уравнения $L_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{g}_\mathbf{l}} u_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{g}_\mathbf{l},j} = E_j(\mathbf{p}+\hbar\mathbf{g}_\mathbf{l})\, u_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{g}_\mathbf{l},j}$ является функция $u_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{g}_\mathbf{l},j} = e^{-i\mathbf{g}_\mathbf{l}\mathbf{r}} u_{\mathbf{p}j}$. Функция же Блоха при сдвиге на вектор $\hbar\mathbf{g}_\mathbf{l}$ остается неизменной: $\psi_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{g}_\mathbf{l},j} = e^{-i(\mathbf{p}+\hbar\mathbf{g}_\mathbf{l})\mathbf{r}/\hbar} u_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{g}_\mathbf{l},j} = e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} u_{\mathbf{p}j} = \psi_{\mathbf{p}j}$, откуда и следует равенство $E_j(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{g}_\mathbf{l}) = E_j(\mathbf{p})$.

<u>четность</u>

(2) $E_j(-\mathbf{p}) = E_j(\mathbf{p})$. (10.15)

Поскольку $L_{-\mathbf{p}} = L^*_\mathbf{p}$, то уравнение относительно $u_{-\mathbf{p}j}$: $L_{-\mathbf{p}} u_{-\mathbf{p}j} = E_j(-\mathbf{p})\, u_{-\mathbf{p}j}$ совпадает с уравнением, комплексно сопряженным с (10.6): $L^*_\mathbf{p} u^*_{\mathbf{p}j} = E_j(\mathbf{p}) u^*_{\mathbf{p}j}$, откуда и следуют равенства $u_{-\mathbf{p}j} = u^*_{\mathbf{p}j}$ и $E_j(-\mathbf{p}) = E_j(\mathbf{p})$.



типичный вид дисперсионнных кривых: спектр имеет <u>зонную</u> структуру

теорема Блоха о средней скорости электрона в кристалле

Квантовомеханический оператор скорости имеет вид

$$\mathbf{v} = -\frac{i\hbar}{m}\nabla\,. \qquad (10.16)$$

Вычислим среднее значение оператора скорости для электронного состояния, описываемого функцией Блоха (10.12):

$$\mathbf{v}_{\mathbf{p}j} = \int_{N\mathcal{V}} \psi^*_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r})\left(-\frac{i\hbar}{m}\nabla\right)\psi_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} \;=\; \frac{\mathbf{p}}{m} + I, \qquad (10.17)$$

$$I = \int_{\mathcal{V}} u^*_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r})\left(-\frac{i\hbar}{m}\nabla\right)u_{\mathbf{p}j}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}\,. \qquad (10.18)$$

Для вычисления интеграла I продифференцируем обе части уравнения по $\mathbf{p}$:

$$\left(\frac{\mathbf{p}}{m} - \frac{i\hbar}{m}\nabla\right)u_{\mathbf{p}j} + L_{\mathbf{p}}\frac{\partial u_{\mathbf{p}j}}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial E_j(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}u_{\mathbf{p}j} + \frac{\partial u_{\mathbf{p}j}}{\partial \mathbf{p}}E_j(\mathbf{p}),$$

откуда

$$-\frac{i\hbar}{m}\nabla u_{\mathbf{p}j} = \frac{\partial E_j(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}u_{\mathbf{p}j} + \frac{\partial u_{\mathbf{p}j}}{\partial \mathbf{p}}E_j(\mathbf{p}) - \frac{\mathbf{p}}{m}u_{\mathbf{p}j} - L_{\mathbf{p}}\frac{\partial u_{\mathbf{p}j}}{\partial \mathbf{p}}. \qquad (10.19)$$

теорема Блоха о средней скорости электрона в кристалле

С учетом (10.19) получим для I:

$$I =$$

$$= \underbrace{\int_{\mathcal{V}} u^*_{\mathbf{p}j}\frac{\partial E_j(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}u_{\mathbf{p}j}\,d\mathbf{r}}_{=\frac{\partial E_j(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}} + \underbrace{\int_{\mathcal{V}} u^*_{\mathbf{p}j}E_j(\mathbf{p})\frac{\partial u_{\mathbf{p}j}}{\partial \mathbf{p}}\,d\mathbf{r}}_{\cancel{=E_j(\mathbf{p})\int_{\mathcal{V}} u^*_{\mathbf{p}j}\frac{\partial u_{\mathbf{p}j}}{\partial \mathbf{p}}d\mathbf{r}}} - \underbrace{\int_{\mathcal{V}} u^*_{\mathbf{p}j}\frac{\mathbf{p}}{m}u_{\mathbf{p}j}\,d\mathbf{r}}_{=-\frac{\mathbf{p}}{m}} - \underbrace{\int_{\mathcal{V}} u^*_{\mathbf{p}j}L_{\mathbf{p}}\frac{\partial u_{\mathbf{p}j}}{\partial \mathbf{p}}\,d\mathbf{r}}_{\substack{=-\int_{\mathcal{V}}(L_{\mathbf{p}}u_{\mathbf{p}j})^*\frac{\partial u_{\mathbf{p}j}}{\partial \mathbf{p}}d\mathbf{r} = \\ \cancel{=-E_j(\mathbf{p})\int_{\mathcal{V}} u^*_{\mathbf{p}j}\frac{\partial u_{\mathbf{p}j}}{\partial \mathbf{p}}d\mathbf{r}}}} =$$

$$= -\frac{\mathbf{p}}{m} + \frac{\partial E_j(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \qquad (10.20)$$

Из (10.17) и (10.20) получаем окончательное выражение для средней скорости электрона

групповая скорость: $\mathbf{v}_g = \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\partial(\hbar\omega)}{\partial(\hbar\mathbf{k})} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}}$

$$\mathbf{v}_{\mathbf{p}j} = \frac{\partial E_j(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \qquad (10.21)$$

Поскольку $E_j(-\mathbf{p}) = E_j(\mathbf{p})$, то средняя скорость — нечетная функция квазиимпульса: $\mathbf{v}_{-\mathbf{p}j} = -\mathbf{v}_{\mathbf{p}j}$.