

# Электроны в кристалле, часть 2

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + W(r) \psi = E \psi$$

## 1. Приближение слабо связанных электронов

Периодический потенциал  $W(r) = \sum_l W_l e^{ig_l r}$  - возмущение

Нулевое приближение - свободные электроны:  $\psi_p^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{\frac{ipr}{\hbar}}$ ;  $E_p^{(0)} = \frac{p^2}{2m}$

В первом порядке теории возмущений:  $E_p^{(1)} = \int (\psi_p^{(0)})^* W(r) \psi_p^{(0)} d^3 r = W_0$

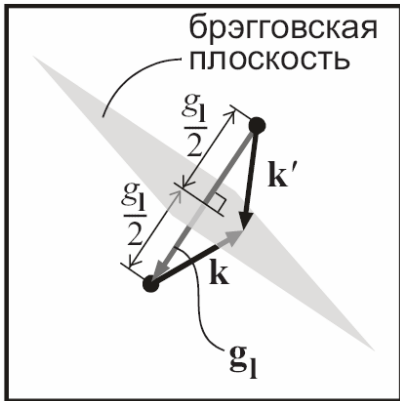
$$\psi_p^{(1)} = \sum_q \frac{\langle \psi_q^{(0)} | W(r) | \psi_p^{(0)} \rangle}{E_p^{(0)} - E_q^{(0)}} \psi_q^{(0)} = \sum_{g_l \neq 0} \frac{W_l}{E_p^{(0)} - E_{p+\hbar g_l}^{(0)}} \psi_{p+\hbar g_l}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{\frac{ipr}{\hbar}} \sum_{g_l \neq 0} \frac{W_l e^{ig_l r}}{E_p^{(0)} - E_{p+\hbar g_l}^{(0)}}$$

Во втором порядке теории возмущений:  $E_p^{(2)} = \sum_{g_l \neq 0} \frac{|W_l|^2}{E_p^{(0)} - E_{p+\hbar g_l}^{(0)}}$

# Электронны в кристалле, часть 2

## 1. Приближение слабо связанных электронов

Условие применимости теории возмущений:



$$|W_l| \ll E_{p+\hbar g_l}^{(0)} - E_p^{(0)} = \frac{(p + \hbar g_l)^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2 g_l^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{ma_0^2} = E_a$$

Это условие нарушается, если  $(p + \hbar g_l)^2 = p^2$ ,

то есть на границах зон Бриллюэна  $p \cos \{ \angle(p, g_l) \} = \frac{g_l}{2}$

Вблизи границ зон Бриллюэна закон дисперсии определяется секулярным уравнением:

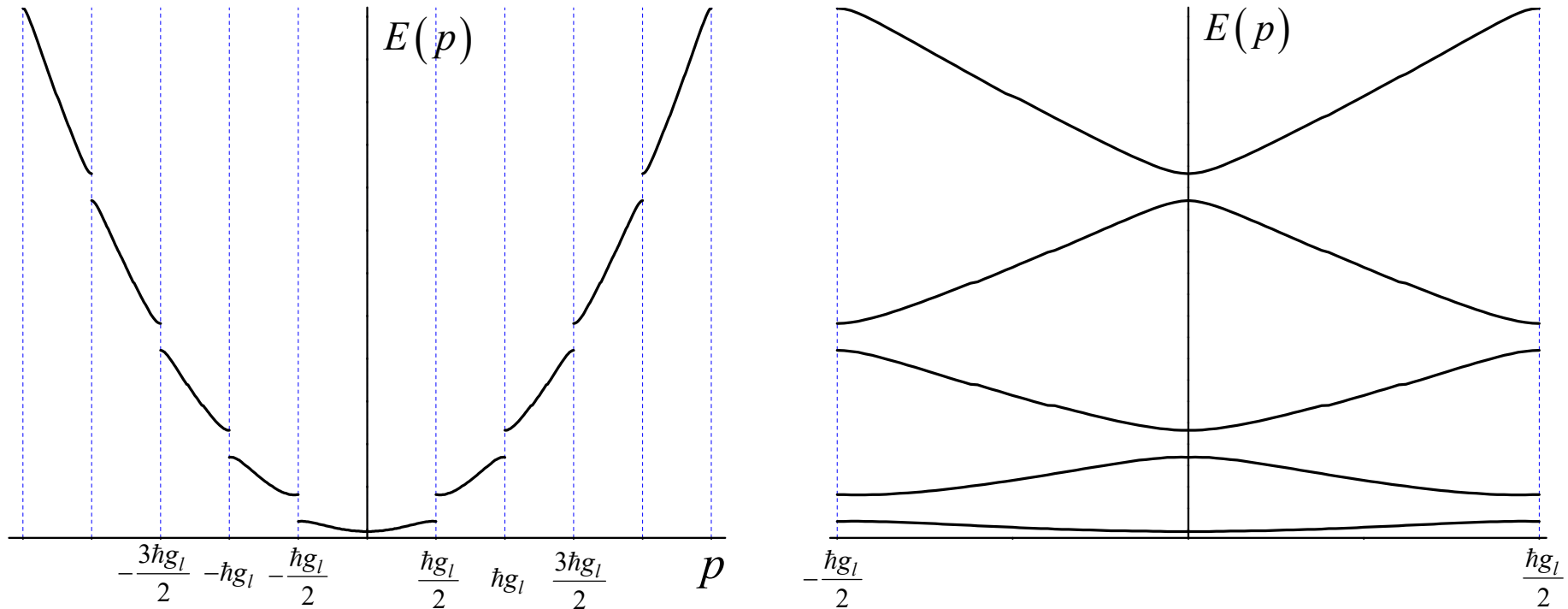
$$\begin{vmatrix} E_p^{(0)} - E & W_l \\ W_l & E_{p+\hbar g_l}^{(0)} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E = \frac{1}{2} \left( E_{p+\hbar g_l}^{(0)} + E_p^{(0)} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left( E_{p+\hbar g_l}^{(0)} - E_p^{(0)} \right)^2 + |W_l|^2} \approx$$

$$\approx \frac{(p + \hbar g_l)^2 + p^2}{4m} \pm |W_l| \pm \frac{\left\{ (p + \hbar g_l)^2 - p^2 \right\}^2}{32m^2 |W_l|}$$

# Электронны в кристалле, часть 2

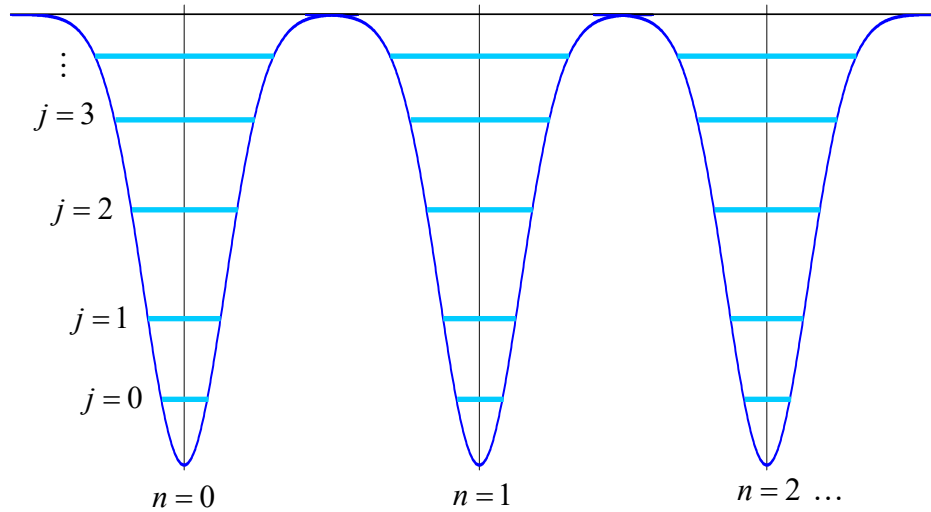
## 1. Закон дисперсии слабо связанных электронов



Приближение слабо связанных электронов хорошо описывает электроны с малыми эффективными массами в простых металлах.

# Электронны в кристалле, часть 2

## 2. Приближение сильной связи



В нулевом приближении электрон локализован в состоянии  $\varphi_j(r)$  на  $j$ -м уровне потенциала  $V(r)$  атомов одной элементарной ячейки.

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

Так как в кристалле  $N$  элементарных ячеек, каждый такой уровень  $N$ -кратно вырожден.

Полный потенциал  $W(r) = \sum_n V(r - R_n)$

Пусть  $\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n c_n \varphi_j(r - R_n)$

Полное УШ:

$$\sum_n c_n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_j(r - R_n) + V(r) \varphi_j(r - R_n) \right\} + \sum_{n \neq n'} c_n V(r - R_{n'}) \varphi_j(r - R_n) = E \sum_n c_n \varphi_j(r - R_n)$$

# Электронны в кристалле, часть 2

## 2. Приближение сильной связи

$$(E_j - E) \sum_n c_n \varphi_j(r - R_n) + \sum_{n \neq n'} c_n V(r - R_{n'}) \varphi_j(r - R_n) = 0$$

⇓

$$(E_j - E) \sum_n A_{n-n'}^{(j)} c_n + \sum_n B_{n-n'}^{(j)} c_n = 0$$

$$A_{n-n'}^{(j)} = \int \varphi_j^*(r - R_{n'}) \varphi_j(r - R_n) d^3r \quad - \text{интеграл перекрытия, } A_0^{(j)} \equiv 1; A_n^{(j)} \ll 1$$

$$B_{n-n'}^{(j)} = \int \varphi_j^*(r - R_{n'}) \{W(r) - V(r - R_n)\} \varphi_j(r - R_n) d^3r$$

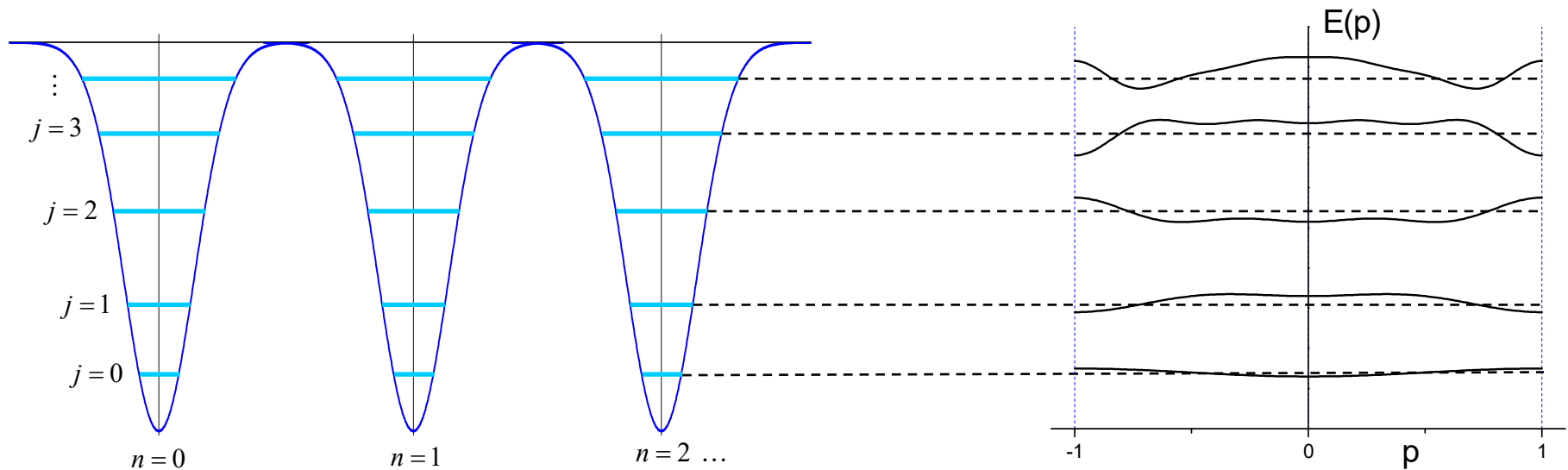
Ищем решение в виде  $c_n \sim e^{\frac{ipR_n}{\hbar}}$

$$\text{Преобразование Фурье: } A_{pj} = \sum_m A_m^{(j)} e^{\frac{ipR_m}{\hbar}}; B_{pj} = \sum_m B_m^{(j)} e^{\frac{ipR_m}{\hbar}}$$

$$\text{Закон дисперсии: } E(p) = E_j + \frac{B_{pj}}{A_{pj}} \approx E_j + 2 \sum_m B_m^{(j)} \cos\left(\frac{pR_m}{\hbar}\right)$$

# Электронны в кристалле, часть 2

## 2. Закон дисперсии электронов в приближении сильной связи



$$E(p) = E_j + 2 \sum_m B_m^{(j)} \cos\left(\frac{pR_m}{\hbar}\right)$$

Каждый уровень размывается в узкую зону.

Приближение сильной связи хорошо описывает электроны с большой эффективной массой в молекулярных кристаллах, диэлектриках и полупроводниках

## Электронны в кристалле, часть 2

### 3. Электронны в кристалле в однородном электрическом поле

Полная ВФ электронов в кристалле может быть представлена в виде суперпозиции функций Блоха:

$$\psi = \sum_{p,j} c_{pj}(t) \psi_{pj}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p,j} c_{pj}(t) u_{pj}(r) e^{\frac{ipr}{\hbar}}$$

Функции Блоха удовлетворяют стационарному УШ:  $\hat{H}_0 \psi_{pj} = E_{pj} \psi_{pj}$

Коэффициенты разложения  $c_n$  в электрическом поле зависят от времени. Эту зависимость можно найти из полного УШ:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi = \hat{H}_0 \psi - eEr\psi$$

Подставляя разложение по функциям Блоха в УШ и скалярно домножая на сопряженную ф-ю Блоха, получаем уравнение для коэффициентов разложения:

$$i\hbar \frac{\partial c_{pj}}{\partial t} = E_{pj} c_{pj} - \sum_{p',j'} c_{p'j'} \int \psi_{pj}^* eEr \psi_{p'j'} d^3 r$$

## Электронны в кристалле, часть 2

### 3. Электронны в кристалле в однородном электрическом поле

Можно выполнить преобразования:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial c_{pj}}{\partial t} &= E_{pj} c_{pj} - \sum_{p',j'} c_{p'j'} \int \psi_{pj}^* eEr \psi_{p'j'} d^3r = E_{pj} c_{pj} - \frac{1}{N} \sum_{p',j'} c_{p'j'} \int u_{pj}^* eEr u_{p'j'} e^{-\frac{i(p-p')r}{\hbar}} d^3r = \\
 &= E_{pj} c_{pj} - i\hbar eE \frac{\partial}{\partial p} \sum_{p',j'} c_{p'j'} \left[ \frac{1}{N} \int u_{pj}^* e^{-\frac{ipr}{\hbar}} u_{p'j'} e^{\frac{ip'r}{\hbar}} d^3r \right] - i\hbar eE \sum_{p',j'} c_{p'j'} \int \frac{\partial u_{pj}^*}{\partial p} u_{p'j'} e^{-\frac{i(p-p')r}{\hbar}} d^3r = \\
 &= E_{pj} c_{pj} - i\hbar eE \frac{\partial}{\partial p} \sum_{p',j'} c_{p'j'} [\delta_{pp'} \delta_{jj'}] - i\hbar eE \sum_{p',j'} c_{p'j'} \left\{ \sum_n e^{-\frac{i(p-p')R_n}{\hbar}} \right\} \int_{\Omega} \frac{\partial u_{pj}^*}{\partial p} u_{p'j'} e^{-\frac{i(p-p')r}{\hbar}} d^3r = \\
 &= E_{pj} c_{pj} - i\hbar eE \frac{\partial c_{pj}}{\partial p} - i\hbar eE \sum_{p',j'} c_{p'j'} \{ \delta_{pp'} \} \int_{\Omega} \frac{\partial u_{pj}^*}{\partial p} u_{p'j'} e^{-\frac{i(p-p')r}{\hbar}} d^3r = \\
 &= E_{pj} c_{pj} - i\hbar eE \frac{\partial c_{pj}}{\partial p} - i\hbar eE \sum_{j'} c_{pj'} R_{jj'}(p)
 \end{aligned}$$

$\int_{\Omega} \{ \dots \} d^3r$  – интеграл по элементарной ячейке



## Электронны в кристалле, часть 2

### 3. Электронны в кристалле в однородном электрическом поле

Для коэффициентов разложения получаем уравнение

$$i\hbar \frac{\partial c_{pj}}{\partial t} = E_{pj} c_{pj} - i\hbar eE \frac{\partial c_{pj}}{\partial p} - i\hbar eE \sum_{j'} c_{pj'} R_{jj'}(p)$$

где  $R_{jj'} = \frac{i\hbar}{2} \int_{\Omega} \left( u_{pj'}^* \frac{\partial u_{pj}}{\partial p} - \frac{\partial u_{pj}^*}{\partial p} u_{pj'} \right) d^3r$  – описывают межзонные переходы

Вероятность межзонных переходов мала.  
Если ими пренебречь, получаем уравнение

$$i\hbar \frac{\partial c_{pj}}{\partial t} = E_{pj} c_{pj} - i\hbar eE \frac{\partial c_{pj}}{\partial p}$$

Его решение:  $c_{pj}(t) \equiv c_j(p, t) = c_j(p - eEt, 0) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{p'} dt'}$ ;  $p' = p - eE(t - t')$

В простейшем случае квазиимпульс электрона в электрическом поле

меняется по «классическому» закону  $\frac{dp}{dt} = eE$