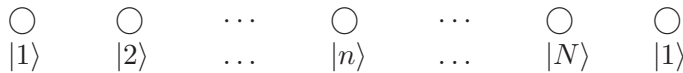


2.9 Przybliżenie ciasnego wiązania (TBA)

To kolejny przybliżony sposób rozwiązania równania Schrödingera (43) dla stanów jedno-elektronowych w periodycznym potencjale. W przeciwieństwie dla NFE gdzie potencjał był słaby i punktem wyjścia były fale płaskie, tutaj potencjał jest duży i startuje się od orbitali elektronowych związanych z atomami. Stąd nazwa modelu: TBA - Tight Binding Approximation.

Dla uproszczenia – rachunki są dla modelu jedno-wymiarowego łańcucha N atomów z pojedynczymi orbitalami typu s , oraz z periodycznymi warunkami brzegowymi. Gdyby atomy były odseparowane, to n -ty atom miałby stany elektronowy zdeterminowane przez równanie Schrödingera z kulombowskim potencjałem w atomie $V_{at}(r)$

$$\mathcal{H}_{at}|n\rangle = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V_{at}(r - R_n) \right] |n\rangle = \mathcal{E}_{at}|n\rangle \quad (65)$$



Rysunek 29: Łańcuch atomów, z oznaczeniem funkcji falowych elektronów związanych z kolejnymi atomami. Zamiast $|\phi_n\rangle$ używane są tutaj skrócone oznaczenia $|n\rangle$.

Jeżeli atomy tworzą kryształ, to potencjały poszczególnych atomów zachodzą na siebie i dodają się. Hamiltonian jednego elektronu ma postać

$$\mathcal{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + \sum_j V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (66)$$

gdzie $V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_j)$ oznacza potencjał kulombowski elektronu w punkcie \vec{r} pochodzący od atomu w punkcie \vec{R}_j . Rozwiązania szuka się **metodą wariacyjną**, zgodnie z którą dla dowolnej próbnej funkcji falowej $|\Psi\rangle$ wartość średnia \mathcal{E} hamiltonianu jest większa lub równa od energii stanu podstawowego \mathcal{E}_0 .

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq \mathcal{E}_0$$

Funkcja próbna $|\Psi\rangle$ nie musi być funkcją własną \mathcal{H} . W metodzie Ritza funkcja $|\Psi\rangle$ jest kombinacją liniową innych funkcji. W tym przypadku można użyć orbitali atomowych na różnych węzłach sieci $|n\rangle$ ze współczynnikami α_n :

$$|\Psi\rangle = \sum_n \alpha_n |n\rangle. \quad (67)$$

Stosujemy dodatkowe założenie $\langle n|m \rangle = \delta_{n,m}$ (nie jest to konieczne, ale upraszcza rachunki).¹⁸

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_q \sum_m \alpha_q^* \alpha_m \langle q | \mathcal{H} | m \rangle}{\sum_q \sum_m \alpha_q^* \alpha_m \langle q | m \rangle} \equiv \frac{A}{B}.$$

Współczynniki α_n trzeba dobrać tak, żeby \mathcal{E} było minimalne i wtedy otrzymamy najlepsze oszacowanie \mathcal{E}_0 . Warunek na minimalne \mathcal{E} można zapisać jako ¹⁹

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \alpha_n^*} = 0 = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \alpha_n}, \quad \text{dla wszystkich } n$$

W tym przypadku oba warunki prowadzą niezależnie do tego samego równania

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \alpha_n^*} = \frac{B \sum_q \sum_m \delta_{qn} \alpha_m \langle q | \mathcal{H} | m \rangle - A \sum_q \sum_m \delta_{qn} \alpha_m \langle q | m \rangle}{B^2} \\ &= \frac{\sum_m \alpha_m \langle n | \mathcal{H} | m \rangle - (A/B) \alpha_n}{B} \end{aligned}$$

Stąd otrzymuje się równanie²⁰

$$\sum_m H_{nm} \alpha_m - \mathcal{E} \alpha_n = 0, \quad \text{gdzie} \quad H_{nm} = \langle n | \mathcal{H} | m \rangle. \quad (68)$$

Jest to liniowy układ równań na współczynniki α_m . Ta część rozumowania była wspólna dla wielu problemów w metodzie Ritz'a.

Dalej trzeba wyliczyć elementy macierzowe H_{nm} dla hamiltonianu (66). Licząc $\langle n | \mathcal{H} | m \rangle$ można z sumy \sum_j wydzielić samo m i pozostawić w sumie $\sum_{j \neq m}$

$$\begin{aligned} H_{nm} &= \langle n | \mathcal{H} | m \rangle = \langle n | \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_m) | m \rangle + \langle n | \sum_{j \neq m} V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_j) | m \rangle \\ &= \mathcal{E}_{at} \delta_{nm} + \sum_{j \neq m} \langle n | V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_j) | m \rangle \end{aligned}$$

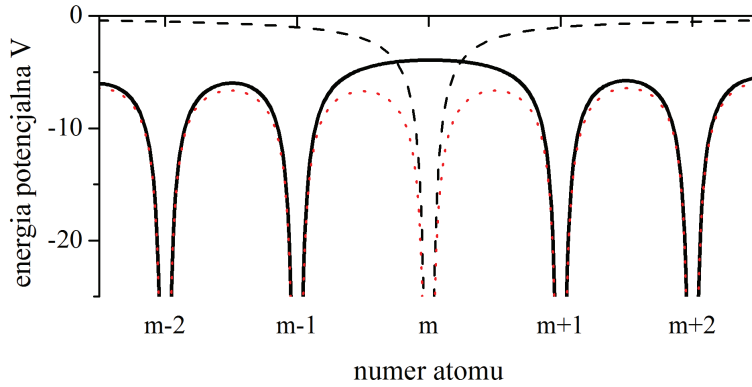
ponieważ pierwszy składnik to hamiltonian (65) dla pojedynczego atomu mający energie własne \mathcal{E}_{at} takie jak dla elektronu w odosobnionym atomie. Element $\langle n | V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_j) | m \rangle$ związany jest z przekrywaniem się orbitali z atomów n i m z potencjałem od atomu j

$$\langle n | V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_j) | m \rangle = \int \phi_n^*(\vec{r}) V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_j) \phi_m(\vec{r}) d^3r \quad (69)$$

¹⁸Uogólnieniem tego jest metoda LCAO (*linear combination of atomic orbitals*).

¹⁹ $\mathcal{E}(z, z^*) = \mathcal{E}(x + iy, x - iy)$, $d\mathcal{E}/dx = 0$, $d\mathcal{E}/dy = 0$ prowadzi do $\partial\mathcal{E}/\partial z = 0$, $\partial\mathcal{E}/\partial z^* = 0$, przy czym zmienne z oraz z^* traktuję tutaj jako niezależne.

²⁰tzw. równanie sekularne, (*secular equation*)



Rysunek 30: Potencjał w kryształach $\sum_j V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_j)$ (kropki), potencjał pojedynczego atomu $V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_m)$ (przerywana), oraz suma używana do wyliczenia t : $\sum_{j \neq m} V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_j)$ (linia ciągła)

gdzie $\phi_n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | n \rangle$ oznaczają orbitale atomowe. Ponieważ takie przekrywanie jest istotne tylko dla sąsiednich atomów to można oznaczyć

$$\sum_{j \neq m} \langle n | V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_j) | m \rangle = \begin{cases} U & \text{dla } n = m \\ -t & \text{dla } n = m \pm 1, \\ 0 & \text{dla } |n - m| > 1. \end{cases} \quad (70)$$

To była definicja U oraz t . Ponieważ potencjał kulombowski $V_{at}(\vec{r})$ jest ujemny więc U również jest ujemne. Niezerowy czynnik t można interpretować jako możliwość przeskoku elektronu ze stanu $|m\rangle$ do stanu $|n\rangle$ pod wpływem potencjału. Z tego powodu t nazywane jest całką przeskoku.²¹ Jeżeli odległość między atomami rośnie to $t \rightarrow 0$.

Elementy macierzowe H_{nm} można teraz zapisać krótko jako

$$H_{nm} = (\mathcal{E}_{at} + U)\delta_{nm} - t(\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m}) \quad (71)$$

Po wstawieniu tego do (68)

$$\sum_m [(\mathcal{E}_{at} + U)\delta_{nm} - t(\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m})] \alpha_m = \mathcal{E} \alpha_n$$

$$(\mathcal{E}_{at} + U)\alpha_n - t(\alpha_{n+1} + \alpha_{n-1}) = \mathcal{E} \alpha_n$$

Rozwiązaniem ostatniego równania są współczynniki podobne jak przy modelu drgań łańcucha atomów na pffs1

$$\alpha_n = \exp(-ikna) \quad (72)$$

²¹ t – hopping term / transfer integral

Funkcja $|\Psi\rangle$ z takimi współczynnikami α_n spełnia twierdzenie Blocha oraz warunki B-vK (sprawdzenie tego jako zadanie na ćwiczenia). Wstawienie postulowanego α_n dla sprawdzenia

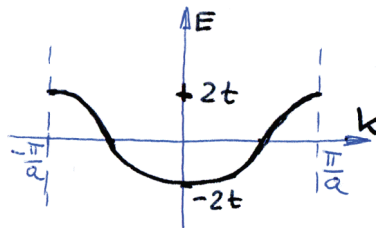
$$(\mathcal{E}_{at} + U)e^{-ikna} - t(e^{-ik(n+1)a} + e^{-ik(n-1)a}) = \mathcal{E}e^{-ikna}$$

proceedzi do **końcowego wyniku** przybliżenia TBA w jednym wymiarze

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{at} + U - t(e^{-ika} + e^{ika}) \quad (73)$$

co można ewentualnie zapisać jako

$$\mathcal{E}(k) = \mathcal{E}_{at} + U - 2t \cos(ka).$$



Rysunek 31: Relacja dyspersji w jednowymiarowym modelu TBA.

Powstaje pasmo o szerokości $4t$, tym szersze im więcej jest przeskoków elektronów pomiędzy atomami (in bardziej swobodne są te elektrony). Jeżeli jest kilka różnych poziomów $\mathcal{E}_{at}^{(b)}$ dla różnych orbitali atomowych, to otrzymujemy kilka różnych pasm relacji dyspersji $\mathcal{E}^{(b)}(k)$ o różnych szerokościach $4t^{(b)}$.

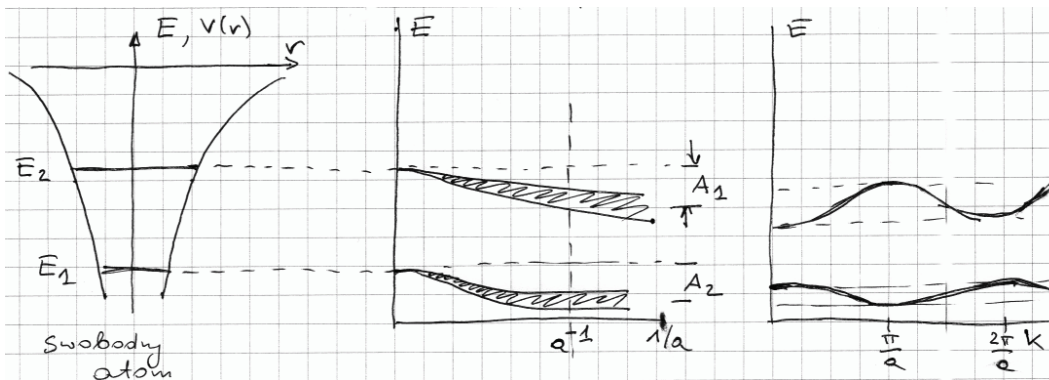
Rozwijając funkcję $\cos(ka)$ dla małych k otrzymuje się zależność na dnie pasma

$$\mathcal{E}(k) \simeq \mathcal{E}_{at} + U - 2t \left[1 - \frac{1}{2}(ka)^2 \right] = \mathcal{E}_{min} + ta^2k^2$$

w postaci parabolicznej relacji dyspersji, przesuniętej o stałą i z innym współczynnikiem niż dla swobodnych elektronów. Można wprowadzić $m^* = \hbar^2/2ta$ i wtedy

$$\mathcal{E}(k) = const + \hbar^2k^2/2m^*.$$

Częściowo zapełnione pasmo TBA ma niższą energię niż całkowicie zapełnione. Ten przyrzynek do energii kryształu określa się jako wiązanie metaliczne.



Rysunek 32: Tworzenie pasm pochodzących od różnych stanów energetycznych w atomie. TO DO: poprawić oznaczenia żeby były zgodne z tekstem. Zamiast A_1 powinno być $U^{(1)}$, zamiast E_1 powinno być $\mathcal{E}_{at}^{(1)}$ itd.

2.10 TBA – przykłady

TBA w przypadku sieci dwu- lub trój-wymiarowych liczy się bardzo podobnie. Otrzymuje się, analogicznie do (73), wyrażenie

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{at} + U - t \sum_{\vec{\delta}} \exp(i \vec{\delta} \vec{k}) \quad (74)$$

w którym suma przebiega po wektorach $\vec{\delta}$ od wybranego atomu do najbliższych sąsiadów. Na przykład dla sieci kwadratowej o stałej a zbiór wektorów $\vec{\delta}$ ma postać

$$\vec{\delta}_1 = (a, 0), \quad \vec{\delta}_2 = (-a, 0), \quad \vec{\delta}_3 = (0, a), \quad \vec{\delta}_4 = (0, -a)$$

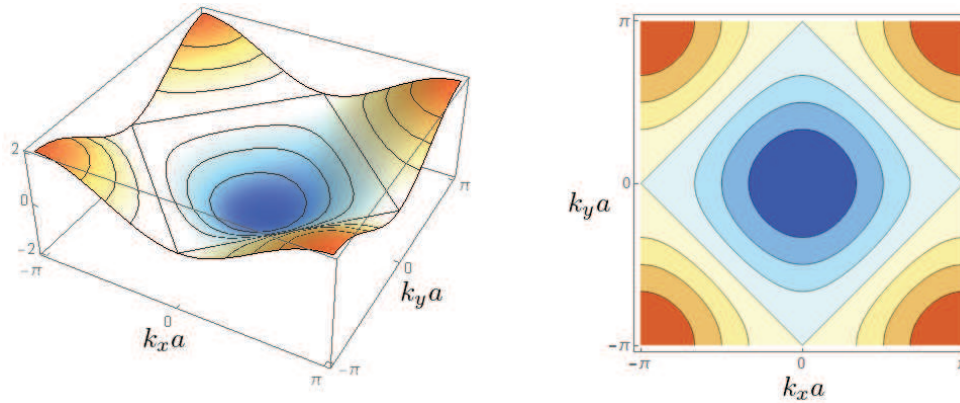
co prowadzi do wyrażenia na energię (patrz rys. 33)

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{at} + U - 2t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]$$

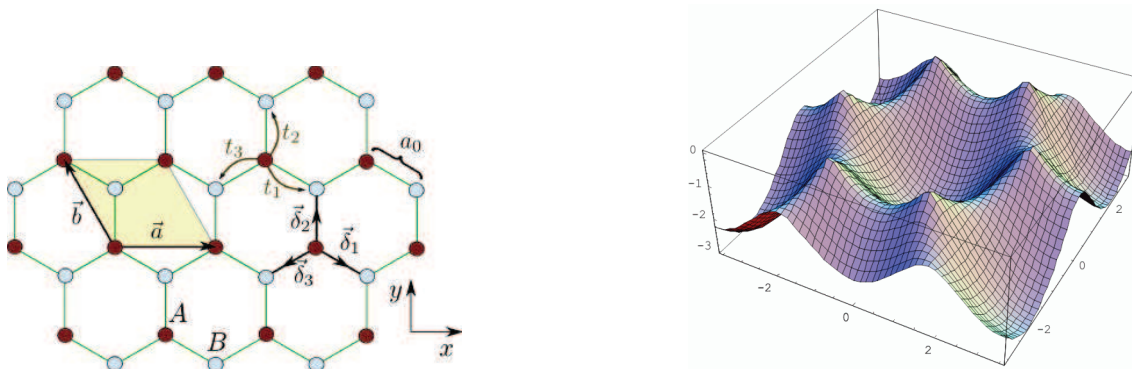
Struktura elektronowa sieci grafenu W sieci grafenu każdy atom ma 3 sąsiadów, których położenia opisują wektory (patrz rysunek 34)

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, -1), \quad \vec{\delta}_3 = \frac{a}{2}(0, 2)$$

```
d1=a/2{Sqrt[3],-1}; d2=a/2{0,2}; d3=a/2{-Sqrt[3],-1}; a=1;
G[kx_,ky_]=Exp[I {kx,ky}.d1]+Exp[I {kx,ky}.d2]+Exp[I {kx,ky}.d3];
kym = 1.5 *2Pi/3; kxm=1.5 *4 Pi/3/Sqrt[3];
Plot3D[-Abs[G[kx,ky]],{kx,-kxm, kxm},{ky,-kym, kym}, PlotPoints->100]
```



Rysunek 33: Energia dla sieci kwadratowej w TBA. Po prawej: To samo jako linie izoenergetyczne w 1BZ. Zakres k_x i k_y jest od $-\pi/a$ do π/a . `Plot3D[-Cos[kxa]-Cos[kya], {kxa,-Pi,Pi}, {kya,-Pi,Pi}]`. $a = 1, t = 0.5$.



Rysunek 34: Po lewej: sieć heksagonalna z zaznaczonymi wektorami $\vec{\delta}_j$. Po prawej wyliczona relacja dyspersji $\mathcal{E}(k)$ w przybliżeniu ciasnego wiązania. Powyżej: kod użyty do obliczeń.

2.11 Zapełnianie pasm elektronowych, metale i izolatory

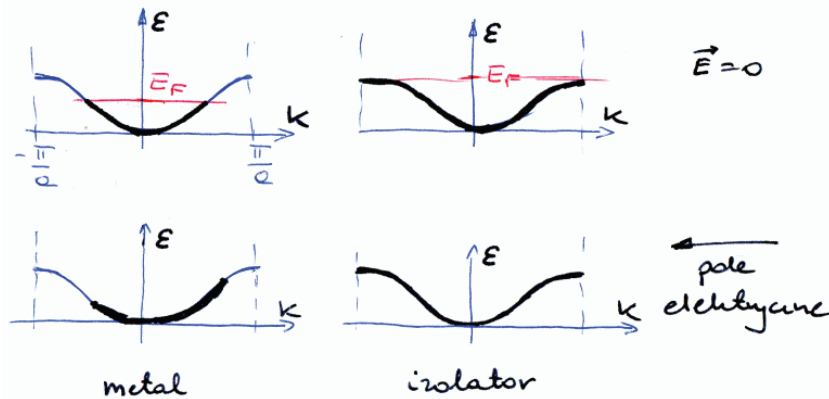
Liczba stanów w 1BZ. Rozważmy jedno-wymiarowy kryształ o stałej sieci a , złożony z N_{cells} komórek prymitywnych, czyli mający rozmiar $L = aN_{cells}$. Stany elektronowe w przestrzeni k są co $2\pi/L$, czyli liczba stanów na jednostkę przestrzeni odwrotnej wynosi

$$w_k = 2 \frac{L}{2\pi}$$

1BZ ma objętość $2\pi/a$, a więc mieści się w niej

$$\frac{2\pi}{a} 2 \frac{L}{2\pi} = 2 \frac{L}{a} = 2N_{cells} \tag{75}$$

elektronów, czyli dwa z każdej komórki prymitywnej. Ten wniosek można uogólnić dla dowolnej strefy B, oraz dla dowolnej sieci krystalicznej, w dowolnym wymiarze: **W każdej strefie Brillouina mieszczą się 2 elektrony na jedną komórkę prymitywną.** Liczba elektronów w kryształach przypadająca na prymitywną komórkę elementarną decyduje ile pasm jest zajętych w $T = 0$. Np. jeżeli każda komórka elementarna dostarcza nieparzystą liczbę elektronów, to któreś pasmo będzie częściowo zajęte.



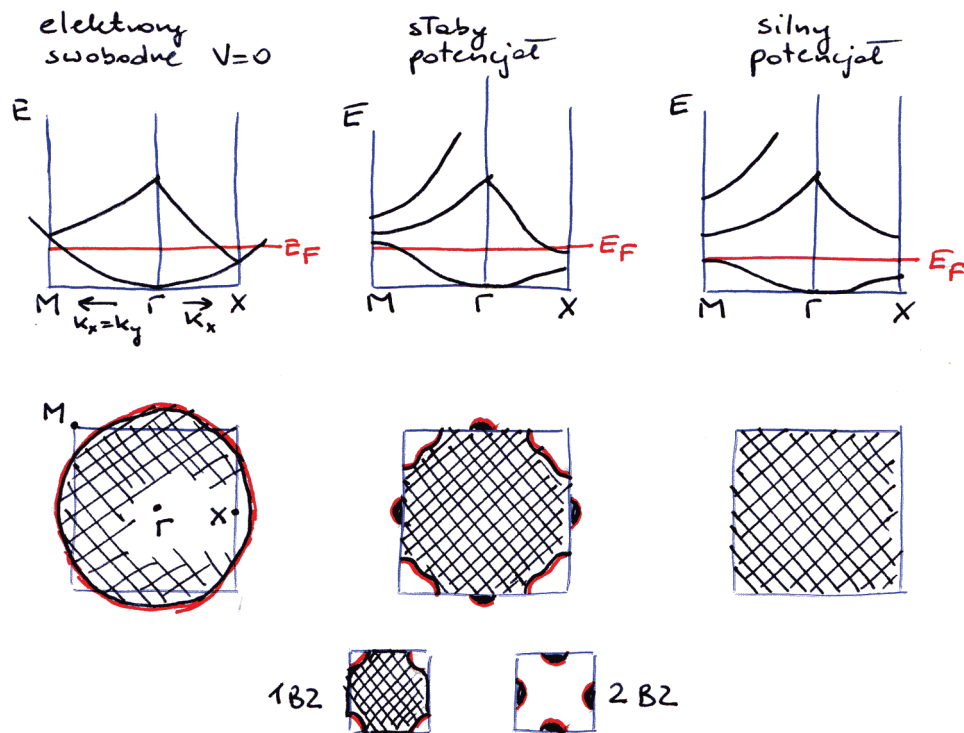
Rysunek 35: Zapełnianie pasma: po lewej 1 elektron/komórkę daje pasmo do połowy zapełnione. Po prawej: dwa elektrony na komórkę daje całkowicie zapełnione pasmo. Na dole: te same elektrony pod wpływem pola elektrycznego. Tylko dla częściowego zapełnienia jest możliwe przesunięcie obsadzonych stanów co daje przepływ prądu. Pierwszy przypadek to metal, a drugi to izolator (pasmowy).

Metal ma przewodzić prąd. Żeby to było możliwe to rozkład elektronów w przestrzeni k musi się dać przesunąć o $\delta\vec{k}$ pod wpływem pola elektrycznego \vec{E} , tak żeby średnie $\langle k \rangle \neq 0$.²² W paśmie częściowo zapełnionym możliwe jest przesunięcie elektronów o dowolnie mały $\delta\vec{k}$. Wystarczy jedno takie częściowo zapełnione pasmo w kryształach, żeby układ był metalem.

Jeżeli całe pasmo jest obsadzone, to elektrony w nim nie mają możliwości takiego przesunięcia, bez wzbudzeń do kolejnych pasm. Przyłożenie pola elektrycznego nie zmienia obsadzenia stanów i prąd jest równy zero. Układ jest izolatorem.²³

²²A dokładniej, średnia prędkość grupowa $\langle d\mathcal{E}/d\vec{k} \rangle \neq 0$.

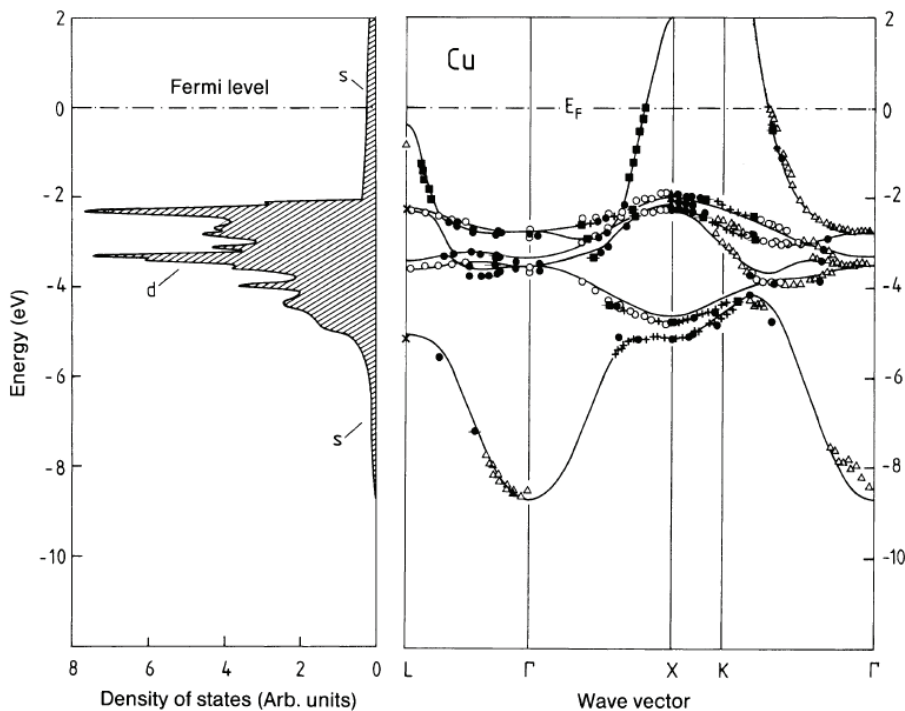
²³Na tym etapie nie rozróżniamy izolatorów od półprzewodników, na razie interesuje nas sytuacja najprostsza w $T = 0$.



Rysunek 36: Schematyczna struktura pasmowa $\mathcal{E}(k)$ dla sieci kwadratowej, wzdłuż kierunków ΓX oraz ΓM , pokazana dla 3 przypadków coraz silniejszego potencjału periodycznego w kryształach. Im silniejszy potencjał, tym większe są przerwy energetyczne na granicach BZ, np. w punktach X oraz M .

Poniżej: Pierwsza strefa Brillouina (1BZ – kwadrat na niebiesko), wraz z zapełnionymi stanami (zakreskowane na czarno), oraz powierzchnią Fermiego (na czerwono). We wszystkich przypadkach poziom \mathcal{E}_F odpowiada sytuacji gdy są dokładnie 2 elektrony na jedną komórkę elementarną. W pierwszej i drugiej kolumnie pasma są częściowo zapełnione i układ jest metalem. W trzeciej kolumnie wszystkie pasma są albo całkiem pełne, albo całkiem puste, bo w 1BZ mieszczą się dokładnie 2 elektrony/komórkę i mamy izolator.

2.12 Struktura elektronowa Cu



Rysunek 37: Elektronowa struktura pasmowa dla Cu (*band diagram*). Po lewej: gęstość stanów $D(\mathcal{E})$, po prawej: relacje dyspersji $\mathcal{E}(k)$ narysowane wzdłuż niektórych odcinków w 1BZ. Są to dane doświadczalne (punkty) nałożone na wyniki obliczeń. Rysunek z książki Ibach & Lüth – znaleźć oryginalne źródło.

Typowa struktura elektronowa metalu pokazana jest na przykładzie miedzi na rys. 37. Komentarze:

- Za zero skali energii przyjmuje się poziom Fermiego.
- Stany d w miedzi mają energie ograniczone od -5 do -2 eV. Ma się w nich zmieścić 10 elektronów $3d^{10}$ i stąd jest duża gęstość stanów. Relacje $\mathcal{E}(k)$ są podobne jak te opisywane w modelu TBA, z dużą masą efektywną (wąskie pasma w skali energii).
- Stany s rozciągają się od -9 eV w górę. Ma być tam miejsce dla dwu elektronów i dlatego gęstość stanów s jest znacznie mniejsza. Relacja dyspersji $\mathcal{E}(k)$ jest zbliżona do modelu swobodnych elektronów, tzn. paraboliczna, zarówno poniżej jak i powyżej stanów d .
- Liczba elektronów w miedzi $3d^{10}4s^1$ powoduje, że stany d są całkowicie zapełnione, a stany s częściowo zapełnione. Dlatego o własnościach decydują stany s i miedź jest całkiem dobrze opisywana przez model swobodnych elektronów.

- Stany elektronowe d oraz s przekrywają się w pewnym zakresie energii i tam trzeba rozważać zhybrydyzowane stany sd .
- Co by było gdyby elektronów było mniej, np. $3d^5 4s^2$ jak dla Mn? Poziom Fermiego byłby niżej gdzieś w zakresie stanów d , i gęstość stanów $D(\mathcal{E}_F)$ byłaby znacznie większa. To wyjaśnia duży współczynnik γ_{exp} dla Mn w tabeli 4.

Model Kroniga-Penney'a

– info, że istnieje, jest wyidealizowany i czysto podręcznikowy.

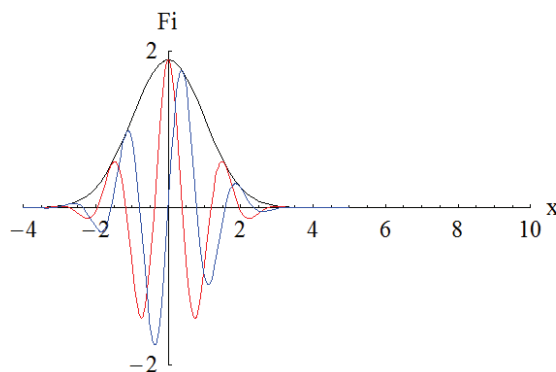
3 Własności elektronów w pasmach

Stany Blocha, będące rozwiązaniami równania Schrödingera w kryształach, nie przenoszą ładunku, pomimo że mają niezerowy wektor falowy. Gęstość elektronowa $|\psi(\vec{r})|^2$ jest dla nich stała w czasie. Żeby można było opisać transport ładunku, ze stanów Blocha tworzy się paczki falowe.

3.1 Paczki falowe

Paczka falowa to kombinacja liniowa fal (zwykle fal płaskich) o zbliżonych wektorach falowych

$$\psi(x, t) = \int A(k) \exp[ikx - i\omega(k)t] dk, \quad \omega(k) = \mathcal{E}(k)/\hbar \quad (76)$$



Rysunek 38: Gaussowska paczka falowa (78) w chwili $t = 0$ dla $k_0 = 4$ i $\sigma = 1$. Część rzeczywista (czerwony), urojona (niebieski) oraz moduł (czarny).

Dla gaussowskiej paczki falowej o obwiedni

$$A(k) = \frac{1}{\sigma^{1/2}\pi^{1/4}} \exp\left[-\frac{(k - k_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (77)$$

i dla najprostszego przypadku stałej prędkości $\omega = vk$ z całkowania (76) dostaje się

$$\psi(x, t) = \sqrt{2\sigma\pi^{1/4}} \exp[-(x - vt)^2\sigma^2/2] \exp[ik_0(x - vt)] = f(x - vt) \quad (78)$$

czyli paczka falowa przemieszcza się z prędkością v zachowując swój kształt.

W ogólności dla dowolnej zależności $\omega(k)$, nawet jak nie można policzyć całki (76) dokładnie, to można rozwinąć

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \frac{d\omega}{dk}(k - k_0) + \dots$$

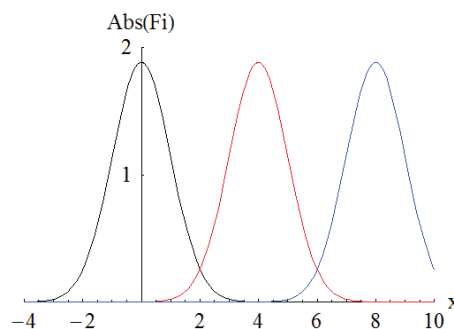
i całkując dostać paczkę falową przemieszczającą się z **prędkością grupową**

$$v = \frac{d\omega}{dk}.$$

W trzech wymiarach ma to postać

$$\vec{v} = \frac{d\omega}{d\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}}{d\vec{k}} \quad (79)$$

Takiej ogólnej zależności trzeba używać zamiast $v = p/m$, która była słuszna dla elektronów swobodnych.



Rysunek 39: Ewolucja czasowa powyższej paczki przy prędkości $v = 1$ dla czasów $t = 0, 4, 8$.

Znaczenie tego: W podobny sposób tworzy się paczki falowe ze stanów Blocha (zamiast z fal płaskich) i to one są formalnie opisywane w przybliżeniu kwaziklasycznym elektronu w kryształach.

Zad. rachunkowe Powtórka z mechaniki kwantowej. Gaussowska paczka falowa ma obwiednię $A(k) = \exp(-k^2/2\sigma^2)$ i związaną z tym nieoznaczoność k zdefiniowaną przez średnie odchylenie kwadratowe $\sigma_k^2 = \int A^2 k^2 dk$. Funkcja falowa $\psi(x, t = 0)$ zdefiniowana przez tę obwiednię ma pewną nieoznaczoność położenia. Wylicz iloczyn $\sigma_k \sigma_x$. Jaki jest tego związek z zasadą nieoznaczoności Heisenberga?

3.2 Przybliżenie kwaziklasyczne

Prędkość grupowa elektronu w kryształach wynosi

$$\vec{v} = \frac{d\omega}{d\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}}{d\vec{k}}$$

gdzie $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\vec{k})$ zależy od struktury elektronowej. Po przyłożeniu siły \vec{F} (na przykład $\vec{F} = -e\vec{E}$) wykonana praca

$$\frac{dW}{dt} = \vec{F}\vec{v} = \vec{F}\frac{1}{\hbar}\frac{d\mathcal{E}}{d\vec{k}}$$

Z drugiej strony musi to być równe zmianie energii elektronu, która może być zapisana poprzez zmianę wektora falowego

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \frac{d\vec{k}}{dt} \frac{d\mathcal{E}}{d\vec{k}}$$

Przyrównanie dwu ostatnich wzorów daje **ważny wynik**

$$\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \quad (80)$$

Zmiany prędkości v pod wpływem siły F dostaje się różniczkując

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{d\mathcal{E}}{d\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\vec{k}}{dt} \frac{d}{d\vec{k}} \frac{d\mathcal{E}}{d\vec{k}}$$

i wstawiając $d\vec{k}/dt = \vec{F}/\hbar$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} \frac{1}{\hbar^2} \frac{d}{d\vec{k}} \frac{d\mathcal{E}}{d\vec{k}}.$$

Jest to odpowiednik trzeciego prawa dynamiki Newtona

$$\vec{a} = \vec{F} \frac{1}{m},$$

tylko zamiast masy ($1/m$) jest tensor masy efektywnej $1/M^*$ zdefiniowany przez drugie pochodne \mathcal{E} po \vec{k} jako

$$\left(\frac{1}{M^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_i \partial k_j} \quad (81)$$

3.3 Tensor masy efektywnej

Na dnie lub przy wierzchołku pasma (w minimum lub maksimum $\mathcal{E}(\vec{k})$) zależność tą można rozwinąć na szereg Taylora

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\vec{k}) &= \mathcal{E}(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_i \partial k_j} \Big|_{\vec{k}=\vec{k}_0} (k_i - k_{0,i})(k_j - k_{0,j}) + \dots \\ &\simeq \mathcal{E}(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{1}{M^*} \right)_{ij} (k_i - k_{0,i})(k_j - k_{0,j}) \end{aligned}$$

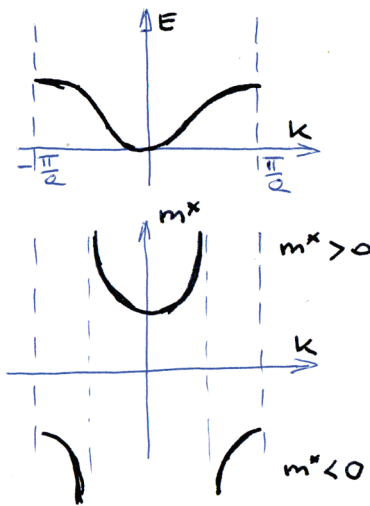
$$\left(\frac{1}{M^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_i \partial k_j} \quad (82)$$

Jest to tensor 3×3 , symetryczny. Poprzez obrót układu współrzędnych można go zrobić diagonalnym, wtedy ma 3 niezależne składowe. Jeżeli są one równe sobie, to masa jest izotropowa i wystarczy podawać jedną wartość skalarną m^* .

$$M_{ii}^* = m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2}\right)^{-1}$$

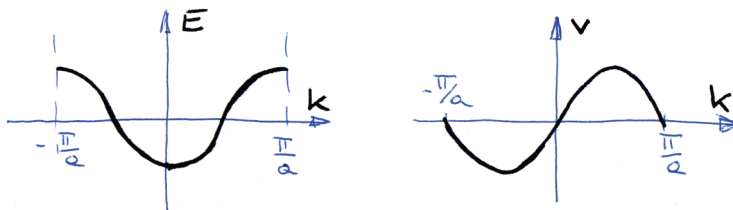
Dla elektronów swobodnych $\mathcal{E} = \hbar^2 k^2 / 2m_e$, czyli $m^* = m_e$.

W ogólności jednak masa efektywna elektronu Blocha zależy od \vec{k} . Może być dodatnia lub ujemna. Na moduł może być większa lub mniejsza niż masa swobodnego elektronu.



Rysunek 40: Przykładowa zależność $\mathcal{E}(k)$ i związana z tym masa efektywna m^* elektronów w zależności od k .

3.4 Prąd elektronów pasmowych



Rysunek 41: Zależność $\mathcal{E}(k)$ w modelu ciasnego wiązania oraz (po prawej) prędkość grupowa $v(k) = (1/\hbar)d\mathcal{E}/dk$

Mały obszar d^3k wokół \vec{k} daje wkład do gęstości prądu w paśmie

$$d\vec{j} = (-e)\vec{v}(\vec{k})\frac{2}{(2\pi)^3}d^3k$$

Dla pasma całkowicie wypełnionego elektronami całkowita gęstość prądu elektrycznego

$$\vec{j} = \frac{-e}{4\pi^3} \int_{BZ} \vec{v}(\vec{k})d^3k = \dots = 0,$$

bo

$$\vec{v}(-\vec{k}) = \vec{v}(\vec{k})$$

i w powyższej całce kasują się wzajemnie przyczynki od $-\vec{k}$ oraz \vec{k} . BZ = Brillouin Zone.

Wniosek: **Całkowicie wypełnione pasma nie dają wkładu do przewodnictwa.** Kryształ, w którym każde z pasm jest całkowicie wypełnione lub całkiem puste, jest izolatorem w $T = 0$.

zdjęcie pasm

3.5 Dziury

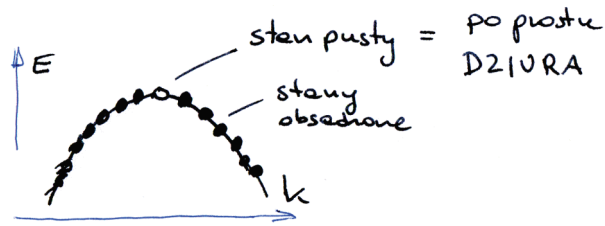
Dla pasm częściowo wypełnionych licząc prąd trzeba całkować po stanach obsadzonych przez elektrony

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \frac{-e}{4\pi^3} \int_{\vec{k} \text{ obsadzone}} \vec{v}(\vec{k})d^3k \\ &= \frac{-e}{4\pi^3} \int_{BZ} \vec{v}(\vec{k})d^3k + \frac{e}{4\pi^3} \int_{\vec{k} \text{ puste}} \vec{v}(\vec{k})d^3k \\ \vec{j} &= \frac{+e}{4\pi^3} \int_{\vec{k} \text{ puste}} \vec{v}(\vec{k})d^3k \end{aligned}$$

Własności transportowe można równie dobrze opisywać całkując po stanach pustych, zamiast po obsadzonych. Te fikcyjne cząstki (kwazicząstki) o ładunku $+e$ nazywamy **dziurami**. Używanie ich w modelu transportu elektronowego jest wygodne gdy pasmo jest prawie całkowicie wypełnione.

Przy wierzchołku pasma energia stanów elektronowych

$$\mathcal{E}_e = \mathcal{E}_{max} + \frac{\hbar^2}{2m_e^*}(k - k_{max})^2$$



Rysunek 42: Stan nieobsadzony przy wierzchołku pasma traktowany jest jako kwazicząstka = dziura w paśmie elektronowym.

z ujemną masą $m_e^* < 0$. Pojawienie się dziury daje energię

$$\mathcal{E}_h = -\mathcal{E}_e = -\mathcal{E}_{max} - \frac{\hbar^2}{2m_e^*}(k - k_{max})^2 = -\mathcal{E}_{max} + \frac{\hbar^2}{2m_h^*}(k - k_{max})^2$$

z dodatnią masą $m_h^* = -m_e^* > 0$. Daje to prędkość dziury

$$\vec{v}_h = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}_h}{d\vec{k}} = \frac{\hbar}{m_h^*} (\vec{k} - \vec{k}_{max})$$

taką samą jak prędkość \vec{v}_e stanu elektronowego o tym samym \vec{k} . Taki wynik jest oczekiwany, bo ewolucja stanu elektronowego powinna być taka sama, niezależnie od tego czy ten stan jest obsadzony czy nie.

Uwaga: niektóre podręczniki używają innej konwencji znaków dla masy, prędkości, wektora falowego dziury (np C.Kittel stosuje $\vec{k}_h = -\vec{k}_e$ co daje $\vec{v}_h = \vec{v}_e$, oraz $m_h = -m_e > 0$ przy wierzchołku pasma.). Wymaga to zmian znaków w różnych wzorach.

Uwaga: Dla stanów w okolicy minimum pasma niektóre znaki będą inne. Ale dziury jest sens wprowadzać przy wierzchołku pasma i dlatego taki przypadek jest powyżej omówiony.