

Potencial periódico

Prof. Alberto Camjayi

Introducción

Electrones en un potencial periódico

El modelo de Sommerfeld y los resultados experimentales en transporte plantearon algunos problemas.

En palabras de Félix Bloch, un joven estudiante de doctorado del Prof. Werner Heisenberg:

“El problema principal era explicar cómo los electrones podían escurrirse entre los iones de manera de evitar un camino libre medio del orden del parámetro de red. Esa distancia era demasiado corta como para explicar las resistividades observadas, que incluso indicaban que el camino libre medio aumentaba más y más al disminuir la temperatura”.

Introducción

Electrones en un potencial periódico

En 1928, en su tesis doctoral, Bloch encontró una solución. Analizando el movimiento de un electrón en un potencial periódico perfecto, nos dice:

“...Encontré para mi deleite que la [función de] onda difería de la onda plana de los electrones libres solo por una modulación periódica. Esto era tan simple que no pensé sería un descubrimiento importante, pero cuando se lo mostré a Heisenberg él enseguida dijo: ¡Eso es!”.

Introducción

Electrones en un potencial periódico

El problema a resolver es el de \mathcal{N} electrones *independientes* (no más libres, como en Sommerfeld) en un potencial externo periódico. *Cada uno* de ellos, **los electrones de Bloch**, obedece la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi = E\psi$$

con la condición $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \forall \mathbf{R} \in \mathbb{R}D$.

Teorema de Bloch

Enunciado del teorema

Los autoestados de los electrones de Bloch pueden elegirse en la forma de una onda plana modulada por una función con la periodicidad de la red:

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

donde $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \forall \mathbf{R} \in \text{RD}$.

Teorema de Bloch

Enunciado del teorema

Como

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

en ocasiones el teorema se enuncia de otra manera. *Los autoestados de los electrones de Bloch pueden elegirse de manera tal que, por cada autofunción, existe un vector de onda asociado que cumple:*

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \forall \mathbf{R} \in \mathbb{R}D.$$

Ambos enunciados son equivalentes.

Teorema de Bloch

Primera demostración (simetría)

Para cada vector de la red de Bravais, definimos un operador de traslación (discreto):

$$T_{\mathbf{R}} = e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}/\hbar}$$

donde \mathbf{p} es el generador de desplazamientos, el “*momento cristalino*”.

Como el hamiltoniano es periódico en la red de Bravais, se cumple que

$$\left[\hat{H}, T_{\mathbf{R}} \right] = 0, \quad \forall \mathbf{R}.$$

Teorema de Bloch

Primera demostración (simetría)

Los operadores de traslación conmutan entre si, dado que el orden en que se efectúen las traslaciones no altera el resultado físico.

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}')$$

$$\implies T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}$$

Dado que el hamiltoniano conmuta con los operadores de traslación, debe existir una base común de autovectores.

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi$$

$$T_{\mathbf{R}}\psi = c(\mathbf{R})\psi$$

Teorema de Bloch

Primera demostración (simetría)

Como los operadores de traslación cumplen $T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}$, sus autovalores deben satisfacer la relación

$$c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}') = c(\mathbf{R} + \mathbf{R}').$$

Si los \mathbf{a}_i son los vectores primitivos de la red de Bravais, siempre podemos escribir (eligiendo apropiadamente los x_i)

$$c(\mathbf{a}_i) = e^{i2\pi x_i}$$

Teorema de Bloch

Primera demostración (simetría)

Así, si pensamos un vector genérico de la RD como la suma de tres traslaciones

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

de las propiedades enunciadas se desprende que

$$\begin{aligned} c(\mathbf{R}) &= c(n_1 \mathbf{a}_1) c(n_2 \mathbf{a}_2) c(n_3 \mathbf{a}_3) \\ &= c(\mathbf{a}_1)^{n_1} c(\mathbf{a}_2)^{n_2} c(\mathbf{a}_3)^{n_3} \\ &= e^{2\pi i n_1 x_1} e^{2\pi i n_2 x_2} e^{2\pi i n_3 x_3} = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \end{aligned}$$

donde $\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3$ y los \mathbf{b}_i son los vectores primitivos de la RR: $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$.

Teorema de Bloch

Primera demostración (simetría)

Por lo tanto,

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi &= \varepsilon\psi \\ T_{\mathbf{R}}\psi &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}).\end{aligned}$$

- $\psi_{n\mathbf{k}}$ son los estados de Bloch.
- $\hbar\mathbf{k}$ es el momento cristalino.
- n es el “índice de banda” que tiene en cuenta la posible degeneración en el número cuántico \mathbf{k} .

Teorema de Bloch

Condiciones de contorno

Condiciones de Born—von Karman:

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}).$$

Aquí los \mathbf{a}_i son los vectores primitivos y los N_i son enteros tales que $N = N_1 N_2 N_3$

con N el número de celdas primitivas en el cristal.

Teorema de Bloch

Condiciones de contorno

Por el teorema de Bloch

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \psi(\mathbf{r}), \quad \forall i$$

$$\iff e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = e^{i2\pi N_i x_i} = 1$$

$$\implies x_i = \frac{m_i}{N_i}, \quad m_i \in \mathbb{Z}$$

Por lo tanto los vectores de Bloch se escriben

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i.$$

Teorema de Bloch

Condiciones de contorno

Como consecuencia, el volumen en la RR ocupado por cada vector de onda es:

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$$

Entonces, en total, en la celda primitiva de la RR hay N vectores de onda, donde N es el número de sitios de la red de Bravais.

Además, dado que el volumen de la celda primitiva de la RR es $(2\pi)^3/v = N(2\pi)^3/V$, tenemos que

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

Teorema de Bloch

Segunda demostración (análisis de Fourier)

Cualquier función periódica en la red de Bravais tendrá componentes de Fourier no nulos solo en los vectores de onda que pertenecen a la RR.

Si la función es periódica en la RD, todos sus componentes de Fourier deben cumplir:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \iff \mathbf{k} = \mathbf{K} \in \text{RR}.$$

Teniendo esto en consideración, la expansión de Fourier para una función periódica en la red de Bravais es

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K} \in \text{RR}} f_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{donde} \quad f_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v} \int_C d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \quad \text{y}$$

con C una celda primitiva y v su volumen.

Teorema de Bloch

Segunda demostración (análisis de Fourier)

Comencemos por el potencial:
$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K} \in \text{RR}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} U_{\mathbf{K}}$$

$$U_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v} \int_{\mathcal{C}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r})$$

Eligiendo adecuadamente el origen del potencial, podemos hacer

$$U_{\mathbf{0}} = \frac{1}{v} \int_{\mathcal{C}} d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) = 0$$

Además, como el potencial es una función real: $U_{-\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}}^*$.
En el caso habitual que el cristal tenga simetría de inversión, las componentes de Fourier también son reales

$$U(\mathbf{r}) = U(-\mathbf{r}) \implies U_{-\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}}^* = U_{\mathbf{K}}$$

Teorema de Bloch

Segunda demostración (análisis de Fourier)

Para la función de onda no podemos suponer que es periódica en la red (su modulación lo es). Sin embargo, como la misma cumple las condiciones de Born—von Karman, su expansión de Fourier será en los vectores de onda correspondientes.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q} \in \text{BvK}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

El término de energía cinética en la ecuación de Schrödinger es entonces

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q} \in \text{BvK}} \frac{\hbar^2 q^2}{2m} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

Teorema de Bloch

Segunda demostración (análisis de Fourier)

Por otra parte, el término de energía potencial se escribe

$$\begin{aligned} U\psi &= \left(\sum_{\mathbf{K} \in \mathbb{R}^3} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} U_{\mathbf{K}} \right) \left(\sum_{\mathbf{q} \in B_{\mathbf{v}}\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{q}} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{q}'} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}' - \mathbf{K}} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} \end{aligned}$$

Juntando ambos términos y adecuando los índices mudos de las sumas, obtenemos la ecuación de Schrödinger

$$\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{q} - \mathbf{K}'} \right\} = 0$$

Teorema de Bloch

Segunda demostración (análisis de Fourier)

Como las ondas planas en los vectores de onda de Born—von Karman forman una base ortonormal, cada término en el corchete debe anularse independientemente. Por lo tanto

$$\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}'} = 0 \quad \forall \mathbf{q} \in \text{BvK}.$$

Es conveniente llevar a cabo un par de cambios de variables para llevar la ecuación a una forma que nos resultará útil más adelante.

Teorema de Bloch

Segunda demostración (análisis de Fourier)

Si escribimos primero $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}/k \in 1\text{BZ}$ y hacemos luego el reemplazo $\mathbf{K}' \rightarrow \mathbf{K}' - \mathbf{K}$ obtenemos

$$\left(\frac{\hbar^2 (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k} - \mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}' - \mathbf{K}} c_{\mathbf{k} - \mathbf{K}'} = 0 \quad \forall \mathbf{k} \in 1\text{BZ}.$$

Para cada vector de Bloch en la 1BZ, tenemos un sistema de ecuaciones en todos los \mathbf{K} en la RR, donde el segundo término acopla al vector \mathbf{k} con todos los que difieren por un vector de la RR: $\mathbf{k} - \mathbf{K}'$.

Teorema de Bloch

Segunda demostración (análisis de Fourier)

El problema original se separó en N problemas independientes, uno por cada vector de la 1BZ. Cada uno de ellos tiene como solución la superposición de ondas planas con vector \mathbf{k} y todos los que difieren de \mathbf{k} por un vector de la RR.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q} \in \text{BvK}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \rightarrow \mathbf{q} = \mathbf{k}, \mathbf{q} - \mathbf{K}', \dots$$

$$\Rightarrow \boxed{\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})} = \sum_{\mathbf{K} \in \text{RR}} c_{\mathbf{k} - \mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}}$$

$$= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left(\sum_{\mathbf{K} \in \text{RR}} c_{\mathbf{k} - \mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \right) = \boxed{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})}$$

Teorema de Bloch

Detalles importantes

Momento cristalino. El teorema de Bloch introduce el momento cristalino $\hbar\mathbf{k}$, una extensión natural del momento del electrón libre. Aunque como veremos más adelante juega un papel importante en la dinámica de los electrones de Bloch, ***no se lo debe confundir con el momento del electrón.***

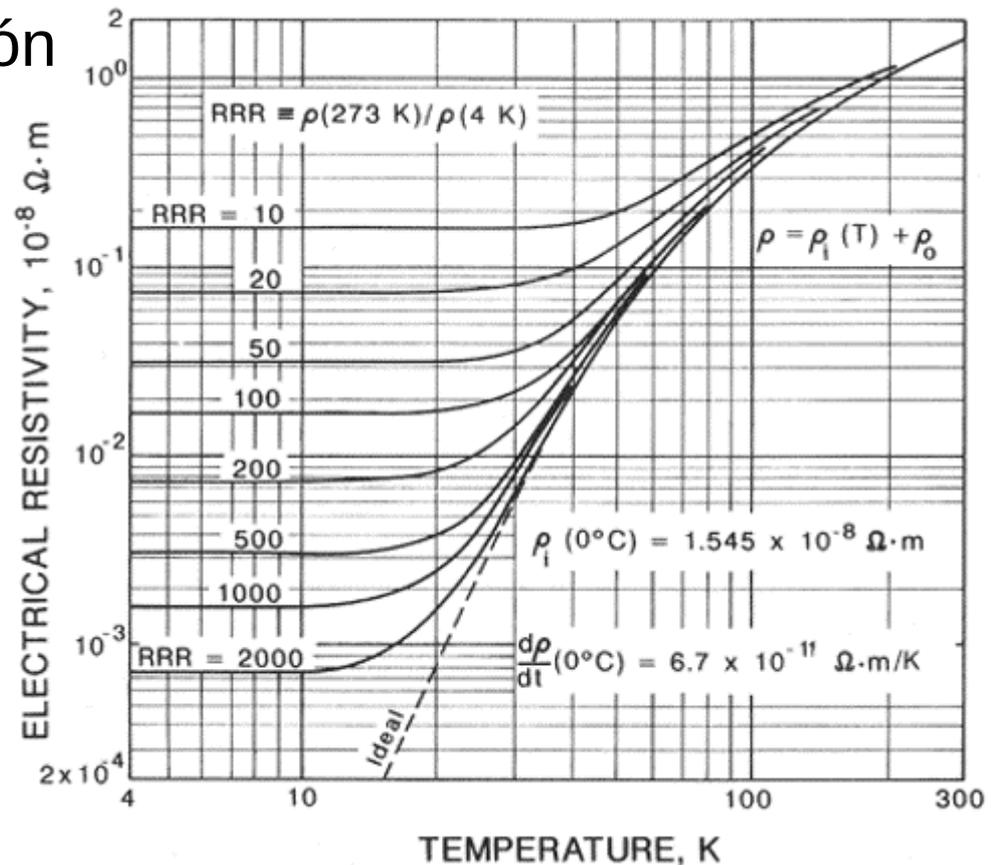
$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{p}}\psi_{n\mathbf{k}} &= -i\hbar\nabla\psi_{n\mathbf{k}} = -i\hbar\nabla\left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\right) = \\ &= \hbar\mathbf{k}\psi_{n\mathbf{k}} - i\hbar e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \neq \alpha_{\mathbf{p}}\psi_{n\mathbf{k}}\end{aligned}$$

¡La simetría de traslación continua esta rota!

Teorema de Bloch

Detalles importantes

Electrones y la red. El teorema de Bloch aplica a electrones en un potencial externo periódico. Sus soluciones son autoestados del problema conjunto. Por lo tanto la idea original de Drude de procesos de dispersión electrón-ión debe ser revisada. Los procesos de scattering serán de los electrones con imperfecciones, impurezas o vibraciones de la red (fonones).



Teorema de Bloch

Detalles importantes

Bandas. Por cada vector de onda en 1BZ, hay que resolver un sistema de ecuaciones en cada vector de la RR.

$$\left(\frac{\hbar^2 (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k} - \mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}' - \mathbf{K}} c_{\mathbf{k} - \mathbf{K}'} = 0 \quad \underline{\forall \mathbf{k} \in 1\text{BZ.}}$$

Teorema de Bloch

Detalles importantes

Bandas. Por cada vector de onda en 1BZ, hay que resolver un sistema de ecuaciones en cada vector de la RR.

Esto implica que por cada vector de la 1BZ hay N soluciones que indexamos con el índice n .

Es habitual no restringir el vector \mathbf{k} a la 1BZ, aunque la descripción sea redundante. Como las autoenergías y los autovectores para dos \mathbf{k} que difieren en un vector de la RR deben ser iguales, podemos asignar el índice n a los niveles de manera tal que los autoestados y autovalores sean funciones periódicas:

$$\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}} = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \equiv \varepsilon_n(\mathbf{k}) \quad \text{Bandas de energía}$$

Teorema de Bloch

Detalles importantes

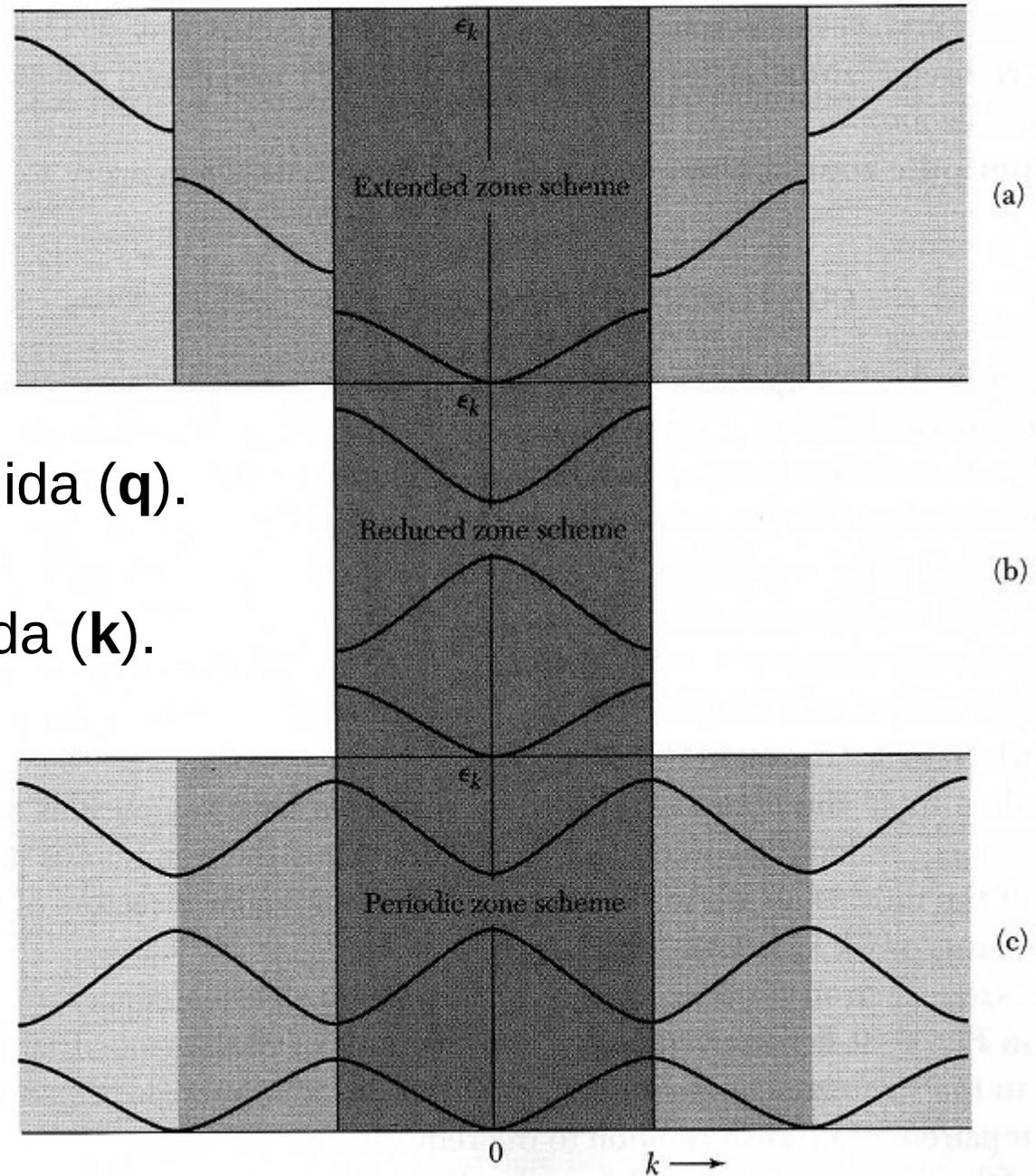
Bandas.

En 1D

a) Esquema de zona extendida (\mathbf{q}).

b) Esquema de zona reducida (\mathbf{k}).

c) Esquema periódico.

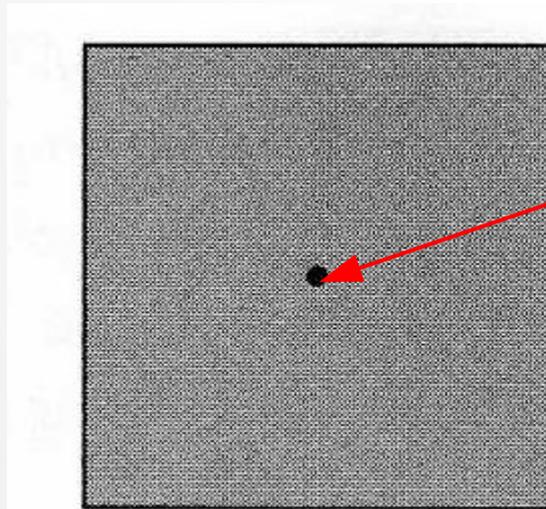


Teorema de Bloch

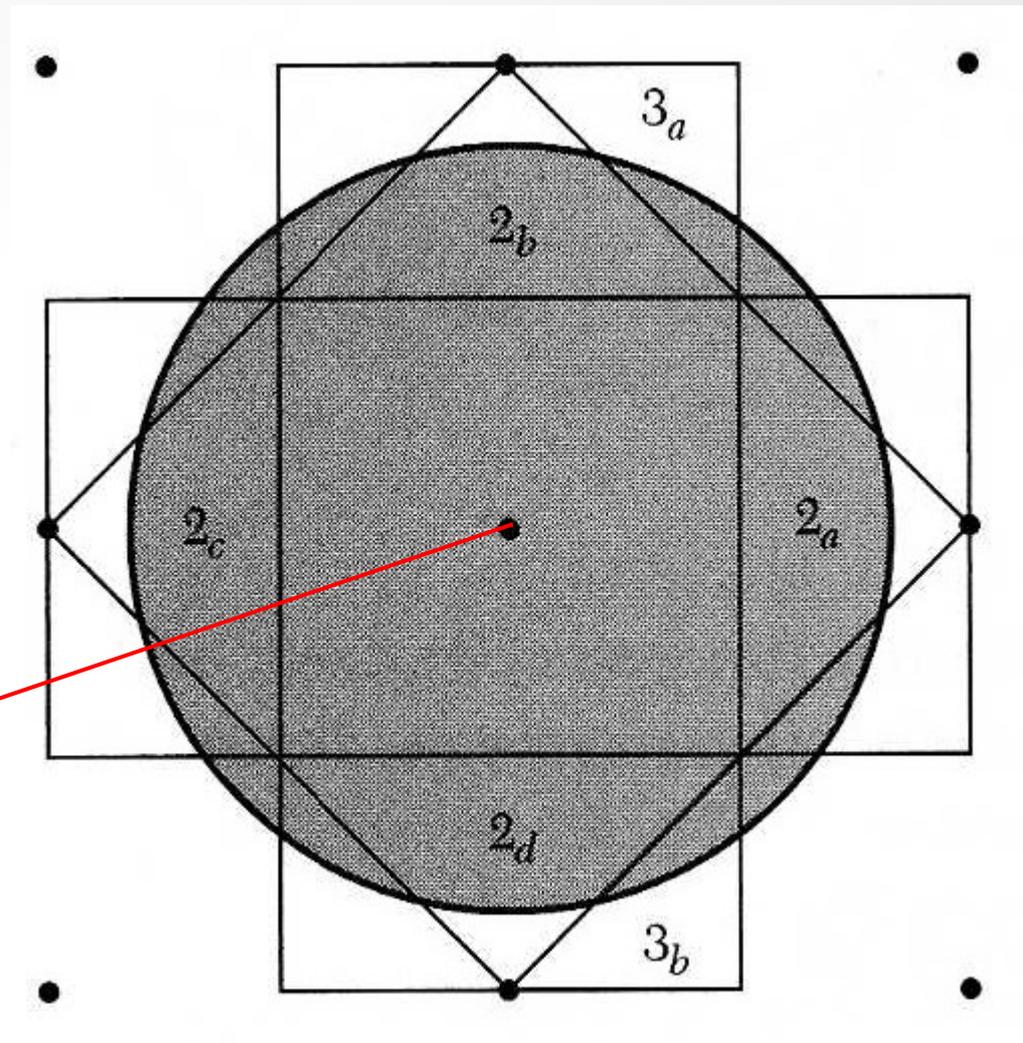
Detalles importantes

Bandas.

En 2D. Red cuadrada.



Reducida, 1BZ



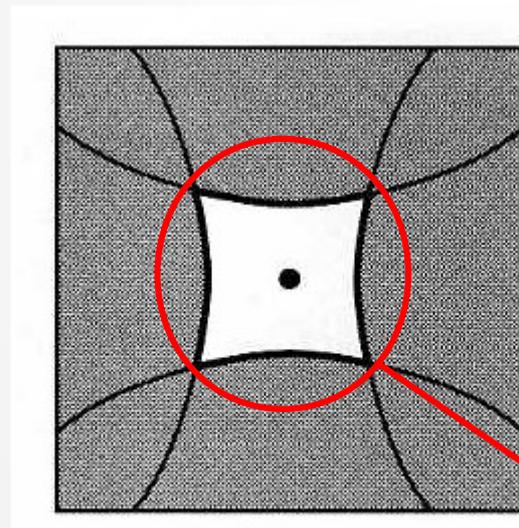
Extendida

Teorema de Bloch

Detalles importantes

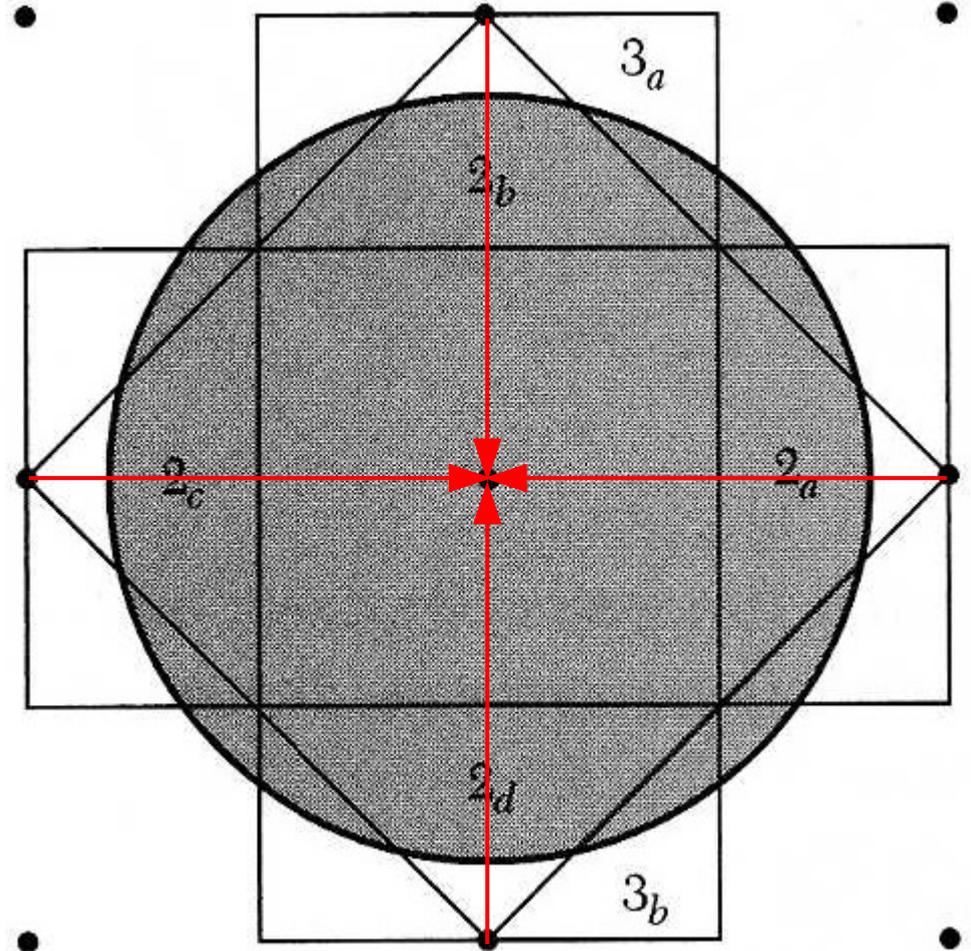
Bandas.

En 2D. Red cuadrada.



Reducida, 2BZ

"Hole pocket"



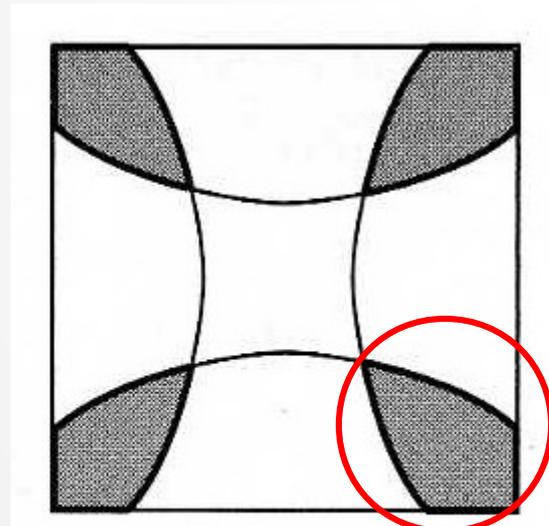
Extendida

Teorema de Bloch

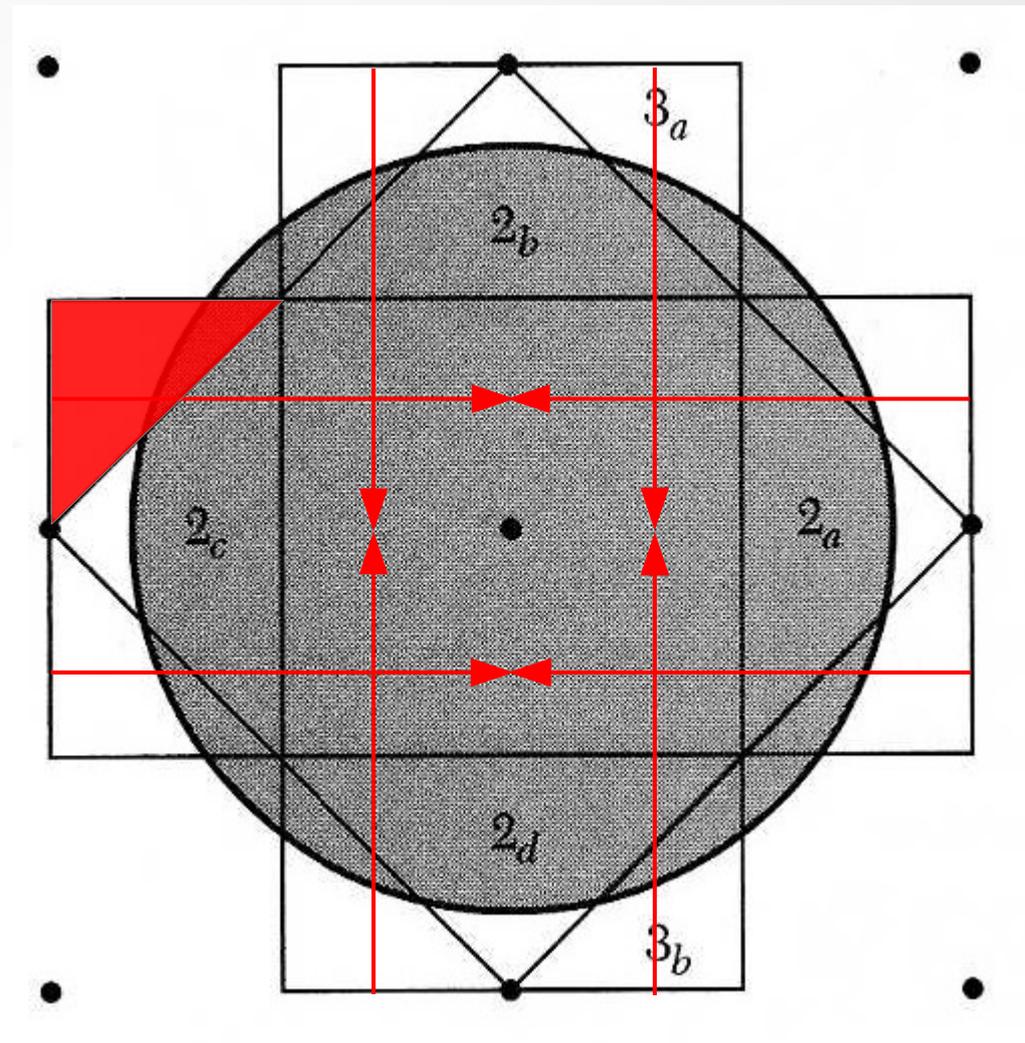
Detalles importantes

Bandas.

En 2D. Red cuadrada.



Reducida, 3BZ



Extendida

"Electron pocket"

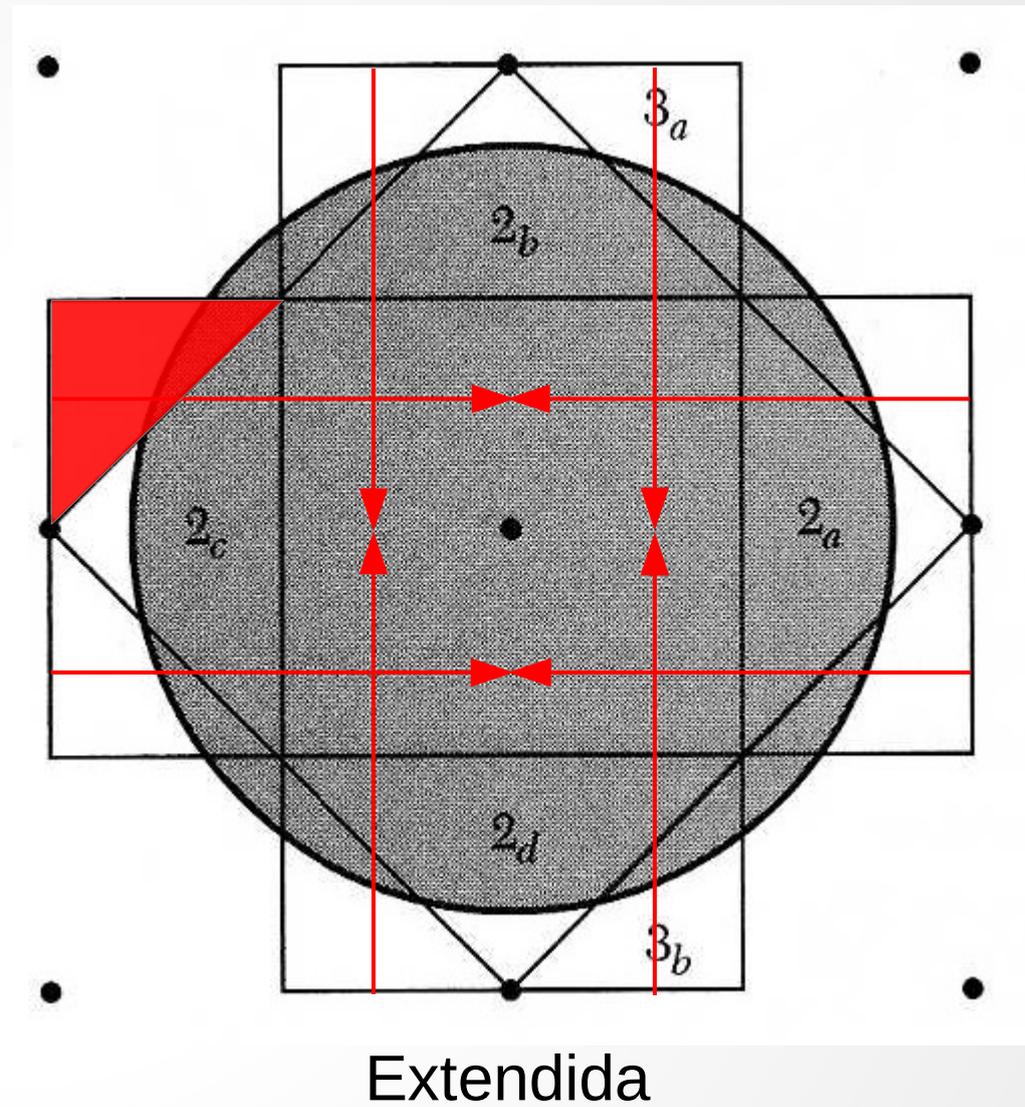
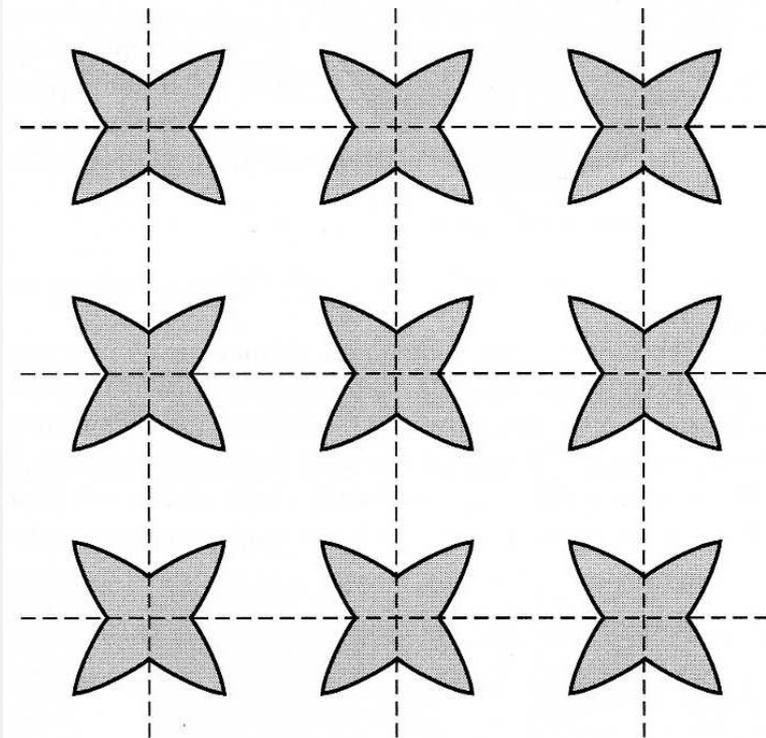
Teorema de Bloch

Detalles importantes

Bandas.

En 2D.

3BZ en esquema periódico.



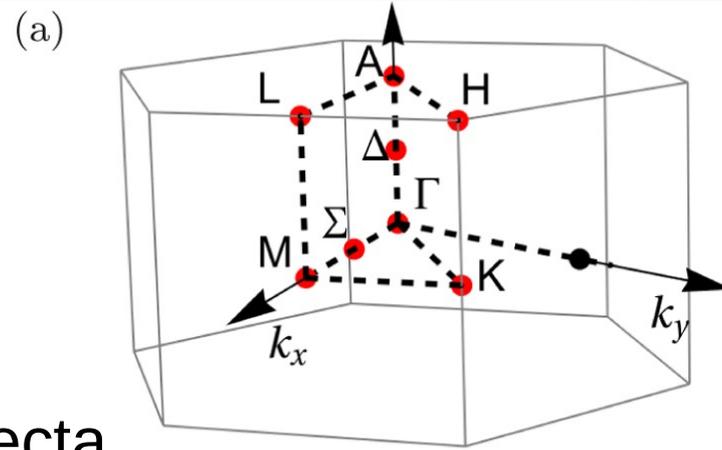
Teorema de Bloch

Detalles importantes

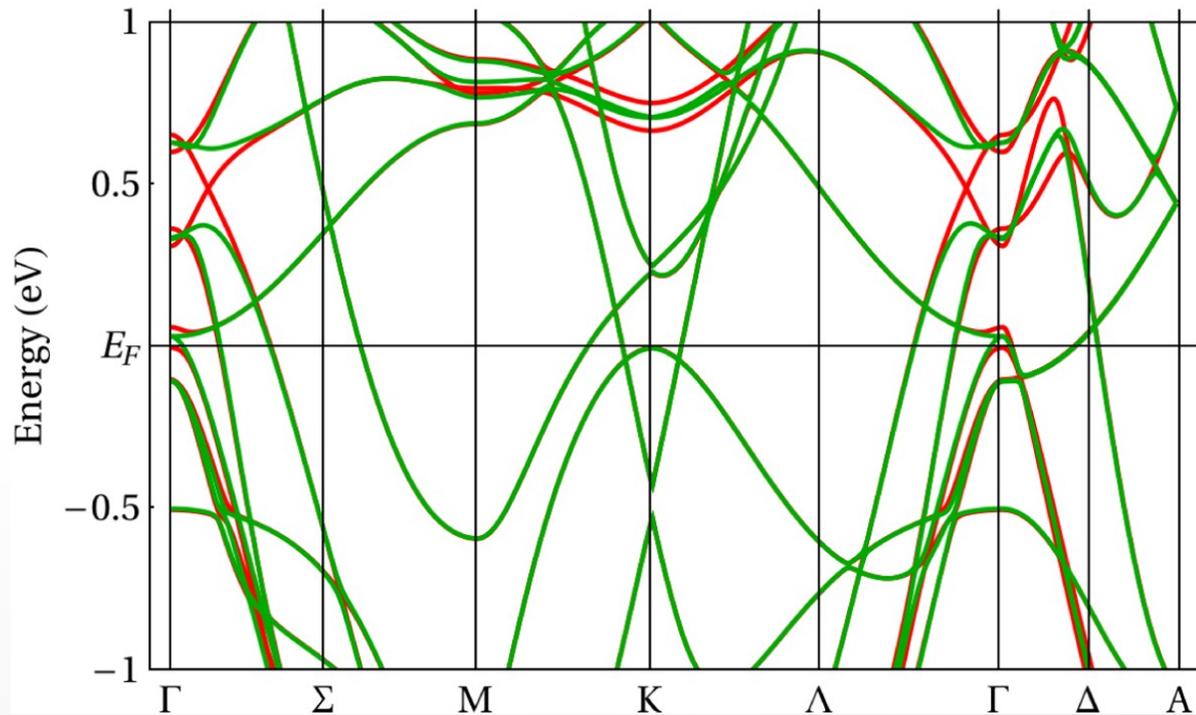
Bandas.

En 3D.

Se utiliza un recorrido a que conecta puntos de alta simetría.



(b)



Teorema de Bloch

Detalles importantes

Velocidad de los electrones. La velocidad media de un electrón de Bloch en la banda n -ésima y vector de onda \mathbf{k} , está dada por:

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})$$

Demostración. Por el teorema de Bloch $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Reemplacemos en la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Teorema de Bloch

Detalles importantes

Velocidad de los electrones.

Demostración. Si escribimos el laplaciano de la función de Bloch, obtendremos:

$$\nabla \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = i\mathbf{k}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\begin{aligned}\nabla^2 \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= i\mathbf{k} \cdot \nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \mathbf{k}^2 u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &\quad + i\mathbf{k} \cdot \nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \nabla^2 u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= (\nabla + i\mathbf{k})^2 u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\end{aligned}$$

Así podemos escribir la ecuación para la parte periódica:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Teorema de Bloch

Detalles importantes

Velocidad de los electrones.

Demostración.

Introduzcamos ahora el $\nabla_{\mathbf{k}}$ empezando por una de sus componentes $\partial/\partial k_x$. Si lo aplicamos sobre la ecuación de Schrödinger, afectará a $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$, $u_{n\mathbf{k}}$ y al término de la energía cinética:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial k_x} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_{\mathbf{r}}^2 + 2i\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} - \mathbf{k}^2) \right] &= \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(2i \frac{\partial}{\partial x} - 2k_x \right) = \frac{\hbar}{m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \hbar k_x \right) \end{aligned}$$

Teorema de Bloch

Detalles importantes

Velocidad de los electrones.

Demostración.

Tomemos $\partial/\partial k_x$ de la ecuación de Schrödinger, multipliquemos a izquierda por $u_{n\mathbf{k}}^*$ e integremos:

$$\frac{\hbar}{m} \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \hbar k_x \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \frac{\partial u_{n\mathbf{k}}}{\partial k_x} d\mathbf{r}$$

$$= \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial k_x} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \varepsilon_{n\mathbf{k}} \frac{\partial u_{n\mathbf{k}}}{\partial k_x} d\mathbf{r}$$

Teorema de Bloch

Detalles importantes

Velocidad de los electrones.

Demostración.

Tomemos $\partial/\partial k_x$ de la ecuación de Schrödinger, multipliquemos a izquierda por $u_{n\mathbf{k}}^*$ e integremos:

$$\frac{\hbar}{m} \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \hbar k_x \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \frac{\partial u_{n\mathbf{k}}}{\partial k_x} d\mathbf{r}$$

$$= \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial k_x} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \varepsilon_{n\mathbf{k}} \frac{\partial u_{n\mathbf{k}}}{\partial k_x} d\mathbf{r}$$

Teorema de Bloch

Detalles importantes

Velocidad de los electrones.

Demostración.

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{m} \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \hbar k_x \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ = \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial k_x} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{\partial \varepsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial k_x} \end{aligned}$$

Teorema de Bloch

Detalles importantes

Velocidad de los electrones.

Demostración.

Reescribiendo las funciones de Bloch:

$$\frac{\hbar}{m} \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + \hbar k_x \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} =$$

$$= \frac{\hbar}{m} \int u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} =$$

$$= \frac{\hbar}{m} \int \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial k_x}$$

$$\implies \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial k_x} = \frac{1}{m} \langle p_x \rangle = \langle v_x \rangle$$

Teorema de Bloch

Detalles importantes

Velocidad de los electrones.

Demostración.

Considerando de manera análoga al resto de las coordenadas arribamos al resultado deseado

$$\langle \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\hbar} \nabla \varepsilon_{n\mathbf{k}} \equiv \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}$$

Teorema de Bloch

Detalles importantes

Superficie de Fermi.

De manera análoga a los electrones libres, a $T = 0$, el estado fundamental de \mathcal{N} electrones de Bloch se construye ocupando los niveles hasta un valor máximo, solo que ahora los estados están etiquetados por el índice de banda y el \mathbf{k} . Además las energías no tienen la relación de dispersión cuadrática de los electrones libres.

La superficie de Fermi está determinada por la relación:

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}} = \varepsilon_F$$

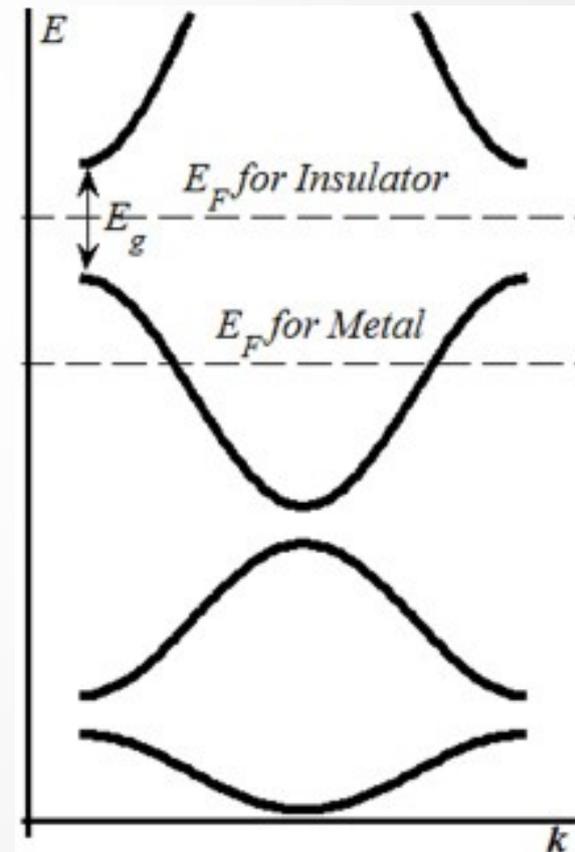
Teorema de Bloch

Detalles importantes

Superficie de Fermi.

Una vez que se completan los niveles, dos situaciones pueden presentarse:

Un cierto numero de bandas están completas y las otras están vacías. La diferencia de energía entre el último nivel ocupado (al “tope” de la banda llena) y el primer nivel desocupado (al “fondo” de la banda vacía) se conoce como “gap”.



Teorema de Bloch

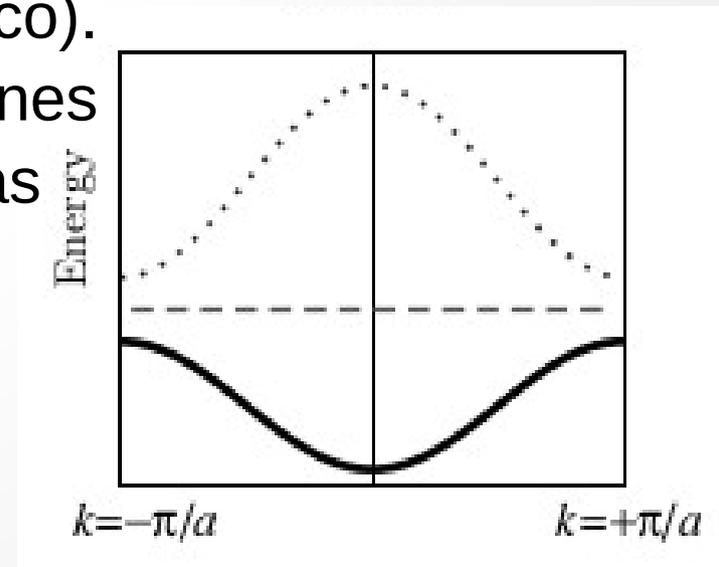
Detalles importantes

Superficie de Fermi.

Una vez que se completan los niveles, dos situaciones pueden presentarse:

Si el gap es mucho mayor que la energía térmica $k_B T$ el compuesto es un aislador. Si el gap es del orden de $k_B T$, el sólido se denomina semiconductor (intrínseco).

Esta situación se da si el número de electrones por cada uno de los N estados de las bandas llenas es 2 (espín). **N es par.**



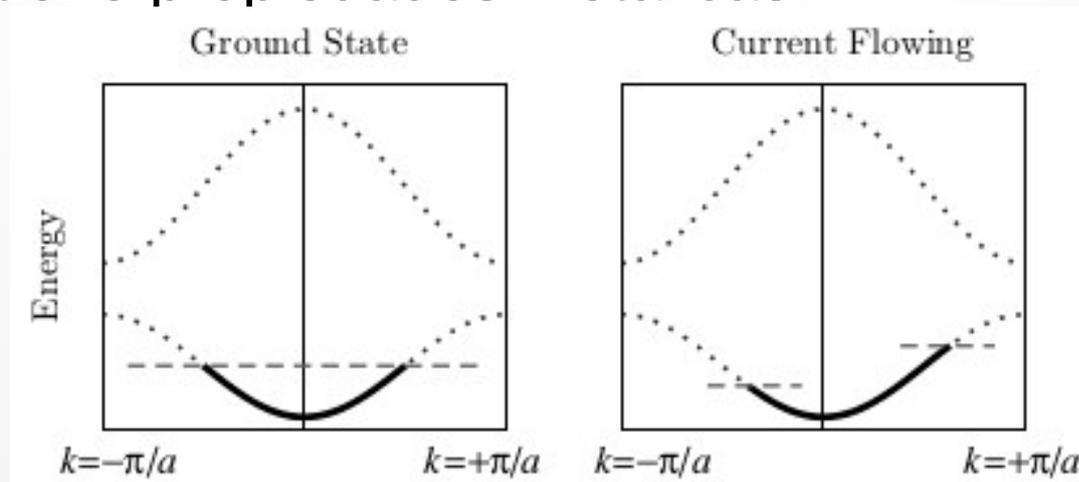
Teorema de Bloch

Detalles importantes

Superficie de Fermi.

Una vez que se completan los niveles, dos situaciones pueden presentarse:

Un cierto número de bandas están parcialmente llenas. En este caso la energía de Fermi cae dentro del rango de energía de una o más bandas. Esto define la superficie de Fermi. En este caso el sólido tiene propiedades metálicas.



Teorema de Bloch

Detalles importantes

Propiedades ópticas.

Muchas de las propiedades ópticas de los materiales pueden atribuirse a la estructura electrónica de bandas.

Aislantes y semiconductores.

Un aislante no puede absorber fotones con energía inferior a la del gap. Es imposible para los electrones, con la energía provista, excitarse hasta la banda de conducción. El material es transparente para esas frecuencias.

Teorema de Bloch

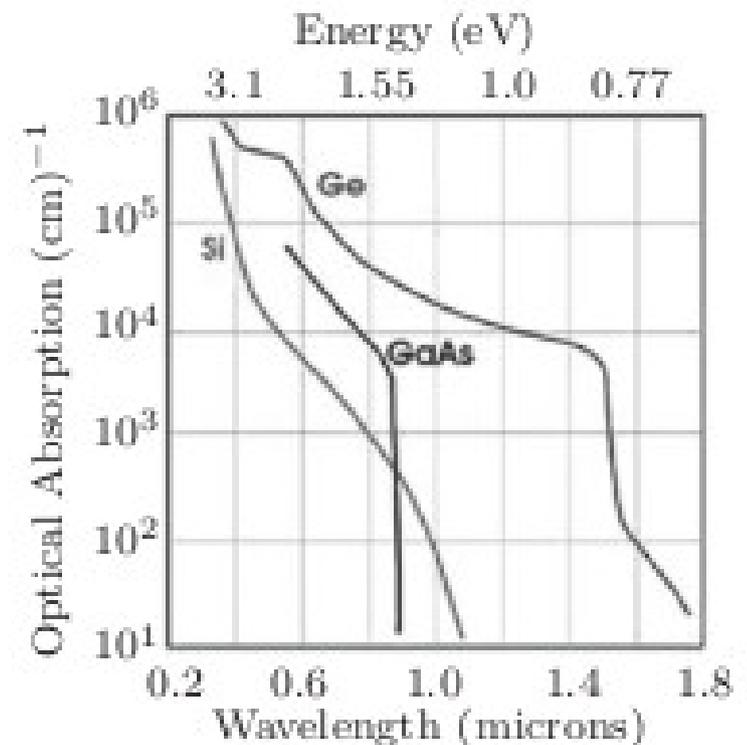
Detalles importantes

Propiedades ópticas.

Muchas de las propiedades ópticas de los materiales pueden atribuirse a la estructura electrónica de bandas.

Aislantes y semiconductores.

Semiconductores con gap \sim pocos eV.
Absorben parte (o todo) el espectro visible.



Teorema de Bloch

Detalles importantes

Propiedades ópticas.

Muchas de las propiedades ópticas de los materiales pueden atribuirse a la estructura electrónica de bandas.

Aislantes y semiconductores.

Aislantes con gaps mayores a ~ 3.2 eV serán completamente transparentes.
Ej.: cuarzo, diamante, etc.

Color	$\hbar\omega$
Infrared	< 1.65 eV
Red	~ 1.8 eV
Orange	~ 2.05 eV
Yellow	~ 2.15 eV
Green	~ 2.3 eV
Blue	~ 2.7 eV
Violet	~ 3.1 eV
Ultraviolet	> 3.2 eV

Teorema de Bloch

Detalles importantes

Propiedades ópticas.

Muchas de las propiedades ópticas de los materiales pueden atribuirse a la estructura electrónica de bandas.

Metales.

En los metales, dado que conducen, los electrones absorben los fotones y luego los re-emiten. Por ello en general los metales se ven “brillantes”, a menos que su superficie se oxide. El ejemplo característico son los metales nobles.

Más allá de esto, los detalles específicos de la estructura electrónica de bandas determinarán el “color” que percibimos: dorado del oro, plateado de la plata, etc.

Fin de la clase

¡Muchas gracias!