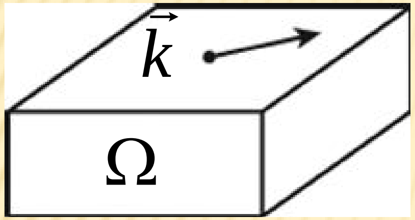
<u>Лекция 9.</u>

Операторы координаты и скорости зонного электрона. Внутризонные и межзонные вклады. Групповая и фазовая скорости электронов.



$$\psi_{\vec{k}} = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}}$$

Как перемещается электрон внутри объема?

Хотим построить функцию, которая будет “привязана” к построенному положению электрона вблизи определенной точки. Среди собственных функций такой функции нет. Волновой пакет:

$$\psi\left(\vec{r}\right)=\sum_{n\vec{q}} a_n\left(\vec{q}\right)\psi_{\vec{q}n}\left(\vec{r}\right),$$

$\psi\left(\vec{r}\right)$ отлична от нуля при $0<\left|\vec{r}\right|<a$

Какие коэффициенты a_n существуют и что с ними происходит?

Хотим определить, как эта функция перемещается внутри кристалла.

Вводим оператор координаты:

$$\vec{r}\psi\left(\vec{r}\right)=\sum_{n\vec{q}}a_n\left(\vec{q}\right)\vec{r}\psi_{\vec{q}\vec{n}}\left(\vec{r}\right)$$ - какое – то новое состояние.

Если представим эту функцию как новую суперпозицию блоховских функций, получим новую функцию , следовательно, проследим за изменением $\psi\left(\vec{r}\right)$ в пространстве.

$$\vec{r}\psi_{\vec{q}n}\left(\vec{r}\right)=\vec{r}e^{i\vec{q}\vec{r}}U_{\vec{q}n}\left(\vec{r}\right)=\left(-i\frac{\partial}{\partial\vec{q}}e^{i\vec{q}\vec{r}}\right)U_{\vec{q}n}\left(\vec{r}\right)=$$

$$=-i\left\{\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\underbrace{\left(e^{i\vec{q}\vec{r}}U_{\vec{q}n}\right)}_{\psi_{\vec{q}n}}-e^{i\vec{q}\vec{r}}\frac{\partial U_{\vec{q}n}}{\partial\vec{q}}\right\}$$

Таким образом,

$$\vec{r}\psi\left(\vec{r}\right)=\sum_{\vec{q}n}a_n\left(\vec{q}\right)\left(-i\right)\left\{\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\psi_{\vec{q}n}-e^{i\vec{q}\vec{r}}\frac{\partial U_{\vec{q}n}}{\partial\vec{q}}\right\}=$$

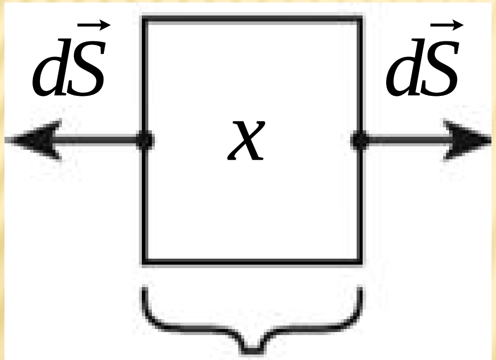
$$=\sum_{n}\left(-i\right)\frac{\Omega}{\left(2\pi\right)^3}\left\{\int d\vec{q}a_n\left(\vec{q}\right)\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\psi_{\vec{q}n}-\int d\vec{q}a_n\left(\vec{q}\right)e^{i\vec{q}\vec{r}}\frac{\partial U_{\vec{q}n}}{\partial\vec{q}}\right\}=(*)$$

Интеграл берется по первой ячейке обратной решетки.

$$\int d\vec{q}a_n\left(\vec{q}\right)\frac{\partial U_{\vec{q}n}}{\partial\vec{q}}=\int d\vec{q}\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\left(a_n\left(\vec{q}\right)\psi_{\vec{q}n}\right)-\int d\vec{q}\frac{\partial a_n\left(\vec{q}\right)}{\partial\vec{q}}\psi_{\vec{q}n}$$

$\int d\vec{q}\,\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\left(a_n(\vec{q})\psi_{\vec{q}n}\right)$ в силу теоремы Остроградского преобразуется к

поверхностному интегралу $\oint\limits_S a_n(\vec{q})\psi_{\vec{q}n}dS$.



$\vec{G}$,то есть период всех функций, зависящих от $\vec{q}$. Значения в этих точках совпадают, а $d\vec{S}$ отличается знаком , следовательно, поверхностный интеграл из – за периодичности равен нулю.

$$(*)=\sum_n\sum_{\vec q}\left\{\left(i\frac{\partial a_n(\vec q)}{\partial\vec q}\right)\psi_{\vec q n}+ia_n(\vec q)e^{i\vec q\vec r}\frac{\partial U_{\vec q n}}{\partial\vec q}\right\}=(*)$$

В первом слагаемом уже есть линейная комбинация блоховских функций. Блоховские функции, являясь собственными функциями эрмитового оператора, удовлетворяют условию ортонормированности;

$$\begin{cases}\int d\vec r\psi^*_{\vec q_1 n_1}\psi_{\vec q_2 n_2}=\delta_{\vec q_1\vec q_2}\delta_{n_1 n_2}\\ \int d\vec r U^*_{\vec q n_1}U_{\vec q n}=\delta_{n_1 n}\end{cases}$$

$$\frac{\partial U_{\vec q n}}{\partial\vec q}=\sum_m\vec f_{mn}(\vec q)U_{\vec q m}\quad;\qquad \vec f_{mn}(\vec q)=\int d\vec r U^*_{\vec q m}\frac{\partial U_{\vec q n}}{\partial\vec q}\quad;$$

$$\sum_{\vec q}\underbrace{\sum_n ia_n(\vec q)e^{i\vec q\vec r}\sum_m f_{mn}(\vec q)U_{\vec q m}}_{[*]}=\sum_{\vec q}\sum_n i\underbrace{e^{i\vec q\vec r}U_{\vec q n}}_{\psi_{\vec q n}}\sum_m\vec f_{nm}(\vec q)a_m(\vec q)$$

$[*]$ так как. это суммы по одному и тому же набору индексов, поменяем $m\rightleftarrows n$

$$(*)=\sum_n\sum_{\vec q}\left\{i\frac{\partial a_n(\vec q)}{\partial\vec q}+\sum_m i\vec f_{nm}(\vec q)a_m(\vec q)\right\}\psi_{\vec q n}$$

В результате мы построили для функции $\vec r\psi(\vec r)$ разложение по собственным функциям с новыми коэффициентами.

$$\boxed{\vec r\psi(\vec r)=\sum_{\vec q n}\left(\hat{\vec r}_{\vec q n}a_n(\vec q)\right)\psi_{\vec q n}}$$

Оператор координаты в пространстве $\vec q,n$:

$$\hat{\vec r}_{\vec q,n}\equiv i\frac{\partial}{\partial\vec q}+\hat{\vec\Omega}(\vec q)\ ;\ \hat{\vec\Omega}(\vec q)a_n(\vec q)\equiv i\sum_m\vec f_{nm}(\vec q)a_m(\vec q).$$

Таким образом, оператор $\hat{\vec\Omega}$ перебирает все m. Индексы n,m - номера собственных состояний (E_n,E_m).

$\dfrac{\partial}{\partial\vec q}$ - внутризонное действие; $\hat{\vec\Omega}(\vec q)$ - межзонное взаимодействие.

Мы получили ответ на вопрос, как перемещается волновой пакет при заданном наборе собственных функций.

Найдем теперь оператор скорости.

$$\hat{\vec{V}} = \hat{\dot{r}} = \frac{i}{\hbar}\left[\widehat{H}, \hat{\vec{r}}\right]$$

$$\left\langle \vec{q}_1 n_1 \middle| \hat{\vec{V}} \middle| \vec{q} n \right\rangle = \frac{i}{\hbar} \sum_{\vec{q}_2 n_2} \Big\{ \overbrace{\left\langle \vec{q}_1 n_1 \middle| \widehat{H} \middle| \vec{q}_2 n_2 \right\rangle}^{E_{n_1}(\vec{q}_1)\delta_{\vec{q}_1 \vec{q}_2}\delta_{n_1 n_2}} \left\langle \vec{q}_2 n_2 \middle| \hat{\vec{r}} \middle| \vec{q} n \right\rangle -$$

$$- \left\langle \vec{q}_1 n_1 \middle| \hat{\vec{r}} \middle| \vec{q}_2 n_2 \right\rangle \underbrace{\left\langle \vec{q}_2 n_2 \middle| \widehat{H} \middle| \vec{q} n \right\rangle}_{E_n(\vec{q})\delta_{\vec{q}_2 \vec{q}}\delta_{n_2 n}} \Big\} = \qquad (**)$$

Матричный элемент $\widehat{H}$ всегда диагональный (блоховские функции $\left\langle \vec{q} n \right|$ - его собственные).

$$(**)=\frac{i}{\hbar}\left\{E_{n_1}(\vec{q}_1)\left\langle \vec{q}_1 n_1 | \hat{\vec{r}} | \vec{q} n \right\rangle - \left\langle \vec{q}_1 n_1 | \hat{\vec{r}} E_n(\vec{q}) | \vec{q} n \right\rangle \right\}$$

$$\hat{\vec{r}} E_n(\vec{q}) = \left\{ i\frac{\partial}{\partial \vec{q}} + \vec{\Omega}(\vec{q}) \right\} E_n(\vec{q}) = i\left(\frac{\partial E_n(\vec{q})}{\partial \vec{q}} + E_n(\vec{q})\frac{\partial}{\partial \vec{q}} \right) + \hat{\vec{\Omega}}(\vec{q}) E_n(\vec{q})$$

В результате получаем,

$$\boxed{\begin{aligned} &\left\langle \vec{q}_1 n_1 | \hat{\vec{V}} | \vec{q} n \right\rangle = \frac{i}{\hbar}\left\{ E_{n_1}(\vec{q}_1)\left\langle \vec{q}_1 n_1 | \hat{\vec{r}} | \vec{q} n \right\rangle - i\frac{\partial E_n(\vec{q})}{\partial \vec{q}} \langle \vec{q}_1 n_1 | \vec{q} n \rangle - \right. \\ &\left. - E_n(\vec{q})\left\langle \vec{q}_1 n_1 | \hat{\vec{r}} | \vec{q} n \right\rangle \right\} = \\ &= \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_n(\vec{q})}{\partial \vec{q}} \delta_{\vec{q}_1 \vec{q}} \delta_{n_1 n} + \left(E_{n_1}(\vec{q}) - E_n(\vec{q}) \right) \frac{i}{\hbar} \left\langle \vec{q}_1 n_1 | \hat{\vec{r}} | \vec{q} n \right\rangle \end{aligned}}$$

Первое слагаемое -внутризонный вклад , второе - межзонный вклад (в силу разности $E_{n_1} - E_n$). Если n_1 и n совпадают, то

$$\boxed{\vec{V}_n(\vec{q}) = \left\langle \vec{q}_1 n_1 | \hat{\vec{V}} | \vec{q} n \right\rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\vec{q})}{\partial \vec{q}}}$$ - получили групповую скорость

(перемещение центра тяжести пакета).

Изменение квантовых чисел:

$$\dot{\vec{p}} \equiv \hbar \dot{\vec{q}} = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hbar\vec{q}\right] \to \frac{i}{\hbar}\left[E_n(\vec{q}), \hbar\vec{q}\right] = 0 \longrightarrow \boxed{\vec{p} = \hbar\vec{q} = const}$$

Квазиимпульс в собственном представлении

Так определенная величина $\vec{p}$ на самом деле не является импульсом:

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla \to \left\langle \vec{q} n | \hat{\vec{p}} | \vec{q} n \right\rangle =$$ (если этот матричный элемент окажется

равным $\hbar\vec{q}$, это будет импульс)

$$= \int d\vec{r}\left(e^{i\vec{q}\vec{r}}U^{*}_{\vec{q}n}\right)\underbrace{\left(-i\hbar\nabla\right)}_{\mapsto}\underbrace{\underbrace{\left(e^{i\vec{q}\vec{r}}U_{\vec{q}n}\right)}_{\sum\limits_{\vec{G}_1} C_n\left(\vec{q}+\vec{G}\right)e^{i\left(\vec{q}+\vec{G}\right)\vec{r}}}}_{\sum\limits_{\vec{G}_1} C_n\left(\vec{q}+\vec{G}\right)i\left(\vec{q}+\vec{G}\right)e^{i\left(\vec{q}+\vec{G}\right)\vec{r}}} = (*)$$

$$(*) = \int d\vec{r}\sum_{\vec{G}_1} C^{*}_{n}\left(\vec{q}+\vec{G}\right)e^{-i\left(\vec{q}+\vec{G}_1\right)\vec{r}}\sum_{\vec{G}}\hbar\left(\vec{q}+\vec{G}\right)C_n\left(\vec{q}+\vec{G}\right)e^{i\left(\vec{q}+\vec{G}\right)\vec{r}} =$$

$$= \sum_{\vec{G}}\sum_{\vec{G}_1}\hbar\left(\vec{q}+\vec{G}\right)C^{*}_{n}\left(\vec{q}+\vec{G}_1\right)C_n\left(\vec{q}+\vec{G}\right)\underbrace{\int d\vec{r}\, e^{-i\left(\cancel{\vec{q}}+\vec{G}_1\right)\vec{r}}e^{i\left(\cancel{\vec{q}}+\vec{G}\right)\vec{r}}}_{\delta_{\vec{G}_1 G}}$$

(Объем не надо писать, так как исходная функция нормирована на единицу.)

$$\boxed{p = \sum_{\vec{G}} \hbar\left(\vec{q}+\vec{G}\right)\left|C_n\left(\vec{q}+\vec{G}\right)\right|^2 \neq \hbar\vec{q}} \ !$$

Таким образом, величина $\vec{p} = \hbar\vec{q}$ - не импульс; $\vec{p}$ - квазиимпульс.

Если $\vec{q}$ попало в первую ячейку, то $\hbar\dot{\vec{q}} = 0$, ничего не происходит.