

Semana 5. Electrones en potenciales periódicos. Bandas de energía

Bibliografía:

Introduction to Solid State Physics, 8th edition, C. Kittel.
Capítulo 7.

Solid state physics, Grosso y Pastori Parravicini. Cap. 1 y 5.

Solid State Physics, Ashcroft y Mermin.

Ecuación de Schrödinger de los electrones del cristal

Modelo 1-D

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + (U(x) - E) \psi(x) = 0.$$

Por ser una función periódica es válida la expansión

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx}, \quad G = n \frac{2\pi}{a}$$

Las soluciones se proponen en la forma

$$\psi_k(x) = \sum_G C(G) e^{i(k+G)x} = e^{ikx} \sum_G C(G) e^{iGx}$$

Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger

$$\sum_G \left[\frac{\hbar^2}{2m} (k+G)^2 - E \right] C(G) e^{iGx} + \sum_{G, G'} U_{G'} C(G) e^{i(G+G')x} = 0.$$

La sumatoria segunda se puede reordenar

$$\begin{aligned} \sum_{G, G'} U_{G'} C(G) e^{i(G+G')x} &= \sum_{G, G''} U_{G''-G} C(G) e^{i(G'')x} \\ &= \sum_{G, G'} U_{G-G'} C(G') e^{iGx} \end{aligned}$$

Quedando la ecuación

$$\sum_G e^{iGx} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} (k+G)^2 - E \right) C(G) + \sum_{G'} U_{G-G'} C(G') \right] = 0.$$

Dado que e^{iGx} forman un conjunto base, y por tanto linealmente independiente, sus multiplicadores son nulos

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (k+G)^2 - E \right) C(G) + \sum_{G'} U_{G-G'} C(G') = 0.$$

o equivalentemente

$$\sum_{G'} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} (k+G)^2 - E \right) \delta_{G, G'} + U_{G-G'} \right] C(G') = 0.$$

Esta es una ecuación matricial, de dimensión infinita, que podemos desplegar de la forma

$$\begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \Delta E_{k-G_1} & U_{-1} & U_{-2} & U_{-3} & \dots \\ \dots & U_1 & \Delta E_k & U_{-1} & U_{-2} & \dots \\ \dots & U_2 & U_1 & \Delta E_{k+G_1} & U_{-1} & \dots \\ \dots & U_3 & U_2 & U_1 & \Delta E_{k+2G_1} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dots \\ C(-G_1) \\ C(0) \\ C(G_1) \\ C(2G_1) \\ \dots \end{pmatrix} = 0$$

donde $U_n \equiv U_{G_n} \equiv U_{nG_1}$ y

$$G_1 = \frac{2\pi}{a}, \quad \Delta E_{k+G} = \epsilon_{k+G} + U_0 - E, \quad \epsilon_{k+G} = \frac{\hbar^2 (k+G)^2}{2m}$$

Si el potencial es 0, la matriz es diagonal y las soluciones son

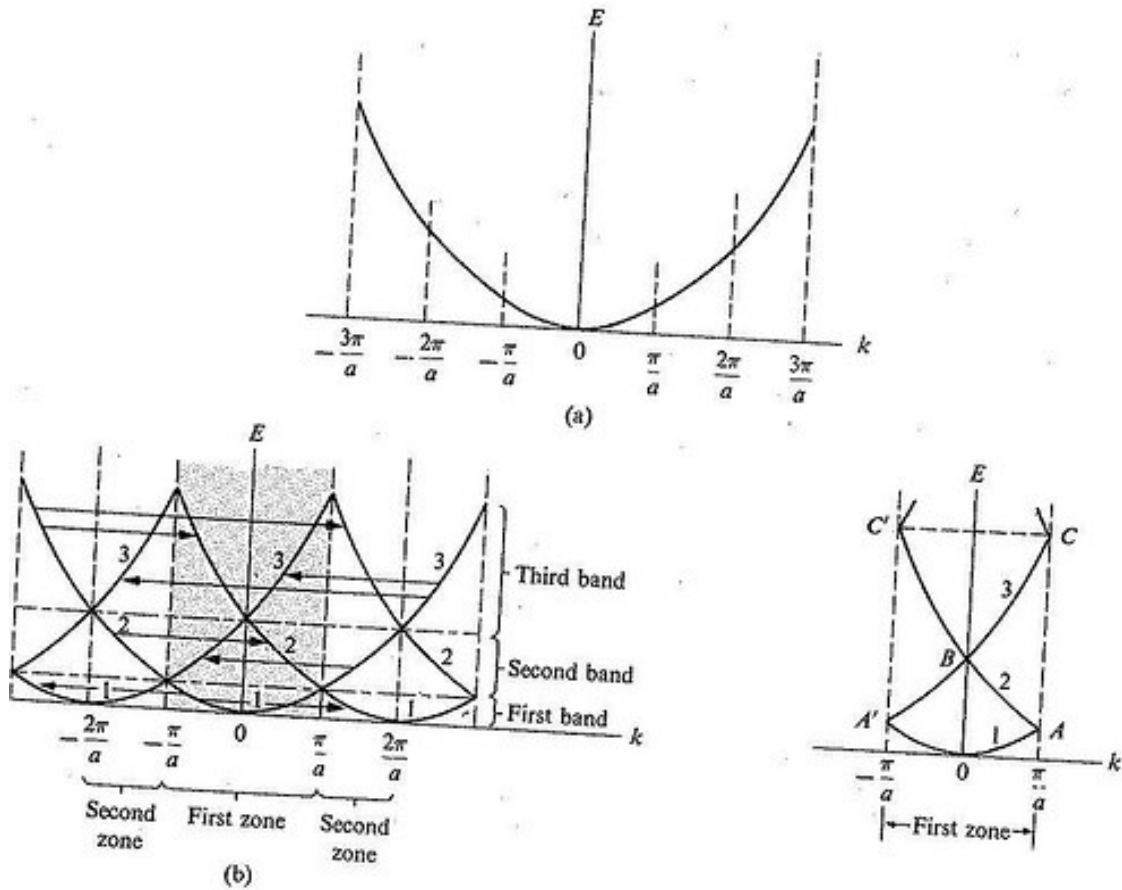
$$E = \epsilon_{k+G_0}, \quad C(G) = \delta_{G, G_0}, \quad \psi(x) = e^{i(k+G_0)x}$$

Notemos que lo anterior son infinitas soluciones, dado que la matriz es infinita, y son las soluciones de electrón libre con **momento $k+G_0$** . Para no repetir soluciones, se restringen los valores de k

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$$

Puede usarse cualquier celda unidad de la red recíproca. En este caso hemos seleccionado la primera zona de Brillouin.

En la siguiente figura podemos ver la transformación de representación de la energía vs k .



Si $k = \frac{\pi}{a}$ entonces $\epsilon_k = \epsilon_{k-G_1} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2$

$$\begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \Delta E_{\pi/a} & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & 0 & \Delta E_{\pi/a} & 0 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & 0 & 0 & \Delta E_{k+G_1} & 0 & \dots & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & \Delta E_{k+2G_1} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dots \\ C(-G_1) \\ C(0) \\ C(G_1) \\ C(2G_1) \\ \dots \end{pmatrix} = 0$$

y la solución es

$$E = \epsilon_k, \quad \psi(x) = C(0) e^{i(\pi/a)x} + C(-G_1) e^{-i(\pi/a)x}$$

cualquier combinación de $C(0)$ y $C(-G)$ es válida.

Ahora consideremos $k \neq \pi/a$ e introducimos un potencial periódico débil, que cumple

$$|U_G| \ll |\epsilon_k - \epsilon_{k+G}|$$

Encontremos como cambia la energía ϵ_k . La teoría de perturbaciones de 2do orden da la energía

$$E = \epsilon_k + U_0 + \sum_{G \neq 0} \frac{|U_G|^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k+G}}$$

Diferente es el caso cuando k llega al borde de zona $k = \pi/a$

En orden 0, la función de onda es dada por

$$\psi(x) = C(0)e^{i(\pi/a)x} + C(-G_1)e^{-i(\pi/a)x}$$

$$\begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \Delta E_{k-G_1} & U_{-1} & U_{-2} & U_{-3} & \dots \\ \dots & U_1 & \Delta E_k & U_{-1} & U_{-2} & \dots \\ \dots & U_2 & U_1 & \Delta E_{k+G_1} & U_{-1} & \dots \\ \dots & U_3 & U_2 & U_1 & \Delta E_{k+2G_1} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dots \\ C(-G_1) \\ C(0) \\ 0 \\ 0 \\ \dots \end{pmatrix} = 0$$

o simplemente

$$\begin{pmatrix} \Delta E_{-\pi/a} & U_{-1} \\ U_1 & \Delta E_{\pi/a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C(-G_1) \\ C(0) \end{pmatrix} = 0$$

de donde se obtiene (suponiendo $U_l = U_{-l}$ por simplicidad)

$$E = \epsilon_{\pi/a} + U_0 - |U_1|, \quad \psi(x) = e^{i(\pi/a)x} + e^{-i(\pi/a)x}$$

$$E = \epsilon_{\pi/a} + U_0 + |U_1|, \quad \psi(x) = e^{i(\pi/a)x} - e^{-i(\pi/a)x}$$

Se aprecia que aparece un gap proporcional al potencial.

Los estados de energías $\epsilon_{\pi/a+nG_1}, \epsilon_{\pi/a-(n+1)G_1}$ son también degenerados y entre ellos se abre gap $E_g = 2|U_{2n+1}|$.

La aparición de gaps y **bandas prohibidas** es característica de los estados del electrón en potencial periódico.

Recordemos la forma de la función de onda

$$\psi_k(x) = \sum_G C(G) e^{i(k+G)x} = e^{ikx} \sum_G C(G) e^{iGx}$$

como $\sum_G C(G) e^{iGx}$ es el desarrollo de Fourier de una función periódica, la función de onda del electrón se puede representar en la forma

$$\psi_{nk}(x) = e^{ikx} u_{nk}(x), \quad \text{donde } u(x+a) = u(x)$$

El resultado anterior se llama **teorema de Bloch**. El índice n sirve para enumerar las energías correspondientes a un valor de k . Aquí lo hemos demostrado de una forma operacional, es decir, esta suposición permite obtener soluciones de la ecuación de Schrödinger en potencial periódico. El teorema de Bloch establece las funciones de onda **se pueden escoger** en la forma dada y que forman base del espacio de Hilbert. En el texto de Ashcroft & Mermin se puede ver la demostración rigurosa.

En redes tridimensionales,

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}), \quad \text{donde } u(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u(\mathbf{r})$$

Forma alternativa

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \psi_{nk}(\mathbf{r})$$

¿Qué valores que puede tomar \mathbf{k} ?

Similarmente al modelo de electrones libres, se consideran condiciones de frontera periódica en un paralelepípedo de lados $N_1 \mathbf{a}_1, N_2 \mathbf{a}_2, N_3 \mathbf{a}_3$, donde N_i son números muy grandes, físicamente del tamaño necesario para representar un cristal macroscópico.

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi_{nk}(\mathbf{r}) \iff e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i)} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

La condición de periodicidad de $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ definida por los vectores $N_1 \mathbf{a}_1, N_2 \mathbf{a}_2, N_3 \mathbf{a}_3$ se satisface si \mathbf{k} pertenece a una “red recíproca” de vectores $\mathbf{b}_1/N_1, \mathbf{b}_2/N_2, \mathbf{b}_3/N_3$. Entonces

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3$$

Los números n_i son obviamente enteros. Es fácil demostrar que se puede restringir \mathbf{k} a los vectores que están dentro de la primera zona de Brillouin, o dentro de cualquier celda unidad de la red recíproca. Consideremos \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin y el estado de índice $\mathbf{k} + \mathbf{K}$.

$$\psi_{n, \mathbf{k} + \mathbf{K}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} u_{n, \mathbf{k} + \mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$

sea $\mathbf{G}' = \mathbf{K} + \mathbf{G}$ y $C(\mathbf{G}) = C(\mathbf{G}' - \mathbf{K}) = D(\mathbf{G}')$, reescribimos

$$\psi_{n, \mathbf{k} + \mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}'} D(\mathbf{G}') e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \tilde{u}_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Lo que hemos demostrado es que un estado $\psi_{n, \mathbf{k} + \mathbf{K}}(\mathbf{r})$ se puede representar exactamente de la misma forma que un estado $\psi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Los coeficientes $D(\mathbf{G}')$ que definen la parte periódica $\tilde{u}_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r})$ se obtienen de la misma ecuación

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E \right) \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + U_{\mathbf{G} - \mathbf{G}'} \right] C(\mathbf{G}') = 0.$$

La condición de restringir los vectores \mathbf{k} en una celda unidad de la red recíproca se escribiría

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad \text{con } n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1$$

Alternativamente, se puede restringir a la primera zona de Brillouin, que también es un volumen de celda unidad

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad \text{con } -\frac{N_i}{2} < n_i \leq \frac{N_i}{2}$$

El número de puntos \mathbf{k} admisibles es $N_k = N_1 N_2 N_3$, o sea, **igual al número de celdas del cristal.**

El gran aporte de las condiciones de frontera periódicas y del teorema de Bloch radica en dividir el cálculo del enorme número de estados de un cristal en bloques mucho menores. Sin esta división, la matriz secular tendría dimensiones del orden del número de Avogadro, y sería imposible de resolver.

Cada \mathbf{k} se corresponde a 2 estados de espín. Entonces cada

banda de energía (banda n) admite $2N_k$ electrones. Si los átomos de la celda primitiva (la base) suman un número par de electrones, es posible que las bandas estén totalmente llenas o totalmente vacías. Estos son aislantes.

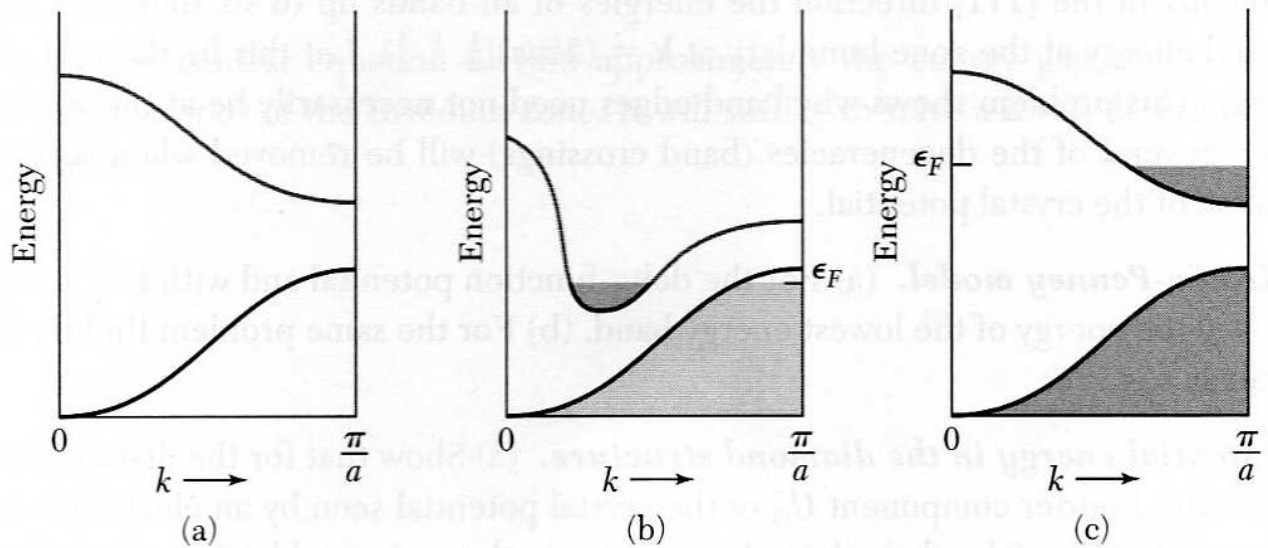
Si los átomos de la base suman un número impar de electrones, entonces hay al menos una banda parcialmente llena. Esto es un metal.

¿Por que si las bandas están llenas no puede haber corriente eléctrica?

Los campos eléctricos habituales son muy pequeños para alterar la estructura electrónica. Son pequeños en comparación con los campos propios del sólido. Entonces solamente pueden producir transiciones con un cambio muy pequeño de energía, muy inferior a los gaps. Como todos los estados accesibles están ocupados (o desocupados), no se produce ningún cambio en el estado electrónico.

En algunos casos se produce traslape entre dos bandas por las cuales pasa el nivel de Fermi. En este caso se producen dos bandas con llenado parcial y el sólido es metal. Esta es la situación (b) en la siguiente figura.

Los metales alcalinos y los metales nobles tienen un electrón de valencia por celda primitiva. Por eso son conductores, y es la situación (c) de la figura.



Los metales alcalino-térreos tienen dos electrones de valencia por celda primitiva. Podrían ser aisladores, pero las bandas se traslapan (situación b) y son conductores, aunque no muy buenos.

El diamante, silicio y germanio tienen dos átomos de valencia 4 en cada celda primitiva. Las bandas no se traslapan, así que se llenan totalmente y los materiales son aislantes.

Algunas propiedades a demostrar con estudio individual

Para un volumen contenido en el paralelepípedo con lados definidos por los vectores, $N_1 \mathbf{a}_1, N_2 \mathbf{a}_2, N_3 \mathbf{a}_3$, y condiciones de frontera periódica, las siguientes funciones forman un conjunto base ortonormal

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad V = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$$

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3$$

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$$

La condición de ortonormalidad es

$$\int \phi_{\mathbf{k}'+\mathbf{G}'}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) dV = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$$

Las funciones de Bloch

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

cumplen la propiedad de ortonormalidad

$$\int \psi_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad \text{si} \quad \sum_{\mathbf{G}} C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) C_{n'\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \delta_{nn'}$$

Se puede escribir la función de Bloch en la forma

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{N}} u_{nk}(\mathbf{r}), \quad \text{con } N = N_1 N_2 N_3$$

Con la definición previa la condición de ortogonalidad de la parte periódica es

$$\int u_{n'k}^*(\mathbf{r}) u_{nk}(\mathbf{r}) d\Omega = \delta_{nn'}, \quad \text{donde } \Omega = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$$

La relación de normalización se puede expresar en la celda unidad gracias a la periodicidad de las u . Si se expresa en el volumen de todo el paralelepípedo habría que incluir el factor $1/\sqrt{N}$ en las funciones u . Obviamente, expresar la normalización en la celda unidad permite obtener propiedades independientes del volumen del sólido.

Nótese que la ortogonalidad entre funciones de Bloch para diferentes \mathbf{k} se garantiza únicamente por el factor exponencial, mientras la ortogonalidad de la parte periódica se da entre funciones u_{nk} con el mismo \mathbf{k} .

Demuestre las propiedades anteriores. Si no lo puede hacer en tres dimensiones, considere un cristal unidimensional de longitud $L = Na$. Esto debería hacerlo sin problemas, y después puede extender la demostración a 3-D.

Aproximación de enlace fuerte (*tight binding*)

Previamente habíamos considerado la aproximación de red vacía, a la cual se le agregó posteriormente un potencial periódico débil. Ahora vamos a considerar una situación opuesta. Consideremos un cristal unidimensional formado por átomos cuyos electrones están enlazados fuertemente. Consideraremos que la interacción con los átomos vecinos perturba débilmente los estados atómicos.

Sean

$R_n = n a$ las posiciones de los átomos

$\phi_\mu(x - R_n)$ orbital atómico μ del átomo situado en R_n .

E_μ La energía del nivel atómico μ .

Por falta de tiempo consideremos el caso más simple, cuando el nivel μ es no degenerado. El orbital es una función real en este caso.

Denotemos las siguientes integrales y aproximaciones

$$\begin{aligned} \langle \phi_\mu(x - R_n) | H | \phi_\mu(x - R_n) \rangle &= E_0 \\ \langle \phi_\mu(x - R_n) | H | \phi_\mu(x - R_{n\pm 1}) \rangle &= \gamma \\ \langle \phi_\mu(x - R_n) | H | \phi_\mu(x - R_{n\pm p}) \rangle &= 0 \quad \text{si } p > 1 \\ \langle \phi_a(x - R_m') | \phi_a(x - R_m) \rangle &= \delta_{mm'} \end{aligned}$$

donde
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{R_n} V_a(x - R_n)$$

Los estados del cristal (funciones de Bloch) se pueden construir en la forma

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikR_n} \phi_a(x - R_n),$$

$$\text{con } k \in \left\{ \frac{2\pi}{a} \frac{n_i}{N}, n_i = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} \right\}$$

Es muy facil demostrar que la función anterior es una función de Bloch escribiéndola en la forma

$$\psi_k(x) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ik(x-R_n)} \phi_a(x - R_n),$$

La sumatoria es una función periódica si se suma sobre los infinitos puntos de la red. Note que para cuantizar los k , consideramos condiciones periódicas

$$\psi_k(x) = \psi_k(x + Na), \quad \text{con } N \rightarrow \infty.$$

$$H \psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikR_n} H \phi_a(x - R_n),$$

$$= E \psi_k(x) = E \sum_n \frac{e^{ikR_n}}{\sqrt{N}} \phi_a(x - R_n),$$

multiplicamos por $\phi_a(x - R_m)$ e integramos

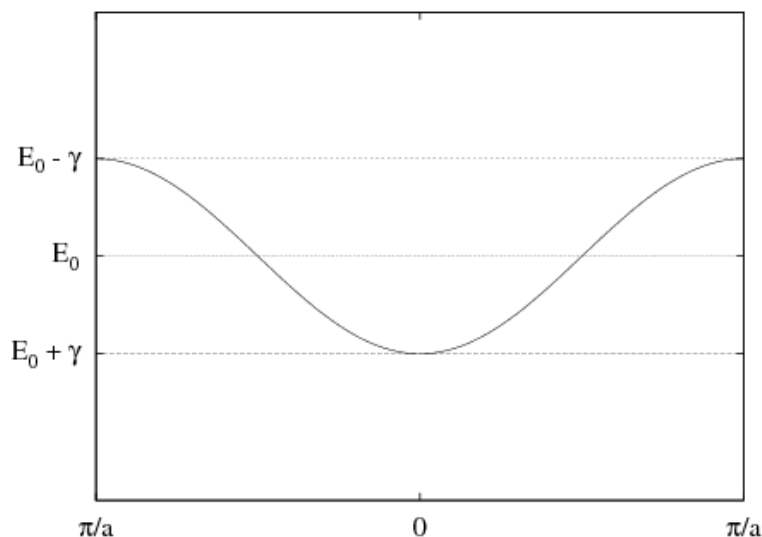
$$\begin{aligned} & \sum_n e^{ikR_n} \langle \phi_a(x - R_m) | H | \phi_a(x - R_n) \rangle \\ &= \sum_n e^{ikR_n} \langle \phi_a(x - R_m) | \phi_a(x - R_n) \rangle \end{aligned}$$

usando las propiedades de ortogonalidad y los elementos matriciales supuestos al inicio, obtenemos

$$\begin{aligned} & \sum_n (E_0 \delta_{mn} + \gamma \delta_{n, m \pm 1}) e^{ikR_n} = \sum_n e^{ikR_n} \delta_{mn} \\ & E_0 e^{ikR_m} + \gamma e^{ik(R_m + a)} + \gamma e^{ik(R_m - a)} = E e^{ikR_m} \end{aligned}$$

pues $R_{m \pm 1} = R_m \pm a$. Simplificando los exponenciales se obtiene

$$E(k) = E_0 + 2\gamma \cos ka.$$



Nótese que $\gamma < 0$ (puede demostrarse considerando que

el potencial periodico es atractivo)

El ancho de banda es $2|\gamma|$, un concepto utilizado frecuentemente para entender las tendencias cualitativamente.

Si expandimos el coseno en potencias de ka , obtendríamos

$$E(k) = E_0 + 2\gamma \left(1 - \frac{(ka)^2}{2} + \frac{(ka)^4}{4!} - \dots \right).$$

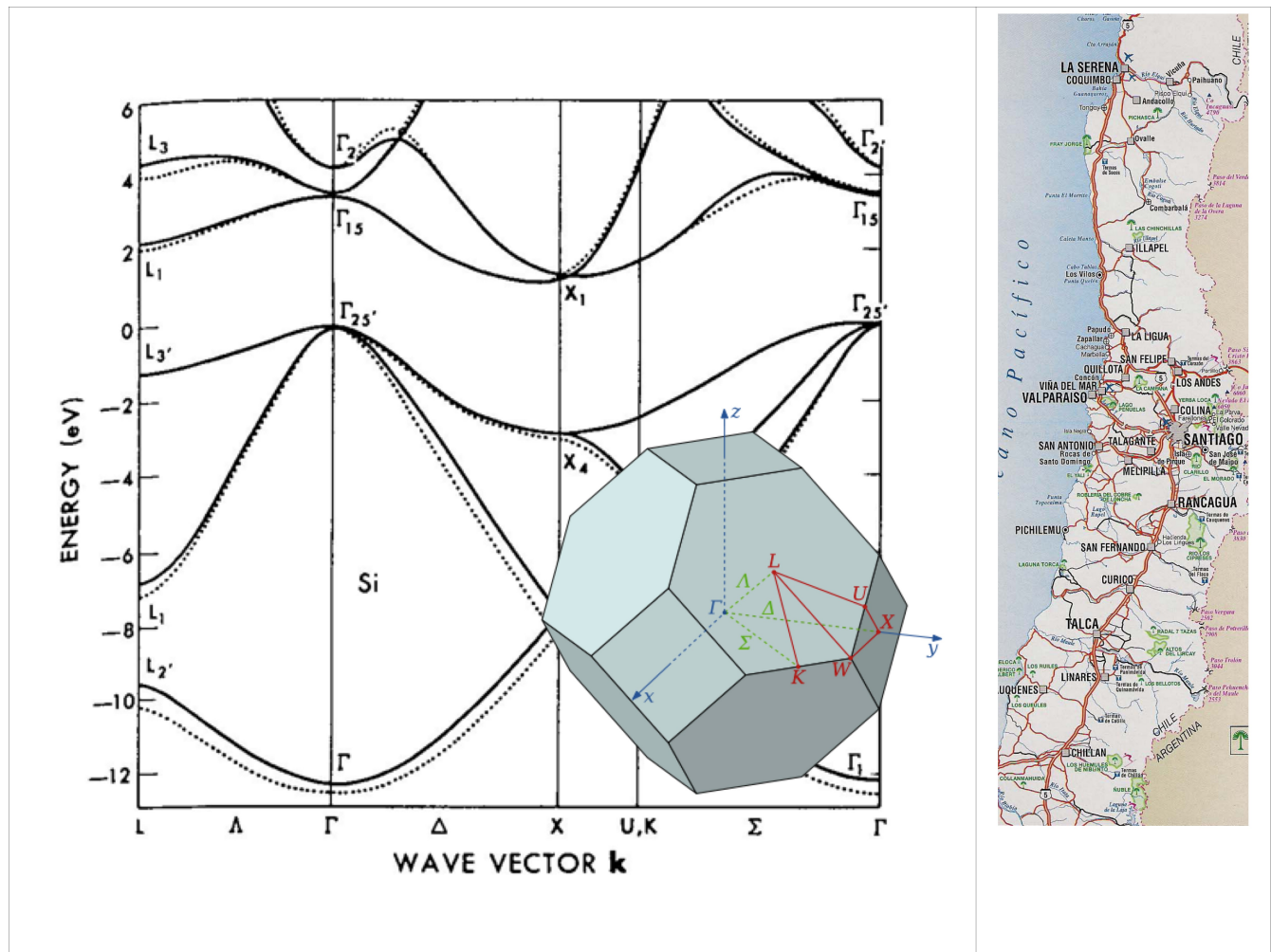
El término cuadrático se puede expresar en la forma

$$2|\gamma| \frac{(ka)^2}{2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

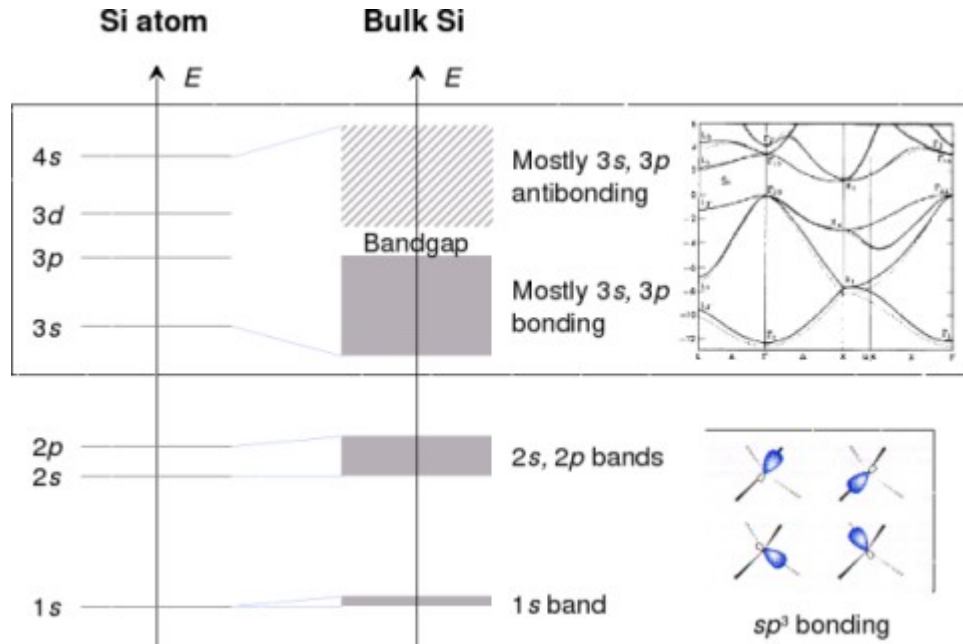
m^* se conoce como masa efectiva. Se puede definir de forma independiente a la ley particular aquí obtenida

$$\frac{1}{m^*(k_0)} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{d^2 E}{dk^2} \right|_{k_0}.$$

Veamos un diagrama de bandas de un material real. El siguiente corresponde al silicio



Solamente se han graficado las bandas de los niveles superiores. Veamoslo en la siguiente página



Símbolo	Orbital	E (eV)
K	1s	-1839
L _I	2s	-149.7
L _{II}	2p _{1/2}	-99.8
L _{III}	2p _{3/2}	-99.2

Aspectos dinámicos de los electrones en las bandas

Momento del electrón

$$p \psi_{nk} = -i \hbar \frac{d}{dx} (e^{ikx} u_{nk}(x)) = e^{ikx} (\hbar k + p) u_{nk}(x)$$

Usando el desarrollo de u

$$p u_{nk} = p \sum_G C(G) e^{iGx} = \sum_G \hbar G C(G) e^{iGx}$$

Luego, cualquier experimento que mida el momento dará uno de los valores

$$\hbar k + \hbar G \quad \text{con probabilidad } |C(G)|^2 .$$

Un resultado importante es la velocidad del electrón

$$v(k) = \langle \psi_{nk} | \frac{p}{m} | \psi_{nk} \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$$

Demo en apuntes manuales.

Dinámica de un estado de Bloch ante un campo eléctrico uniforme.

Sea

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) + e F x, \quad e = |e|$$

Si en $t_0=0$ un electrón está en el estado $\psi_{k_0}(x)$, la función de onda en un tiempo t es

$$\Psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \Psi(x, 0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{p^2}{2m} + V(x) + e F x \right)} \psi_{k_0}(x)$$

si cambiamos $x \rightarrow x + a$

$$\begin{aligned} \Psi(x + a, t) &= e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{p^2}{2m} + V(x+a) + e F (x+a) \right)} \psi_{k_0}(x+a) \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{p^2}{2m} + V(x) + e F x \right)} e^{-\frac{i}{\hbar} e F a t} e^{i k_0 a} \psi_{k_0}(x) \\ &= e^{i(k_0 - e F t / \hbar) a} \Psi(x, a). \end{aligned}$$

Este estado tiene la forma de Bloch con

$$k(t) = k_0 - \frac{e F t}{\hbar}$$

Extensión a campos variables

$$\frac{d(\hbar k)}{dt} = -e F$$

Si se combina este resultado con

$$v(k) = \langle \psi_{nk} | \frac{p}{m} | \psi_{nk} \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$$

Obtenemos

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} (-eF)$$

Recordemos la definición de la masa efectiva

$$\frac{1}{m^*(k_0)} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{d^2 E}{dk^2} \right|_{k_0}$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m^*} (-eF)$$

El resultado anterior es similar a la ley de Newton, **la fuerza periódica** ha desaparecido, su efecto está contenido en la **masa efectiva**.

Este resultado se demuestra con rigor cuando la banda a la que pertenece el estado de Bloch está aislada de las demás, con una separación energética mucho mayor que la energía que le puede dar el campo externo en el recorrido medio del electrón. Como indicativo, calcule cuanto debe recorrer un electrón sin colisiones, para que la energía dada por un campo $F=10^4$ V/cm sea igual a 1

eV (separación típica entre bandas).

$$e F x = 1 eV \rightarrow x = \frac{\frac{1 eV}{e} \times 1}{(10^4 \text{ V/cm})} = 10^{-4} \text{ cm}$$

La teoría rigurosa para estados electrónicos en campos debilmente no periódicos se puede ver en Luttinger y Kohn, Phys. Rev. 97, 869 (1955). Ahí se demuestra que si un electrón satisface la ecuación

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(x) + V_{n.p.}(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

bajo determinadas condiciones admite la solución

$$\psi(x) = \psi_{nk_0}(x) F(x),$$

donde F(x) satisface la llamada ecuación de masa efectiva

$$\left[\frac{p^2}{2m^*} + V_{n.p.}(x) \right] F(x) = (E - E_n(k_0)) F(x)$$

Corriente eléctrica de los electrones en una banda llena

$$I = 2 \sum_k (-e) \frac{v(k)}{L} = 2 \frac{(-e)}{L} \frac{1}{\hbar} \sum_k \frac{dE(k)}{dk}$$

donde L es la longitud del cristal. Note que $L/v(k)$ es el tiempo requerido para que un electrón atraviese el cristal.

Aunque no lo hemos demostrado, hemos comprobado en los dos casos vistos que

$$E(-k) = E(k)$$

Entonces dE/dk es una función impar y su suma sobre los puntos k de la zona de Brillouin es 0.

$$I = 2 \frac{(-e)}{L} \frac{1}{\hbar} \sum_k \frac{dE(k)}{dk} = 0.$$

O sea, una banda llena no aporta a la conductividad.

Esto explica por que en los metales, funciona el modelo de Drude considerando la **densidad n** de unos pocos electrones. Sólo importan los electrones de bandas parcialmente ocupadas

$$\mathbf{j} = n(-e) \mathbf{v} = \frac{n e^2 \tau}{m} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E},$$

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m} \text{ (conductividad).}$$

Si falta un electrón de la banda, en un estado de momento k_1 , entonces la corriente neta es

$$I = 2 \frac{(-e)}{L} \frac{1}{\hbar} \sum_k^{llena} \frac{dE(k)}{dk} - (-e) \frac{v(k_1)}{L} = (+e) \frac{v(k_1)}{L}$$

Una banda a la que falta un electrón se comporta en la conducción de corriente eléctrica como si hubiera una única partícula de carga positiva. Este es el concepto de **hueco**.

El cambio de momento de toda la banda, a la que falta ocupa el estado k_1 , es

$$\sum_k \frac{d(\hbar k)}{dt} = \sum_k^{llena} \frac{d(\hbar k)}{dt} - \frac{d(\hbar k_1)}{dt} = e F$$

El concepto de hueco funciona rigurosamente en muchos aspectos y en el aspecto formal es similar al positrón. De hecho, éste fue estimado inicialmente como un hueco en un mar de electrones indetectables en el vacío, si bien este concepto fue superado en la teoría cuántica de campos.