בפרק זה נהיה מעוניינים לתאר את האופן בו נעים אלקטרונים המצויים בפוטנציאל מחזורי בעת שמופעלים עליהם שדות חשמליים ומגנטיים חיצוניים. כשמטרתנו הראשונה היא להגיע לתאור סמי-קלאסי של תנועה זו.

נגדיר תחילה את ה Wannier functions המהוות כלי שימושי בגזירת משוואות התנועה הסמי-קלאסיות.

הראינו כי בקרוב ה tight binding הפונקציות העצמיות הינן מהצורה:

$$\Psi_{n\vec k}(\vec r) = \sum_{\vec R} e^{i\vec k\vec R}\varphi_n(\vec r-\vec R)$$

כאשר $\varphi_n(\vec r-\vec R)$ הינן הפונקציות האטומיות המרוכזות סביב היון ב $\vec R$.

למעשה קיימת הצגה דומה לפונקציות בלוך המדויקות ללא קשר לקרוב כל שהוא:

$$\Psi_{n\vec k}(\vec r) = \frac{1}{\sqrt N}\sum_{\vec R} e^{i\vec k\cdot\vec R}\phi_n(\vec r-\vec R)$$

$$\phi_n(\vec r-\vec R) = \frac{1}{\sqrt N}\sum_{\vec k\in 1BZ} e^{-i\vec k\cdot\vec R}\Psi_{n\vec k}(\vec r)$$

$$= \frac{1}{\sqrt N}\sum_{\vec k\in 1BZ} e^{i\vec k(\vec r-\vec R)}u_{n\vec k}(\vec r)$$

$\phi_n(\vec r-\vec R)$ נקראות ה Wannier functions

N: מספר נקודות השריג

נבדוק:

$$\frac{1}{\sqrt N}\sum_{\vec R} e^{i\vec k\cdot\vec R}\phi_n(\vec r-\vec R) = \frac{1}{N}\sum_{\vec R}\sum_{\vec k'\in 1BZ} e^{i\vec k\cdot\vec R}e^{-i\vec k'\cdot\vec R}\Psi_{n\vec k'}(\vec r) = \sum_{\vec k'\,BZ}\delta_{\vec k\vec k'}\Psi_{n\vec k'}(\vec r) = \Psi_{n\vec k}(\vec r)$$

1. פונקציות Wannier מהוות סט אורתונורמלי:

$$\int d^3r\, \phi_n^*(\vec r-\vec R)\,\phi_m(\vec r-\vec R')$$

$$= \int d^3r\,\frac{1}{N}\sum_{\vec k,\vec k'\in 1BZ} e^{i\vec k\cdot\vec R}e^{-i\vec k'\cdot\vec R'}\Psi^*_{n\vec k}(\vec r)\,\Psi_{m\vec k'}(\vec r)$$

שימוש באורתונורמליות של פונקציות בלוך:

$$= \frac{1}{N}\sum_{\vec k\in 1BZ} e^{i\vec k(\vec R-\vec R')}\cdot\delta_{nm}$$

$$= \delta_{\vec R,\vec R'}\cdot\delta_{nm}$$

2. הדמיון בין פונקציות ה tight binding לבין פונקציות בלוך בפונקציות Wannier מצביע על כך ש $\phi_n(r-R)$ בדומה ל $\varphi_n(r-R)$ מרוכזת סביב היון ב $\vec R$. ניתן להראות כי התרומה של ϕ "זנב" קטן ככל שעובר

נתבונן כעת במצב בו אנו מוסיפים לשריג המתואר ע"י משוואת שרדינגר:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec r)\right]\psi_{n\vec k}(\vec r)=\varepsilon_n(\vec k)\,\psi_{n\vec k}(\vec r)$$

עם פונקציות עצמיות $\psi_{n\vec k}(\vec r)$ ואנרגיות $\varepsilon_n(\vec k)$ פוטנציאל חיצוני נוסף $U(\vec r)$ שאינו מחזורי ויכול לתאר למשל שדה חשמלי $(-e)\vec E=-\vec\nabla U(\vec r)$. אנו מעוניינים לפתור את המשוואה

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec r)+U(\vec r)\right]\Psi(\vec r)=E\,\Psi(\vec r)$$

נפרק את $\Psi(r)$ בפונקציות Wannier המוגדרות בעזרת פונקציות בלוך $\psi_{n\vec k}(\vec r)$ של השריג ללא הפוטנציאל הנוסף:

$$\Psi(\vec r)=\sum_{n,\vec R} f_n(\vec R)\,\phi_n(\vec r-\vec R)$$

נציב את הפרוק הנ"ל במשוואת שרדינגר כשאנו משתמשים בהגדרה ש

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec r)\right]\phi_n(\vec r-\vec R)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec r)\right]\frac{1}{\sqrt N}\sum_{\vec k\in 1BZ}e^{-i\vec k\cdot\vec R}\,\psi_{n\vec k}(\vec r)$$

$$=\frac{1}{\sqrt N}\sum_{\vec k\in 1BZ}\varepsilon_n(\vec k)\,e^{-i\vec k\cdot\vec R}\,\psi_{n\vec k}(\vec r)$$

$$=\frac{1}{N}\sum_{\vec k\in 1BZ}\sum_{\vec R'}\varepsilon_n(\vec k)\,e^{-i\vec k(\vec R-\vec R')}\,\phi_n(\vec r-\vec R')$$

נקבל:

$$\sum_{n',\vec R'} f_{n'}(\vec R')\left[\frac{1}{N}\sum_{\vec k}\sum_{\vec R''}\varepsilon_{n'}(\vec k)\,e^{-i\vec k(\vec R'-\vec R'')}\phi_{n'}(\vec r-\vec R'')+U(\vec r)\,\phi_{n'}(\vec r-\vec R')\right]$$

$$=E\sum_{n'\vec R'} f_{n'}(\vec R')\,\phi_{n'}(\vec r-\vec R')$$

נכפיל ב $\phi_n^*(\vec r-\vec R)$:

$$\sum_{\vec R'} f_n(\vec R')\cdot\frac{1}{N}\sum_{\vec k}\varepsilon_n(\vec k)\,e^{i\vec k(\vec R-\vec R')}+\sum_{n'\vec R'} f_{n'}(\vec R')\underbrace{U_{nn'}(\vec R,\vec R')}_{\to\ \int d^3r\,\phi_n(\vec r-\vec R)\,U(\vec r)\,\phi_{n'}(\vec r-\vec R')}=E\,f_n(\vec R)$$

__נניח__ כעת כי U חלש ומשתנה לאט על פני סקלות אטומיות. בתנאים אלה נוכל לקרב

$$U_{nn'}(\vec R,\vec R') = \int d^3r\, \phi_n^*(\vec r-\vec R)\, U(\vec r)\, \phi_{n'}(\vec r-\vec R') \sim U(\vec R)\,\delta_{nn'}\delta_{\vec R\vec R'}$$

כאמור מכיון שפונקציות Wannier $\phi_n(\vec r-\vec R)$ מרוכזות על פני סקלה אטומית סביב האטום ב $\vec R$. התרומה לאינטגרל באה מ $\vec r$ קרובים ל $\vec R$ ו $\vec R'$. מכיון שלפי הנחה U משתנה לאט על פני סקלה אטומית אז יכולים להוציאו מחוץ לאינטגרל בתחומים אלה ולקבל $U(\vec R)\int d^3r\, \phi_n(\vec r-\vec R)\phi_{n'}(\vec r-\vec R')$ עם התוצאה לעיל.

נחזור כעת לאיבר הראשון במשוואה שקיבלנו ל $f_n(\vec R)$, תוך שימוש בפיתוח טיילור של כפי האנרגיה של k בפס ושרשם $\mathcal{E}(k)=\sum_m \frac{c_m}{m!}k^m$ (נעשה זאת בממד אחד והכללה לממד גבוה יותר פשוטה לשמור) נקבל שהוא שווה לביטוי:

$$\frac{1}{N}\sum_{R',k,m}\frac{c_m}{m!}k^m e^{ik(R-R')}f_n(R') = \frac{1}{N}\sum_{R'km}\frac{c_m}{m!}(-i\nabla)^m e^{ik(R-R')}f_n(R')$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{R'km}\frac{c_m}{m!}(-i\nabla)^m e^{-ikR'}f_n(R'+R)$$

$$= \sum_{R'm}\frac{c_m}{m!}(-i\nabla)^m \delta_{R',0}\, f_n(R'+R)$$

$$= \sum_m \frac{c_m}{m!}(-i\nabla)^m f_n(R) = \mathcal{E}_n(-i\nabla)f_n(R)$$

אופרטור דיפרנציאלי עם אותו פיתוח טיילור הנתון ל $\mathcal{E}_n$.

לכן הכל יחד הפונקציה f_n ממלאת את המשוואה
$$\left[\mathcal{E}_n(-i\vec\nabla)+U(\vec R)\right]f_n(\vec R) = \mathcal{E}f_n(\vec R)$$

אנו רואים כי $f_n(R)$ מקיים משוואת שרדינגר עם ההמילטוניאן האפקטיבי $\mathcal{E}_n(-i\vec\nabla)+U(\vec R)$
תוך שימוש בהתאמה $\vec P \leftrightarrow -i\hbar\vec\nabla$ המקשרת בין התאור הקוונטי לקלאסי אנו מקבלים כי ההמילטוניאן הקלאסי במרחב של הגל הוא

$$H_{cl} = \mathcal{E}_n\left(\frac{\vec P}{\hbar}\right) + U(\vec R)$$

עם משוואות התנועה הקלאסיות $\left(\vec k = \frac{\vec P}{\hbar}\right)$

$$\frac{\partial \vec R}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \vec P} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}_n(\vec k)}{\partial \vec k}$$

$$\frac{\partial \vec k}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial H}{\partial \vec R} = -\frac{1}{\hbar}\vec\nabla U(\vec R)$$

ניתן להגיע למשוואות אלה משיקולי שימור אנרגיה פשוטים יותר.
הראינו בתרגיל כי פונקציות בלוך מקיימות את הקשר

$$\frac{d\vec r}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}_n(\vec k)}{\partial \vec k}$$

כאשר צד שמאל במשוואה הוא ערך התצפית של אופרטור המהירות.
אנו נניח כי השדה החשמלי הנוסף בבעיה חלש ואינו משנה בסדר אפס את מבנה הפסים שלו ולכן את
הקשר הנ"ל.
אם נבנה חבילת גלים מפונקציות בלוך המרוכזת סביב $\vec r$ ו-$\vec k$ מסוימים חבילה זו תנוע בזמן תחת
השפעת של השדה החשמלי. כאשר $\vec r$ ו-$\vec k$ הממוצעים ישתנו בזמן. הכח החשמלי מבצע עבודה
על חבילת הגלים ובהתאם האנרגיה שלה משתנה בקצב הנתון על ידי

$$\frac{d\mathcal{E}_n(\vec k(t))}{dt} = \frac{d\vec r}{dt}\cdot(-e\vec E) \quad\rightarrow\quad \frac{\partial \mathcal{E}_n(\vec k)}{\partial \vec k}\frac{d\vec k(t)}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}_n(\vec k)}{\partial \vec k}\cdot(-e)\vec E$$

באמצעות הקשר בין המהירות ונגזרת האנרגיה לפי $\vec k$.
קיבלנו לכן כי $\vec k$ הממוצע משתנה בזמן לפי

$$\frac{d\vec k}{dt} = -\frac{e}{\hbar}\vec E$$

במקרה כללי יותר ובדרך שונה מזו ניתן להראות כי בנוכחות שדה מגנטי משוואה זו הופכת ל

$$\frac{d\vec k}{dt} = -\frac{e}{\hbar}\left[\vec E(\vec r,t) + \frac{1}{c}\frac{d\vec r}{dt}\times\vec B(\vec r,t)\right]$$

עם $\frac{d\vec r}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}_n(\vec k)}{\partial \vec k}$

משוואות אלה מתקבלות תחת ההנחה כי האלקטרונים אינם עוברים מפס לפס ואף כדי תנועתם עוברת המגבלה
את גודל השדות החשמליים והמגנטיים להיות קטנים מספיק!

$$\begin{matrix} eEa \\ \hbar\omega_c \end{matrix} \ll \frac{\mathcal{E}_{gap}^2}{\mathcal{E}_F}$$

כאשר a קבוע השריג, ω_c תדירות ציקלוטרון ו-$\mathcal{E}_{gap}$ פער האנרגיה
בין הפסים. לא ניכנס להוכחת תנאים אלה.

תוצאות של משוואות התנועה הסמי-קלאסיות

1. בפס מלא אינרטים מבחינה חשמלית: $\underbrace{\text{אלקטרונים בסביבת}}^{\text{בפס ה n'}}$ d^3k במרחב $\vec k$ תורמים
לצפיפות האלקטרונים הנ"ל

$$\frac{1}{L^3}\cdot \overset{\text{ספין}}{2}\cdot\frac{d^3k}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{d^3k}{4\pi^3}$$

ולכן היות שכל אחד מהם בעל מהירות $\frac{1}{\hbar}\frac{\partial\mathcal{E}_n}{\partial\vec k}$ נקבל שהם תורמים
לצפיפות הזרם הנ"ל:

$$\vec J = (-e)\cdot\frac{d^3k}{4\pi^3}\cdot\frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}_n(\vec k)}{\partial \vec k}$$

$$\vec{J}=\frac{-e}{\hbar}\frac{1}{4\pi^3}\int_{1^{st}BZ}d^3k\,\frac{\partial\mathcal{E}_n(\vec{k})}{\partial\vec{k}}$$ אם כל המצבים בפס מלאים בצורה הזרם הכולל הוא

לדוגמא,

$$J_x=-\frac{e}{\hbar}\frac{1}{4\pi^3}\int_{1^{st}BZ}dk_x\,dk_y\,dk_z\,\frac{\partial\mathcal{E}_n}{\partial k_x}$$

$$=-\frac{e}{\hbar}\frac{1}{4\pi^3}\int dk_y\,dk_z\left[\mathcal{E}_n(k_{x_1},k_y,k_z)-\mathcal{E}_n(k_{x_2},k_y,k_z)\right]$$

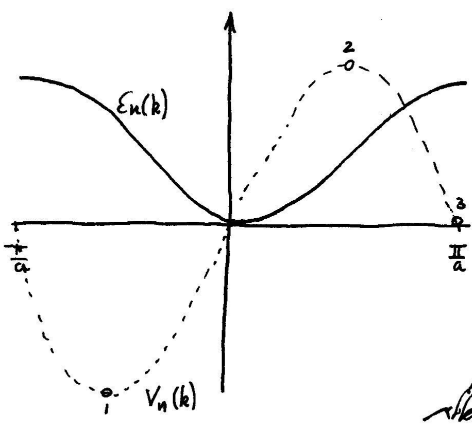
כאשר הנקודות (k_{x_1},k_y,k_z) ו (k_{x_2},k_y,k_z) נמצאות על שתי שפות נגדיות של ה 1^{st} BZ ומקושרות ע"י וקטור בשריג ההפוך $\vec{K}$. אך מכיוון שהגדרנו כבר ש $\mathcal{E}_n(\vec{k})=\mathcal{E}_n(\vec{k}+\vec{K})$ נקבל עבור פס מלא $\vec{J}=0$.

לדבר על band, Mott, Anderson נוב.

הגענו לכן למסקנה הבאה: הולכה חשמלית נובעת רק מאותם אלקטרונים הנמצאים בפסים חצי מלאים.
זו גם הסיבה לכך שמגדירים את המוליכים בהן הפס חצי מלא כמתכת ואת המערכת עם פסים מלאים כמבודדים.
$E_g\sim4eV$ conduction band valence band
במבודדים הפס התחתון - פס הערכיות מלא והפס העליון - פס ההולכה מופרד ע"י פער גדול כך שגם בטמפרטורת החדר הוא קרוב לריק. $e^{-\frac{E_g}{2kT}}\sim10^{-35}$ בחצי-מוליכים המצב דומה אלא שהפער קטן יותר 0.25-1eV ובטמפרטורת החדר אלקטרונים מעוררים מספר מספק כדי הולכה ומאפשרים הולכה $e^{-\frac{E_g}{2kT}}\sim10^{-2}$ מפס הערכיות ולכן יש הולכה אם כי לא טובה במיוחד.

2. **Bloch Oscillations:**

נחזור לדוגמא הזו הדיספרסיה שקיבלנו במודל tight binding במימד אחד ונבדוק מהו $V(k)=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial k}$ המתאים לכל מצב כזה



הפעלת שדה חשמלי קבוע E משנה k
בהתאם ל $\frac{dk}{dt}=-\frac{e}{\hbar}E$

$$\Leftarrow\quad k(t)=k(0)-\frac{e}{\hbar}Et$$

נעקוב אחרי אלקטרון המתחיל במצב ① ועם מופעל
שדה $-E$. k של המצב גדל באופן קבוע בזמן
בהתאם למשוואה לעיל. מהירות האלקטרון ההתחלתית שלילית
גדלה בהתמדה כשהאלקטרון עובר ממצב ① למצב ②
תאוצה זו של האלקטרון היא התנהגות לה אנו מצפים ממשוואות התנועה הקלאסיות של אלקטרון בשדה חשמלי.
מרגע שהאלקטרון הגיע למצב ② מהירותו קטנה כשהוא עובר ממצב ② למצב ③ ואז (לאחר שהוא מגיע
מנקודה השני של ה 1^{st} BZ) למצב ①. האלקטרון מאט למרות המצאות השדה החשמלי, ומתנייד
מתאפשר על קצות ה BZ. התנהגות מוזרה זו היא תוצאה של המציאות של הכוח הנוסף הפועל על
האלקטרון מהפוטנציאל המחזורי. קרוב לקצה ה BZ פוטנציאל זה אפקטיבי במיוחד בהחזרת Bragg של האלקטרון

לכן אם האלקטרון היה נע בין התנגשויות מרחק במרחב $\vec{k}$ הגדול מגודלו של ה BZ שדה חשמלי קבוע DC היה יכול להשרות זרם חילופין. התופעה כזו נקראת Bloch oscillations עד היום לא נצפתה עדיין (יתכן שיש לאחרונה עבודות נסיוניות לכך שהיא קיימת). הסיבה לכך היא שעבור ערכים סבירים של השדה החשמלי וזמן הרלקסציה τ המרחק שאותו עובר k בין התנגשויות קטן מאוד יחסית לגודל ה BZ. בינתיים אלה נוכל להשוות את המערכת לשעון מטוטלת ומנסים מאלקטרון להשלים את מסלולו הסגור על פני ה BZ שהם המאור מסלול מעגלי . ההתנגשות גורמת להשיב את האלקטרון למצבו ההתחלתי לכן הוא נע כל הזמן בסביבה הקרובה לסביבות ההתחלתית.

(עבור שדה חשמלי של $10^{-2}\frac{volt}{cm}$ ו $\tau = 10^{-14} sec$ $\frac{eE}{\hbar}\tau \sim 10^{-1} cm^{-1}$ ו $\frac{1}{a} \sim 10^{8} cm^{-1}$).

לצורך ה Bloch oscillations הדרושה תנועה קוהרנטית של אלקטרונים על פני כל ה BZ קשה מאוד להביא אטומים הנהוגים מאלקטרונים הנמצאים ליד קצה ה BZ ולכן "מואטים" בשדה החשמלי קיים ונאלצים לחזור באמצעות מושג ה"חור".

"חורים": אחת ההצלחות הגדולות ביותר של תורת הפסים היא היכולת להסביר מדוע מתכות מסוימות מתנהגות כאילו נושאי המטען שבהן הינם בעלי מטען חיובי, כפי שניתן להסיק לדוגמה מהמדידות של ה Hall coefficient. נראה כיצד הדבר נובע מתורת הפסים:

א. ראינו כי כל מצב מאוכלס בפס תורם $(-e)\frac{d^3k}{4\pi^3}\vec{V}(k)$ לצפיפות הזרם. לכן צפיפות הזרם הנישאת על ידי המצבים בפס נתונה על ידי

$$\vec{J} = (-e)\int_{\text{מצבים מאוכלסים}} \frac{d^3k}{4\pi^3}\vec{V}(k)$$

מכיון שפס מלא אינו נושא זרם

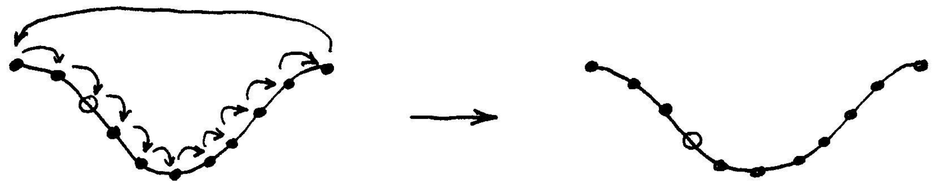
$$0 = (-e)\int_{\text{מצבים מאוכלסים}} \frac{d^3k}{4\pi^3}\vec{V}(k) + (-e)\int_{\text{מצבים לא מאוכלסים}} \frac{d^3k}{4\pi^3}\vec{V}(k)$$

נקבל

$$\vec{J} = (+e)\int_{\text{מצבים לא מאוכלסים}} \frac{d^3k}{4\pi^3}\vec{V}(k)$$

$\Leftarrow$ הזרם הנוצר מהמצבים המאוכלסים באלקטרונים בפס שווה לזרם במערכת בה מצבים אלה ריקים ואלו המצבים שהיו ריקים במערכת המקורית מלאים בחלקיקים עם מטען חיובי e^+.
באיזה מובן טבעי לתאר בתאור זה של המערכת? נראה כי זהו המצב אם המצבים הלא מאוכלסים המקוריים נמצאים ליד המקסימום של פס האנרגיה.

ה. המצבים הלא מאוכלסים בפס מתנהגים בזמן בהשפעת שדה חיצוני כאילו היו מלאים אלקטרונים (עם מטען $-e$)
לנושאים נבחון במערכת חד מימדית עם שדה חשמלי קבוע $-E$ ונבדוק איך מצב לא מאוכלס בתוך פס מלא.



חלקיק שהיה נמצא במצב זה חש בתאוצה

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k}\right)$$

ליד מקסימום של פס הערכיות נוכל לכתוב

$$\mathcal{E}(k) = \mathcal{E}(k_0) - A(k-k_0)^2$$

כאשר המקסימום ב k_0 ו $A>0$.

נגדיר את הגודל החיובי m^* הנקרא מסה אפקטיבית

$$A = \frac{\hbar^2}{2m^*}$$

לכן בסביבת k_0

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k} = -\frac{\hbar^2}{m^*}(k-k_0)$$

ולכן

$$a = -\frac{\hbar}{m^*}\frac{dk}{\partial t}$$

אבל $\frac{dk}{dt} = -\frac{e}{\hbar}E$

$$= \frac{e}{m^*}E$$

קיבלנו לכן כי כל עוד תנועת המצבים הלא מאוכלסים במרחב k מוגבלת לאזור הסמוך למקסימום הפס (כלומר אם הם נמצאים בסביבה זו במהלך המסלול, וגם, כפי שלמדנו, τ קטן כך שהם אינם יוצאים מסביבה זו למרחק רב בזמן זה) הם מתנהגים כאילו היו מטענים חיוביים בעלי מסה m^*.