# MODELLO AD ELETTRONE QUASI LIBERO

PIERFRANCESCO URBANI

Si vuole discutere il modello di un cristallo in cui il potenziale periodico può essere trattato come una piccola perturbazione all'hamiltoniana di elettrone libero. Supponiamo quindi che l'hamiltoniana imperturbata sia proprio

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 \tag{1}$$

e la perturbazione sia il potenziale cristallino, periodico sul reticolo di Bravais

$$V(\vec{r}) = V\left(\vec{r} + \vec{R}\right) \qquad \vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \,. \tag{2}$$

Supponiamo che il volume del cristallo sia

$$\Omega = N_1 N_2 N_3 \nu \tag{3}$$

dove $N_1$, $N_2$ e $N_3$ sono il numero di celle per ogni direzione del reticolo di Bravais e $\nu$ è il volume della cella primitiva. Poichè il potenziale è periodico possiamo scomporlo in serie di Fourier tridimensionale:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{\mathrm{K}}} V_{\vec{\mathrm{K}}} e^{i\vec{\mathrm{K}}\cdot\vec{r}} \tag{4}$$

dove

$$V_{\vec{\mathrm{K}}} = \frac{1}{\nu}\int_{\nu} V(\vec{r})\, e^{-i\vec{\mathrm{K}}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \tag{5}$$

Determiniamo le condizioni a cui deve soddisfare il vettore $\vec{\mathrm{K}}$. Dalle condizioni per la periodicità del potenziale si ricava che

$$V\left(\vec{r} + \vec{R}\right) = \sum_{\vec{\mathrm{K}}} V_{\vec{\mathrm{K}}} e^{i\vec{\mathrm{K}}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{\mathrm{K}}\cdot\vec{R}} = \sum_{\vec{\mathrm{K}}} V_{\vec{\mathrm{K}}} e^{i\vec{\mathrm{K}}\cdot\vec{r}} = V(\vec{r}) \qquad \forall\vec{R}\,; \tag{6}$$

ne segue che deve essere

$$e^{i\vec{\mathrm{K}}\cdot\vec{R}} = 1 \tag{7}$$

da cui si ricava che se esprimiamo $\vec{\mathrm{K}}$ sulla base sei vettori del reticolo reciproco

$$\vec{\mathrm{K}} = \alpha_1\vec{b}_1 + \alpha_2\vec{b}_2 + \alpha_3\vec{b}_3 \qquad \vec{a}_i\cdot\vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{8}$$

deve essere che

$$(\alpha_1,\ \alpha_2,\ \alpha_3) \in \mathbb{Z}^3 \,. \tag{9}$$

Determiniamo ora le autofunzioni dell'hamiltoniana imperturbata. Tali sono le funzioni

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{10}$$

in cui, se imponiamo le condizioni di Born-von Karman, vediamo che il vettore $\vec{k}$ deve essere della forma

$$\vec{k} = \frac{\sigma_1}{N_1}\vec{a}_1 + \frac{\sigma_2}{N_2}\vec{a}_2 + \frac{\sigma_3}{N_3}\vec{a}_3 \qquad (\sigma_1,\ \sigma_2,\ \sigma_3) \in \mathbb{Z}^3 \,. \tag{11}$$

Verifichiamo che tali funzioni d'onda sono autostati dell'hamiltoniana imperturbata. Si ha che

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = i\left(\vec{k}\cdot\hat{\imath}\right)\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \implies \frac{\partial^2}{\partial x^2}\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = -\left(\vec{k}\cdot\hat{\imath}\right)^2\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{12}$$

e analogamente

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2}\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = -\left(\vec{k}\cdot\hat{\jmath}\right)^2\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \qquad \frac{\partial^2}{\partial z^2}\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = -\left(\vec{k}\cdot\hat{\lambda}\right)^2\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{13}$$

dove $\hat{\imath}$, $\hat{\jmath}$ e $\hat{\lambda}$ sono la terna cartesiana di vettori unitari di base. Ne segue che

$$H_0\psi_{\vec{k}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\vec{k}\cdot\hat{\imath}\right)^2 + \left(\vec{k}\cdot\hat{\jmath}\right)^2 + \left(\vec{k}\cdot\hat{\lambda}\right)^2\right]\psi_{\vec{k}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}\right|^2\psi_{\vec{k}} \,. \tag{14}$$

Applichiamo ora la teoria delle perturbazioni per calcolare le correzioni agli autovalori dell'hamiltoniana. Si ha che

$$\Delta E_{\vec{k}} = \left\langle\psi_{\vec{k}}\right| V(\vec{r}) \left|\psi_{\vec{k}}\right\rangle + \sum_{\vec{\sigma}\neq\vec{k}} \frac{\left|\left\langle\psi_{\vec{k}}\right| V(\vec{r}) \left|\psi_{\vec{k}}\right\rangle\right|^2}{E_{\vec{\sigma}} - E_{\vec{k}}} \tag{15}$$

Naturalmente la teoria delle perturbazioni non degenere fallisce drammaticamente quando è applicata a stati degeneri visto che il denominatore nella (15) si annulla. Nel caso in cui ci sia un insieme di stati degeneri allora occorre diagonalizzare la matrice del potenziale cristallino; gli autovalori costituiscono le correzioni al prim'ordine dell'energia dei livelli imperturbati. Supponiamo quindi che, ad esempio, $\psi_{\vec{k}_1}$ e $\psi_{\vec{k}_2}$ siano due funzioni d'onda degeneri cioè che $|\vec{k}_1|^2 = |\vec{k}_2|^2$. Per calcolare le correzioni all'energia dobbiamo calcolare gli elementi di matrice di $V$. Si ha quindi che

$$\left\langle \psi_{\vec{k}_1} \middle| V(\vec{r}) \middle| \psi_{\vec{k}_2} \right\rangle = \frac{1}{\Omega} \int_\Omega V(\vec{r})\, e^{i(\vec{k}_2-\vec{k}_1)\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{\mathrm{K}}} V_{\vec{\mathrm{K}}} \int_\Omega e^{i[\vec{\mathrm{K}}-(\vec{k}_1-\vec{k}_2)]\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}\,. \tag{16}$$

L'unico accorgimento che dobbiamo ora adottare nell'effettuare l'integrale riguarda le coordinate di integrazione. Eseguire l'integrale in coordinate cartesiane è difficile. Quello che conviene fare invece, è sfruttare la simmetria del reticolo di Bravais ed integrare in coordinate reticolari. L'integrale si trasforma nel seguente modo

$$\left\langle \psi_{\vec{k}_1} \middle| V(\vec{r}) \middle| \psi_{\vec{k}_2} \right\rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{\mathrm{K}}} V_{\vec{\mathrm{K}}} J \int_\Omega e^{i[\vec{\mathrm{K}}-(\vec{k}_1-\vec{k}_2)]\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} = \tag{17}$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{\mathrm{K}}} V_{\vec{\mathrm{K}}} J \int_0^{N_1} dz_1 \exp\left\{2\pi i z_1 \left[\alpha_1 - \left(\frac{\sigma_1-\omega_1}{N_1}\right)\right]\right\} \cdot \tag{18}$$

$$\cdot \int_0^{N_2} dz_2 \exp\left\{2\pi i z_2 \left[\alpha_2 - \left(\frac{\sigma_2-\omega_2}{N_2}\right)\right]\right\} \int_0^{N_3} dz_3 \exp\left\{2\pi i z_3 \left[\alpha_3 - \left(\frac{\sigma_3-\omega_3}{N_3}\right)\right]\right\} \tag{19}$$

dove $J$ è lo jacobiano del cambio di coordinate che nel nostro caso è pari al volume della cella elementare $\nu$ e $\sigma_i$ e $\omega_i$ sono le coordinate dei vettori $\vec{k}_1$ e $\vec{k}_2$

$$\vec{k}_1 = \sum_{i=1}^{3} \frac{\sigma_i}{N_i}\vec{a}_i \qquad \vec{k}_2 = \sum_{i=1}^{3} \frac{\omega_i}{N_i}\vec{a}_i \tag{20}$$

Da queste considerazioni segue che, poichè $\Omega = N_1 N_2 N_3 \nu$,

$$\left\langle \psi_{\vec{k}_1} \middle| V(\vec{r}) \middle| \psi_{\vec{k}_2} \right\rangle = \sum_{\vec{\mathrm{K}}} \left\{ V_{\vec{\mathrm{K}}} \prod_{\gamma=1}^{3} \left[ \frac{1}{N_\gamma} \int_0^{N_\gamma} dz_\gamma \exp\left\{2\pi i z_\gamma \left[\alpha_\gamma - \left(\frac{\sigma_\gamma-\omega_\gamma}{N_\gamma}\right)\right]\right\}\right]\right\}\,. \tag{21}$$

svolgiamo l'integrale

$$\frac{1}{N_\gamma} \int_0^{N_\gamma} dz_\gamma \exp\left\{2\pi i z_\gamma \left[\alpha_\gamma - \left(\frac{\sigma_\gamma-\omega_\gamma}{N_\gamma}\right)\right]\right\} = \frac{\exp\left\{2\pi i \left[N_\gamma\alpha_\gamma - (\sigma_\gamma-\omega_\gamma)\right]\right\} - 1}{2\pi i \left[N_\gamma\alpha_\gamma - (\sigma_\gamma-\omega_\gamma)\right]} = \tag{22}$$

$$= \exp\left\{\pi i \left[N_\gamma\alpha_\gamma - (\sigma_\gamma-\omega_\gamma)\right]\right\} \frac{\sin\left[\pi \left[N_\gamma\alpha_\gamma - (\sigma_\gamma-\omega_\gamma)\right]\right]}{\pi \left[N_\gamma\alpha_\gamma - (\sigma_\gamma-\omega_\gamma)\right]} = \delta_{N_\gamma\alpha_\gamma,(\sigma_\gamma-\omega_\gamma)}\,. \tag{23}$$

Ne segue che l'elemento di matrice è dato da

$$\left\langle \psi_{\vec{k}_1} \middle| V(\vec{r}) \middle| \psi_{\vec{k}_2} \right\rangle = \sum_{\vec{\mathrm{K}}} V_{\vec{\mathrm{K}}} \delta_{N_1\alpha_1,(\sigma_1-\omega_1)} \delta_{N_2\alpha_2,(\sigma_2-\omega_2)} \delta_{N_3\alpha_3,(\sigma_3-\omega_3)} \tag{24}$$

cioè, si ha che

$$\left\langle \psi_{\vec{k}_1} \middle| V(\vec{r}) \middle| \psi_{\vec{k}_2} \right\rangle = \sum_{\vec{\mathrm{K}}} V_{\vec{\mathrm{K}}} \delta_{\vec{\mathrm{K}},(\vec{k}_1-\vec{k}_2)}\,. \tag{25}$$

L'ultima uguaglianza equivale a dire che si ha uno split dei livelli energetici solo nel caso in cui

$$\vec{\mathrm{K}} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 \implies \left|\vec{k}_2\right|^2 = \left|\vec{k}_1\right|^2 + \left|\vec{\mathrm{K}}_2\right|^2 - 2\vec{k}_1 \cdot \vec{\mathrm{K}} \tag{26}$$

da cui ricaviamo che

$$\vec{k}_1 \cdot \hat{\mathrm{K}} = \frac{\left|\vec{\mathrm{K}}_2\right|}{2} \tag{27}$$

che è la condizione de von Laue.