

Teoría de transiciones interbanda

Sistema de electrones independientes
en un campo externo

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \vec{e} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \text{c.c.}$$

$$= 2|A_0| \vec{e} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)$$

Hamiltoniano electrónico

$$H = \frac{(\hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad , \quad e = -|e|$$

$$H_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\vec{r})$$

$$H = H_0 + W \quad , \quad W = \frac{e}{2mc} (\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \hat{\vec{p}}) + \frac{e^2 A^2}{2mc^2}$$

$$(\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A}) \Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (A_x \Psi) = -i\hbar \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} \right) \Psi - i\hbar A_x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad \text{2do orden}$$

Sumando ~~+ $\vec{p} \cdot \vec{A}$~~ $\vec{p}_x A_x \Psi + \vec{p}_y A_y \Psi + \vec{p}_z A_z \Psi$

$$(\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A}) \Psi = -i\hbar (\nabla \cdot \vec{A}) \Psi + \vec{A} \cdot \hat{\vec{p}} \Psi$$

, $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ para la
onda plana.

Como $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ para la onda transversal,
tenemos

$$W = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \hat{\vec{p}} \quad \text{se desprecia el término } A^2$$

Probabilidad cuántica de transición $i \rightarrow j$

$$P_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle j | W | i \rangle|^2 \delta(E_j - E_i - \hbar\omega)$$

$$P_{j \rightarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i | W | j \rangle|^2 \delta(E_i - E_j + \hbar\omega)$$

Si $E_i < E_j$, el 1er término es absorción
el 2do término es emisión inducida

$$|\langle j | W | i \rangle|^2 = \left(\frac{e A_0}{mc} \right)^2 |\langle \psi_j | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{e} \cdot \hat{\vec{p}} | \psi_i \rangle|^2$$

$$|\langle i | W | j \rangle|^2 = \left(\frac{e A_0}{mc} \right)^2 |\langle \psi_i | e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{e} \cdot \hat{\vec{p}} | \psi_j \rangle|^2$$

en equilibrio

Sea $f(E)$ la función de ocupación (Fermi Dirac)

Probabilidad de transición neta, introduciendo el principio de Pauli

$$W(\vec{q}, \omega) = \sum_{i,j} P_{i \rightarrow j} f(E_i) (1 - f(E_j)) - P_{j \rightarrow i} f(E_j) (1 - f(E_i))$$

Simplificando

$$W(\vec{q}, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{i,j} \left| \langle \psi_j | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{e} \cdot \hat{\vec{p}} | \psi_i \rangle \right|^2$$

$$* (f(E_i) - f(E_j)) \delta(E_j - E_i - \hbar\omega)$$

Pauli

Conservación de energía

Energía absorbida por unidad de tiempo

$$P = \hbar\omega W(\vec{q}, \omega)$$

↑
cuantización del campo electromagnético

Relación entre las constantes ópticas y
~~trans~~ probabilidad de transición

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = N^2 = (n + i\kappa)^2$$

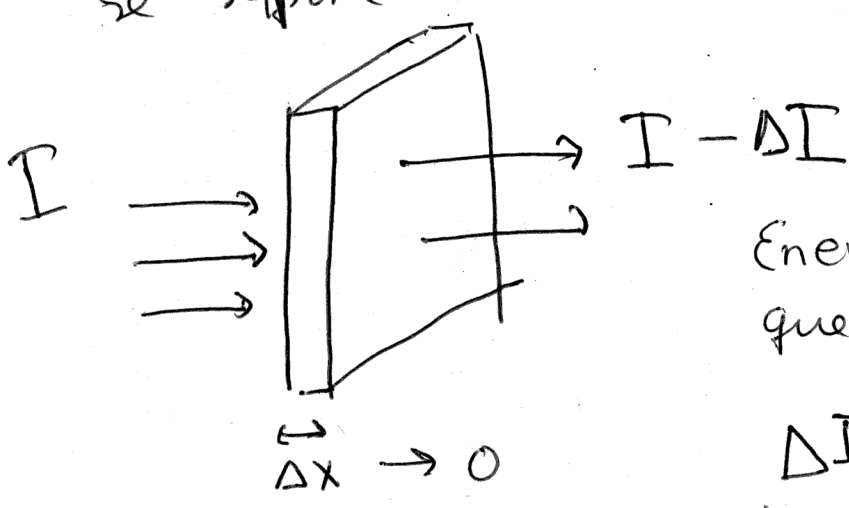
$$\epsilon_2 = 2n\kappa$$

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} \quad \epsilon_2 = \frac{nc}{\omega} \alpha$$

Tenemos que la energía absorbida por unidad de tiempo

es $P = \frac{1}{2} \omega W(\vec{r}, \omega)$

En una región tan pequeña que la intensidad
 se supone constante.



$$I = \frac{\Delta U}{S \Delta t} = P$$

Energía absorbida es la
 que pierde la onda "plana"

$$\underbrace{\Delta I S \Delta t}_{\text{perdida al}} = \underbrace{P \Delta t}_{\substack{\text{absorbida por los} \\ \text{electrones}}}$$

atravesar $S, \Delta x$

Ley de Beer $I = I_0 e^{-\alpha x}$
 $dI = -\alpha I_0 e^{-\alpha x} dx$
 $dI = -\alpha I dx \rightarrow$

$$\alpha I \underbrace{\Delta x S}_V = P$$

Entonces tenemos

$$\alpha I V = P$$

$$\alpha = \frac{P}{VI}$$

promedio temporal

$$I = \frac{c}{4\pi} \overline{|\vec{E} \times \vec{H}|} \quad \text{en CGS} \quad \left(\overline{|\vec{E} \times \vec{H}|} \text{ en SI} \right)$$

Tenemos la onda definida por

$$\begin{aligned} \vec{A} &= \vec{A}_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \text{c.c.} \\ &= 2\vec{A}_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t) \end{aligned}$$

$$\text{En CGS: } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} =$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}, \quad \vec{B} = \mu \vec{H}$$

$\mu = 1$ (no magnético)

Haciendo las derivadas se obtiene

$$I = \frac{c}{4\pi} \overline{|\vec{E} \times \vec{H}|} = \frac{c}{4\pi} \frac{q\omega}{c} A_0^2 \underbrace{\overline{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)}}_{= 1/2}$$
$$\boxed{I = \frac{q\omega}{2\pi} A_0^2}$$

$$\alpha = \frac{P}{V \frac{q\omega}{2\pi} A_0^2} = \frac{2\pi}{q\omega} \frac{\hbar \cancel{q} W(\vec{q}, \omega)}{V A_0^2}$$

Ley de dispersion $\omega = vq = \frac{c}{n} q$

$$\frac{1}{q} = \frac{c}{n\omega}$$

$$\alpha = \frac{2\pi c \hbar}{n\omega} \frac{W(\vec{q}, \omega)}{V A_0}$$

↑
Problema.

$$\epsilon_2 = \frac{n c \alpha}{\omega} = \frac{2\pi \hbar c^2}{\omega^2} \frac{W(\vec{q}, \omega)}{V A_0}$$

$$\epsilon_2 = \frac{2\pi \hbar c^2}{\omega^2} \frac{1}{V} \frac{W(\vec{q}, \omega)}{A_0}$$

Todo se puede
calcular.

Note que W es proporcional
a V .

Sumando todo tenemos.

$$\begin{aligned} \epsilon_2(\vec{q}, \omega) &= \frac{2\pi \hbar c^2}{\omega^2} \frac{1}{V} \frac{W(\vec{q}, \omega)}{A_0^2} \\ &= \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \frac{1}{V} \sum_{i,j} \left| \langle \psi_j | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{e} \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle \right|^2 \\ &\quad \times (f(E_i) - f(E_j)) \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) \end{aligned}$$

En el texto de Grosso & Pastorelli consideran aprox.

- degeneración de espín = 2.

- no spin-orbit, estados puros $\uparrow$ o $\downarrow$

- $\langle \psi_j | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{e} \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle = 0$ si $i \neq j$ tienen distinto spin

↙ factor 2 por spin

$$\epsilon_2(\vec{q}, \omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \frac{1}{V} \sum_{i,j} \dots \dots \dots$$

suma de todos los números cuánticos

excepto espín. ~~(mitad)~~

Cada suma tiene la

mitad de términos

Después de verificar que $\epsilon_2(\vec{q}, -\omega) = -\epsilon_2(\vec{q}, \omega)$,
se puede usar

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_2(\vec{q}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$\epsilon_2(\vec{q}, \omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \frac{1}{V} \hbar^2 \sum_{ij} |\langle j | \hat{\vec{r}} | i \rangle|^2 [f(E_i) - f(E_j)] \frac{\delta(E_j - E_i - \hbar\omega)}{\hbar^2 \omega^2}$$

En efecto, haciendo $\omega \rightarrow -\omega$, $E_i \rightleftharpoons E_j$, el único cambio es $[f(E_j) - f(E_i)]$
Luego,

$$\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta(E_j - E_i - \hbar\omega')}{\hbar^2 \omega'^2 (\hbar\omega' - \omega\hbar)} d\hbar\omega' \rightarrow \hbar\omega' = E_j - E_i$$

$$= \frac{1}{\pi} \frac{1}{(E_j - E_i)^2 (E_j - E_i - \hbar\omega)}$$

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \frac{1}{V} \frac{\hbar^2}{\pi} \sum_{ij} \frac{|\langle j | \hat{\vec{r}} | i \rangle|^2 [f(E_i) - f(E_j)]}{(E_j - E_i)^2 (E_j - E_i - \hbar\omega)}$$

$$= 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \frac{1}{V} \sum_{ij} \frac{|\langle \psi_j | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{e} \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle|^2 [f(E_i) - f(E_j)]}{(E_j - E_i)^2 / \hbar^2 (E_j - E_i - \hbar\omega)}$$

Verifique que $\epsilon_1(\vec{q}, -\omega) = \epsilon_1(\vec{q}, \omega)$

Notemos que

$$\frac{1}{x - i\eta} = \frac{x + i\eta}{(x - i\eta)(x + i\eta)} = \frac{x}{x^2 + \eta^2} + \frac{i\eta}{x^2 + \eta^2}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x^2 + \eta^2} = \frac{1}{\eta} \arctan\left(\frac{x}{\eta}\right) \Big|_{-\infty}^{\infty} = \frac{\pi}{\eta}$$

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\eta}{x^2 + \eta^2} = \pi \delta(x)$$

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{x}{x^2 + \eta^2} = \frac{1}{x}$$

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x - i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{x} + i\pi \delta(x)$$

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{(E_j - E_i - \hbar\omega) - i\eta} = \mathcal{P} \underbrace{\frac{1}{E_j - E_i - \hbar\omega}}_{\text{en } \epsilon_1} + i\pi \underbrace{\delta(E_j - E_i - \hbar\omega)}_{\text{en } \epsilon_2}$$

Entonces, se puede escribir una expresion para la ϵ compleja

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \frac{1}{V} \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{i,j} \frac{|\langle \Psi_j | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{e}_0 \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle|^2 [f(E_i) - f(E_j)]}{(E_j - E_i)^2 / \hbar^2 (E_j - E_i - \hbar\omega - i\eta)}$$

Generalmente se ignora el $\lim_{\eta \rightarrow 0}$ y se usa un valor finito para η . Mi justificación es que los estados electrónicos tienen un tiempo de vida, ocasionado por la interacción electron-electron, electron-fonón, etc.

Reemplazando $E_j \rightarrow E_j - i\frac{\Gamma}{2}$

en la función de onda de los estados estacionarios

$$\Psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_j - i\frac{\Gamma}{2})t} \Psi(0) = e^{-\frac{\Gamma}{2\hbar}t} e^{-\frac{iE_j}{\hbar}t} \Psi(0)$$

$$|\Psi(t)|^2 = e^{-\frac{\Gamma}{\hbar}t} |\Psi(0)|^2 = e^{-\frac{t}{\tau}} |\Psi(0)|^2$$

Es una función evanescente con $\tau = \frac{\hbar}{\Gamma}$.

Luego $\eta = \frac{\Gamma_j}{2} - \frac{\Gamma_i}{2}$ y nunca ocurre la casualidad de ser $\eta = 0$.

Notes

1) Para ~~campos~~ campos $\vec{E}(\vec{r}, t)$ longitudinales, ver deducir en Cap. 7 de la función dieléctrica longitudinal

2) La $\sum_{ij}$ es universal, salvo el espín.

3) Si $H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(\vec{r})$

$$[H, x] = \frac{1}{2m} [p_x^2, x] + \cancel{[V(\vec{r}), x]}^0$$

$$= -\frac{i\hbar}{m} p_x$$

, usando $[x, p_x] = i\hbar$

$$[H, \vec{r}] = -\frac{i\hbar}{m} \hat{\vec{p}} \quad \text{o} \quad \hat{\vec{p}} = \frac{im}{\hbar} [H, \vec{r}]$$

Onda larga $q \approx 0$

$$\langle \psi_j | \vec{e} \cdot \hat{\vec{p}} | \psi_i \rangle = \frac{im}{\hbar} \vec{e} \cdot \langle \psi_j | \hat{H} \vec{r} - \vec{r} \hat{H} | \psi_i \rangle$$

$$= \frac{im}{\hbar} \vec{e} \cdot \left[E_j \langle \psi_j | \vec{r} | \psi_i \rangle - \langle \psi_j | \vec{r} | \psi_i \rangle E_i \right]$$

$$= \frac{im(E_j - E_i)}{\hbar} \vec{e} \cdot \langle \psi_j | (-e) \vec{r} | \psi_i \rangle = \frac{m}{i\hbar e} \omega_{ji} \vec{e} \cdot \vec{d}_{ji}$$

momento dipolar $\vec{d}_{ji}$

Ahora veremos los elementos matriciales $\langle \psi_j | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{e} \cdot \vec{p} | \psi_i \rangle$

La simetría de periodicidad traslacional de los cristales permite considerar (teorema de Bloch) las funciones de onda con esta expresión

$$\psi(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{Funciones de Bloch}$$

donde $U(\vec{k})$ es periódica

$$U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = U_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\text{si } \vec{R} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3, \quad m_i \in \mathbb{Z}$$

$\vec{a}_i$ son los vectores primitivos

Resulta muy útil el concepto de la red recíproca

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3, \quad m_i \in \mathbb{Z}$$

$\vec{b}_j$ son los vectores primitivos de la red recíproca

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

Prop. importante $\boxed{\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}} \quad \left(\begin{array}{l} i=1,2,3 \\ j=1,2,3 \end{array} \right)$

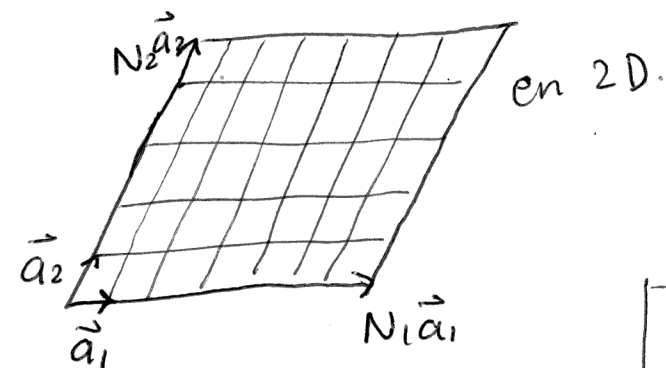
Teorema de Fourier: Toda función periódica, tal que $f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r})$ se puede expresar

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}},$$

donde $f_{\vec{G}} = \frac{1}{V} \int_V f(\vec{r}) d^3r$

Se "prueba" por sustitución directa y usando la definición de $\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$

Cuantización de los $\vec{k}$. Si el cristal se compone de $N = N_1 N_2 N_3$ celdas primitivas (ver esquema) y se impone condición de Born-vonKarman a las funciones de Bloch



Impone condición de Born-vonKarman a las funciones de Bloch

$$\Psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \Psi(\vec{r}), \text{ se}$$

llega a la condición de

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

Cualquier propiedad física es periódica con periodos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Las funciones de onda $\Psi(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} u(\vec{r})$

no son propiedades físicas. La condición de Born-von Karman es una alternativa conveniente a otras condiciones de frontera

posibles, como $\Psi(\infty) = 0$, y para una cristal macroscópico, no debe afectar propiedades que son intrínsecas del material y no dependen de la forma o el volumen, por ejemplo, densidad, energía interna, función dieléctrica. Para cristales con dimensiones $< 100 \text{ nm}$ esto deja de cumplirse y entramos en el dominio de la nanociencia y nanotecnología.

El teorema de Fourier permite expresar las funciones de Bloch así

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} u(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}} \frac{e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}}$$

Consideremos $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_1$, donde $\vec{G}_1 \in \text{red recíproca}$

$$\begin{aligned} \Psi_{k'}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} \frac{u_{\vec{G}}}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}_1 + \vec{G})\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}_1 + \vec{G})\cdot\vec{r}} = \frac{e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} \tilde{u}(\vec{r}) \end{aligned}$$

$\tilde{u}(\vec{r})$ es también una función periódica.

Esto permite restringir los $\vec{k}$ a una celda unidad de la red periódica, y buscar todos los $u(\vec{r})$ para $\rightarrow$

→ cada valor de $\vec{k}$. Entonces, restringimos

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

Si $n_i = N_i$, entonces el $\vec{k}_{N_i}$ se diferencia del $\vec{k}_0$ en el vector $\vec{G}_i = \vec{b}_i$.

Si se considera el espacio continuo de vectores $\vec{k}$, cada $\vec{k}_{n_1 n_2 n_3}$ ocupa un volumen

$$\Delta^3 k = \frac{\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3}{N_1 N_2 N_3}$$

Usando la definición de los $\vec{b}_j$ es fácil probar que $\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$, $\Omega = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \text{Volumen de celda primitiva}$

$$N_1 N_2 N_3 \Omega = V \quad \text{volumen del cristal}$$

$\Delta^3 k = \frac{(2\pi)^3}{V}$ es el "volumen" que ocupa un $\vec{k}$ cuantizado en el espacio $\vec{k}$.

Esto permite hacer la siguiente transformación

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int f(\vec{k}) d^3 k$$

Para cristales macroscópicos de 1mm de lado, $N_i \sim 10^6 - 10^7$

Alternativamente al conjunto de $\vec{k}$ dentro de la celda primitiva de la red recíproca, se suele considerar la primera zona de Brillouin (1ZB). Los $\vec{k}$ siguen siendo $\frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3$, pero no se restringen de forma que $\vec{k}$ está más cerca de $\vec{0}$ que de cualquier $\vec{G} \neq 0$. Es la misma cantidad de puntos y los 2 conjuntos de $\vec{k}$ son equivalentes (son iguales o se diferencian en $\pm \vec{b}_j$)

Funciones de Bloch del cristal

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} U_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

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

n es un índice que especifica un ordenamiento,

Distinguimos dos clases

$$n = \begin{cases} v & : \text{bandas de valencia. Ocupadas a } T=0 \\ c & : \text{bandas de conducción. Estados desocupados a } T=0 \end{cases}$$

En lo adelante, consideramos

$$\Psi_i = \Psi_{v\vec{k}_i}(\vec{r}), \quad f(E_i) = 1 \quad \left. \vphantom{\Psi_i = \Psi_{v\vec{k}_i}(\vec{r})} \right\} T=0.$$

$$\Psi_j = \Psi_{c\vec{k}_j}(\vec{r}), \quad f(E_j) = 0$$

$$\langle \psi_{\vec{k}j} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{e}\cdot\hat{\vec{p}} | \psi_{\vec{k}i} \rangle$$

$$= \int \frac{e^{-i\vec{k}_j\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} \psi_{\vec{k}j}^* e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{e}\cdot\hat{\vec{p}} \frac{e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} \psi_{\vec{k}i} dV$$

Veamos el efecto del operador $\vec{e}\cdot\hat{\vec{p}} = \vec{e}\cdot(-i\hbar\nabla)$

$$\begin{aligned} -i\hbar \vec{e}\cdot\nabla (e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}} \psi_{\vec{k}i}(\vec{r})) &= -i\hbar \vec{e}\cdot(\nabla e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}}) \psi_{\vec{k}i} \\ &= \vec{e}\cdot(\hbar\vec{k}_i) e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}} \psi_{\vec{k}i} + \frac{-i\hbar e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}} \vec{e}\cdot\nabla \psi_{\vec{k}i}}{e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}}} \end{aligned}$$

desarrollando $\psi_{\vec{k}i} = \sum_{\vec{G}} \psi_{\vec{k}i}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$,

$$\psi_{\vec{k}j} = \sum_{\vec{G}'} \psi_{\vec{k}j}(\vec{G}') e^{i\vec{G}'\cdot\vec{r}}$$

se puede llevar la integral a la forma,

$$\langle \psi_{\vec{k}j} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{e}\cdot\hat{\vec{p}} | \psi_{\vec{k}i} \rangle = \frac{1}{V} \int_V e^{i(\vec{q}-\vec{k}_j+\vec{k}_i)\cdot\vec{r}} F(\vec{r}) d^3r$$

donde

$$F(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}j}^* \left[(\vec{e}\cdot\hbar\vec{k}_i) \psi_{\vec{k}i} + \vec{e}\cdot(\hat{\vec{p}}\psi_{\vec{k}i}) \right] = \underbrace{\sum_{\vec{G}} F_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}}_{\text{periódica}}$$

Las integrales del tipo $\int e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} F(\vec{r}) d^3r$
son distintas de 0, sólo si $\vec{k}$ es un vector de
la red recíproca.

$$\int e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} F_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} d^3r$$

$$= \sum_{\vec{G}} F_{\vec{G}} \int_V e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d^3r$$

Si $\vec{k} = -\vec{G}_0$, $\int_V e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d^3r = V \delta_{\vec{G}, \vec{G}_0}$

$\int e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} F(\vec{r}) d^3r = V F_{\vec{G}_0}$; si $\vec{k} = -\vec{G}_0$

Lo anterior induce $\vec{G}_0 = 0$.

Si $\vec{k} = -\vec{G}_0 + \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3$, es sencillo
demostrar que la integral da 0, con $n_i \neq 0$.

Por tanto

$$\frac{1}{V} \int e^{i(\vec{q}-\vec{k}_j+\vec{k}_i)\cdot\vec{r}} F(\vec{r}) d^3r = \underline{F_{\vec{G}_0}} \delta_{\vec{q}-\vec{k}_j+\vec{k}_i, -\vec{G}_0}$$

de lo cual

$$\boxed{\vec{k}_j = \vec{k}_i + \vec{q} + \vec{G}_0}$$

también $\vec{q}$ debe estar
cuantizado. ¿Sorprende?

Sea $\Delta \vec{k} = \vec{k}_j - \vec{k}_i$, el cambio de $\vec{k}$ en la transición

$$\psi_{\vec{k}_i} \xrightarrow{\text{foton } \vec{q}} \psi_{\vec{k}_j}$$

$$\Delta \vec{k} = \vec{q} + \vec{G}_0$$

Para luz visible o UV $q = \frac{2\pi}{\lambda} \approx \frac{6}{6 \times 10^{-7} \text{ m}} \sim 10^7 \text{ m}^{-1}$

$\min |\vec{G}_0| \sim \frac{2\pi}{a}$, con $a \approx 10^{-10} \text{ m}$.

$\min |\vec{G}_0| \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$, 10^3 mayor que $|\vec{q}|$.

$\vec{k}_i, \vec{k}_j$ están restringidos a la red recíproca de la red real

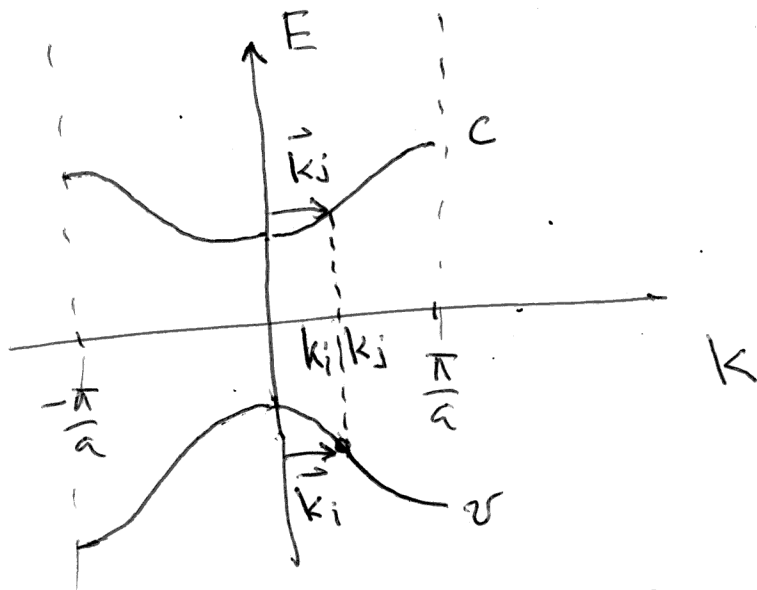
$\Delta \vec{k}$ también, si no fuese así, habría $\vec{k}_j = \vec{k}_i + \vec{G}$, pero eso ya se descartó.

Única solución: $\vec{G}_0 = \vec{0}$,

$$\vec{k}_j = \vec{k}_i + \vec{q} \Rightarrow \vec{k}_j \approx \vec{k}_i$$

A menos que sea necesario, consideraremos $\vec{k}_j = \vec{k}_i = \vec{k}$

En un diagrama de bandas (en 1D, por simplicidad)

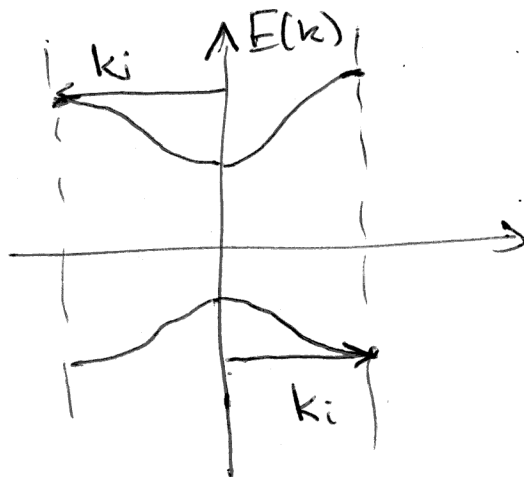


Recall, $E(k)$ son funciones periódicas, sólo es necesario considerar un período.

$$k_j = k_i + q, \text{ pero } q \ll \frac{\pi}{a} \left(\begin{array}{l} 10^3 \text{ veces} \\ \text{menor} \end{array} \right)$$

Visualmente, $k_i = k_j$. Se dicen "transiciones verticales".

Puede darse este caso extremo



Como q no es exactamente 0, puede darse

$$k_i = \frac{\pi}{a}, \quad k_j = -\frac{\pi}{a} + \frac{1}{N_1} \frac{\pi}{a}$$

$$q = -\frac{1}{N_1} \frac{\pi}{a} \quad N_1 \gg 1$$

$$\Downarrow$$

$$k_j - k_i = \frac{2\pi}{a}$$

Como $E(k)$ es periódica, da lo mismo considerar $k_j = k_i$

Con la simplificación $\vec{k}_i = \vec{k}_f = \vec{k}$, $\vec{q} \approx 0$,
la función dielectrica queda.

$$\epsilon(\vec{q} \approx 0, \omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_{c,v} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{|\langle \Psi_{c\vec{k}} | \vec{e} \cdot \hat{\vec{p}} | \Psi_{v\vec{k}} \rangle|^2}{(E_{c\vec{k}} - E_{v\vec{k}})^2 / \hbar^2 (E_{c\vec{k}} - E_{v\vec{k}} - \hbar\omega - i\eta)}$$

aquí estamos considerando $f(E_{c\vec{k}}) = 0$, $f(E_{v\vec{k}}) = 1$.
y obviaremos la notación de límite cuando $\eta \rightarrow 0$
Como vimos antes

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int f(\vec{k}) d^3k$$

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_{c,v} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{|\vec{e} \cdot \vec{p}_{cv}(\vec{k})|^2}{(E_{c\vec{k}} - E_{v\vec{k}})^2 / \hbar^2} \cdot \frac{1}{E_{c\vec{k}} - E_{v\vec{k}} - \hbar\omega - i\eta}$$

donde $\vec{p}_{cv}(\vec{k}) = \langle \Psi_{c\vec{k}} | \hat{\vec{p}} | \Psi_{v\vec{k}} \rangle$

Nos enfocaremos en la parte imaginaria

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m\omega^2} \sum_{c,v} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} |\vec{e} \cdot \vec{p}_{cv}(\vec{k})|^2 \delta(E_{c\vec{k}} - E_{v\vec{k}} - \hbar\omega)$$

se usó $\omega = \frac{E_{c\vec{k}} - E_{v\vec{k}}}{\hbar}$ restringida por la
función delta.

La integral en el espacio k se convierte en integral de superficie

$$\delta(f(\vec{k})) d^3k = \frac{dS_k dk_{\perp}}{|\nabla_k f(\vec{k})|_{\vec{k} \in S_k}}$$

donde S_k es la superficie definida por $f(\vec{k})=0$

Para nuestro problema

$$f(\vec{k}) = E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega$$

$$\begin{aligned} E_c(\vec{k}) &\equiv E_{c\vec{k}} \\ E_v(\vec{k}) &\equiv E_{v\vec{k}} \end{aligned}$$

Por lo tanto, la integral

$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} |\vec{e} \cdot \vec{p}_{cv}(\vec{k})|^2 \delta(E_{c\vec{k}} - E_{v\vec{k}} - \hbar\omega)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_k |\vec{e} \cdot \vec{p}_{cv}(\vec{k})|^2}{|\nabla_{\vec{k}}(E_{c\vec{k}} - E_{v\vec{k}})|}$$

$$\nabla_{\vec{k}} \hbar\omega = 0$$

tiene singularidades donde $\nabla_{\vec{k}}(E_{c\vec{k}} - E_{v\vec{k}}) = 0$

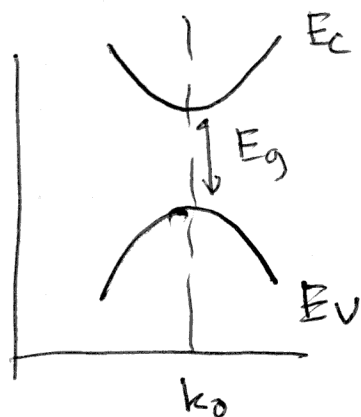
$\vec{k}$, tal que $\nabla_{\vec{k}}(E_{c\vec{k}} - E_{v\vec{k}}) = 0$ se llaman puntos críticos

$\vec{e} \cdot \vec{P}_{cr}(\vec{k})$ suele ser una función suave, consecuencia de obtenerse de integrales de funciones normalizadas. En la vecindad de los puntos críticos, $\epsilon_2(\omega)$ tiene el mismo comportamiento que la

densidad combinada de estados

$$J_{cr}(\omega) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(E_{ck} - E_{vk} - \hbar\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_k}{|\nabla_k(E_{ck} - E_{vk})|}$$

Consideremos el punto critico M_0 , situacion en que las bandas de valencia tiene maximo en $\vec{k}_0$ y la banda de conduccion tienen mínimo en el mismo $\vec{k}_0$.



Expandiendo en serie de Taylor, respecto a ejes coordenados orientados convenientemente

$$E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\tilde{k}_x^2}{m_x} + \frac{\tilde{k}_y^2}{m_y} + \frac{\tilde{k}_z^2}{m_z} \right)$$

donde $\tilde{\vec{k}} = \vec{k} - \vec{k}_0$.

Consideraré $\vec{k}_0 = 0$, pero es sólo un cambio de variables.

La superficie de integracion se define por

$$\hbar\omega - E_g = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right)$$

Cambio de variables $q_i^2 = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i} \rightarrow k_i = \sqrt{\frac{2m_i}{\hbar^2}} q_i$

$$d^3k = d.k_x d.k_y d.k_z = \sqrt{\frac{8m_x m_y m_z}{\hbar^6}} d^3q$$

$$J_{cv} = \frac{\sqrt{8m_x m_y m_z}}{(2\pi)^3 \hbar^3} \int \delta(\hbar\omega - E_g - q^2) d^3q$$

Esta integral es simple.

$$d^3q = 4\pi q^2 dq$$

$$J_{cv} = A \int \delta(\hbar\omega - E_g - q^2) q^2 dq, \quad A = \frac{4\pi \sqrt{8\mu_x \mu_y \mu_z}}{(2\pi\hbar)^3}$$

$$|\nabla_q f| = 2q, \quad q^2 = \hbar\omega - E_g$$

$$J_{cv} = A \frac{q^2}{2q} = \frac{A}{2} \sqrt{\hbar\omega - E_g}$$

$$J_{cv} = \frac{\sqrt{8\mu_x \mu_y \mu_z}}{4\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\hbar\omega - E_g}$$

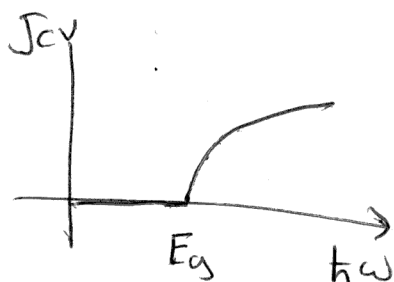
$$\epsilon_2(\omega) \approx \frac{8\pi^2 e^2}{m\omega^2} |\vec{e} \cdot \vec{P}_{cv}(\vec{k}_0)|^2 \frac{\sqrt{8\mu_x \mu_y \mu_z}}{4\pi^2 \hbar^3} (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$$

Lo que se mide experimentalmente es

$$\alpha = \frac{\omega}{n(\omega)c} \epsilon_2(\omega) \propto |\vec{e} \cdot \vec{P}_{cv}(\vec{k}_0)|^2 \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega}$$

$$(\hbar\omega \alpha(\omega))^2 = C (\hbar\omega - E_g)$$

La J_{cv} se comporta así

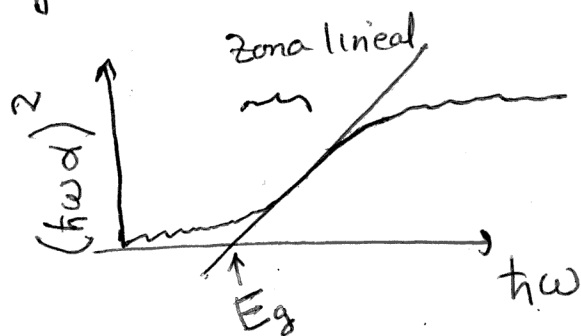


Característica del punto crítico M_0

Para determinar el bandgap experimentalmente, se usa el comportamiento

$$|h\omega \alpha(\omega)|^2 \propto (h\omega - E_g)$$

Se hace el "gráfico de Tauc"



Aunque teóricamente $\alpha = 0$ para $h\omega < E_g$, esto es en condiciones ideales: periodicidad perfecta, $T=0$, $\eta \rightarrow 0$, excitones!

Los defectos rompen la periodicidad, aparecen estados localizados bajo el gap.

Las vibraciones también, dependen de T .

Jan Tauc inventó "su gráfico" para estudiar **amorfos**. En sólidos amorfos $h\omega \alpha \sim (h\omega - E_g)^2$, entonces graficaba $(h\omega \alpha)^{1/2}$ vs $h\omega$ y obtenía el "gap de Tauc".

De la polarización de la luz se obtiene información, gracias al término

$$|\vec{E} \cdot \vec{P}_{cv}(\vec{k}_0)|^2$$

$\vec{P}_{cv}$ depende de la simetría de las funciones de onda. La teoría de grupo permite clasificar y predecir la forma de $\vec{P}_{cv}$.

Para determinadas simetrías de las funciones de onda ocurre que $\vec{P}_{cv}(\vec{k}_0) = 0$

Cuando esto ocurre se dice que la transición de v a c es "prohibida". En el caso de que $\vec{P}_{cv}(\vec{k}_0) \neq 0$, se llaman "transiciones permitidas".

Después de analizar las transiciones prohibidas, veremos lo que ocurre para transiciones permitidas con otros puntos críticos.