

to w pobliżu dna (lub szczytu) pasma ($k \approx k_0$) zależność $E(k)$ jest paraboliczna ale z masą $m^* \neq m_0$

Jeśli pasma nie są energetycznie dobrze separowalne lub energetycznie zdegenerowane (kwazizdegenerowane) to ich wzajemny wpływ musi być uwzględniony wariacyjnie

$$\sum_{n'} \left[\{E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k_0^2)\} \delta_{nn'} + \frac{\hbar}{m}(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \mathbf{p}_{nn'} \right] c_{nn'} = E_n(\vec{k}) c_{nn'} \quad (1)$$

gdzie

$$\mathbf{p}_{nn'} = \int_{u.c.} u_{n\vec{k}_0}^*(\vec{r}) \vec{p} u_{n'\vec{k}_0}^*(\vec{r}) d^3r$$

wyznacza się empirycznie (elementy przejść) lub próbuje oszacować w obliczeniach typu *ab initio*

Rachunek zaburzeń Löwdina

* przestrzeń wszystkich pasm dzielimy na 2 grupy:

(A) bliskie energetycznie

(B) energetycznie odległe w stosunku do grupy (A)

grupę (A) traktuje się wariacyjnie;

odległe pasma modyfikują elementy macierzowe układu wariacyjnego

powyższe równania można zapisać operatorowo:

(przyjmując dla uproszczenia $k_0 = 0$)

$$\{\hat{H}_0 + \frac{\hbar}{m}\vec{k}\vec{p} + \frac{\hbar^2}{2m}k^2\}u_{nk}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})u_{nk}(\vec{r}) \quad (2)$$

gdzie

$$H_0 u_{n0}(\vec{r}) = E_n(0) u_{n0}(\vec{r})$$

$$u_{nk}(\vec{r}) = \sum_{n'} c_{nn'} u_{n'0}(\vec{r})$$

zobaczmy jak to wygląda dla trywialnego przypadku gdy

(A) - jedno pasmo

(B) jedno pasmo

$$\begin{bmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ab} & H_{bb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$$

szukamy takiej transformacji, która zdiagonalizuje H do \tilde{H}

$$\begin{bmatrix} \tilde{H}_{aa} & 0 \\ 0 & \tilde{H}_{bb} \end{bmatrix}$$

znajdując pierwiastki równania sekularnego, z dokładnością do wyrazów II-rzędu w rozwinięciu małego H_{ab} dostaniemy:

$$\tilde{H}_{aa} = H_{aa} - \frac{H_{ab}^2}{(H_{bb} - H_{aa})}$$

to równanie jest prawdziwe tak dla reprezentacji macierzowej operatora H jak i dla postaci operatorowej (2), i wtedy w rachunku zaburzeń

(bo to przypomina II rząd RZ) trzeba położyć

$$H_{aa} \rightarrow E_a(0), \quad H_{bb} \rightarrow E_b(0)$$

zobaczmy czym jest ta poprawka dla

$$H' = \frac{\hbar}{m} \vec{k} \vec{p} + \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

(drugi wyraz jest diagonalny i jest już uwzględniony w H_{aa})

dostajemy poprawkę operatorową d H_0

$$\frac{\hbar^2}{m^2} \frac{\langle a | \vec{k} \vec{p} | b \rangle \langle b | \vec{k} \vec{p} | a \rangle}{E_b - E_a}$$

jeśli stanów w grupie (B) jest więcej to pojawi się suma po (b) w sensie macierzowym, jako poprawka do wyrazu

$$E_a(0) + \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

daje dokładnie poprawkę do masy efektywnej pochodzącą od odległych pasm.

proces ten nazywa się **renormalizacją masy**

gdy w (A) zawartych jest więcej pasm,

które na ogół są w k_o zdegenerowane to zmodyfikować trzeba też elementy pozadiagonalne w grupie (A):

$$\tilde{H}_{aa'} = H_{aa'} - \frac{H_{ab} H_{ba'}}{E_b(0) - E_a(0)}$$

te wkłady do elementów macierzowych części (A) hamiltonianu traktowane są jako empiryczne parametry związane z mierzonymi masami efektywnymi mogą być też obliczane z zasad pierwszych (szacowane)

PRZYBLIŻENIE FUNKCJI OBWIEDNI (EFA)

- metoda kp pozwala znaleźć zależność dyspersyjną $E_n(k)$ dla interesujących nas pasm w pobliżu punktów ekstremalnych \vec{k}
- EFA pozwala znaleźć kwazidyskretne lub całkowicie dyskretne poziomy energetyczne w pobliżu den pasm w przypadku przestrzennego ograniczenia materiału litego (bulk) do rozmiarów mezoskopowych
 - albo dla domieszek (lokalne zaburzenie periodyczności)
 - albo w obecności zewnętrznych pól (globalne zaburzenie periodyczności)

IDEA

formalnie do hamiltonianu H_0 dołączamy *potencjał* zaburzający $U(\vec{r})$:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + V_{per}(\vec{r}) + U(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (3)$$

\vec{k} - przestaje być dobrą liczbą kwantową w obliczu zaburzenia periodyczności kryształu

zatem:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{n,k} e^{i\vec{k}\vec{r}} c_n(\vec{k}) u_{n,0}(\vec{r}) = \sum_n f_n(\vec{r}) u_{n,0}(\vec{r})$$

gdzie

$$f_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} c_n(\vec{k})$$

po wstawieniu do równania $H\psi = E\psi$ i pamiętając, że

$$H_0 u_{n,0}(\vec{r}) = E_n(0) u_{n,0}(\vec{r})$$

dostajemy

$$\sum_n \{ u_{n,0}(\vec{r}) [E_n(0) - E + \frac{p^2}{2m}] f_n(\vec{r}) + \frac{1}{m} (\vec{p} u_{n,0})(\vec{p} f_n) \} = 0 \quad (4)$$

(+ wyraz z $U(r)$, który tu chwilowo opuściłem)

mnożąc z lewej strony przez $f_{n',0}^* u_{n',0}$ i całkując po obj. Ω całego układu dostajemy:

$$\sum_n \left(\int_{\Omega} u_{n',0}^* u_{n,0} f_{n'}^* [E_n(0) - E + \frac{p^2}{2m}] f_n d^3r + \frac{1}{m} \int_{\Omega} \{ (u_{n',0}^* \vec{p} u_{n,0}) (f_{n'}^* \vec{p} f_n) \} d^3r \right) = 0 \quad (5)$$

pod całkami mamy iloczyny funkcji wolno i szybko zmiennych

zobaczmy jak możemy takie całki przybliżyć

to przybliżenie jest **PODSTAWĄ** metody EFA

rozważmy sytuację

$$I = \int_{\Omega} f(\vec{r}) u(\vec{r}) d^3r$$

gdzie f - wolnozmienna (na obszarze kom.elem. Ω_0)

a u - okresowa z periodycznością $V_{per}(\vec{r})$

$u(\vec{r})$ można przedstawić w postaci rozwinięcia Weierstrassa na funkcje okresowe

(opuszczam wektory dla uproszczenia)

$$U(r) = \sum_g u(g) e^{igr}$$

gdzie $\{g\}$ to wektory sieci odwrotnej;

a to jest rozkład Fourierowski, zatem

$$u(g) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} u(r) e^{-igr} d^3r$$

ale $u(r)$ jest identyczne w każdej kom.elem. i $\frac{N}{\Omega} = \frac{1}{\Omega_0}$ to

$$= \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} u(r) e^{-igr} d^3r$$

zatem

$$\begin{aligned} I &= \int_{\Omega} \sum_g u(g) f(r) e^{igr} d^3r = \\ &= \sum_g u(g) \int_{\Omega} f(r) e^{igr} d^3r \end{aligned}$$

tę ostatnią całkę można rozłożyć na szereg całek po kom.element.

$$\sum_{R_i} \int_{\Omega_i} d^3\rho f(R - i + \rho) e^{ig\rho}$$

gdzie ρ przebiega tylko po obj. kom.elem.

ale $f(r)$ ma być wolno zmienna w ramach Ω_i ,

$$f(R_i + \rho) \approx f(R_i)$$

to

$$I = \sum_g u(g) \sum_{R_i} f(R_i) \int_{\Omega_i} e^{igr} d^3r$$

ostatnia całka przeżywa tylko dla $g = 0$, zatem

$$I = u(0) \sum_{R_i} f(R_i) \approx u(0) \int_{\Omega} f(r) d^3r$$

ale

$$u(0) = \frac{1}{\Omega} \int u(r) d^3r$$

zatem

$$I \approx \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} u(r) d^3r \times \int_{\Omega} f(r) d^3r$$

wracając do równania (5) możemy teraz rozdzielić całkowania funkcji $u(\vec{r})$ i $f(\vec{r})$, a pamiętając, że

$$\int u_{n',0}^*(\vec{r}) u_{n,0}(\vec{r}) d^3r = \delta_{n,n'}$$

$$\int u_{n',0}^*(\vec{r}) \vec{p} u_{n,0}(\vec{r}) d^3r = \vec{p}_{n,n'}$$

możemy równanie (5) zapisać jako

$$\int_{\Omega} d^3r f_{n'}^* [\sum_n \{ [E_n(0) - E + \frac{p^2}{2m}] \delta_{n,n'} + \frac{1}{m} p_{n,n'} \vec{p} \} f_n(\vec{r})] = 0$$

$$n' = \dots$$

to będzie spełnione gdy

$$\sum_n \{ [E_n(0) - E + \frac{p^2}{2m}] \delta_{n,n'} + \frac{1}{m} p_{n,n'} \vec{p} \} f_n(\vec{r}) = 0 \quad (6)$$

to jest układ sprzężonych równań na funkcje obwiedni $f_n(\vec{r})$, a pamiętamy, że cała funkcja

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n f_n(\vec{r}) u_{n,0}(\vec{r})$$

Zauważmy podobieństwo tego równania do równania (1) przy $k_0 = 0$ jeśli tylko zastąpić w (1)

$$k_j \rightarrow -i \frac{\delta}{\delta j}, \quad j = x, y, z \quad (7)$$

Podobnie, jeśli elementy hamiltonianu $\mathbf{k}p$ zostały zrenormalizowane poprawką na oddziaływanie odległych pasm to tutaj też ona się pojawi w postaci

$$\frac{1}{2m^2} \sum_b (\langle \vec{p}_{n'b} \rangle \langle \vec{p}_{nb} \rangle \vec{p}) \left(\frac{1}{E_n - E_b} + \frac{1}{E_{n'} - E_b} \right)$$