

Jeśli pasma nie są energetycznie dobrze separowalne lub energetycznie zdegenerowane (kwazizdegenerowane) to ich wzajemny wpływ musi być uwzględniony wariacyjnie - w I rzędzie RZ dla stanów zdegenerowanych rachunek jest podobny do warjacyjnego - rozwijamy funkcję w bazie funkcji należących do zdegenerowanej wartości własnej

$$u_{nk} = \sum_{n'} c_{nn'} u_{n'0}$$

w rezultacie

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

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

gdy musimy uwzględnić zarówno pasma zdegenerowane jak i energetycznie odległe

\* 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 równanie można zapisać operatorowo:

(przyjmując dla uproszczenia  $k_0 = 0$ )

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

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) zawarty jest więcej pasm,  
które na ogół są w  $k_0$  zdegenerowane to:

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

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 kwazidykretne 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  $U(\vec{r})$

(choć samo zaburzenie periodyczności nie musi "pochodzić"  
od zewnętrznego potencjału - zaburzeniem może być  
"ucięcie" kryształu do nanorozmiaru)

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

$\vec{k}$  - 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

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

$f_n(\vec{r})$  - to funkcje obwiedni w  $n$ -tym pasmie,

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

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

gdzie specjalnie pominąłem wyraz z  $U(\vec{r})$

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

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

pod całkami mamy iloczyn 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.  $\Omega_0$ )

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

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

$$\sum_g u(g) \int_{\Omega} f(r) e^{igr} d^3r$$

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  $\rho$  przebiega tylko po obj. kom.element.

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

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

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

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

$$n' = \dots$$

to będzie spełnione gdy

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

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

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