

Metoda dołączonych fal płaskich (APW)

Uwagi:

metody NFE oraz TB prezentują dwie skrajności,
od fal płaskich do atomowych orbitali zlokalizowanych

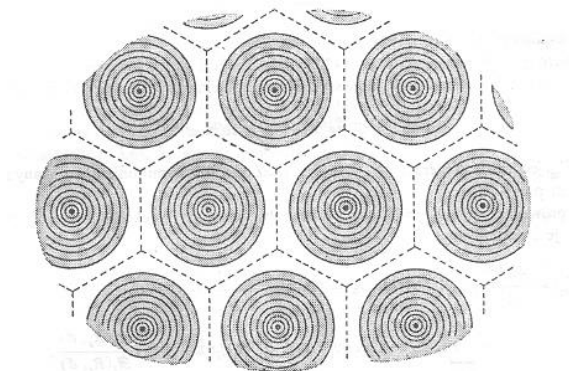
- rozwinięcie na fale płaskie jest wolno zbieżne blisko jąder atomowych
- orbitale zlokalizowane słabo opisują stany elektronów prawie swobodnych (w metalach)

Idea:

1. zakłada się potencjał $V(r)$ w postaci *muffin-tin* (pudelko do jajek w 3D)
2. zakłada się $V(r)$ sferycznie-symetryczny wewnątrz kul wpisanych w komórki W
3. $V(r)$ stały (płaski) w pozostałej części

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(r), & r < R \\ 0, & r > R \end{cases}$$

4. wewnątrz kul, φ powinna być kombinacją liniową fal kulistych;
na zewnątrz kombinacją fal płaskich



W rzeczywistości ϕ szuka się w postaci rozwinięcia na tzw. **dołączone fale płaskie (APW)**, $\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}$
(C)

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{g}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r})$$

suma po wektorach sieci odwrotnej;
(ściśle nieskończona – w praktyce skończona)

$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}$ - muszą spełniać warunek (4) **wewnątrz kuli W**
(A)

$$\phi^{in}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} c_{lm} R_l(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

gdzie

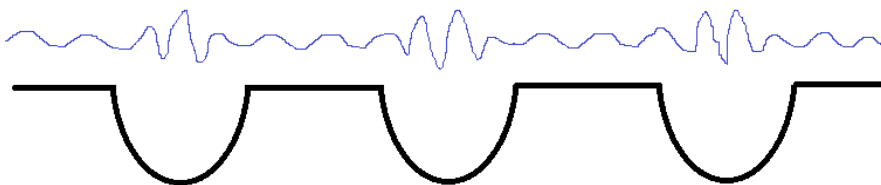
$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_l}{dr} \right) + \left\{ \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right\} R_l(r) = 0$$

należy rozwiązać żądając jedynie regularności w $r = 0$;
(energia pozostaje dowolnym parametrem – widmo ciągłe na razie
komentarz o rozwiązaniach dla atomu wodoru)

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}^{out}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_0} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g})\mathbf{r}]$$

na zewnątrz W, APW powinno być falą płaską
(zakładamy, że metoda ma opisywać stany elektronów walenc., a nie rdzenia)

zauważmy, że tym samym chodzi nam o rozwiązania o energiach powyżej „zera”; rozwiązania o energiach < 0 odpowiadałyby stanom elektronów rdzeni atomowych w kryształach ...



fale płaskie można rozłożyć na fale kuliste:
(B)

$$e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}| r) Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^{-m}(\theta_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}, \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}})$$

gdzie $J_l(x)$ - sferyczne funkcje Bessla
(rozwiązania radialnego równania Schroedingera dla $U=0$, dla energii odpowiadającej wektorowi falowemu $\mathbf{k}+\mathbf{g}$)

zszywanie (A) i (B) dla $r = R$,

przez porównanie współczynników rozwinięcia przy tych samych l, m wyznacza się współczynniki C_{lm} rozwinięcia w (A)

(w praktyce skończone)

w rezultacie

$$\phi^{in}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_{lm} i^l \frac{j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}| R)}{R_l(R)} R_l(r) Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^{-m}(\theta_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}, \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}})$$

i

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}^{in}, r < R \\ \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}^{out}, r > R \end{cases}$$

można sprawdzić, że spełnia warunek Blocha

rozwiązania „in” otrzymane są dla zadanej energii ϵ ,
ale $\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}$ nie są rozwiązaniami równania (0),

nie wiemy dotąd jaki jest związek pomiędzy energią (ϵ) a $\mathbf{k}$,

z żądania, żeby ϕ była rozwiązaniem (0) dla kryształu znajdujemy współczynniki rozwinięcia b_g w (C), metodą wariacyjną;

w rezultacie dostajemy także zależność dyspersyjną $\varepsilon(k)$,

z konstrukcji ϕ wynika, że pochodna ϕ nie musi być ciągła w R

zamiast funkcjonału $(\langle H - \varepsilon \rangle)$, stosuje się funkcjonał $(L - \varepsilon)$

(podobnie jak w teorii rozpraszania, gdzie nie poszukujemy ε , gdyż każda energia jest dozwolona, a zszywanie funkcji nieróżniczkowalnej na brzegu rodzi pewne problemy formalne w konstrukcji funkcjonału energii)

$$L = \nabla \phi^* \nabla \phi + V \phi^* \phi$$

zastosowanie metody wariacyjnej sprowadza się do rozwiązania (D)

$$(\mathbf{L} - \varepsilon \mathbf{S})\mathbf{b} = 0$$

$\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$ macierze o elementach

$$L_{gg'} = \int_{\Omega_0} (\nabla \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}^* \nabla \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}'} + V \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}^* \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}'}) d\mathbf{r}$$

$$S_{gg'} = \int_{\Omega_0} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}^* \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}'} d\mathbf{r}$$

$\mathbf{b}$ - wektor współczynników b_g

całkowanie (D) dzieli się na obszar na zewnątrz kuli o promieniu R i wewnątrz kuli; korzysta się z ortogonalności funkcji kulistych; oraz z faktu, że obszarze zewnętrznym $V=0$; z pewnych własności funkcji Bessla; część całkowania wewnętrznego zamienia się na całkę po powierzchni kuli;

w rezultacie:

(E)

$$[(\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 - \varepsilon] b_g + \sum_{\mathbf{g}' \neq \mathbf{g}} \Gamma_{gg'} b_{g'} = 0$$

- układ równań algebraicznych na b_g ,
gdzie

$$\Gamma_{gg'} = \frac{4\pi R^2}{\Omega_0} \left\{ [(\mathbf{k} + \mathbf{g})(\mathbf{k} + \mathbf{g}') - \varepsilon] \frac{j_1(|\mathbf{g} - \mathbf{g}'| R)}{|\mathbf{g} - \mathbf{g}'|} + \sum_l (2l+1) P_l(\cos(\theta_{gg'})) j_1(|\mathbf{k} + \mathbf{g}| R) j_1(|\mathbf{k} + \mathbf{g}'| R) \frac{R'(r)}{R(r)} \Big|_{r=R} \right\}$$

rozwiązanie równania sekularnego dla (E) daje $\varepsilon(k)$;

dla zadanego k , rozwiązuje się (E) i szuka się tak długo odpowiedniej wartości ε (zmieniając też rozwiązanie (A)) aż wyzeruje się wyznacznik $\Rightarrow$ w rezultacie dostajemy dozwolone ε dla zadanego k ; powtarzając tę procedurę dla wielu k dostajemy $\varepsilon(k)$;

albo: ustala się ε takie jak w (A) i szuka się odpowiadającego k dla którego równanie sekularne ϵ ma rozwiązanie

metoda dobrze nadaje się do kryształów z 1 atomem w komórce elementarnej

różne potencjały *muffin-tin* – modelujące różne kryształy - wyznaczają różne $R(r)$ i różne rozwiązania $E(k)$

Metoda ortogonalizowanych fal płaskich (OPW)

- orbitale atomowe silnie oscylują w pobliżu jąder
- fale płaskie, mające opisywać stany elektronów walencyjnych nie mają tej własności
- chcielibyśmy żeby miały „tę” własność

chcemy zortogonalizować fale płaskie do orbitali rdzenia

ortogonalizacja spowoduje, że w obszarze rdzeni atomowych staną się one podobne do walencyjnych orbitali atomowych – na zasadzie, że orbitale rdzenia są ortogonalne do orbitali walencyjnych

postępowanie:

(X)

$$\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\mathbf{r}} - \sum_s c_{sg} \phi_{s\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

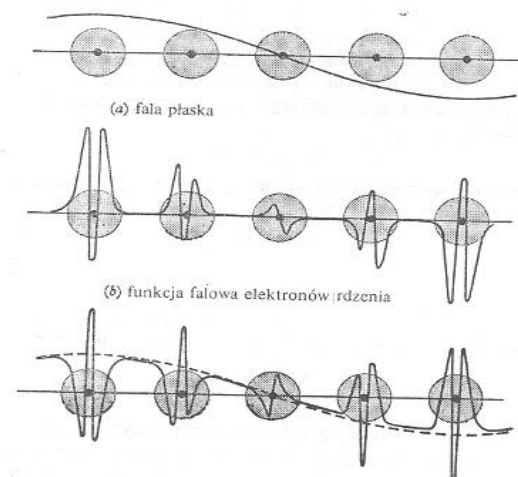
sumowanie (s) po obsadzonych jednocząstkowych stanach rdzeniowych

(ϕ zależą od k , gdyż to są funkcje rdzeniowe w potencjale periodycznym, choć zależą „słabo”)

współczynniki C_{sg} dobieramy z żądania ortogonalności χ do funkcji rdzeniowych (podobnie jak w metodzie ortogonalizacji Schmita, - przykład z wektorami w 2D)

$$\langle \phi_{sk} | \chi_{k+g} \rangle = 0$$

w ten sposób fala płaska przyjmuje postać i charakter funkcji atomowych (walencyjnych) w pobliżu jąder



a C_{sg}

$$C_{sg} = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int_{\Omega_0} \phi_{sk}^* e^{i(k+g)r} d\mathbf{r}$$

funkcje falowe dla stanów walencyjnych poszukuje się wariacyjnie w postaci

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} b_{\mathbf{g}} \chi_{k+\mathbf{g}}(\mathbf{r})$$

zakładając, że znamy funkcje opisujące stany rdzeniowe, tj., że są one rozwiązaniami
(*)

$$H\varphi_{\mathbf{sk}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_s(\mathbf{k})\varphi_{\mathbf{sk}}(\mathbf{r})$$

elementy macierzowe hamiltonianu w bazie $\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}$ oznaczmy jako $H_{\mathbf{gg}'}$, a całki nakrywania jako $S_{\mathbf{gg}'}$

pozostaje rozwiązać zagadnienie własne

$$(\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{S})\mathbf{b} = \mathbf{0}$$

przy czym

$$H_{\mathbf{gg}'} = (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 \delta_{\mathbf{gg}'} + U_{\mathbf{gg}'} - \sum_s \varepsilon_s(\mathbf{k}) c_{s\mathbf{g}'} c_{s\mathbf{g}}^*$$

$$S_{\mathbf{gg}'} = \delta_{\mathbf{gg}'} + \sum_s c_{s\mathbf{g}'} c_{s\mathbf{g}}^*$$

$$U_{\mathbf{gg}'} = \frac{1}{\Omega_0} \int U(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{g}-\mathbf{g}')\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

niestety nie znamy rozwiązań (*) gdyż H jest hamiltonianem krystalicznym (z potencjałem periodycznym)

ale możemy zastąpić je blochowskimi sumami (z metody TB) zbudowanymi z atomowych orbitali rdzenia
(znane z rozwiązania, np. HF, problemu izolowanego atomu)

$$\varphi_{\mathbf{sk}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j)} \phi_{nlm}^j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_j)$$

N – liczba komórek elementarnych w objętości
 n - numeruje kolejne komórki

(ale n - indeks przy ϕ_{nlm} - to główna liczba kwantowa)

j - numeruje atom w komórce

współczynniki C zależą teraz od n, l, m, j

$$c_{sg} = c(nlmj) = e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}_j} \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int_{\Omega_0} \phi_{nlm}^* e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

pamiętając, że

$$\phi_{nlm}^{(j)} = R_{nl}^{(j)}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

i że falę płaską $\exp(i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r})$ można zgodnie z (B) rozłożyć na fale kuliste,
i korzystając z ortogonalności sferycznych harmonik, dostaniemy
(**)

$$c_g = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega_0}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}_j} Y_{lm}^*(\vartheta_g, \varphi_g) \int_0^\infty j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}|r) R_{nl}^{(j)}(r) r^2 dr$$

w praktyce $\varepsilon_s(\mathbf{k})$ przybliża się przez ε_{nl}

i ostatecznie

$$H_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} - \varepsilon S_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = [(\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 - \varepsilon] \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + U_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + \Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$$

gdzie

$$\Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_{nlj} (2l+1) e^{i(\mathbf{g}-\mathbf{g}')\cdot\mathbf{r}_j} P_l(\cos\theta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}) (\varepsilon - \varepsilon_{nl}^{(j)}) B_{\mathbf{g}}^* B_{\mathbf{g}'}$$

B - to całka we wzorze (**);
dodatkowo skorzystałem z faktu, że

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_g, \varphi_g) Y_{lm}(\theta_{g'}, \varphi_{g'}) = P_l(\cos\theta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'})$$

$P_l(\cos\theta)$ jest wielomianem Legendre'a.

Właściwości metody:

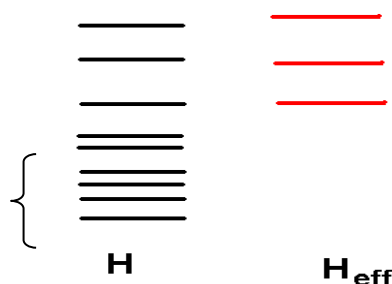
- żeby otrzymać „rozsądne”, jakościowe rozwiązania potrzeba zwykle kilkaset (>200) członów rozwinięcia
- dobrze stosowalna dla kryształów z >1 atomem w kom. element.

Metoda pseudopotencjału

Metoda OPW jest metodą wariacyjną, funkcji próbnej (dla stanów walencyjnych) poszukujemy tam w postaci fal płaskich zortogonalizowanych do funkcji rdzenia – ten proces ma zapewnić, że funkcje te (i odpowiadające im energie) będą przypominały wielkości ściśle dla tych stanów

można pomyśleć o innym hamiltonianie, którego funkcjami własnymi będą już tylko funkcje stanów walencyjnych

to jest najbardziej ogólna idea metody pseudopotencjału



Przyjmując w równaniu (X), że funkcja odpowiadająca stanom walencyjnym powinna w obszarach pomiędzy węzłami atomowymi mieć postać „pewnej gładkiej” funkcji Φ , możemy zapisać

(XX) (podobnie jak w met. OPW, ale nie fale płaskie tylko Φ)

$$\varphi = \Phi - \sum_s \langle \phi_s | \Phi \rangle \phi_s$$

ϕ_s - orbitale rdzenia,

działając $(H - \varepsilon)$ na (XX) i pamiętając, że ϕ_s są funkcjami własnymi H , dostajemy

$$H\Phi + \sum_s (\varepsilon - \varepsilon_s) \langle \phi_s | \Phi \rangle \phi_s = \varepsilon \Phi$$

drugi człon ma postać nielokalnego, całkowitego operatora V_R i (Z)

$$(T + U + V_R)\Phi = \varepsilon\Phi$$

H'

mamy (formalnie) to czego oczekiwaliśmy:

H' mające widmo tylko „gładkich” funkcji Φ , z widmem energii ε takim samym jak część widma H

$U + V_R = V_p$ nazywa się *pseudopotencjałem* (potencjałem efektywnym)

V_R można formalnie zapisać jako lokalny potencjał (zz)

$$V_R = \frac{\sum_s (\varepsilon - \varepsilon_s) \langle \phi_s | \Phi \rangle \phi_s}{\Phi}$$

Cechy V_R :

- charakter odpychający
 - zależy od ε , (Z) nie ma postaci zagadnienia własnego, $\Rightarrow$ rozwiązanie tylko metodą pola samouzgodnionego
 - zależy od szukanych funkcji
- pseudopotencjał nie jest zdefiniowany jednoznacznie (nieskończenie wiele możliwości)

narzucenie na Φ pewnych dodatkowych warunków określa V_p

np.:

- żądanie maksymalnej gładkości Φ
- lub
- żądanie minimalizacji wartości średniej V_p
- lub
- inne...

najogólniej

$$V_p \Phi = U\Phi + \sum_s \langle F_s | \Phi \rangle \phi_s$$

różne funkcje F prowadzą do różnych V_p

dla $F = -U\phi$ i gdyby funkcje rdzeni ϕ_s tworzyły układ zupełny, to $V_p = 0$

$$V_p |\Phi\rangle = U|\Phi\rangle - U \sum_s |\phi_s\rangle \langle \phi_s | \Phi \rangle.$$

Wersja półempiryczna metody pseudopotencjału

w tej wersji postuluje się, żeby Φ rozwinąć w bazie fal płaskich

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\mathbf{r}}$$

zakładając lokalność V_p dostaje się
(zzz)

$$\sum_{\mathbf{g}} \left([\varepsilon - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2] \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \right) \cdot a_{\mathbf{g}} = 0, \quad \mathbf{g}' = \mathbf{0}, \dots$$

układ równań na współczynniki „ a ” reprezentujący zagadnienie własne dla H , gdzie $V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$ to składowe fourierowskie V_p ,

dla sieci z bazą, wiedząc, że ściśle V_p jest definiowane przez orbitale rdzenia, które są inne wokół rdzeni atomowych różnych typów (dla różnych typów atomów w komórce elementarnej) możemy V_p przedstawić jako sumę

$$V_p(\mathbf{r}) = \sum_j V_p^j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

można pokazać, że $V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$ przyjmują postać

gdzie

$$V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = \sum_j S_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^j V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^j$$

$$V_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^j = \frac{1}{\Omega_0} \int V_p^j(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{g}-\mathbf{g}')\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

nazywa się czynnikiem atomowym, dla j -tego atomu w komórce

$$S_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^j = e^{i(\mathbf{g}-\mathbf{g}')\mathbf{r}_j}$$

nazywa się czynnikiem strukturalnym
(czynnikiem struktury, *form factor*)

czynniki atomowe traktuje się jako empiryczne parametry (podobnie jak parametry w metodzie TB)

w tym sensie (zzz) przypomina macierz H w metodzie TB

parametry (podobnie jak w TB) wyznacza się dopasowując energie przejść do wartości doświadczalnych

wersja metody z modelowym potencjałem

tu próbuje się sparametryzować pseudopotencjał z danych atomowych;

zakłada się go np. w postaci

$$V_M(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\sum_l A_l(\varepsilon) P_l & , \quad r < R_M \\ -\frac{Ze^2}{\kappa r} & , \quad r \geq R_M \end{cases}$$

R_M jest pewnym promieniem
($<$ kom.el., $>$ prom.rdzienia atomowego)

κ - stała dielektryczna

P_l - jest operatorem rzutowym (całkowym), który w działaniu na dowolną funkcję <kombinację liniową funkcji kulistych>, wybiera tylko część odpowiadającą momentowi orbitalnemu opisanemu liczbą l)

wewnątrz R_M , V nie zależy od r , ale zależy od l i od ϵ

dla danej energii ϵ , $A_l(\epsilon)$ dobiera się tak, żeby $\epsilon = \epsilon_{nl}$ dla elektronów walencyjnych w swobodnych atomach

=====

Przedstawione dotąd metody pozwalają na znalezienie $E_i(k)$ dla całego zakresu k w IBZ, dla pasm walencyjnych

- wymaga to na ogół dużej liczby parametrów empirycznych lub długich baz funkcyjnych

dla półprzewodników najbardziej interesuje nas zwykle jaka jest zależność $E(k)$ dla pasma walencyjnego i przewodnictwa tylko w otoczeniu takiego k – które definiuje przerwę (procesy optyczne, transport, ...)

Metoda kp

Zaczynamy jak zwykle od równania
(A)

$$\left[\frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r})$$

dla danego pasma „n”, ψ ma postać blochowską

$$\psi = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r})$$

wstawiając do (A) dostajemy równanie na u
(B)

$$\left\{ \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right\} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

niech $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ będzie punktem ekstremalnym, np. Γ ($\mathbf{k}=0$),
dla którego „znamy” rozwiązania (B), $u_{n0}(\mathbf{r})$,

to (B) można zapisać jako
(C)

$$\left\{ H_0 + \frac{\hbar}{m} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 (k^2 - k_0^2)}{2m} \right\} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

gdzie H_0 to (B) dla $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$

dla danego $\mathbf{k}_0$ funkcje $u_{n\mathbf{k}}$ tworzą (ze wzgl. na n) układ zupełny
(bazę), zatem można $u_{n\mathbf{k}}$ przedstawić jako

(C1)

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n'} c_{nn'} u_{n'\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$$

i w praktyce ograniczyć się do kilku lub jednego składnika sumy

w rezultacie dostaniemy
(D)

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

skorzystałem z faktu, że u_{nk} są ortogonalne,
a

$$\mathbf{p}_{nn'}(\mathbf{k}_0) = \langle u_{n\mathbf{k}_0} | \mathbf{p} | u_{n'\mathbf{k}_0} \rangle$$

(całkowanie po komórce elementarnej)

- jest to parametr metody – można go wyznaczyć z doświadczenia, gdyż kwadrat jego modułu jest proporcjonalny do elementu macierzowego przejść elektrycznych dipolowych (między pasmami n i n' w punkcie $\mathbf{k}_0$ - tzn. na ogół pomiędzy szczytami pasm)

gdy w (C1) ograniczymy się do jednego pasma (n)
to wyraz

$$\frac{\hbar}{m}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\mathbf{p} + \frac{\hbar^2(k^2 - k_0^2)}{2m}$$

w (C) można dla $\mathbf{k} \approx \mathbf{k}_0$ potraktować jako małe zaburzenie

w rachunku zaburzeń do II rzędu dostaniemy:
(2-gi wyraz daje wkład tylko do I-rzędu)
(D)

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar}{m}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\mathbf{p}_{nn} + \frac{\hbar^2(k^2 - k_0^2)}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\mathbf{p}_{nn'}|^2}{\varepsilon_n(\mathbf{k}_0) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}_0)}$$

ale ponieważ energia ma w $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ ekstremum, zatem
(po zróżniczkowaniu $\varepsilon(\mathbf{k})$ w $\mathbf{k}_0$ i przyrównaniu do zera)

$$\mathbf{p}_{nn} + \hbar\mathbf{k}_0 = 0$$

zatem rozwijając $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2$ można łatwo pokazać, że

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta = 1, 2, 3} \left(\frac{1}{m_{\alpha\beta}} \right)_n (k_\alpha - k_{0\alpha})(k_\beta - k_{0\beta})$$

gdzie
(F)

$$\left(\frac{1}{m_{\alpha\beta}} \right)_n = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\mathbf{p}_{nn'}^\alpha \mathbf{p}_{n'n}^\beta}{\varepsilon_n(\mathbf{k}_0) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{k}_0)}$$

α, β to współrzędne x, y, z

a (F) to składowe tensora odwrotności masy efektywnej
- niekoniecznie izotropowe –

dla wielu niezdegenerowanych pasm pozostaje nam rozwiązać (D),

jeśli jakieś pasma pozostają zdegenerowane, to traktuje się je
najpierw RZ (zmiana mas efektywnych)