

# Формализм огибающей функции

# Метод эффективной массы

На блоховский электрон наложен дополнительный потенциал  $V$ , внешний по отношению к идеальной решетке.

$$a \left| \frac{\nabla V}{V} \right| \ll 1 \quad \text{- потенциал медленно меняется, оставаясь практически постоянным в пределах элементарной ячейки}$$
$$\hat{H} = \hat{H}_c + V(\mathbf{r});$$

$$\hat{H}_c = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V_c(\mathbf{r}); \quad \hat{H}_c \psi_{k,n}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) \psi_{k,n}(\mathbf{r}); \quad \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \cdot u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

СУШ в блоховском представлении (в представлении по базису из волновых функций Блоха)

$$\sum_{n',\mathbf{k}'} [(E - \varepsilon_n(\mathbf{k})) \delta_{n,n'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} - V(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k}')] \cdot a(n', \mathbf{k}') = 0; \quad \psi = \sum_{n,\mathbf{k}} a(n, \mathbf{k}) \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$V(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k}') = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot V(\mathbf{r}) \cdot \psi_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$$

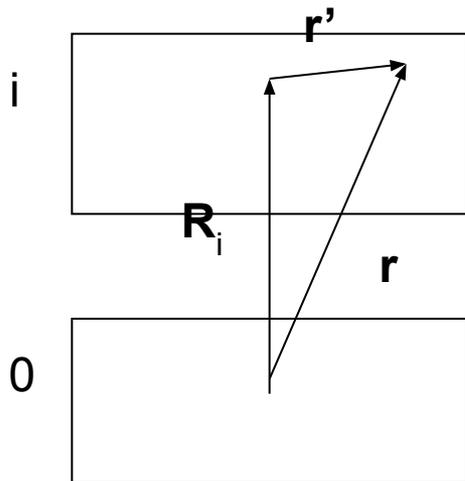
$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \rightarrow V(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k}') = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot V(\mathbf{r}) \cdot \psi_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$$

$$V(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k}') = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \cdot u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r}) \cdot u_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) =$$

$$\sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \exp\{i(\mathbf{k}' + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{r}\} \cdot u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot u_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$$

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} \exp\{i(\mathbf{k}' + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{r}\} \cdot u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot u_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \sum_i \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \exp\{i(\mathbf{k}' + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{r}\} \cdot u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot u_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$$

Все ячейки – одинаковые +  $u$  – периодические функции с периодом решетки => разумно перейти к интегрированию по одной ячейке



Замена переменной  $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i + \mathbf{r}'$

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \exp\{i(\mathbf{k}' + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{r}\} \cdot u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot u_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \exp\{i(\mathbf{k}'\mathbf{r} + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{R}_i\} \times \\
& \times \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \exp\{i(\mathbf{k}' + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{r}\} \cdot u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) \cdot u_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = \\
& = \exp\{i(\mathbf{k}'\mathbf{r} + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{R}_i\} \cdot \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \exp\{i(\mathbf{k}' + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{r}\} \cdot u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot u_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\
& \int_{\Omega} d\mathbf{r} \exp\{i(\mathbf{k}' + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{r}\} \cdot u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot u_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \left[ \sum_i \exp\{i(\mathbf{k}' + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{R}_i\} \right] \times \\
& \times \left[ \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \exp\{i(\mathbf{k}' + \mathbf{q} - \mathbf{k})\mathbf{r}\} \cdot u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot u_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \right] = \\
& = \delta_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}-\mathbf{k},0} \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot u_{n',\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{r})
\end{aligned}$$


  
решеточная сумма

$$V(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}-\mathbf{k}, 0} \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \cdot u_{n, \mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot u_{n', \mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \longrightarrow \sum_{n', \mathbf{k}'} V(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k}') \cdot a(n', \mathbf{k}')$$

$$\sum_{n', \mathbf{k}'} V(n, \mathbf{k}; n', \mathbf{k}') \cdot a(n', \mathbf{k}') = \sum_{n', \mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}-\mathbf{k}, 0} \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \cdot u_{n, \mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot u_{n', \mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \cdot a(n', \mathbf{k}') =$$

$$= \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \sum_{n'} \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \cdot u_{n, \mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot u_{n', \mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}-\mathbf{q}} \cdot a(n', \mathbf{k}') =$$

$$= \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \sum_{n'} I_{n, n'}(\mathbf{q}) a(n', \mathbf{k}-\mathbf{q}); \quad I_{n, n'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \cdot u_{n, \mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot u_{n', \mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{r})$$

СУШ

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) \cdot a(n, \mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \sum_{n'} I_{n, n'}(\mathbf{q}) a(n', \mathbf{k}-\mathbf{q}) = E \cdot a(n, \mathbf{k})$$

Потенциал  $V$  медленно меняется на межатомном масштабе  $\Rightarrow$  основной вклад дают малые  $\mathbf{q}$  (чем медленнее меняется потенциал, тем меньше эта область). Поэтому можно провести разложение в ряд Тейлора в окрестности  $\mathbf{q}=\mathbf{0}$

$$I_{n,n'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \cdot u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot \left[ u_{n',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} u_{n',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \dots \right] =$$

$$= I_{n,n'}(\mathbf{q} = 0) - \mathbf{q} \cdot \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \cdot u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} u_{n',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \dots =$$

$$= \delta_{n,n'} - \mathbf{q} \cdot \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} \cdot u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} u_{n',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \dots$$

Ограничимся нулевым членом  $I_{n,n'}(\mathbf{q}) = \delta_{n,n'}$

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) \cdot a(n, \mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V(\mathbf{q}) a(n, \mathbf{k} - \mathbf{q}) = E \cdot a(n, \mathbf{k})$$

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) \cdot a(n, \mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{q} \neq \mathbf{0}} V(\mathbf{q}) a(n, \mathbf{k} - \mathbf{q}) = E \cdot a(n, \mathbf{k}); \quad \psi = \sum_{n, \mathbf{k}} a(n, \mathbf{k}) \psi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Пусть  $V = V_0 = \text{const}$

$$V(\mathbf{q}) = V \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \cdot \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) = V \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{0}}$$

$$[E - \varepsilon_n(\mathbf{k}) - V] \cdot a(n, \mathbf{k}) = 0 \Rightarrow \begin{cases} E = \varepsilon_n(\mathbf{k}) + V \\ a(n, \mathbf{k}) = \delta_{n, n'} \cdot \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \end{cases} \quad \text{- состояния не изменяются}$$

$V(r)$  меняется медленно  $\Rightarrow$  Основной вклад в  $V(q)$  дают малые  $q \Rightarrow$  в разложение волновой функции  $\psi$  состояния, возникшего из блоховского состояния  $\mathbf{k}_0$ , дают волновые вектора  $\mathbf{k}_0$ . Вблизи экстремума периодические части блоховских функций слабо зависят от  $\mathbf{k}$ . Таким образом, для состояний во внешнем поле, возникших из состояний вблизи экстремума можно написать

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \approx \mathbf{k}_0} a(n, \mathbf{k}) \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{n, \mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = \left[ \sum_{\mathbf{k} \approx \mathbf{k}_0} a(n, \mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\mathbf{r}) \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r}) u_{n, \mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \xi(\mathbf{r}) \cdot \psi_{n, \mathbf{k}_0}(\mathbf{r}); \quad \xi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \approx \mathbf{k}_0} a(n, \mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\mathbf{r}) \quad \text{- Огибающая (тот же порядок скорости изменения, что и у } V)$$

Волновая функция возмущенных состояний, возникших из состояний вблизи экстремума  $\mathbf{k}_0=0$

$$\psi(\mathbf{r}) = \xi(\mathbf{r}) \cdot \psi_{n,0}(\mathbf{r}); \quad \xi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \propto 0} a(n, \mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$$

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) \cdot a(n, \mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{q} \propto 0} V(\mathbf{q}) a(n, \mathbf{k} - \mathbf{q}) = E \cdot a(n, \mathbf{k})$$

В случае простого невырожденного экстремума  $\mathbf{k}_0=0$

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left( \frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} k_\alpha k_\beta$$

$$\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left( \frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} k_\alpha k_\beta \cdot a(n, \mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{q} \propto 0} V(\mathbf{q}) a(n, \mathbf{k} - \mathbf{q}) = (E - \varepsilon_n(0)) \cdot a(n, \mathbf{k})$$

Умножаем обе части на  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  и суммируем по  $\mathbf{k}$

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left( \frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} k_{\alpha} k_{\beta} \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \cdot a(n, \mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}} a(n, \mathbf{k} - \mathbf{q}) = (E - \varepsilon_n(0)) \cdot \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) a(n, \mathbf{k})$$

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left( \frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} k_{\alpha} k_{\beta} \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \cdot a(n, \mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \left( \frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} \sum_{\mathbf{k}} a(n, \mathbf{k}) [k_{\alpha} k_{\beta} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})] =$$

$$= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \left( \frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} \sum_{\mathbf{k}} a(n, \mathbf{k}) \left[ (-i)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \right] =$$

$$= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \left( \frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} (-i)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \left[ \sum_{\mathbf{k}} a(n, \mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \right] = \left\{ \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \left( \frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} \left( -i \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \right) \left( -i \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} \right) \right\} \xi(\mathbf{r}) =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left( \frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} \hat{p}_{\alpha} \hat{p}_{\beta}, \quad \text{где } \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \quad \text{- Оператор квазиимпульса}$$

$$\sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}'} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) a(n, \mathbf{k} - \mathbf{q}) = \left[ \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \right] \cdot \left[ \sum_{\mathbf{k}'} \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r}\} a(n, \mathbf{k}) \right] = V(\mathbf{r}) \xi(\mathbf{r})$$

Волновая функция возмущенных состояний, возникших из состояний вблизи экстремума  $\mathbf{k}_0=0$

$$\psi(\mathbf{r}) = \xi(\mathbf{r}) \cdot \psi_{n,0}(\mathbf{r}); \quad \xi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \propto 0} a(n, \mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$$

$$\left\{ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left( \frac{1}{m} \right)_{\alpha, \beta} \hat{p}_{\alpha} \hat{p}_{\beta} + V(\mathbf{r}) \right\} \xi(\mathbf{r}) = E \cdot \xi(\mathbf{r})$$

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \quad - \text{оператор квазиимпульса}$$

Для описания термодинамических явлений нужно уметь вычислять матричные элементы макроскопических величин, которые медленно меняются на межатомном масштабе

$$L_{12} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_1^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} [\xi_1^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \xi_2(\mathbf{r})] \cdot [\psi_{n,\mathbf{k}_0}^*(\mathbf{r}) \psi_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})]$$

$$f(\mathbf{r}) = [\xi_1^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \xi_2(\mathbf{r})] \quad \text{- медленная функция, остающаяся практически постоянной в пределах элементарной ячейки}$$

$$\alpha(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}_0}^*(\mathbf{r}) \psi_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}_0}^*(\mathbf{r}) u_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) \quad \text{-быстропеременная функция, обладающей периодичностью кристаллической решетки}$$

$$I = \int_{\Omega} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \alpha(\mathbf{r})$$

$$\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \alpha(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \longrightarrow I = \int_{\Omega} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \alpha(\mathbf{r})$$

$$I = \sum_{\mathbf{q}} \alpha(\mathbf{q}) \int_{\Omega} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$$

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) = \sum_i \int_{\Omega_i} d\boldsymbol{\rho} f(\mathbf{R}_i + \boldsymbol{\rho}) \exp(i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho})$$

$$f(\mathbf{R}_i + \boldsymbol{\rho}) \approx f(\mathbf{R}_i) \Rightarrow \int_{\Omega} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \approx \sum_i f(\mathbf{R}_i) \int_{\Omega_i} d\boldsymbol{\rho} \exp(i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}) = \delta_{\mathbf{q},0} \sum_i f(\mathbf{R}_i) \Omega_0$$

$$I \approx \alpha(q=0) \left[ \sum_i f(\mathbf{R}_i) \Omega_0 \right]$$

$$\alpha(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \alpha(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) \implies \alpha(\mathbf{q} = 0) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \alpha(\mathbf{r})$$

$$I \approx \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \alpha(\mathbf{r}) \cdot \int_{\Omega} d\mathbf{r} f(\mathbf{r})$$

$$L_{12} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_1^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} [\chi_1^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \chi_2(\mathbf{r})] \cdot [\psi_{n,\mathbf{k}_0}^*(\mathbf{r}) \psi_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})]$$

$$f(\mathbf{r}) = [\chi_1^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \chi_2(\mathbf{r})]$$

$$\alpha(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}_0}^*(\mathbf{r}) \psi_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) =$$

$$I = \int_{\Omega} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \alpha(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \alpha(\mathbf{r}) \cdot \int_{\Omega} d\mathbf{r} f(\mathbf{r})$$

$$L_{12} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_1^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_{n,\mathbf{k}_0}^*(\mathbf{r}) \psi_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) \cdot \int_{\Omega} d\mathbf{r} [\chi_1^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \chi_2(\mathbf{r})]$$

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_{n,\mathbf{k}_0}^*(\mathbf{r}) \psi_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = 1 \Rightarrow L_{12} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} [\chi_1^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \chi_2(\mathbf{r})]$$

Зная только огибающую можно описывать макроскопические явления в кристалле.

**Огибающую можно рассматривать как волновую функцию электрона!!!**

$$\left\{ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\hat{p}_{\alpha}^2}{m_{\alpha}^*} + V(\mathbf{r}) \right\} \xi(\mathbf{r}) = E \cdot \xi(\mathbf{r})$$

Вместо реальных электронов в кристалле можно рассматривать квазичастицы с эффективными массами.

$$\left\{ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\hat{p}_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}^*} + V(\mathbf{r}) \right\} \xi(\mathbf{r}) = E \cdot \xi(\mathbf{r})$$

1) вблизи дна невырожденной зоны с параболическим невырожденным законом дисперсии имеем

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_c} \chi + V\chi = E\chi$$

2) вблизи потолка невырожденной зоны с параболическим невырожденным законом дисперсии имеем

$$m_V^* = \left. \frac{\partial^2 E(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}^2} \right|_{\mathbf{k}=0} < 0$$

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2|m_V|} \chi - V\chi = -E\chi \Rightarrow \text{Концепция дырки}$$

## Магнитное поле

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{c,\alpha}} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} + \frac{e}{c} A_{\alpha} \right)^2 \chi + V\chi + \mu_B g(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B})\chi = E\chi \quad - \text{вблизи дна}$$

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{p,\alpha}} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} + \frac{e}{c} A_{\alpha} \right)^2 \chi - VU\chi - \mu_B g(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B})\chi = -E\chi \quad - \text{вблизи потолка}$$

## Вырожденный экстремум

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^r \chi_j(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})$$

$$\sum_{j_1=1}^r \sum_{\alpha, \beta} D_{\alpha, \beta}^{j, j_1} \hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_{j_1} + V \chi_j = E \chi_j$$

**Узельное представление.  
Функции Ваннье.  
Общий формализм огибающей**

Внешний потенциал практически не меняется в пределах элементарной ячейки. Поэтому удобно использовать базис из функций, локализованных в пределах ячеек. В качестве таких базисных функций удобно использовать функции Ванье.

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbb{R}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k},\mathbb{R}}(\mathbf{r}) \Rightarrow \psi_{\mathbf{k},\mathbb{R}}(\mathbf{r}) = \sqrt{N} \sum_{\mathbf{n}} \Phi_{\mathbb{R}}(\mathbf{n}; \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n})$$

$\Phi_{\mathbb{R}}(\mathbf{n}; \mathbf{r})$  - функции Ванье

1) Функции Ванье – линейные комбинации функций Блоха

Умножаем обе части разложения на  $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{m})$  и суммируем по зоне Бриллюэна

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{m}) \psi_{\mathbf{k},\mathbb{R}}(\mathbf{r}) = \sqrt{N} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{m}) \sum_{\mathbf{n}} \Phi_{\mathbb{R}}(\mathbf{n}; \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n})$$

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{m}) \psi_{\mathbf{k},\mathbb{R}}(\mathbf{r}) = \sqrt{N} \sum_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbb{R}}(\mathbf{n}; \mathbf{r}) \sum_{\mathbf{n}} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m}))$$

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})) = N\delta_{\mathbf{n},\mathbf{m}} \Rightarrow \Phi_{\mathbb{R}}(\mathbf{n}; \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{n}) \psi_{\mathbf{k},\mathbb{R}}(\mathbf{r})$$

2) Функции Ванье зависят от разности  $\mathbf{r}-\mathbf{n}$   $\Phi_{\mathbb{N}}(\mathbf{n};\mathbf{r}) = \Phi_{\mathbb{N}}(\mathbf{r}-\mathbf{n})$

$$\Phi_{\mathbb{N}}(\mathbf{n};\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{n}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{\mathbf{k},\mathbb{N}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{n})) u_{\mathbf{k},\mathbb{N}}(\mathbf{r}-\mathbf{n})$$

3) Набор функций Ванье является полным

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbb{N},\mathbf{n}} \Phi_{\mathbb{N}}^*(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \Phi_{\mathbb{N}}(\mathbf{r}'-\mathbf{n}) &= \sum_{\mathbb{N},\mathbf{n}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}) \psi_{\mathbf{k},\mathbb{N}}^*(\mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} \exp(-i\mathbf{k}'\mathbf{n}) \psi_{\mathbf{k},\mathbb{N}}(\mathbf{r}') = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbb{N}} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k},\mathbb{N}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k},\mathbb{N}}(\mathbf{r}') \sum_{\mathbf{n}} \exp(i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{n}) \end{aligned}$$

$$\sum_{\mathbf{n}} \exp(i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{n}) = N\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \Rightarrow \sum_{\mathbb{N},\mathbf{n}} \Phi_{\mathbb{N}}^*(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \Phi_{\mathbb{N}}(\mathbf{r}'-\mathbf{n}) = \sum_{\mathbb{N},\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k},\mathbb{N}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k},\mathbb{N}}(\mathbf{r}')$$

Функции Блоха образуют полную систему  $\Rightarrow \sum_{\mathbb{N},\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k},\mathbb{N}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k},\mathbb{N}}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$

Для набора функций Блоха выполнено условие полноты

$$\sum_{\mathbb{N},\mathbf{n}} \Phi_{\mathbb{N}}^*(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \Phi_{\mathbb{N}}(\mathbf{r}'-\mathbf{n}) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

4) Функции Ванье являются ортонормированными

$$\begin{aligned}
 \int d\mathbf{r} \Phi_{\mathbb{N}}^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \Phi_{\mathbb{N}'}(\mathbf{r} - \mathbf{n}') &= \int d\mathbf{r} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}) \psi_{\mathbf{k},\mathbb{N}}^*(\mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} \exp(-i\mathbf{k}'\mathbf{n}') \psi_{\mathbf{k}',\mathbb{N}'}(\mathbf{r}) = \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n} - i\mathbf{k}'\mathbf{n}') \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k},\mathbb{N}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}',\mathbb{N}'}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n} - i\mathbf{k}'\mathbf{n}') \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\mathbb{N},\mathbb{N}'} = \\
 &= \frac{\delta_{\mathbb{N},\mathbb{N}'}}{N} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n} - i\mathbf{k}\mathbf{n}') = \delta_{\mathbb{N},\mathbb{N}'} \delta_{\mathbf{n},\mathbf{n}'}
 \end{aligned}$$

5) Огромное преимущество функций Ванье состоит в том, что они локализованы в пределах своей элементарной ячейки

$\Phi_{\mathbb{N}}(\mathbf{r} - \mathbf{n})$  - локализована в ячейке  $\mathbf{n}$  и быстро убывает за ее пределами на расстояниях, порядка межатомных.

Пусть  $f(\mathbf{r})$  -медленно меняется на расстояниях, порядка межатомных

$$\langle \mathbb{N}, \mathbf{n} | f(\mathbf{r}) | \mathbb{N}', \mathbf{n}' \rangle = \int d\mathbf{r} \Phi_{\mathbb{N}}^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}) f(\mathbf{r}) \Phi_{\mathbb{N}'}(\mathbf{r} - \mathbf{n}') \approx f(\mathbf{n}) \int d\mathbf{r} \Phi_{\mathbb{N}}^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \Phi_{\mathbb{N}'}(\mathbf{r} - \mathbf{n}') = f(\mathbf{n}) \delta_{\mathbb{N},\mathbb{N}'} \delta_{\mathbf{n},\mathbf{n}'}$$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{n}} C_{\mathbf{n}}(\mathbf{n}, t) \Phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \rightarrow i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V_c(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \right\} \psi$$

$$i\hbar \frac{\partial C_{\mathbf{n}}(\mathbf{n}, t)}{\partial t} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})) C_{\mathbf{n}}(\mathbf{m}, t) + V(\mathbf{n}) C_{\mathbf{n}}(\mathbf{n}, t)$$

$$\varepsilon_{\mathbf{n}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varepsilon_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \Rightarrow \varepsilon_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{m}', \mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{n}}(\mathbf{m}') \exp(i\mathbf{k}\mathbf{m}')$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})) C_{\mathbf{n}}(\mathbf{m}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{m}', \mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{n}}(\mathbf{m}') \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{m}' + \mathbf{n} - \mathbf{m})) C_{\mathbf{n}}(\mathbf{m}, t) =$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{m}' + \mathbf{n} - \mathbf{m})) = N \delta_{\mathbf{m}, \mathbf{m}' + \mathbf{n}}$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})) C_{\mathbf{n}}(\mathbf{m}, t) = \sum_{\mathbf{m}} \varepsilon_{\mathbf{n}}(\mathbf{m}) C_{\mathbf{n}}(\mathbf{m} + \mathbf{n}, t)$$

$$\frac{1}{N} \sum_{m, \mathbf{k}} \varepsilon_{\boxtimes}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})) C_{\boxtimes}(\mathbf{m}, t) = \sum_{\mathbf{m}} \varepsilon_{\boxtimes}(\mathbf{m}) C_{\boxtimes}(\mathbf{m} + \mathbf{n}, t)$$

$$C_{\boxtimes}(\mathbf{m} + \mathbf{n}, t) = \left[ 1 + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \frac{\partial}{\partial n_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} m_{\alpha} m_{\beta} \frac{\partial^2}{\partial n_{\alpha} \partial n_{\beta}} + \boxtimes \right] C_{\boxtimes}(\mathbf{n}, t)$$

$$\frac{1}{N} \sum_{m, \mathbf{k}} \varepsilon_{\boxtimes}(\mathbf{k}) C_{\boxtimes}(\mathbf{m}, t) =$$

$$= \sum_{\mathbf{m}} \varepsilon_{\boxtimes}(\mathbf{m}) \left[ 1 + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \frac{\partial}{\partial n_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} m_{\alpha} m_{\beta} \frac{\partial^2}{\partial n_{\alpha} \partial n_{\beta}} + \boxtimes \right] C_{\boxtimes}(\mathbf{n}, t) =$$

$$= \sum_{\mathbf{m}} \varepsilon_{\boxtimes}(\mathbf{m}) \exp(\mathbf{m} \nabla) C_{\boxtimes}(\mathbf{n}, t) = \varepsilon_{\boxtimes}(-i \nabla) C_{\boxtimes}(\mathbf{n}, t)$$

$$\varepsilon_{\boxtimes}(-i \nabla) \equiv \sum_{\mathbf{m}} \varepsilon_{\boxtimes}(\mathbf{m}) \exp(\mathbf{m} \nabla)$$

$$\hbar \frac{\partial C_{\hbar}(\mathbf{n}, t)}{\partial t} = \{ \varepsilon_{\hbar}(-i\nabla) + V(\mathbf{n}) \} C_{\hbar}(\mathbf{n}, t)$$

На межатомном масштабе  $V$  меняется слабо  $\Rightarrow$  значения  $C$  в соседних ячейках отличаются мало  $\Rightarrow$  можно ввести плавную зависимость от координат

$$\chi_{\hbar}(\mathbf{r}, t) = C_{\hbar}(\mathbf{r}, t) \quad \text{- огибающая}$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi_{\hbar}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \chi_{\hbar}(\mathbf{r}, t); \quad \hat{H} = \varepsilon_{\hbar}(-i\nabla) + V(\mathbf{r})$$

$$\langle \psi^{(1)} | L | \psi^{(2)} \rangle = \sum_{\substack{\mathbb{R}, \mathbf{n} \\ \mathbb{R}_1, \mathbf{n}_1}}^* C_{\mathbb{R}_1}^*(\mathbf{n}_1) C_{\mathbb{R}}(\mathbf{n}) \int d\mathbf{r} \Phi_{\mathbb{R}_1}^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}_1) L(\mathbf{r}) \Phi_{\mathbb{R}}(\mathbf{r} - \mathbf{n})$$

$$\int d\mathbf{r} \Phi_{\mathbb{R}_1}^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}_1) L(\mathbf{r}) \Phi_{\mathbb{R}}(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \approx L(\mathbf{n}) \delta_{\mathbb{R}, \mathbb{R}_1} \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}_1}$$

$$\langle \psi^{(1)} | L | \psi^{(2)} \rangle = \sum_{\mathbb{R}, \mathbf{n}}^* C_{\mathbb{R}_1}^*(\mathbf{n}_1) L(\mathbf{n}) C_{\mathbb{R}}(\mathbf{n})$$

$$C_{\mathbb{R}_1}^*(\mathbf{n}_1) L(\mathbf{n}) C_{\mathbb{R}}(\mathbf{n}) \approx \frac{1}{\Omega_{\Omega_0}} \int_{\Omega_{\mathbf{n}}} d\mathbf{r} \chi_{\mathbb{R}}^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \chi_{\mathbb{R}}(\mathbf{r})$$

$$\langle \psi^{(1)} | L | \psi^{(2)} \rangle = \sum_{\mathbb{R}} \frac{1}{\Omega_{\Omega_0}} \sum_{\mathbf{n}} \int_{\Omega_{\mathbf{n}}} d\mathbf{r} \chi_{\mathbb{R}}^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \chi_{\mathbb{R}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbb{R}} \frac{1}{\Omega_{\Omega_0}} \int d\mathbf{r} \chi_{\mathbb{R}}^*(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \chi_{\mathbb{R}}(\mathbf{r})$$

В случае медленного внешнего потенциала термодинамические свойства электронной подсистемы в кристалле с большой точностью совпадают со свойствами газа квазичастиц с Гамильтонианом

В случае медленного внешнего потенциала термодинамические свойства электронной подсистемы в кристалле с большой точностью совпадают со свойствами газа квазичастиц с Гамильтонианом

$$\hat{H} = \varepsilon_{\boxtimes} (-i\nabla) + V(\mathbf{r})$$

## Стационарные состояния блоховского электрона в однородном электрическом поле. Лестницы Ваннье-Штарка.

$$V(x) = -eFx$$

$$iF \frac{\partial C(\mathbf{k})}{\partial k_x} + \varepsilon(\mathbf{k})C(\mathbf{k}) = EC(\mathbf{k}) \Rightarrow C(\mathbf{k}) = A \int_0^{k_x} dk_x \frac{i}{F} \exp\{[\varepsilon(\mathbf{k}) - E]\}$$

$$C(k_x + 2\pi/a, k_y, k_z) = C(k_x, k_y, k_z)$$

$$E_m(k_y, k_z) = eFm + \langle \varepsilon(k_y, k_z) \rangle, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad \langle \varepsilon(k_y, k_z) \rangle = \int_0^{2\pi/a} dk_x \varepsilon(k_x, k_y, k_z)$$

## Примесные состояния в полупроводниках

Донорные примеси – валентность больше, чем у основных атомов п/п => не хватает пары для одного электрона примесного атома => под влиянием внешнего воздействия электрон отрывается => возникает электрон проводимости и положительно заряженный ион примеси. Положительно заряженный ион трансформирует спектр электрона

Мелкие примеси:

- 1) Расстояние от электрона до примеси  $\gg$  постоянной решетки => можно рассматривать движение электрона в сплошной среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$
- 2) Размер иона  $\ll$  расстояния до электрона => поле иона можно разложить по мультиполям. Ион – заряженная система => оставляем только мультиполный член.

$$\left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m^*} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right\} \chi = E\chi \quad - \text{Атом водорода}$$

$E > 0$  - непрерывный спектр  $\Rightarrow$  делокализованные состояния. Электрон свободно перемещается по кристаллу – зона проводимости

$E < 0$  - Связанные состояния

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} \xrightarrow[m_e \rightarrow m^*]{e \rightarrow e/\epsilon} E_n = -\frac{m^* e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2 n^2}$$

$$E = E_c - \frac{m^* e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2 n^2} \quad - \text{в щели появляются дискретные уровни}$$

Когда электрон находится на донорном уровне, он локализован на примеси. Переход в зону проводимости соответствует отрыву электрона.

Акцепторные примеси – валентность меньше, чем у основных атомов => возникает неупорядоченная связь. Электроны соседних атомов захватываются на эту связь. Примесь заряжается отрицательно, а по кристаллу начинает перемещаться вакантное место – дырка.

$$\left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m^*} + \frac{e^2}{\epsilon r} \right\} \chi = E\chi \Rightarrow \left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_p} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right\} \chi = -E\chi; \quad m_p = -m^* > 0$$

$$E > 0$$

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} \xrightarrow[m_e \rightarrow m^*]{e \rightarrow e/\epsilon} E_n = \frac{m^* e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2 n^2}$$

$$E = E_V + \frac{m^* e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2 n^2} \quad - \text{В щели возникают дискретные примесные уровни}$$

Электрон, находящийся на примесном уровне, локализован на примеси. Переход из валентной зоны на акцепторный уровень – разрыв валентной связи, и захват на вакантную связь примеси