Стационарные состояния электрона в идеальной решетке (задача Блоха)

Задача Блоха предполагает:

1) Атомы неподвижны (не колеблются) и образуют строго периодическую решетку.
2) Нет внешних полей. .

Потенциальная энергия – периодическая функция с периодом кристаллической решетки

$$U_0(\mathbf{r}) = U_0(\mathbf{r}+\mathbf{n})$$

Периодичность потенциала позволяет сформировать базис стационарных состояний из функций Блоха

$$\psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{kr})u_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}); \qquad u_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}+\mathbf{n}) = u_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r})$$

Теорема Блоха справедлива тогда и только тогда, когда потенциальная энергия электрона является ПЕРИОДИЧЕСКОЙ функцией.
Теорема Блоха перестает быть справедливой в непериодическом потенциале.

Задача Блоха: в чем проблема?

Теорема блоха справедлива тогда и только тогда, когда потенциальная энергия электрона - ПЕРИОДИЕЧСКАЯ функция.

Реальный кристалл: Атомы колеблятся, есть примеси и деффекты решетки, делающие потенциальную энергию НЕПЕРИОДИЧЕСКОЙ функцией.
NONPERIODICAL potentials

Внешние (приложенные) поля: потенциальная энергия – НЕПЕРИОДИЧЕСКАЯ функция.

Колебания атомов, примеси, несовершенства решетки и приложенные поля нарушают периодичность потенциала электрона. Теорема Блоха перестает быть справедливой.

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}+\mathbf{n}) \Rightarrow \psi \neq \exp(i\mathbf{kr})u_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \text{ with } u_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{n})$$

Блоховсткие волны не являются волновыми функциями стационарных состояний в реальном кристалле при наличии внешних полей.

Как описывать движение электрона в реальном кристалле под воздействием внешних полей?

Формализм огибающей

Полный потенциал $U(\mathbf{r}) = U_0(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})$

$U_0(\mathbf{r})$ - периодический потенциал идеальной решетки

$V_{ext}(\mathbf{r})$ - непериодический потенциал, обусловленный колебаниями решетки, примесями, дефектами решетки и приложенными к кристаллу полями

Потенциалl V_{ext} медленно изменяется на межатомном масштабе. V_{ext} остается почти постоянным в пределах элементарной ячейки. V_{ext} существенном меняется только на расстоянии, содержащем много элементарных ячеек.

$$a\left|\frac{\nabla V_{ext}}{V_{ext}}\right| << 1$$

Формализм огибающей функции – метод, позволяющий описать электрон в таком потенциалеV$_{ext}$, медленно изменяющимся на межатомном масштабе.

Формализм огибающей функции: функции Ваннье

V_{ext} медленно меняется на межатомном масштабе => Разумно использовать базис, локализованный в пределах элементарной ячейки.
Такой базис можно сформировать из функций Ваннье

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

$\Phi_{\square}(\mathbf{n};\mathbf{r})$ - функция Ваннье

1) Функция Ваннье – линейная комбинация функций Блоха (волновой пакет из блоховскизх функций)

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{km})\psi_{\mathbf{k},\square}(\mathbf{r}) = \sqrt{\mathrm{N}}\sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{km})\sum_{\mathbf{n}} \Phi_{\square}(\mathbf{n};\mathbf{r})\exp(i\mathbf{kn})$$

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

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

Формализм огибающей функции: функции Ванные

2) Функция Ванные зависит только от разности **r-n** $\Phi_{\square}(\mathbf{n};\mathbf{r}) = \Phi_{\square}(\mathbf{r}-\mathbf{n})$

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

3) Набор функций Ванные – полная система функций

$$\sum_{\square,\mathbf{n}} \Phi^*_{\square}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\Phi_{\square}(\mathbf{r}'-\mathbf{n}) = \sum_{\square,\mathbf{n}} \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} \exp\left(i\mathbf{k}\mathbf{n}\right)\overset{*}{\psi}_{\mathbf{k},\square}(\mathbf{r})\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}'} \exp\left(-i\mathbf{k}'\mathbf{n}\right)\psi_{\mathbf{k},\square}(\mathbf{r}') =$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\square}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \overset{*}{\psi}_{\mathbf{k},\square}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k},\square}(\mathbf{r}')\sum_{\mathbf{n}} \exp\left(i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{n}\right)$$

$$\sum_{\mathbf{n}} \exp\left(i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{n}\right) = N\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \Rightarrow \sum_{\square,\mathbf{n}} \Phi^*_{\square}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\Phi_{\square}(\mathbf{r}'-\mathbf{n}) = \sum_{\square,\mathbf{k}} \overset{*}{\psi}_{\mathbf{k},\square}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k},\square}(\mathbf{r}')$$

Функции Блоха формируют полную систему => $\sum_{\square,\mathbf{k}} \overset{*}{\psi}_{\mathbf{k},\square}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k},\square}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$

Система функций Ванные удовлетворяет условию полноты

$$\sum_{\square,\mathbf{n}} \Phi^*_{\square}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\Phi_{\square}(\mathbf{r}'-\mathbf{n}) = \delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right)$$

4) Функции Ванне являются ортонормированными

$$\int d\mathbf{r}\Phi^*_{\square}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\Phi_{\square'}(\mathbf{r}-\mathbf{n}') = \int d\mathbf{r}\frac{1}{\sqrt{\mathrm{N}}}\sum_{\mathbf{k}}\exp\left(i\mathbf{kn}\right)\psi^*_{\mathbf{k},\square}(\mathbf{r})\frac{1}{\sqrt{\mathrm{N}}}\sum_{\mathbf{k}'}\exp\left(-i\mathbf{k}'\mathbf{n}'\right)\psi_{\mathbf{k}',\square'}(\mathbf{r}) =$$

$$= \frac{1}{\mathrm{N}}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\exp\left(i\mathbf{kn}-i\mathbf{k}'\mathbf{n}'\right)\int d\mathbf{r}\psi^*_{\mathbf{k},\square}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}',\square'}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathrm{N}}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\exp\left(i\mathbf{kn}-i\mathbf{k}'\mathbf{n}'\right)\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\delta_{\square,\square'} =$$

$$= \frac{\delta_{\square,\square'}}{\mathrm{N}}\sum_{\mathbf{k}}\exp\left(i\mathbf{kn}-i\mathbf{kn}'\right) = \delta_{\square,\square'}\delta_{\mathbf{n},\mathbf{n}'}$$

5) Главное приемущество функций Ванне заключается в том, что они локализованны вблизи своих элементарных ячеек

$\Phi_{\square}(\mathbf{r}-\mathbf{n})$ - локализована вблизи элементарной ячейки, определяемой вектором решетки **n** и затухает на расстоянии, порядка межатомного

Если f(**r**) слабо изменяется на расстоянии, порядка межатомного

$$\left\langle \square,\mathbf{n}\middle| f(\mathbf{r})\middle| \square',\mathbf{n}'\right\rangle = \int d\mathbf{r}\Phi^*_{\square}(\mathbf{r}-\mathbf{n})f(\mathbf{r})\Phi_{\square'}(\mathbf{r}-\mathbf{n}') \approx f(\mathbf{n})\int d\mathbf{r}\Phi^*_{\square}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\Phi_{\square'}(\mathbf{r}-\mathbf{n}') = f(\mathbf{n})\delta_{\square,\square'}\delta_{\mathbf{n},\mathbf{n}'}$$

Формализм огибающей функции: временное уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(\mathbf{r},t)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V_{ext}(\mathbf{r})$$

$\hat{H}_0$ - Гамильтониан идеального кристалла

V_{ext} - медленно изменяющийся потенциал, дополнительный к потенциалу идеального кристалла

Переходим к представлению по базису Ванье

$$\psi(\mathbf{r},t) = \sum_{\nu,\mathbf{n}} C_\nu(\mathbf{n},t)\Phi_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{n})$$

$$i\hbar \frac{\partial C_\nu(\mathbf{n},t)}{\partial t} = \sum_{\nu_1,\mathbf{m}} \left\langle \Phi_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \middle| \hat{H}_0 \middle| \Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m}) \right\rangle C_{\nu_1}(\mathbf{m},t) + \sum_{\nu_1\mathbf{m}} \left\langle \Phi_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \middle| V_{ext} \middle| \Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m}) \right\rangle C_{\nu_1}(\mathbf{m},t)$$

$$\Phi_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{\mathrm{N}}}\sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{kn})\psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) \to \left\langle \Phi_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \middle| \hat{H}_0 \middle| \Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m}) \right\rangle = \int d\mathbf{r}\,\Phi^*_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{n})\hat{H}_0\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m})$$

$$\left\langle \Phi_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \middle| \hat{H}_0 \middle| \Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m}) \right\rangle = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} \exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{n})\exp(-i\mathbf{k}_2\mathbf{m})\int d\mathbf{r}\,\psi^*_{\mathbf{k}_1,\nu}\hat{H}_0\psi_{\mathbf{k}_2,\nu_1}$$

$$\hat{H}_0\psi_{\mathbf{k}_2,\nu_1} = \varepsilon_{\nu_1}(\mathbf{k}_2)\psi_{\mathbf{k}_2,\nu_1} \Rightarrow \int d\mathbf{r}\,\psi^*_{\mathbf{k}_1,\nu}\hat{H}_0\psi_{\mathbf{k}_2,\nu_1} = \varepsilon_{\nu_1}(\mathbf{k}_2)\int d\mathbf{r}\,\psi^*_{\mathbf{k}_1,\nu}\psi_{\mathbf{k}_2,\nu_1} = \varepsilon_\nu(\mathbf{k}_1)\delta_{\nu,\nu_1}\delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}$$

$$\left\langle \Phi_\nu(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \middle| \hat{H}_0 \middle| \Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m}) \right\rangle = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}_1(\mathbf{n}-\mathbf{m}))\varepsilon_\nu(\mathbf{k})$$

Формализм огибающей функции: функции Ванные

$$i\hbar\frac{\partial C_{\nu}(\mathbf{n},t)}{\partial t}=\sum_{\nu_1,\mathbf{m}}\left\langle\Phi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\middle|\hat{H}\middle|\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m})\right\rangle C_{\nu_1}(\mathbf{m},t)$$

$$\left\langle\Phi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\middle|\hat{H}\middle|\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m})\right\rangle=\frac{\delta_{\nu,\nu_1}}{N}\sum_{\mathbf{k}}\exp\left(i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})\right)\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k})+\left\langle\Phi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\middle|V_{ext}\middle|\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m})\right\rangle$$

$$\left\langle\Phi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\middle|V_{ext}\middle|\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m})\right\rangle=\int\mathbf{dr}\Phi^{*}_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})V_{ext}(\mathbf{r})\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m})=$$

$$=\sum_{\mathbf{n}_1}\int_{cell\ \mathbf{n}_1}d\mathbf{r}\Phi^{*}_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})V_{ext}(\mathbf{r})\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m})$$

$V_{ext}(\mathbf{r})$ почти постоянный в пределах элементарной ячейки

$$\int_{cell\ \mathbf{n}_1}d\mathbf{r}\Phi^{*}_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})V_{ext}(\mathbf{r})\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m})\approx V_{ext}(\mathbf{n}_1)\int_{cell\ \mathbf{n}_1}d\mathbf{r}\Phi^{*}_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m})$$

$\Phi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})$ локализована в ячейке **n**

$$\int_{cell\ \mathbf{n}_1}d\mathbf{r}\Phi^{*}_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m})\approx 0,\ \text{if }\mathbf{n}\neq\mathbf{m}\text{ or }\mathbf{n}=\mathbf{m}\neq\mathbf{n}_1$$

$$\left\langle\Phi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\middle|V_{ext}\middle|\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m})\right\rangle\approx\delta_{\mathbf{n},\mathbf{m}}V_{ext}(\mathbf{n})\int_{cell\ \mathbf{n}}d\mathbf{r}\Phi^{*}_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{n})$$

$$\int_{cell\ \mathbf{n}}d\mathbf{r}\Phi^{*}_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\approx\int_{\substack{whole\\ crystal}}d\mathbf{r}\Phi^{*}_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{n})=\delta_{\nu,\nu_1}$$

$$\left\langle\Phi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n})\middle|V_{ext}\middle|\Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m})\right\rangle\approx\delta_{\mathbf{n},\mathbf{m}}\delta_{\nu,\nu_1}V_{ext}(\mathbf{n})$$

Формализм огибающей функции: функции Ваннье

$$i\hbar \frac{\partial C_{\nu}(\mathbf{n},t)}{\partial t} = \sum_{\nu_1,\mathbf{m}} \left\langle \Phi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \middle| \hat{H} \middle| \Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m}) \right\rangle C_{\nu_1}(\mathbf{m},t)$$

$$\left\langle \Phi_{\nu}(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \middle| \hat{H} \middle| \Phi_{\nu_1}(\mathbf{r}-\mathbf{m}) \right\rangle = \frac{\delta_{\nu,\nu_1}}{N} \sum_{\mathbf{k}} \exp\big(i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})\big)\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) + \delta_{\mathbf{n},\mathbf{m}}\delta_{\nu,\nu_1} V_{ext}(\mathbf{n})$$

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

Формализм огибающей функции: функции Ваннье

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

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

$$\varepsilon_{\lambda}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) = \varepsilon_{\lambda}(\mathbf{k}) \Rightarrow \varepsilon_{\lambda}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}_1}\varepsilon_{\lambda}(\mathbf{m}_1)\exp\left(i\mathbf{k}\mathbf{m}_1\right)$$

$$\frac{1}{N}\sum_{m,\mathbf{k}}\varepsilon_{\lambda}(\mathbf{k})\exp\left(i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})\right)C_{\lambda}(\mathbf{m},t) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{m},\mathbf{m}_1,\mathbf{k}}\varepsilon_{\lambda}(\mathbf{m}_1)\exp\left(i\mathbf{k}(\mathbf{m}_1+\mathbf{n}-\mathbf{m})\right)C_{\lambda}(\mathbf{m},t)$$

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\exp\left(i\mathbf{k}(\mathbf{m}_1+\mathbf{n}-\mathbf{m})\right) = N\delta_{\mathbf{m},\mathbf{m}_1+\mathbf{n}}$$

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

Формализм огибающей функции: функции Ваннье

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

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

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

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

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

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

Формализм огибающей функции: функции Ваннье

$$i\hbar\frac{\partial C_{\square}(\mathbf{n},t)}{\partial t}=\left\{\varepsilon_{\square}(-i\nabla)+V_{ext}(\mathbf{n})\right\}C_{\square}(\mathbf{n},t)$$

V_{ext} слабо изменяется на межатомном масштабе => С имеет близкие значения в соседних ячейках=> С можно приблизить непрерывной функцией координат

$$\chi_{\square}(\mathbf{r},t)=C_{\square}(\mathbf{r},t)$$

- огибающая функция (огибает значения С в дискретных точках **n**)

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

Уравнение Шредингера для частицы с Гамильтонианом

Формализм огибающей функции: матричные элементы

Для описания макроскопических свойств электронной подсистемы кристалла нужно уметь вычислять матричные элементы макроскопических величин. Макроскопическая величина L изменяется слабо на межатомном масштабе

$$\left\langle \psi^{(1)} \middle| L \middle| \psi^{(2)} \right\rangle = \sum_{\substack{\boxtimes,\mathbf{n} \\ \boxtimes_1,\mathbf{n}_1}} \overset{*}{C}_{\boxtimes_1}(\mathbf{n}_1) C_{\boxtimes}(\mathbf{n}) \int d\mathbf{r}\, \overset{*}{\Phi}_{\boxtimes_1}(\mathbf{r}-\mathbf{n}_1) L(\mathbf{r}) \Phi_{\boxtimes}(\mathbf{r}-\mathbf{n})$$

$$\int d\mathbf{r}\, \overset{*}{\Phi}_{\boxtimes_1}(\mathbf{r}-\mathbf{n}_1) L(\mathbf{r}) \Phi_{\boxtimes}(\mathbf{r}-\mathbf{n}) \approx L(\mathbf{n}) \delta_{\boxtimes,\boxtimes_1} \delta_{\mathbf{n},\mathbf{n}_1}$$

$$\left\langle \psi^{(1)} \middle| L \middle| \psi^{(2)} \right\rangle = \sum_{\boxtimes,\mathbf{n}} \overset{*}{C}_{\boxtimes_1}(\mathbf{n}_1) L(\mathbf{n}) C_{\boxtimes}(\mathbf{n})$$

$$\overset{*}{C}_{\boxtimes_1}(\mathbf{n}_1) L(\mathbf{n}) C_{\boxtimes}(\mathbf{n}) \approx \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_{\mathbf{n}}} d\mathbf{r}\, \overset{*}{\chi}_{\boxtimes}(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \chi_{\boxtimes}(\mathbf{r})$$

$$\left\langle \psi^{(1)} \middle| L \middle| \psi^{(2)} \right\rangle = \sum_{\boxtimes} \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{n}} \int_{\Omega_{\mathbf{n}}} d\mathbf{r}\, \overset{*}{\chi}_{\boxtimes}(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \chi_{\boxtimes}(\mathbf{r}) = \sum_{\boxtimes} \frac{1}{\Omega_0} \int d\mathbf{r}\, \overset{*}{\chi}_{\boxtimes}(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}) \chi_{\boxtimes}(\mathbf{r})$$

Для вычисления матричных элементов макроскопических величин достаточно знать только огибающие функции.

Envelope function formalism

Если потенциал V_{ext} , дополнительный к потнциалу идеальной решетки, слабо меняется на межатомном масштабе, тогда макроскопическое поведение электронной подсистемы в кристалле является практически таким же как и поведение газа квазичастиц с одночастичным Гамильтонианом

$$\hat{H} = \varepsilon_{\boxtimes}(\hat{\mathbf{k}}) + V_{ext}(\mathbf{r})$$

$\varepsilon_{\boxtimes}(\mathbf{k})$ - закон дисперсии идеального кристалла (блоховский закон дисперсии)

$$\hat{\mathbf{k}} = -i\nabla = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{\hbar}$$

$$\varepsilon_{\boxtimes}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} \varepsilon_{\boxtimes}(\mathbf{n}) \exp(i\mathbf{n}\mathbf{k}) \rightarrow \varepsilon_{\boxtimes}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} \varepsilon_{\boxtimes}(\mathbf{n}) \exp(-\mathbf{n}\nabla)$$

$$\exp(-\mathbf{n}\nabla) = 1 + \sum_{\alpha} n_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} n_\alpha n_\beta \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} + \ldots$$

Формализм огибающей функции: простой невырожденный экстремум

$\mathbf{k}_0$=0 – простой невырожденный экстремум

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}_0) + \sum_{\alpha,\beta} \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m}\right)_{\alpha,\beta} k_\alpha k_\beta \rightarrow \varepsilon_n(\hat{\mathbf{k}}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}_0) + \sum_{\alpha,\beta} \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m}\right)_{\alpha,\beta} \hat{k}_\alpha \hat{k}_\beta$$

$$\hat{H} = \varepsilon_n(\hat{\mathbf{k}}) + V_{ext}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}_0) + \sum_{\alpha,\beta} \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m}\right)_{\alpha,\beta} \hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta + V_{ext}(\mathbf{r})$$

$$\left\{\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\left(\frac{1}{m}\right)_{\alpha,\beta} \hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta + V_{ext}(\mathbf{r})\right\}\chi_n(\mathbf{r}) = \left(E - \varepsilon_n(\mathbf{k}_0)\right)\cdot \chi_n(\mathbf{r})$$

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$$

Формализм огибающей функции: простой невырожденный экстремум

$$\left\{\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\frac{\hat{p}_{\alpha}^{2}}{2m_{\alpha}^{*}}+V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\right\}\chi_{\square}(\mathbf{r})=E\cdot\chi_{\square}(\mathbf{r})$$

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

Формализм огибающей функции: простой невырожденный экстремум

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

1) В окрестности дна зоны проводимости с невырожденным параболическим законом дисперсии

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^{2}}{2m_{c}}\chi+V_{ext}\chi=E\chi$$

2) В окрестности потолка валентной зоны с простым невырожденным законом дисперсии

$$m_{e,V}^{*}=\left.\frac{\partial^{2}E(\mathbf{p})}{\partial\mathbf{p}^{2}}\right|_{\mathbf{k}=0}<0\Rightarrow-\frac{\hat{\mathbf{p}}^{2}}{2|m_{V}|}\chi+V_{ext}\chi=E\chi$$

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^{2}}{2|m_{e,V}|}\chi-V_{ext}\chi=-E\chi$$

V_{ext} имеет электрическую природу => $-V_{ext}$ потенциальная энергия квазичастицы с положительным зарядом (дырка)

$m_{p}=|m_{e,V}|$ - Эффективная масса дырки

Энергия дырки имеет знак, противоположный энергии отсутствующего электрона

Примесные состояния в полупроводниках

<u>Доноры</u> – Валентность донора превышает валентность атомов матрицы => Один из валентных электронов донора не образует связь с атомом матрицы=> под внешним воздействием электрон отрывается и становится электроном проводимости => примесь становится положительно заряженным ионом. Положительно заряженная примесь создает электрическое поле, которое меняет энергетический спектр электолна Positively charged ion creates electric field, which transforms electron spectrum

Мелкие примеси:

1) Среднее расстояние между электроном и примесью >> постоянной решетки => можно использовать приближение сплошной среды (предполагается, что электрон движется в сплошной среде с диэлектрической проницаемостью ε)
2) Размер иона << среднего расстояния между электроном и ионом => Поле иона можно разложить по мультиполям. Ион – заряженная систем => можно ограничиться монопольным членом => поле иона – такое же как и точечного заряда.

Примесные состояния в полупроводниках

$$\left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\overset{*}{m}}-\frac{e^2}{\varepsilon r}\right\}\chi=\left(E-E_C\right)\chi$$ - уравнение Шредингера для «атома водорода»

$E>E_c$ - непрерывный спектр => делокализованные состояния. Электрон движется свободно по кристаллу – зона проводимости, модифицированная полем ионаconduction band modified by field of ions

$E<E_c$ - связанное состояние

$$E_n-E_c=-\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2}\underset{\substack{e\to e/\varepsilon\\ m_e\to\overset{*}{m}}}{\longrightarrow}E_n-E_c=-\frac{\overset{*}{m}e^4}{2\varepsilon^2\hbar^2 n^2}$$

$$E=E_c-\frac{\overset{*}{m}e^4}{2\varepsilon^2\hbar^2 n^2}$$ - дискретные уровни, возникающие внутри щели (донорные уровни)

Когда электрон находится на донорном уровне, он локализован около примеси. Когда электрон отрывается, он переходит в зону проводимости.

Примесные состояния в полупроводниках

Акцепторы – валентность меньше, чем валентность атомов матрицы. => одна из связей является вакантной. Электроны соседних атомов захватываются на эту связь. Акцептор заряжается отрицательно, и вакантная связь (дырка) движется по кристаллу.

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

$$E > 0$$

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} \underset{\substack{e \to e/\varepsilon \\ m_e \to \overset{*}{m}}}{\longrightarrow} E_n = \frac{\overset{*}{m} e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2 n^2}$$

$$E = E_V + \frac{\overset{*}{m} e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2 n^2}$$ - дискретные уровни, возникающие в щели (акцепторные уровни)

Когда электрон находится на примесном уровне, он локализован вблизи примеси. Переход электрона из валентной зоны на примемсный уровень – разрыв связи с атомом матрицы и захват электрона на примесный ион.

Envelope function formalism and kp-method

Consider states which are close to nondegenerate extemum at k=0

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_\nu(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$kp-method \;\; for\, V_{ext} = 0 \; gives$$

$$u_{\nu,\mathbf{k}} = u_{\nu,0} + \frac{\hbar}{m_0}\mathbf{k} \sum_{\substack{\mu \\ \mu\neq\nu}} \frac{\mathbf{p}_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)} u_{\mu,\mathbf{0}}; \qquad \mathbf{p}_{\mu,\nu} = \left\langle u_{\mu,\mathbf{0}} \middle| \hat{\mathbf{p}} \middle| u_{\nu,\mathbf{0}} \right\rangle$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^{(1)}(\mathbf{r}) + \psi^{(2)}(\mathbf{r})$$

$$\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = \chi_\nu(\mathbf{r}) u_{\nu,0}(\mathbf{r}); \qquad \chi_\nu(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_\nu(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$$

$$\psi^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{m_0} \sum_{\mathbf{k}} a_\nu(\mathbf{k})\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sum_{\substack{\mu \\ \mu\neq\nu}} \frac{\mathbf{p}_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)} u_{\mu,\mathbf{0}}$$

$$\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = -i\nabla \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \frac{1}{\hbar}\hat{\mathbf{p}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$$

$$\sum_{\mathbf{k}} a_\nu(\mathbf{k})\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \frac{1}{\hbar}\hat{\mathbf{p}} \sum_{\mathbf{k}} a_\nu(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \frac{1}{\hbar}\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu(\mathbf{r})$$

$$\psi^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{m_0}\hat{\mathbf{p}}\left(\chi_\nu(\mathbf{r})\right) \sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{\mathbf{p}_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)} u_{\mu,\mathbf{0}}(\mathbf{r})$$

Envelope function formalism and kp-method

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^{(1)}(\mathbf{r}) + \psi^{(2)}(\mathbf{r})$$

$$\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = \chi_\nu(\mathbf{r}) u_{\nu,0}(\mathbf{r}); \qquad \chi_\nu(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_\nu(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{kr})$$

$$\psi^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{m_0}\left(\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu(\mathbf{r})\right) \sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{\mathbf{p}_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)} u_{\mu,\mathbf{0}}(\mathbf{r})$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + U_0(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})$$

$$\Delta\psi^{(1)} = \Delta\left(\chi_\nu u_{\nu,0}\right) = \nabla\cdot\nabla\left(\chi_\nu u_{\nu,0}\right) = \nabla\left(\nabla(\chi_\nu) u_{\nu,0} + \chi_\nu \nabla\left(u_{\nu,0}\right)\right) =$$

$$= \nabla^2(\chi_\nu) u_{\nu,0} + \nabla(\chi_\nu)\nabla\left(u_{\nu,0}\right) + \nabla\chi_\nu \nabla\left(u_{\nu,0}\right) + \chi_\nu \nabla^2\left(u_{\nu,0}\right) =$$

$$= u_{\nu,0}\left(\Delta\chi_\nu\right) + 2\left(\nabla u_{\nu,0}\right)\left(\nabla\chi_\nu\right) + \chi_\nu\left(\Delta u_{\nu,0}\right)$$

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\psi^{(1)} = u_{\nu,0}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\chi_\nu\right) + \frac{1}{m_0}\left(\hat{\mathbf{p}}u_{\nu,0}\right)\left(\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu\right) + \chi_\nu\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}u_{\nu,0}\right)$$

Envelope function formalism and kp-method

$$\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = \chi_v(\mathbf{r})u_{v,0}(\mathbf{r});$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + U_0(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})$$

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\psi^{(1)} = u_{v,0}\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}(\chi_v) + \frac{1}{m_0}(\hat{\mathbf{p}}u_{v,0})(\hat{\mathbf{p}}\chi_v) + \chi_v\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}(u_{v,0})$$

$$\hat{H}\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = u_{v,0}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\chi_v\right) + \frac{1}{m_0}(\hat{\mathbf{p}}u_{v,0})(\hat{\mathbf{p}}\chi_v) + \chi_v\left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}u_{v,0} + U_0u_{v,0}\right\} + V_{ext}\chi_v u_{v,0}$$

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}u_{v,0} + U_0u_{v,0} = E_v^{(0)}u_{v,0}$$

$$\hat{H}\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = u_{v,0}\left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V_{ext}(\mathbf{r}) + E_v^{(0)}\right\}\chi_v + \frac{1}{m_0}(\hat{\mathbf{p}}u_{v,0})(\hat{\mathbf{p}}\chi_v)$$

Envelope function formalism and kp-method

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^{(1)}(\mathbf{r}) + \psi^{(2)}(\mathbf{r}); \qquad \hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + U_0(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})$$

$$\hat{H}\psi = \hat{H}\psi^{(1)} + \hat{H}\psi^{(2)}$$

$$\psi^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{m_0}\left(\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu(\mathbf{r})\right)\sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{\mathbf{p}_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)} u_{\mu,\mathbf{0}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{m_0}\sum_\alpha \sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{\left(p_\alpha\right)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)} \left(\hat{p}_\alpha \chi_\nu\right) u_{\mu,\mathbf{0}}$$

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\left[\left(\hat{p}_\alpha \chi_\nu\right) u_{\mu,\mathbf{0}}\right] = u_{\nu,0}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\left(\hat{p}_\alpha \chi_\nu\right)\right) + \frac{1}{m_0}\left(\hat{\mathbf{p}} u_{\mu,0}\right)\left(\hat{\mathbf{p}}\left(\hat{p}_\alpha \chi_\nu\right)\right) + \left(\hat{p}_\alpha \chi_\nu\right)\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} u_{\mu,0}\right)$$

$$\hat{H}\left[\left(\hat{p}_\alpha \chi_\nu\right) u_{\mu,\mathbf{0}}\right] = u_{\mu,0}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\left(\hat{p}_\alpha \chi_\nu\right) + V_{ext}\chi_\nu\right) + \frac{1}{m_0}\sum_\beta \left(\hat{p}_\beta u_{\mu,0}\right)\left(\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_\nu\right) + \left(\hat{p}_\alpha \chi_\nu\right)\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} u_{\mu,0} + U_0 u_{\mu,0}\right)$$

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} u_{\mu,0} + U_0 u_{\mu,0} = E_\mu^{(0)} u_{\mu,0}$$

$$\hat{H}\left[\left(\hat{p}_\alpha \chi_\nu\right) u_{\mu,\mathbf{0}}\right] = u_{\mu,0}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\hat{p}_\alpha + V_{ext} + E_\mu^{(0)}\hat{p}_\alpha\right)\chi_\nu + \frac{1}{m_0}\sum_\beta \left(\hat{p}_\beta u_{\mu,0}\right)\left(\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_\nu\right)$$

$$\hat{H}\psi^{(2)} = \frac{1}{m_0}\sum_\alpha \sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{\left(p_\alpha\right)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\left[u_{\mu,0}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\hat{p}_\alpha + V_{ext} + E_\mu^{(0)}\hat{p}_\alpha\right)\chi_\nu + \frac{1}{m_0}\sum_\beta \left(\hat{p}_\beta u_{\mu,0}\right)\left(\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_\nu\right)\right]$$

Envelope function formalism and kp-method

$$\psi = \psi^{(1)} + \psi^{(2)} \rightarrow \hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H}\psi^{(1)} + \hat{H}\psi^{(2)} = E\left(\psi^{(1)} + \psi^{(2)}\right)$$

$$\hat{H}\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = u_{\nu,0}\left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V_{ext}(\mathbf{r}) + E_\nu^{(0)}\right\}\chi_\nu + \frac{1}{m_0}\hat{\mathbf{p}}(u_{\nu,0})\hat{\mathbf{p}}(\chi_\nu)$$

$$\hat{H}\psi^{(2)} = \frac{1}{m_0}\sum_\alpha \sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{(p_\alpha)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\left[u_{\mu,0}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\hat{p}_\alpha + V_{ext} + E_\mu^{(0)}\hat{p}_\alpha\right)\chi_\nu + \frac{1}{m_0}\sum_\beta (\hat{p}_\beta u_{\mu,0})(\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_\nu)\right]$$

$$\int_\Omega d\mathbf{r}\,\psi^*_{\nu,\mathbf{k}}\psi_{\mu,\mathbf{k}} = \int_\Omega d\mathbf{r}\,u^*_{\nu,\mathbf{k}}\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{\mu,\mathbf{k}} = \int_\Omega d\mathbf{r}\,u^*_{\nu,\mathbf{k}}u_{\mu,\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{n}}\int_{\Omega_n} d\mathbf{r}\,u^*_{\nu,\mathbf{k}}u_{\mu,\mathbf{k}}$$

$$u_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{n}) = u_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Rightarrow \int_{\Omega_n} d\mathbf{r}\,u^*_{\nu,\mathbf{k}}u_{\mu,\mathbf{k}} = \int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\,u^*_{\nu,\mathbf{k}}u_{\mu,\mathbf{k}} \text{ does not depend on cell } \mathbf{n}$$

$$\left.\begin{array}{l} \displaystyle\int_\Omega d\mathbf{r}\,\psi^*_{\nu,\mathbf{k}}\psi_{\mu,\mathbf{k}} = N\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\,u^*_{\nu,\mathbf{k}}u_{\mu,\mathbf{k}} \\ \displaystyle\int_\Omega d\mathbf{r}\,\psi^*_{\nu,\mathbf{k}}\psi_{\mu,\mathbf{k}} = \delta_{\nu,\mu} \end{array}\right| \Rightarrow \int_\Omega d\mathbf{r}\,u^*_{\nu,\mathbf{k}}u_{\mu,\mathbf{k}} = \frac{\delta_{\nu,\mu}}{N}$$

N- the number of unit cells

Envelope function formalism and kp-method

$$\psi = \psi^{(1)} + \psi^{(2)} \rightarrow \hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H}\psi^{(1)} + \hat{H}\psi^{(2)} = E\left(\psi^{(1)} + \psi^{(2)}\right)$$

$$\hat{H}\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = u_{\nu,0}\left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V_{ext}(\mathbf{r}) + E_\nu^{(0)}\right\}\chi_\nu + \frac{1}{m_0}\left(\hat{\mathbf{p}}u_{\nu,0}\right)\left(\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu\right)$$

$$\hat{H}\psi^{(2)} = \frac{1}{m_0}\sum_\alpha \sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{\left(p_\alpha\right)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\left[u_{\mu,0}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\hat{p}_\alpha + V_{ext} + E_\mu^{(0)}\hat{p}_\alpha\right)\chi_\nu + \frac{1}{m_0}\sum_\beta\left(\hat{p}_\beta u_{\mu,0}\right)\left(\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_\nu\right)\right]$$

$$\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\, u_{\nu,0}^* u_{\mu,0} = \frac{\delta_{\nu,\mu}}{N}$$

$$\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\, u_{\nu,0}^*\left[\hat{H}\psi^{(1)} + \hat{H}\psi^{(2)}\right] = \int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\, u_{\nu,\mathbf{k}}^*\left[E\left(\psi^{(1)} + \psi^{(2)}\right)\right]$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(1)}\right\rangle + \left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(2)}\right\rangle = E\left\langle u_{\nu,0}\middle|\psi^{(1)}\right\rangle + E\left\langle u_{\nu,0}\middle|\psi^{(2)}\right\rangle$$

$$\left\langle f(\mathbf{r})\middle|g(\mathbf{r})\right\rangle = \int_{\Omega_0} d\mathbf{r} f^*(\mathbf{r})g(\mathbf{r})$$

Envelope function formalism and kp-method

$$\hat{H}\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = u_{\nu,0}\left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V_{ext}(\mathbf{r}) + E_\nu^{(0)}\right\}\chi_\nu + \frac{1}{m_0}(\hat{\mathbf{p}}u_{\nu,0})(\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu)$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(1)}\right\rangle = \int_{\Omega_0} d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*\hat{H}\psi^{(1)} = \int_{\Omega_0} d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*u_{\nu,0}\left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V_{ext}(\mathbf{r}) + E_\nu^{(0)}\right\}\chi_\nu + \frac{1}{m_0}\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*(\hat{\mathbf{p}}u_{\nu,0})(\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu)$$

χ is practically constant with a unut cell

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(1)}\right\rangle \approx \left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V_{ext}(\mathbf{r}) + E_\nu^{(0)}\right\}\chi_\nu \int_{\Omega_0} d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*u_{\nu,0} + (\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu)\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*(\hat{\mathbf{p}}u_{\nu,0})$$

$$\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*u_{\mu,0} = \frac{\delta_{\nu,\mu}}{N}$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(1)}\right\rangle \approx \frac{1}{N}\left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V_{ext}(\mathbf{r}) + E_\nu^{(0)}\right\}\chi_\nu + (\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu)\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*(\hat{\mathbf{p}}u_{\nu,0})$$

$$u_{\nu,0}(\mathbf{r}+\mathbf{n}) = u_{\nu,0}(\mathbf{r}) \Rightarrow \int_{\Omega_0} d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*(\hat{\mathbf{p}}u_{\nu,0}) = \frac{1}{N}\int_{\Omega} d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*(\hat{\mathbf{p}}u_{\nu,0}) = \frac{\mathbf{p}_{\nu,\nu}}{N}$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(1)}\right\rangle \approx \frac{1}{N}\left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V_{ext}(\mathbf{r}) + E_\nu^{(0)}\right\}\chi_\nu + \frac{1}{N}\frac{\mathbf{p}_{\nu,\nu}}{m_0}(\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu)$$

Envelope function formalism and kp-method

$$\hat{H}\psi^{(2)} = \frac{1}{m_0}\sum_{\alpha}\sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{(p_\alpha)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\left[u_{\mu,0}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\hat{p}_\alpha + V_{ext} + E_\mu^{(0)}\hat{p}_\alpha\right)\chi_\nu + \frac{1}{m_0}\sum_\beta \left(\hat{p}_\beta u_{\mu,0}\right)\left(\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_\nu\right)\right]$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(2)}\right\rangle = \frac{1}{m_0}\sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{(p_\alpha)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\left[\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\, u_{\nu,0}^* u_{\mu,0}\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\hat{p}_\alpha + V_{ext} + E_\mu^{(0)}\hat{p}_\alpha\right)\chi_\nu + \frac{1}{m_0}\sum_\beta \int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\, u_{\nu,0}^* \left(\hat{p}_\beta u_{\mu,0}\right)\left(\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_\nu\right)\right]$$

χ is practically constant with a unut cell

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(2)}\right\rangle \approx \frac{1}{m_0}\sum_{\alpha}\sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{(p_\alpha)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\left[\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\hat{p}_\alpha + V_{ext} + E_\mu^{(0)}\hat{p}_\alpha\right)\chi_\nu \int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\, u_{\nu,0}^* u_{\mu,0} + \frac{1}{m_0}\sum_\beta \left(\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_\nu\right)\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\, u_{\nu,0}^* \left(\hat{p}_\beta u_{\mu,0}\right)\right]$$

$$\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\, u_{\nu,0}^* u_{\mu,0} = \frac{\delta_{\nu,\mu}}{N}$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(2)}\right\rangle = \frac{1}{m_0}\sum_{\alpha}\sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{(p_\alpha)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\left[\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0}\hat{p}_\alpha + V_{ext} + E_\mu^{(0)}\hat{p}_\alpha\right)\chi_\nu \frac{\delta_{\nu,\mu}}{N} + \frac{1}{m_0}\sum_\beta \left(\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_\nu\right)\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\, u_{\nu,0}^* \left(\hat{p}_\beta u_{\mu,0}\right)\right] =$$

$$= \frac{1}{m_0^2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{(p_\alpha)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\sum_\beta \left(\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_\nu\right)\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\, u_{\nu,0}^* \left(\hat{p}_\beta u_{\mu,0}\right)$$

$$u_{\nu,0}(\mathbf{r}+\mathbf{n}) = u_{\nu,0}(\mathbf{r}) \Rightarrow \int_{\Omega} d\mathbf{r}\, u_{\nu,0}^* \left(\hat{p}_\beta u_{\mu,0}\right) = \frac{1}{N}\int_{\Omega_0} d\mathbf{r}\, u_{\nu,0}^* \left(\hat{p}_\beta u_{\mu,0}\right) = \frac{(p_\beta)_{\nu,\mu}}{N}$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(2)}\right\rangle \approx \frac{1}{N}\frac{1}{m_0^2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}} \frac{(p_\beta)_{\nu,\mu}(p_\alpha)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\left(\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_\nu\right)$$

Envelope function formalism and kp-method

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi\right\rangle = E\left\langle u_{\nu,0}\middle|\psi^{(1)}\right\rangle + E\left\langle u_{\nu,0}\middle|\psi^{(2)}\right\rangle$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi\right\rangle = \left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(1)}\right\rangle + \left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(2)}\right\rangle$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(1)}\right\rangle = \frac{1}{N}\left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V_{ext}(\mathbf{r}) + E_\nu^{(0)}\right\}\chi_\nu + \frac{1}{N}\frac{\mathbf{p}_{\nu,\nu}}{m_0}\left(\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu\right)$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi^{(2)}\right\rangle \approx \frac{1}{N}\frac{1}{m_0^2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}}\frac{\left(p_\alpha\right)_{\nu,\mu}\left(p_\beta\right)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\left(\hat{p}_\alpha\hat{p}_\beta\chi_\nu\right)$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi\right\rangle = \frac{1}{N}\left\{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + \frac{1}{m_0^2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}}\frac{\left(p_\alpha\right)_{\nu,\mu}\left(p_\beta\right)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\hat{p}_\alpha\hat{p}_\beta + \frac{\mathbf{p}_{\nu,\nu}}{m_0}\hat{\mathbf{p}} + V_{ext}(\mathbf{r}) + E_\nu^{(0)}\right\}\chi_\nu$$

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = \sum_\alpha \hat{p}_\alpha\hat{p}_\alpha = \sum_{\alpha,\beta}\delta_{\alpha,\beta}\hat{p}_\alpha\hat{p}_\beta$$

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + \frac{1}{m_0^2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}}\frac{\left(p_\alpha\right)_{\nu,\mu}\left(p_\beta\right)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\hat{p}_\alpha\hat{p}_\beta = \sum_{\alpha,\beta}\frac{1}{2}\left[\frac{\delta_{\alpha,\beta}}{m_0} + \frac{1}{m_0^2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}}\frac{\left(p_\alpha\right)_{\nu,\mu}\left(p_\beta\right)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}\right]\hat{p}_\alpha\hat{p}_\beta$$

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha,\beta} = \frac{\delta_{\alpha,\beta}}{m_0} + \frac{1}{m_0^2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\substack{\mu \\ (\mu\neq\nu)}}\frac{\left(p_\alpha\right)_{\nu,\mu}\left(p_\beta\right)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)}\right)}$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\hat{H}\psi\right\rangle = \frac{1}{N}\left\{\sum_{\alpha,\beta}\frac{1}{2}\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha,\beta}\hat{p}_\alpha\hat{p}_\beta + \frac{\mathbf{p}_{\nu,\nu}}{m_0}\hat{\mathbf{p}} + V_{ext}(\mathbf{r}) + E_\nu^{(0)}\right\}\chi_\nu$$

Envelope function formalism and kp-method

$$\frac{1}{N}\left\{\sum_{\alpha,\beta}\frac{1}{2}\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha,\beta}\hat{p}_\alpha\hat{p}_\beta+\frac{\mathbf{p}_{\nu,\nu}}{m_0}\hat{\mathbf{p}}+V_{ext}(\mathbf{r})+E_\nu^{(0)}\right\}\chi_\nu=E\left\langle u_{\nu,0}\middle|\psi^{(1)}\right\rangle+E\left\langle u_{\nu,0}\middle|\psi^{(2)}\right\rangle$$

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha,\beta}=\frac{\delta_{\alpha,\beta}}{m_0}+\frac{1}{m_0^2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\substack{\mu\\(\mu\neq\nu)}}\frac{(p_\alpha)_{\nu,\mu}(p_\beta)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)}-E_\mu^{(0)}\right)}$$

$$\psi^{(1)}=\chi_\nu u_{\nu,0}$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\psi^{(1)}\right\rangle=\int_{\Omega_0}d\mathbf{r}\chi_\nu u_{\nu,0}^*u_{\nu,0}\approx\chi_\nu\int_{\Omega_0}d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*u_{\nu,0}=\frac{1}{N}\chi_\nu$$

$$\psi^{(2)}(\mathbf{r})=\frac{1}{m_0}\sum_{\substack{\mu\\(\mu\neq\nu)}}\frac{\mathbf{p}_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)}-E_\mu^{(0)}\right)}\hat{\mathbf{p}}(\chi_\nu(\mathbf{r}))u_{\mu,\mathbf{0}}(\mathbf{r})$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\psi^{(1)}\right\rangle=\frac{1}{m_0}\sum_{\substack{\mu\\(\mu\neq\nu)}}\frac{\mathbf{p}_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)}-E_\mu^{(0)}\right)}\int_{\Omega_0}d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*(\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu)u_{\mu,\mathbf{0}}(\mathbf{r})$$

$$\int_{\Omega_0}d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*\hat{\mathbf{p}}(\chi_\nu(\mathbf{r}))u_{\mu,\mathbf{0}}(\mathbf{r})\approx(\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu)\int_{\Omega_0}d\mathbf{r}u_{\nu,0}^*u_{\mu,\mathbf{0}}(\mathbf{r})=\frac{1}{N}(\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu)\delta_{\nu,\mu}$$

$$\left\langle u_{\nu,0}\middle|\psi^{(1)}\right\rangle=\frac{1}{m_0}\sum_{\substack{\mu\\(\mu\neq\nu)}}\frac{\mathbf{p}_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)}-E_\mu^{(0)}\right)}\frac{1}{N}(\hat{\mathbf{p}}\chi_\nu)\delta_{\nu,\mu}=0$$

Envelope function formalism and kp-method

$$\left\{ \sum_{\alpha,\beta} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha,\beta} \hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta + \frac{\mathbf{p}_{\nu,\nu}}{m_0} \hat{\mathbf{p}} + V_{ext}(\mathbf{r}) + E_\nu^{(0)} \right\} \chi_\nu(\mathbf{r}) = E \chi_\nu(\mathbf{r})$$

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha,\beta} = \frac{\delta_{\alpha,\beta}}{m_0} + \frac{1}{m_0^2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\substack{\mu \\ (\mu \neq \nu)}} \frac{(p_\alpha)_{\nu,\mu} (p_\beta)_{\mu,\nu}}{\left(E_\nu^{(0)} - E_\mu^{(0)} \right)}$$

$\mathbf{p}_{\nu,\nu} = 0$, if extremum is inversion point

Magnetic field

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

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

Degenerate extremum

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

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