1 Recuperació i afegits a TG

1.1 Sec. 12.X: Teoria d'invariants: model $k \cdot p$

L'hamitonià $k \cdot p$, així com qualsevol de les seues representacions matricials, és *invariant* sota totes les operacions del seu grup de simetria (T_d en el cas de semiconductors que cristal·litzen amb estructura Zinc-Blenda, D_{6h} per a semiconductors que cristal·litzen amb estructura wurtzita). En aquesta secció ens centrarem sobre l'estructura Zinc-Blenda (T_d). El tractament per a la wurtzita és semblant, però referit al grup D_{6h}.

Si tenim en compte que l'hamitonià $k \cdot p$ s'obté mitjançant una expansió pertorbacional a segon ordre al voltant de l'anomentat punt Γ de la xarxa recíproca (punt en el qual el vector d'ona $\mathbf{k}$ associat amb el moment lineal és zero), tenim que aquest operador ha de ser una funció quadràtica de les components $k_i\, k_j$, $i, j = x, y, z$, del vector d'ona $\mathbf{k}$.

El concepte *invariant* equival a dir que aquest hamiltonià pertany a la irrep totalment simètrica del grup de simetria. És a dir, que per a qualsevol operació $\mathcal{R}$ del grup de simetria succeix que $\mathcal{R}\mathcal{H} = \mathcal{H}$. Per tant, si representem amb $\mathbb{H}(k)$ a una possible representció de l'hamitonià $\mathcal{H}$, aleshores també $\mathcal{R}\mathbb{H} = \mathbb{H}$.

Considerem, per exemple, la representació de l'hamitonià $k{\cdot}p$ en la base de valència sense espín, constituida pels orbitals $\{X, Y, Z\}$. En aquest cas, $\mathbb{H}(k)$ és una matriu 3 x 3 simètrica[1] amb elements de matriu que seran proporcionals a les sis possibles parelles $k_i\, k_j$,

$$\mathbb{H} = \sum_{i \geq j}^{3} \mathbb{M}_{ij}\, k_i\, k_j \tag{1}$$

El tensor simètric de components $k_i\, k_j$ s'ha construït com a producte tensorial $\mathbf{k} \otimes \mathbf{k}$, on $\mathbf{k}$ és un vector polar. El vector polar és base de la irrep T_2 del grup T_d del tetraedre.[2] Aleshores, acudint a les taules de productes d'irreps d'aquest group trobem que $T_2 \otimes T_2 = A_1 \oplus E \oplus T_2 \oplus [T_1]$. Per tant, aquest tensor es pot descomposar en components adaptades a la simetria. Si acudim a las taules de caràcters trobem les bases adaptades: $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ en A_1, $\{2k_z^2 - k_y^2 - k_x^2, k_x^2 - k_y^2\}$ en E i $\{k_x k_y, k_x k_z, k_y k_z\}$ en T_2, que genèricament anomenem k_i^Γ.[3] Aleshores, podem escriure l'hamitonià $\mathbb{H}(k)$ en termes d'aquesta base adaptada:

$$\mathbb{H} = \sum_{i}^{dim(\Gamma)} \sum_{\Gamma} \mathbb{N}_i^\Gamma k_i^\Gamma \tag{2}$$

on $\mathbb{N}_i^\Gamma$ és una combinació lineal de les matrius $\mathbb{M}_{ij}$.

Ara be, com $\mathbb{H}(k)$ és de simetria A_1 i els elements k_i^Γ de simetria Γ, necessàriament el conjunt de matrius $\{\mathbb{N}_i^\Gamma, i = 1, 2, \ldots, n_\Gamma\}$ formen base de la irrep Γ.[4]

Ens preguntem ara la manera de trobar aquesta base de matrius. Acudint a la taula de caràcters podem veure que les tres components del moment angular $\{J_x, J_y, J_z\}$ són base de la representació T_1. En la taula de productes d'irreps del group T_d trobem que $T_1 \otimes T_1 = A_1 \oplus E \oplus T_2 \oplus [T_1] = T_2 \otimes T_2$. Per tant, podem fer ús de les segones potències del moment angular adaptades a la simetria. En particular, com ens interessen matrius 3 x 3, podem fer ús de les representacions matricials de les components del moment

[1] La matriu és simètrica perquè l'operador hamiltonià és hermític i la matriu resultant real.

[2] En física d'estat sòlid aquesta irrep, que en la notació de Schoenflies etiquetem T_2, sol etiquetar-se Γ_5.

[3] Cal adonar-se que, degut a la commutació del producte $k_i k_j$, lligat a la condició de Schwartz de les derivades creuades, la component antisimèrica del tensor ($[T_1]$) és zero i el nombre de components linealment independents del tensor coincideix amb el nombre total de components simètriques (com no podria ser d'altra manera).

[4] Recordem, secció 5.7, que la descomposició del producte de dues irreps conté la representació totalment simètrica A_1 si ambdues irreps són idèntiques (excepte per conjugació, en cas de irreps. complexes).

angular L_x, L_y, L_z en la base $\{|1,1\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle\}$ d'harmònics esfèrics amb $\ell = 1$, $m = 1, 0, -1$.

Sabem aquesta base és propia de L_z, per tant, la representació de L_z en aquesta base és diagonal, i els valos de la diagonals són, en a.u., precísament els valors m. Escrivim:

$$\mathbb{L}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{3}$$

Els elements matricials $\langle 1m_1|L_x|1m_2\rangle$ de la representació de L_x els calcularem tenint en compte que $L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-)$ i recordant que:

$$L_\pm|\ell m\rangle = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m\pm 1)}|\ell m \pm 1\rangle \tag{4}$$

Anàlogament procedim amb $L_y = \frac{1}{2i}(L_+ - L_-)$. Els resultats són:

$$\mathbb{L}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbb{L}_y = \frac{i}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{5}$$

La relació entre la base $\{|1,1\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle\}$ i la base $\{X, Y, Z\}$ és:

$$\begin{array}{rcl} |1,1\rangle & = & -\frac{1}{\sqrt{2}}(X+iY) \\ |1,0\rangle & = & Z \\ |1,-1\rangle & = & \frac{1}{\sqrt{2}}(X-iY) \end{array} \tag{6}$$

Per tant, la matriu de canvi de base és:

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \\ i & 0 & i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |1,1\rangle \\ |1,0\rangle \\ |1,-1\rangle \end{bmatrix} \tag{7}$$

Si volem representar L_x, L_y, L_z en la base $\{X, Y, Z\}$, caldrà procedir al corresponent canvi de base. Per exemple,

$$\mathbb{L}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \\ i & 0 & i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & -i \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 1 & 0 & -i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix} \tag{8}$$

Anàlogament, obtenim les altres component i els seus quadrats:

$$\mathbb{L}_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathbb{L}_z = \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad {\mathbb{L}_x}^2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad {\mathbb{L}_y}^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad {\mathbb{L}_z}^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{9}$$

A partir de l'equació anterior (9) és immediat comprovar que $\mathbb{L}^2 = \mathbb{L}_x^2 + \mathbb{L}_y^2 + \mathbb{L}_z^2 = 2\mathbb{I}$, on $\mathbb{I}$ és la matriu identitat 3 x 3. El valor 2 obtingut és acorde amb l'esperat $\ell(\ell+1)$, ja que en el nostre cas $\ell = 1$.

A partir de les equacions (8) i (9) podem també calcular la matriu associada amb la part simètrica del producte $L_x L_y$, és a dir de $\{L_x, L_y\} = \frac{1}{2}(L_x L_y + L_y L_x)$,

$$\{\mathbb{L}_x, \mathbb{L}_y\} = \frac{1}{2}(\mathbb{L}_x\mathbb{L}_y + \mathbb{L}_y\mathbb{L}_x) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{10}$$

i, anàlogament, les matrius associades amb $\{L_y, L_z\}$ i $\{L_z, L_x\}$:

$$\{\mathbb{L}_y, \mathbb{L}_z\} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad \{\mathbb{L}_z, \mathbb{L}_x\} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{11}$$

Si ara tenim en compte que la descomposició del producte de dues irreps reals idèntiques conté la representació totalment simètrica A_1, podem construir el següents invariants:[5]

$$\begin{aligned}
A_1: \quad & X_{A_1} = \mathbb{I}\cdot(k_x^2+k_y^2+k_z^2) = (k_x^2+k_y^2+k_z^2)\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\
E: \quad & X_E = \tfrac{1}{\sqrt{6}}(2\mathbb{L}_z^2 - \mathbb{L}_y^2 - \mathbb{L}_x^2)\tfrac{1}{\sqrt{6}}(2k_z^2 - k_y^2 - k_x^2) + \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\mathbb{L}_x^2 - \mathbb{L}_y^2)\tfrac{1}{\sqrt{2}}(k_x^2 - k_y^2) \\
& \quad = \tfrac{1}{6}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}(2k_z^2 - k_y^2 - k_x^2) + \tfrac{1}{2}\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}(k_x^2 - k_y^2) \qquad (12) \\
T_2: \quad & X_{T_2} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} k_x k_y + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} k_y k_z + \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} k_z k_x
\end{aligned}$$

L'hamiltonià serà una combinació lineal d'aquests invariants X_Γ. Escrivim doncs:[6]

$$\mathbb{H} = aX_{A_1} + 3bX_E - NX_{T_2} \tag{13}$$

A partir de les equacions (12) i (13) obtenim els diferents elements de matriu de $\mathbb{H}$:

$$\begin{aligned}
\mathbb{H}_{11} \quad & = a(k_x^2+k_y^2+k_z^2) + 3b[\tfrac{1}{6}(2k_z^2 - k_y^2 - k_x^2) - \tfrac{1}{2}(k_x^2 - k_y^2)] \\
& = (a-2b)k_x^2 + (a+b)(k_z^2+k_y^2) \qquad (14) \\
& = Lk_x^2 + M(k_z^2 + k_y^2)
\end{aligned}$$

on hem definit les noves constants $L = a - 2b$ i $M = a + b$. Anàlogament calculem els altres elements de matriu de $\mathbb{H}$:

[5] Recordem que a l'hora de constuir un invariant com a producte de funcions de base d'irreps multidimensionals cal multiplicar *ordenadament* els elements de les bases i sumar. Per exemple, si tenim dues bases $\{x_i, i = 1, 2, \dots n\}$ i $\{y_i, i = 1, 2, \dots n\}$ d'una mateixa irrep Γ de dimensió n, sabem que podem constuir una base de la la representació totalment simètrica A_1, perquè $A_1 \in \Gamma \times \Gamma$. Aquesta nova base unidimensional és precísament $\mathcal{I} = \sum_i^n x_i y_i$. En efecte, si $\mathcal{I}$ es base d'A_1 cal que, per a qualsevol operació $\mathcal{R}$ del grup, $\mathcal{R}\mathcal{I} = \mathcal{I}$. Per tant també és certa la següent identitat on la suma s'exten a totes les operacions del grup $\frac{1}{g}\sum_{\mathcal{R}}^g \mathcal{R}\mathcal{I} = \mathcal{I}$. I també que $\frac{n}{g}\sum_{\mathcal{R}}^g \mathcal{R}\mathcal{I} = n\mathcal{I}$. Si subtituïm $\mathcal{I} = \sum_i^n x_i y_i$ trobem, tenint en compte el teorema de la gran ortogonalitat $\frac{n}{g}\sum_{\mathcal{R}}^g \mathbb{D}_{ij}^{\Gamma_1}\mathbb{D}_{kl}^{\Gamma_2} = \delta_{\Gamma_1,\Gamma_2}\delta_{ik}\delta_{jl}$, que:

$$\frac{n}{g}\sum_{\mathcal{R}}^g \mathcal{R}\sum_i^n x_i y_i = \frac{n}{g}\sum_{\mathcal{R}}^g\sum_i^n \mathcal{R}(x_i)\mathcal{R}(y_i) = \sum_i^n\sum_{j,k}^n \frac{n}{g}\sum_{\mathcal{R}}^g \mathbb{D}_{ij}^{\Gamma}\mathbb{D}_{ik}^{\Gamma} x_j y_k = \sum_i^n\sum_{j,k}^n \delta_{\Gamma,\Gamma}\delta_{ii}\delta_{jk} x_j y_k = \sum_i^n\sum_j^n x_j y_j = \sum_i^n \mathcal{I} = n\mathcal{I}$$

Queda doncs demostrada la proposició. Notem que si no fem els productes ordenats, aleshores no trobaríem el δ_{ii} sinó que trobaríem un δ_{il} que impediria trobar la igualtat que cal trobar.

[6] Escrivim $\mathbb{H} = aX_{A_1} + 3bX_E - NX_T$ en lloc de simplement $\mathbb{H} = aX_{A_1} + bX_E + cX_{T_2}$ per pura conveniència a l'hora de treure factors comuns. Les constants de la combinació lineal són completament desconegudes per a la simetria. Hauran de ser determinades amb raonaments físics o ajustos a dades experimentals.

$$
\begin{aligned}
\mathbb{H}_{22} &= a(k_x^2+k_y^2+k_z^2)+3b[\tfrac{1}{6}(2k_z^2-k_y^2-k_x^2)+\tfrac{1}{2}(k_x^2-k_y^2)] \\
&= (a-2b)k_y^2+(a+b)(k_x^2+k_z^2) \\
&= Lk_y^2+M(k_x^2+k_z^2) \\
\mathbb{H}_{33} &= a(k_x^2+k_y^2+k_z^2)+3b[-\tfrac{2}{6}(2k_z^2-k_y^2-k_x^2)] \\
&= (a-2b)k_z^2+(a+b)(k_x^2+k_y^2) \\
&= Lk_z^2+M(k_x^2+k_y^2) \\
\mathbb{H}_{12} &= Nk_xk_y \\
\mathbb{H}_{13} &= Nk_zk_x \;\; \text{etc.}
\end{aligned}
\tag{15}
$$

Reunint aquests resultats obtenim la representació matricial $\mathbb{H}$ de l'operador $k \cdot p$ en la base $\{X, Y, Z\}$:

$$
\mathbb{H} = \begin{bmatrix} Lk_x^2+M(k_z^2+k_y^2) & Nk_xk_y & Nk_xk_z \\ Nk_yk_x & Lk_y^2+M(k_x^2+k_z^2) & Nk_yk_z \\ Nk_zk_x & Nk_zk_y & Lk_z^2+M(k_x^2+k_y^2) \end{bmatrix}
\tag{16}
$$

És costum reescriure aquest invariants, eq. 12, en la forma:

$$
X_{A_1} = k^2 \tag{17}
$$

$$
\begin{aligned}
X_E &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2L_z^2-L_y^2-L_x^2)\frac{1}{\sqrt{6}}(2k_z^2-k_y^2-k_x^2)+\frac{1}{\sqrt{2}}(L_x^2-L_y^2)\frac{1}{\sqrt{2}}(k_x^2-k_y^2) \\
&= \sum_i^{x,y,z} k_i^2(L_i^2-\frac{1}{3}L^2) \\
&= \sum_i^{x,y,z} k_i^2L_i^2-\frac{1}{3}L^2k^2
\end{aligned}
\tag{18}
$$

$$
X_{T_2} = \sum_{i<j}\{Li, Lj\}k_ik_j, \tag{19}
$$

de manera que $\mathcal{H} = \alpha k^2 + 3b\sum_i k_i^2 L_i^2 - N\sum_{i<j}\{Li, Lj\}k_ik_j$, on $\alpha = a - \ell(\ell+1)b$.

1.1.1 Hamiltonià $k \cdot p$ amb espín

Si ens interessa representar l'hamiltonià $k \cdot p$ en la base de forats lleugers i pesants,

$$
\begin{aligned}
|3/2, 3/2\rangle &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}|X+iY\rangle|\uparrow\rangle \\
|3/2, 1/2\rangle &= \tfrac{1}{\sqrt{6}}|X+iY\rangle|\downarrow\rangle - \sqrt{\tfrac{2}{3}}|Z\rangle|\uparrow\rangle \\
|3/2, -1/2\rangle &= -\tfrac{1}{\sqrt{6}}|X-iY\rangle|\uparrow\rangle - \sqrt{\tfrac{2}{3}}|Z\rangle|\downarrow\rangle \\
|3/2, -3/2\rangle &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}|X-iY\rangle|\downarrow\rangle
\end{aligned}
\tag{20}
$$

emprarem la representació del moment angular en aquesta base, i generarem matrius 4 x 4. Cal afegir que si en l'hamiltonià $k \cdot p$ afegim un camp magnètic, aleshores hem de substituir k per $\bar{k} = k + A$, on A és el potencial vector del camp magnètic. Aleshores $\bar{k}_i$, $\bar{k}_j$ no commuten i cal substituir $k_i k_j$ per $\{\bar{k}_i, \bar{k}_j\} = \frac{1}{2}(\bar{k}_i \bar{k}_j + \bar{k}_j \bar{k}_i)$.[7]

Calculem la representació del moment angular en la base $\{|3/2, 3/2\rangle, |3/2, 1/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle, |3/2, -3/2\rangle\}$ de manera completament anàloga a com ho hem fet en la secció anterioa amb la base $\{|1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle\}$. Els resultats que obtenim són:

$$
\begin{aligned}
&\mathbb{J}_x = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \end{bmatrix} \qquad
\mathbb{J}_y = \begin{bmatrix} 0 & -i\sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ i\sqrt{3}/2 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -i\sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & i\sqrt{3}/2 & 0 \end{bmatrix} \\
&\mathbb{J}_z = \begin{bmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{bmatrix} \qquad
\mathbb{J}_x^2 = \begin{bmatrix} 3/4 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 7/4 & 0 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & 7/4 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 3/4 \end{bmatrix} \\
&\mathbb{J}_y^2 = \begin{bmatrix} 3/4 & 0 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 7/4 & 0 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 0 & 7/4 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}/2 & 0 & 3/4 \end{bmatrix} \quad
\mathbb{J}_z^2 = \begin{bmatrix} 9/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9/4 \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{21}
$$

Immediatament comprovem que $\mathbb{J}^2 = \frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1)\mathbb{I}_{4\text{x}4} = \frac{15}{4}\mathbb{I}_{4\text{x}4}$.

Anàlogament calculem les matrius associades amb $\{\mathbb{J}_x, \mathbb{J}_y\}$, $\{\mathbb{J}_y, \mathbb{J}_z\}$ i $\{\mathbb{J}_z, \mathbb{J}_x\}$:

$$
\begin{aligned}
\{\mathbb{J}_x, \mathbb{J}_y\} = {} & \frac{1}{2}(\mathbb{J}_x\mathbb{J}_y + \mathbb{J}_y\mathbb{J}_x) = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
\{\mathbb{J}_y, \mathbb{J}_z\} = {} & \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{bmatrix} \\
\{\mathbb{J}_x, \mathbb{J}_z\} = {} & \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{22}
$$

Els invariants són ara:

$$
\begin{aligned}
X_{A_1} &= \mathbb{I}_{4x4}\, k^2 \\
X_E &= \sum_i k_i^2 \mathbb{J}_i^2
\end{aligned} \tag{23}
$$

[7]L'hamitonià $k \cdot p$ complet requiriria afegir el terme d'interacció spín òrbita, el qual genera alguns termes addicionals als que de moment no prestem atenció.

$$= \frac{1}{4}\begin{bmatrix} 3(k_x^2+k_y^2+3k_z^2) & 0 & 2\sqrt{3}(k_x^2-k_y^2) & 0 \\ 0 & 7(k_x^2+k_y^2)+k_z^2 & 0 & 2\sqrt{3}(k_x^2-k_y^2) \\ 2\sqrt{3}(k_x^2-k_y^2) & 0 & 7(k_x^2+k_y^2)+k_z^2 & 0 \\ 0 & 2\sqrt{3}(k_x^2-k_y^2) & 0 & 3(k_x^2+k_y^2+3k_z^2) \end{bmatrix} \quad (24)$$

$$X_{T_2} = \sum_{i>j}\{\mathbb{J}_i,\mathbb{J}_j\}k_ik_j$$

$$= \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3}k_z(k_x-i\,k_y) & -i\sqrt{3}k_xk_y & 0 \\ \sqrt{3}k_z(k_x+i\,k_y) & 0 & 0 & -i\sqrt{3}k_xk_y \\ i\sqrt{3}k_xk_y & 0 & 0 & -\sqrt{3}k_z(k_x-i\,k_y) \\ 0 & i\sqrt{3}k_xk_y & -\sqrt{3}k_z(k_x+i\,k_y) & 0 \end{bmatrix} \quad (25)$$

L'hamiltonià serà doncs la suma d'invariants: $\mathbb{H} = a\mathbb{I}_{4x4}\,k^2 + b\left[-\frac{1}{3}\,j(j+1)k^2\mathbb{I}_{4x4} + X_E\right] + cX_{T_2}$, amb $j(j+1) = 15/4$, com haviem obtingut abans.

És habitual fer el canvi de notació $a = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\gamma_1$, $b = +\frac{\hbar^2}{2m_0}\,2\,\gamma_2$ i $c = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\,4\,\gamma_3$, amb la qual cosa, $\mathbb{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\left[(\gamma_1+\frac{5}{2}\,\gamma_2)k^2\,\mathbb{I}_{4x4} - 2\,\gamma_2\,X_E + 4\,\gamma_3\,X_{T_2}\right]$ que, en forma matricial, resulta:

$$\mathbb{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\begin{bmatrix} \gamma_1k^2+\gamma_2(k_x^2+k_y^2-2k_z^2) & -2\sqrt{3}\gamma_3k_z(k_x-i\,k_y) & -\sqrt{3}\gamma_2(k_x^2-k_y^2)+2\,i\sqrt{3}\,\gamma_3\,k_xk_y & 0 \\ -2\sqrt{3}\gamma_3k_z(k_x+i\,k_y) & \gamma_1k^2-\gamma_2(k_x^2+k_y^2-2k_z^2) & 0 & -\sqrt{3}\gamma_2(k_x^2-k_y^2)+2\,i\sqrt{3}\,\gamma_3\,k_xk_y \\ -\sqrt{3}\gamma_2(k_x^2-k_y^2)-2\,i\sqrt{3}\,\gamma_3\,k_xk_y & 0 & \gamma_1k^2-\gamma_2(k_x^2+k_y^2-2k_z^2) & 2\sqrt{3}\gamma_3k_z(k_x-i\,k_y) \\ 0 & -\sqrt{3}\gamma_2(k_x^2-k_y^2)-2\,i\sqrt{3}\,\gamma_3\,k_xk_y & 2\sqrt{3}\gamma_3k_z(k_x+i\,k_y) & \gamma_1k^2+\gamma_2(k_x^2+k_y^2-2k_z^2) \end{bmatrix} \quad (26)$$

1.1.2 Hamiltonià en presència de camp magnètic

Sense incloure el terme d'interacció espín-òrbita i ometen el possible potencial confinant $V(r)$, escrivim

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p}-e\mathbf{A})^2 + \mu_B\,\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{B} \quad (27)$$

on $\mathbf{A}$ és el potencial vector, $\boldsymbol{\sigma} = 2\mathbf{S}$ té com a components les matrius de Pauli, i $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ és el magnetó de Bohr. El segon terme de l'hamiltonià eq. 27 s'anomena terme Zeeman.

La presència de camp magnètic, com indica l'eq. 27, substitueix el moment lineal ($\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$) pel moment cinemàtic, de manera que ara $\hbar\mathbf{k} = (\mathbf{p}-e\mathbf{A})$, cosa que fa que les seues components no commuten: $[k_i,k_j] \neq 0$.

El camp magnètic és el rotacional del potencial vector. Així, un potencial vector $\mathbf{A}_x = B_z\,[-y,0,0]$ genera un camp magnètic axial uniforme: $\mathbf{B} = \nabla\times\mathbf{A}_x = B_z\mathbf{u}_z$, on $\mathbf{u}_z$ és el vector unitari enla direcció z. Anàlogament, $\mathbf{A}_y = B_x\,[0,-z,0]$ i $\mathbf{A}_z = B_y\,[0,0,-x]$ generen camps $\mathbf{B} = B_x\mathbf{u}_x$ i $\mathbf{B} = B_y\mathbf{u}_y$, respectivament. El principi de superposició permet escriure un camp qualsevol com el rotacional del vector $\mathbf{A} = -[yB_z, zB_x, xB_y]$.

Calulem els commutadors $[k_i,k_j]$:

$$[k_x,k_y] = \frac{1}{\hbar^2}[(p_x-eA_x),(p_y-eA_y)]$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{e}{\hbar^2}\left((p_y A_x + A_y p_x) - (p_x Ay + A_x p_y)\right) \\
&= -\frac{e}{\hbar^2}\left(p_y y B_z + z B_x P_x - p_x z B_x - y B_z p_y\right) \\
&= -\frac{eB_z}{\hbar^2}[p_y, y] = \frac{i\,e}{\hbar}B_z
\end{aligned} \tag{28}
$$

La simetria del vector $\mathbf{A}$ permet calcular els altres commutadors efectuant una permutació cíclica d'índexos: $[k_y, k_z] = \frac{i\,e}{\hbar}B_x$ i $[k_z, k_x] = \frac{i\,e}{\hbar}B_y$.

Ometen de moment el terme Zeeman, la representació $\mathbb{H}$ de l'hamiltonià, en el que $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ s'ha substituït per $\mathbf{k} = (\mathbf{p} - e\mathbf{A})/\hbar$, la continuem escrivint

$$
\mathbb{H} = \sum_{i \geq j}^{3} \mathbb{M}_{ij}\, k_i\, k_j = \sum_{i}^{dim(\Gamma)} \sum_{\Gamma} \mathbb{N}_i^{\Gamma} k_i^{\Gamma} \tag{29}
$$

on k_i^{Γ} representa un element de base adaptat a la simetria del producte tensorial $\mathbf{k} \otimes \mathbf{k}$. Recordem que com $\mathbf{k}$ té simetria T_2, les simetries implicades en el producte són: $T_2 \otimes T_2 = A_1 + E + T_2 + [T_1]$. Com ara $[k_i, k_j] \neq 0$, si que hi ha contibució de la part antisimètrica: La contribució T_1 inclou el vector axial antisimètric de components $\{[k_x, k_y], [k_y, k_z], [k_z, k_x]\}$. La base de matrius d'aquesta mateixa simetria és la representació matricial del propi moment angular.[8] L'invariant que podem construir és:

$$
X_{T_1} = \sum_{k} [k_i, k_j]\, \mathbb{L}_k = \sum_{k} \frac{i\,e}{\hbar} B_k \cdot \mathbb{L}_k = \frac{i\,e}{\hbar} \mathbb{L} \cdot \mathbf{B} \tag{30}
$$

Respecte de les altres simetries implicades, tot queda igual que abans, eq.12, excepte que ara $\mathbf{k} = (\mathbf{p} - e\mathbf{A})/\hbar$ i que en el cas X_{T_2}, a més, cal simetritzar els productes $k_i k_j$, és a dir, cal substituir-los per $\{k_i, k_j\} = \frac{1}{2}(k_i k_j + k_j k_i)$.[9]

Amb tot açò, l'hamiltonià, desprès d'afegir el terme Zeeman, queda:

$$
\mathbb{H} = \alpha k^2 + 3b \sum_i k_i^2 \mathbb{L}_i^2 - N \sum_{i>j} \{\mathbb{L}_i, \mathbb{L}_j\}\{k_i, k_j\} + K \mathbb{L} \cdot \mathbf{B} + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \tag{31}
$$

El teorema de Wigner-Eckart[10] permet relacionar els elements de matriu de qualsevol dos tensors del mateix tipus. En particular, si V_α és la α-èssima component d'un vector axial i J_α la corresponent component del moment angular, aleshores,

$$
\langle jm | V_\alpha | jm' \rangle = \gamma \langle jm | J_\alpha | jm' \rangle \tag{32}
$$

on γ és el mateix factor per a totes les components α del vector V_α. Aquest teorema permet relacionar doncs L i σ dintre de la base en que estigam treballant. Per exemple, considerem $|3/2, 3/2\rangle = |Y_+\rangle| \uparrow\rangle$ i calculem:

$$
\langle 3/2,\, 3/2 | J_z | 3/2,\, 3/2 \rangle = 3/2 \tag{33}
$$

$$
\langle 3/2,\, 3/2 | L_z | 3/2,\, 3/2 \rangle = \langle Y_+ | L_z | Y_+ \rangle \langle \uparrow | \uparrow \rangle = 1 \tag{34}
$$

$$
\langle 3/2,\, 3/2 | \sigma_z | 3/2,\, 3/2 \rangle = \langle Y_+ | Y_+ \rangle \langle \uparrow | \sigma_z | \uparrow \rangle = 1 \tag{35}
$$

[8]El moment angular, per construcció, $L = r \times p$, és un vector axial antisimètric i és base de T_1. Tanmateix, hom podria haver considerat la base $\{[L_x, L_y], [L_y, L_z], [L_z, L_x]\}$. Les regles de commutació $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$ i les dues permutacions cícliques evidencien que aquesta base equival a la base $\{L_x, L_y, L_z\}$.

[9]Les simtries A i E contenen quadrats de les components, $k_i^2 = k_i k_i$, que automàticament són simètriques respecte el bescanvi d'índexos.

[10]Vegeu appendix.

Per tant, podem escriure que $\mathbb{L} = 2/3\ \mathbb{J}$ i $\boldsymbol{\sigma} = 2/3\ \mathbb{J}$ i, aleshores,

$$K\mathbb{L}\cdot\mathbf{B} + \mu_b\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{B} = \frac{2}{3}(K+\mu_b)\mathbb{J}\cdot\mathbf{B} \tag{36}$$

de manera que l'hamiltonià complet excepte espín-òrbita queda

$$\mathbb{H} = \beta_1 k^2 \mathbb{I} + \beta_2 \sum_i k_i^2 \mathbb{J}_i^2 + \beta_3 \sum_{i>j} \{k_i, k_j\}\{\mathbb{J}_i, \mathbb{J}_j\} + \beta_4 \mathbb{J}\cdot\mathbf{B} \tag{37}$$

que sol ser expressat en termes dels paràmetres de Luttinger:

$$\mathbb{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2)k^2\mathbb{I}_{4x4} - 2\gamma_2\sum_i k_i^2\mathbb{J}_i^2 \ +4\gamma_3\sum_{i>j}\{k_i,k_j\}\{\mathbb{J}_i,\mathbb{J}_j\}\right] + \kappa\,\mathbb{J}\cdot\mathbf{B} \tag{38}$$

Cal dir que el vector de component $(\mathbb{J}_x^3, \mathbb{J}_y^3, \mathbb{J}_z^3)$ és, de la mateixa manera que ho és el camp magnètic B, base de T_1. Per tant, podríem formar un altre invariant: $X = \sum_i B_i \mathbb{J}_i^3$. Però el factor q del terme qX que suma en l'hamiltonià és molt petit, rebutjable en molts casos (zero si no hi ha el terme d'interacció espín-òrbita). Podríen formar també altres invariants amb potències superiors de $\mathbf{k}$ (termes de Dresselhaus) amb una contribució igualment menor i que són també rebutjats generalment.

1.1.3 El terme espín-òrbita

Escrivim l'hamiltonià espín-òrbita en la forma

$$\mathcal{H}_{SOC} = \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla V \times \mathbf{p})\boldsymbol{\sigma} \tag{39}$$

on ∇V és el gradient de potencial elèctric i $\boldsymbol{\sigma}$ és el doble del vector d'espín. El vector $\nabla V \times \mathbf{p}$ és, per construcció, un vector axial. Podem doncs relacionar-lo amb $\mathbf{L}$ a través del teorema de Wigner-Eckart. Per exemple, en la base $|\ell = 1, m = 1\rangle = |Y_+\rangle$ tenim que:

$$\langle Y_+|(\nabla V \times \mathbf{p})_z|Y_+\rangle = \gamma\langle Y_+|L_z|Y_+\rangle = \gamma \tag{40}$$

per tant, $(\nabla V \times \mathbf{p}) = \gamma\mathbf{L}$ en aquesta base i aleshores també $(\nabla V \times \mathbf{p})\boldsymbol{\sigma} = \gamma\mathbf{L}\boldsymbol{\sigma}$.

Tenint en compte que $J^2 = L^2 + \frac{1}{4}\sigma^2 + L\sigma$ i definint Δ_0 adientment, escrivim

$$\mathbb{H}_{SOC} = \frac{\Delta_0}{3}(\mathbb{J}^2 - \mathbb{L}^2 - \frac{1}{4}\boldsymbol{\sigma}^2) = \frac{\Delta_0}{3}(\mathbb{J}^2 - \mathbb{L}^2 - \mathbb{S}^2) \tag{41}$$

Si afegim l'espín en la base $\{X, Y, Z\}$ obtenim una base de dimensió sis que, adaptada al moment angular total J, es descomposa com $\{3/2, M\} \oplus \{1/2, M\}$. En aquesta base, $\mathcal{H}_{SOC}$ és diagonal amb

$$\langle 3/2, M|\mathcal{H}_{SOC}|3/2, M\rangle = \frac{\Delta_0}{3}(\frac{3}{2}\frac{5}{2} - 1(1+1) - \frac{1}{2}\frac{3}{2}) = \frac{\Delta_0}{3} \tag{42}$$

$$\langle 1/2, M|\mathcal{H}_{SOC}|1/2, M\rangle = \frac{\Delta_0}{3}(\frac{1}{2}\frac{3}{2} - 1(1+1) - \frac{1}{2}\frac{3}{2}) = -\frac{2}{3}\Delta_0 \tag{43}$$

que, com veiem, separa energèticament $|3/2, M\rangle$ (forats pesants i lleugers) de $|1/2, M\rangle$ una quantitat Δ_0. És costum situar l'origen d'energies en la posició de $|3/2, M\rangle$ i separar $|1/2, M\rangle$ una quantitat Δ_0.

1.1.4 Exercici

Trobeu la forma de l'hamiltonià $k \cdot p$ per a la banda de conducció

1. sense considerar espín en la base
2. incloent l'espín en la base
3. en presència de camp magnètic i espín-òrbita.

Solució:

1. La base unidimensional $\{|S\rangle\}$ és base d'A_1. L'hamiltonià serà doncs també unidimensional. I per ser invariant, serà de simetria A_1. Per tant, serà un escalar que podem escriure:

$$\mathbb{H} = \sum_{i \geq j}^{3} a_{ij}\, k_i\, k_j \tag{44}$$

   Tenim que la component escalar del producte $\mathbf{k} \otimes \mathbf{k}$, $T_2 \otimes T_2 = A_1 \oplus E \oplus T_2 \oplus [T_1]$, és A_1, la base de la qual és k^2. En conseqüència resulta que $\mathbb{H} = ak^2$, on la constant $a = \hbar^2/2m$ no pot ser determinada en base a raonaments de simetria.

2. Amb la base $\{|S \uparrow\rangle, |S \downarrow\rangle\}$ tenim que:

$$\mathbb{H} = \sum_{i \geq j}^{3} \mathbb{M}_{ij}\, k_i\, k_j \tag{45}$$

   on $\mathbb{M}$ són matrius 2x2. Hem de cercar matrius 2x2 com a elements de base de les representacions resultants del producte $T_2 \otimes T_2$. Com el moment angular presenta simetria T_1 i resulta que $T_1 \otimes T_1 = T_2 \otimes T_2$, podem usar les potències de la representació bidimensional del moment angular per a construir els invariants. Aleshores, fem ús del vector $\boldsymbol{\sigma}$ de Pauli amb components:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{46}$$

   Ara be, com resulta que $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbb{I}_{2x2}$ i que $[k_i, k_j] = k_i k_j - k_j k_i = 0$, únicament podem formar invariants no nuls mitjançant productes $A_1 \otimes A_1$, amb la qual cosa,

$$\mathbb{H} = a\, \mathbb{I}_{2x2}\, k^2 \tag{47}$$

   on $a = \hbar^2/2m$ és un factor no determinable per raonaments de simetria.

3. Si hi ha camp magnètic, aleshores $\hbar\mathbf{k} = \mathbf{p} - e\mathbf{A}$ i $[k_i, k_j] = \frac{i\,e}{\hbar}\, B_k \neq 0$. Per tant, tindrem també contribució de T_1. Recordem a més que $[\sigma_i, \sigma_j] = 2\, i\, \sigma_k$. Resulta doncs que:

$$\mathbb{H} = a\; \mathbb{I}_{2x2}\, (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + \kappa \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \tag{48}$$

   on, a més de la contribució lineal i quadràtica del camp magnètic que deriva del moment cinemàtic $\mathbf{p} - e\mathbf{A}$, hi ha la contribució Zeeman $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$, que representa la interacció de l'espín electrònic amb el camp magnètic. Tanmateix, com en la base $\{|S \uparrow\rangle, |S \downarrow\rangle\}$ el moment angular orbital és zero, $\mathbb{L} = 0$, no hi ha contribució espín-òrbita i per tant, l'hamiltonià eq. (48) és l'hamiltonià complet de la conducció (a segon ordre en k).

1.2 Hamiltonià wurtzita

L'Hamiltonià $\mathbb{H}$ depen d'un conjunt de variables Ξ, com ara el camp elèctric, el vector d'ona, l'*stress* o els seus productes. Cercarem invariants implicant les variables σ, $\mathbb{L}$ i Ξ. Els invariants el podem classificar en invariants de la conducció (funció de σ i Ξ) i de la valència (funció de σ, $\mathbb{L}$ i Ξ) –atès que el moment angular orbital de la valència no és zero–

L'estructura wurtzita és hexagonal i el grup puntual de simetria a considerar és el C_{6v} (veure taula XII en K.Cho PRB 14 (1976)4463; també Chuang and Chang PRB 54 (1996) 2491 i Punya and Lambrecht PRB 85 (2012) 195147). Considerarem la base Chuang and Chang

$$
\begin{aligned}
|u_1\rangle &= -\tfrac{1}{\sqrt{2}}|X+iY\rangle|\uparrow\rangle \\
|u_2\rangle &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}|X-iY\rangle|\uparrow\rangle \\
|u_3\rangle &= |Z\rangle|\uparrow\rangle \\
|u_4\rangle &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}|X-iY\rangle|\downarrow\rangle \\
|u_5\rangle &= -\tfrac{1}{\sqrt{2}}|X+iY\rangle|\downarrow\rangle \\
|u_6\rangle &= |Z\rangle|\downarrow\rangle
\end{aligned}
\tag{49}
$$

Escriurem l'Hamiltonià de wurtzita en termes d'invariants de C_{6v} (taula en K.Cho PRB 14 (1976)4463):

TABLE XII. Simple examples of Ξ in C_{6v} symmetry. $\vec{E}$: electric field; $\vec{H}$: magnetic field; ϵ: strain tensor; $\vec{K}$: wave vector.

			$\hat{K}_-$				$\hat{K}_+$		
A_1	Γ_1	S	K_z		$K_x^2+K_y^2$	$H_x^2+H_y^2$	E_z	$E_x^2+E_y^2$	ϵ_{zz} $\epsilon_{xx}+\epsilon_{yy}$
A_2	Γ_2	T		H_z					
B_1	Γ_3	U							
B_2	Γ_4	V							
E_1	Γ_5	X	K_x	H_y	K_xK_z	H_xH_z	E_x	E_xE_z	ϵ_{xz}
		Y	K_y	$-H_x$	K_yK_z	H_yH_z	E_y	E_yE_z	ϵ_{yz}
E_2	Γ_6	W			$K_x^2-K_y^2$	$H_x^2-H_y^2$		$E_x^2-E_y^2$	$\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy}$
		Z			$2K_xK_y$	$2H_xH_y$		$2E_xE_y$	$2\epsilon_{xy}$

L'Hamiltonià de wurtzita en termes d'invariants és:

$$
\begin{aligned}
H &= \Delta_1\,\mathbb{L}_z^2 + \Delta_2\,\mathbb{L}_z\sigma_z + \Delta\,(\mathbb{L}_+\sigma_- + \mathbb{L}_-\sigma_+) \\
&+ \frac{\hbar^2}{2m_0}\left[(A_1 + A_3\mathbb{L}_z^2)k_z^2 + (A_2 + A_4\mathbb{L}_z^2)(k_x^2+k_y^2)\right. \\
&- \left. A_5(\mathbb{L}_+^2 k_-^2 + \mathbb{L}_-^2 k_+^2) - 2A_6 k_z(\{\mathbb{L}_z,\mathbb{L}_+\}k_- + \{\mathbb{L}_z,\mathbb{L}_-\}k_+)\right]
\end{aligned}
\tag{50}
$$

on $L_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbb{L}_x \pm i\mathbb{L}_y)$, $\sigma_\pm = \frac{1}{2}(\sigma_x \pm i\sigma_y)$, $2\{\mathbb{L}_z, \mathbb{L}_\pm\} = \mathbb{L}_z\mathbb{L}_\pm + \mathbb{L}_\pm\mathbb{L}_z$ i $k_\pm = kx \pm ik_y$.

Per obtenir les matrius de l'eq. (50), partirem de les equacions (3) i (5) per a les components del moment angular en la base $\{|1,1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|X+iY\rangle, |1,0\rangle = |Z\rangle, |1,-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|X-iY\rangle\}$ i tindrem en compte la ordenació de les funcions en (49):

$$\mathbb{L}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbb{L}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbb{L}_y = \frac{i}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{51}$$

Tanmateix, tenint en compte l'acció de σ_i sobre la base $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ que es tradueix en les matrius de Pauli,

$$\sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \tag{52}$$

a partir de les quals inferim que:

$$\sigma_+ = \tfrac{1}{2}(\sigma_x + i\sigma_y) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_- = \tfrac{1}{2}(\sigma_x - i\sigma_y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{53}$$

podem determinar la prepresentació matricial $\langle u_i|\hat{L}_z\sigma_z|u_j\rangle$ i $\langle u_i|(\hat{L}_+\sigma_- + \hat{L}_-\sigma_+)|u_j\rangle$ en la base (49) a partir de les prepresentacions de cadascún dels operadors en aquesta base. $\mathbb{L}_z$ ve en l'equació (51a), la prepresentació de σ_z és:

$$\sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{54}$$

Anàlogament, a partir de $\mathbb{L}_x$ i $\mathbb{L}_y$ equacions (51b) i (51b) determinem $\mathbb{L}_\pm$:

$$\mathbb{L}_+ = \frac{2}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbb{L}_- = \frac{2}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \tag{55}$$

Finalment la representació de $\sigma_\pm$ en aquesta base a partir que $\sigma_+|\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle$, $\sigma_+|\uparrow\langle= 0$ ..., resultant:

$$\sigma_+ = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_- = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{56}$$

Amb aquests resultat ja podem construir els productes,

$$\mathbb{L}_z\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbb{L}_+\sigma_- + \mathbb{L}_-\sigma_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{57}$$

Aquestes matriu substituides en l'eq. (50) donen lloc a la següent representació matricial:[11]

$$\mathbb{H} = \begin{bmatrix} F & -K^* & -H^* & 0 & 0 & 0 \\ -K & G & H & 0 & 0 & \Delta \\ -H & H^* & \lambda & 0 & \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F & -K & H \\ 0 & 0 & \Delta & -K^* & G & -H^* \\ 0 & \Delta & 0 & H^* & -H & \lambda \end{bmatrix} \tag{58}$$

on $F = \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta$, $G = \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta$, $\lambda = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left[A_1 k_z^2 + A_2(k_x^2 + k_y^2)\right]$, $\theta = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left[A_3 k_z^2 + A_4(k_x^2 + k_y^2)\right]$, $K = \frac{\hbar^2}{2m_0} A_5 (k_x + ik_y)^2$, $H = \frac{\hbar^2}{2m_0} A_6 (k_x + ik_y) k_z$.

Teoria d'invariants: L'Hamiltonià de wurtzita

```
ClearAll["Global`*"]

Lz = {{1, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, -1, 0, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, 0},
    {0, 0, 0, -1, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, 1, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, 0}};
Lx = 1/√2 {{0, 0, 1, 0, 0, 0}, {0, 0, 1, 0, 0, 0}, {1, 1, 0, 0, 0, 0},
     {0, 0, 0, 0, 0, 1}, {0, 0, 0, 0, 0, 1}, {0, 0, 0, 1, 1, 0}};
Ly = ⅈ/√2 {{0, 0, -1, 0, 0, 0}, {0, 0, 1, 0, 0, 0}, {1, -1, 0, 0, 0, 0},
     {0, 0, 0, 0, 0, 1}, {0, 0, 0, 0, 0, -1}, {0, 0, 0, -1, 1, 0}};
Lplus = 1/√2 (Lx + ⅈ Ly); Lminus = 1/√2 (Lx - ⅈ Ly); kplus = kx + ⅈ ky; kminus = kx - ⅈ ky;
LzLplus = 1/2 (Lz.Lplus + Lplus.Lz); LzLminus = 1/2 (Lz.Lminus + Lminus.Lz);
LzSz = {{1, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, -1, 0, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, 0},
    {0, 0, 0, 1, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, -1, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, 0}};
LMsm = {{0, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, 1}, {0, 0, 0, 0, 1, 0},
    {0, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, 0, 1, 0, 0, 0}, {0, 1, 0, 0, 0, 0}};
Iden = {{1, 0, 0, 0, 0, 0}, {0, 1, 0, 0, 0, 0}, {0, 0, 1, 0, 0, 0},
    {0, 0, 0, 1, 0, 0}, {0, 0, 0, 0, 1, 0}, {0, 0, 0, 0, 0, 1}};

Ham = Δ1 Lz.Lz + Δ2 LzSz + Δ LMsm +
   h^2/(2 m0) (  (A1 Iden + A3 Lz.Lz) kz^2 + (A2 Iden + A4 Lz.Lz) (kx^2 + ky^2) -
      A5 (Lplus.Lplus kminus^2 + Lminus.Lminus kplus^2) -
      2 A6 kz  (LzLplus kminus + LzLminus kplus)   ) ; Ham // MatrixForm;


F = Δ1 + Δ2 + λ + θ;
G = Δ1 - Δ2 + λ + θ;
λ = h^2/(2 m0) (A1 kz^2 + A2 (kx^2 + ky^2));
θ = h^2/(2 m0) (A3 kz^2 + A4 (kx^2 + ky^2));
K = h^2/(2 m0) A5 kplus^2; Kart = h^2/(2 m0) A5 kminus^2;
H = h^2/(2 m0) A6 kplus kz; Hart = h^2/(2 m0) A6 kminus kz;
H2 = {{F, -Kart, -Hart, 0, 0, 0},
   {-K, G, H, 0, 0, Δ}, {-H, Hart, λ, 0, Δ, 0}, {0, 0, 0, F, -K, H},
   {0, 0, Δ, -Kart, G, -Hart}, {0, Δ, 0, Hart, -H, λ}}; H2 // MatrixForm;

Simplify[(Ham - H2)] // MatrixForm
```

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

[11] Comprovat amb Mathematica

1.2.1 Appèndix1: Teorema de Wigner-Eckart

El teorema de Wigner-Eckart estableix que l'element de matriu $\langle jm|T_q^{(k)}|j'm'\rangle$ de la component q d'un tensor de rang k, $T_q^{(k)}$, pot factoritzar-se com el producte d'un coeficient $\langle j||T^{(k)}||j'\rangle$ independent de q, m, m' multiplicat per un factor de Clebsch-Gordan $C_{j,j',k}^{m,m',q}$ de l'acoblament.[12] Per tant, hi ha prou en saber l'element de matriu d'una de les components d'un tensor per a tenir-les determinades totes.

Una conseqüència immediata però important d'aquest teorema és que hi ha una proporcionalitat entre elements de matriu de dos operadors tensorials amb idèntics k i q:

$$\frac{\langle jm|T_q^{(k)}|j'm'\rangle}{\langle jm|U_q^{(k)}|j'm'\rangle} = \frac{\langle j||T^{(k)}||j'\rangle}{\langle j||U^{(k)}||j'\rangle} = C \tag{59}$$

Aquesta darrera propietat és fàcil d'interpretar amb raonaments elementals de simetria. Considerem dos tensors del mateix rang i base de la mateixa irrep. Per exemple, el moment lineal $\mathbf{p}$ i el moment dipolar $\boldsymbol{\mu}$. Anomenem γ la constant dimensional que permet escriure $p_q = \gamma\mu_q$, amb $q = x, y, z$. Aleshores anomenem $\mathbb{D}$ a la irrep a la que pertanyen $\mathbf{p}$ i $\boldsymbol{\mu}$ i anomenem $\mathcal{R}$ una operació de simetria qualsevol. Tenim que:

$$\mathcal{R}p_q = \gamma\mathcal{R}\mu_q \rightarrow \sum_s \mathbb{D}_{sq}(p_s - \gamma\mu_s) = 0 \rightarrow p_s = \gamma\mu_s,\ s = x, y, z \tag{60}$$

per tant, comprovem que hi ha la *mateixa* constant de proporcionalitat entre les altres components.

1.2.2 Appèndix 2: Matrius $\mathbb{T}$ per a la construcció de blocs extradiagonals

Si volem construir, per exemple, l'hamiltonià que inclou les bandes de conducció, $\{|S\uparrow\rangle, |S\downarrow\rangle\}$, i de valència, $\{|3/2, 3/2\rangle, |3/2, 1/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle, |3/2, -3/2\rangle\}$, necessitem matrius (2 x 4) i (4 x 2) per a construir els blocs extradiagonals. Abans d'entrar en matèria de com calcular aquests blocs, recordem que la simetria de la conducció és Γ_6 ($E_{1/2}$) i la de valència Γ_8 ($U_{3/2}$) i que $\Gamma_6 \otimes \Gamma_8^* = \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_4 \equiv E_1 \oplus T_1 \oplus T_2$. Tanmateix, tenim que $\mathbf{k}$ és base de T_2 i $T_2 \otimes T_2 = A_1 \oplus E[\oplus T_1] \oplus T_2$.

Per a trobar els invariants hem de trobar matrius (2 x 4) i (4 x 2) bases d'E i T_2, atès que la descomposició de producte (valència x conducció) no presenta la representació A_1 i el tensor $k_i\,k_j$ no té part antisimètrica.[13] Recordem que les bases d'E i T_2 són:

$$\begin{array}{ll} E \rightarrow & \{2k_z^2 - k_x^2 - k_y^2, k_x^2 - k_y^2\} \\ T_2 \rightarrow & \{k_x k_y, k_x k_z, k_y k_z\} \end{array} \tag{61}$$

L'estratègia que seguirem per trobar les matrius $\mathbb{T}$(2 x 4) associades a aquestes simetries serà calcular elements de matriu $\langle 1/2\, m|T_q^k|3/2\, m'\rangle$ de les components esfèriques T_q^k d'un tensor cartesià T_{xy}.[14] Per a calcular aquests elements de matriu ens ajudarem del teorema de Wigner-Eckart,

$$\langle jm|T_q^k|j'm'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2j+1}}\langle j'km'q|j'kjm\rangle\ (j||T^k||j') \tag{62}$$

on obviem calcular el terme comú $(j||T^k||j')$ que afecta per igual a totes le componets del tensor.

[12] Una senzilla demostració d'aquest teorema la podeu trobar e.g. en M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, NY 1964, p. 131. De manera resumida, és considera la inserció de la unitat, escrita com el producte $\mathcal{R}^{-1}\mathcal{R}$, abans i despres de $T_q^{(k)}$ en l'element de matriu $\langle Njm|T_q^{(k)}|N'j'm'\rangle$, es té en compte la descomposició del producte de representacions irreduïbles del grup de rotacions en una esfera, $D_k \otimes D_j = D_{j+k} \oplus \ldots \oplus D_{|j-k|}$, s'integra per a totes les operacions d'aquest grup i s'aplica el teorema de la gran ortogonalitat.

[13] Cas de considerar un terme lineal en $\mathbf{k}$ necessitaríem a més una matriu de simetria T_1.

[14] En principi, l'adaptació del tensor cartesia dóna lloc a components associades a $k = 0, 1, 2$ ($1 \otimes 1 = 2 \oplus 1 \oplus 0$), però ens interessarà unicament $k = 1, 2$ perquè l'element de matriu $\langle 1/2m|T_0^0|3/2m'\rangle = 0$, per raons de simetria.

Com a exemple, trobarem les matrius associades a $T^{(1)}_m$, $m = 0, \pm 1$, on $T_z = T^{(1)}_0$, $T_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}(T^{(1)}_1 - T^{(1)}_{-1})$ i $T_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(T^{(1)}_1 + T^{(1)}_{-1})$. Per a tal finalitat acudim a la taula de coeficients de Clebss-Gordan (o els calculem amb la fórmula de Wigner)

$j = 3/2$	$j = 1$	$j = 1/2$	
m_1	m_2	$m = 1/2$	$m = -1/2$
$3/2$	1	0	0
$3/2$	0	0	0
$3/2$	-1	$1/\sqrt{2}$	0
$1/2$	1	0	0
$1/2$	0	$-1/\sqrt{3}$	0
$1/2$	-1	0	$1/\sqrt{6}$
$-1/2$	1	$1/\sqrt{6}$	0
$-1/2$	0	0	$-1/\sqrt{3}$
$-1/2$	-1	0	0
$-3/2$	1	0	$1/\sqrt{2}$
$-3/2$	0	0	0
$-3/2$	-1	0	0

(63)

Tenim que $\langle 1/2\, m|T^{(1)}_{m_2}|3/2\, m_1\rangle \propto \frac{1}{\sqrt{2}}\langle 3/2,\, 1,\, m_1,\, m_2|3/2,\, 1,\, 1/2,\, m\rangle$. Els elements de la matriu tindran la base de valència ($m = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$) en fila i la de conducció $(1/2, -1/2)$ en columna. Acudint a la taula trobem:

$$T^{(1)}_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \end{pmatrix} \tag{64}$$

$$T^{(1)}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \tag{65}$$

$$T^{(1)}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{66}$$

En les taules, aquestes matrius solen vindre multiplicades per un factor $-2/\sqrt{3}$. No oblidem que al'hora de formar els invariants sempre hi ha una constant de proporcionalitat no determinable per simetria. Per tant, el factor $-2/\sqrt{3}$ pot o no estar inclòs en aquesta constant.

Anàlogament podem determinar les components $T^{(2)}_m$ i, a partir d'aquestes, les components cartesianes T_{zz}, T_{xy}, T_{xz}, T_{yz} i $T_{x^2-y^2}$:

$$T^{(2)}_{\pm 2} \propto T_{x^2-y^2} \pm 2iT_{xy} \tag{67}$$

$$T^{(2)}_{\pm 1} \propto T_{xz} \pm iT_{yz} \tag{68}$$

$$T^{(2)}_0 \propto T_{2z^2-x^2-y^2} \tag{69}$$

Finalment, a partir d'aquestes matrius i les bases (61) podem construir el invariants per a aquests blocs extradiagonals (més detalls en H. R. Trebin, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 686).

Una altra alternativa és calcular les matrius de moment angular L_x, L_y, L_z en la base wurtzita eq. (49), com indica en les eqs. (51). Aleshores tranformar a la base adaptada de ZincBlenda amb la matriu M_r de rotació ($|ZnBl\rangle = M_r|WZ\rangle$),

$$
M_r = \begin{pmatrix}
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \sqrt{2/3} & 0 & 1/\sqrt{3} & 0 \\
0 & 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2/3} \\
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1/\sqrt{3} & 0 & -\sqrt{2/3} & 0 \\
0 & \sqrt{2/3} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{3}
\end{pmatrix} \tag{70}
$$

Aleshores, calcular les matrius T a partir d'elles de la forma següent:

$$mat = M_r \cdot L_x \cdot M_r^{-1}; \qquad T_x = -Take[mat, \{5, 6\}, \{1, 4\}] \tag{71}$$

$$mat = M_r \cdot L_y \cdot M_r^{-1}; \qquad T_y = -Take[mat, \{5, 6\}, \{1, 4\}] \tag{72}$$

$$mat = M_r \cdot L_z \cdot M_r^{-1}; \qquad T_z = -Take[mat, \{5, 6\}, \{1, 4\}] \tag{73}$$

$$mat = M_r \cdot L_x \cdot L_x \cdot M_r^{-1}; \qquad T_{xx} = -Take[mat, \{5, 6\}, \{1, 4\}] \tag{74}$$

$$mat = M_r \cdot L_y \cdot L_y \cdot M_r^{-1}; \qquad T_{yy} = -Take[mat, \{5, 6\}, \{1, 4\}] \tag{75}$$

$$mat = M_r \cdot L_z \cdot L_z \cdot M_r^{-1}; \qquad T_{zz} = -Take[mat, \{5, 6\}, \{1, 4\}] \tag{76}$$

$$mat = \frac{1}{2} M_r \cdot (L_x \cdot L_y + L_y \cdot L_x) \cdot M_r^{-1}; \qquad T_{xy} = -Take[mat, \{5, 6\}, \{1, 4\}] \tag{77}$$

$$mat = \frac{1}{2} M_r \cdot (L_y \cdot L_z + L_z \cdot L_y) \cdot M_r^{-1}; \qquad T_{yz} = -Take[mat, \{5, 6\}, \{1, 4\}] \tag{78}$$

$$mat = \frac{1}{2} M_r \cdot (L_x \cdot L_z + L_z \cdot L_x) \cdot M_r^{-1}; \qquad T_{zx} = -Take[mat, \{5, 6\}, \{1, 4\}] \tag{79}$$

on $Take[mat, 5, 6, 1, 4]$ és el comandament Mathematica que agafa de la matriu mat el bloc intersecció de files 5 a la 6 i columnes de la 1 a la 4. El signe menys és una fase arbitrària que agafem per a obtenir els mateixos resultats de H. R. Trebin.