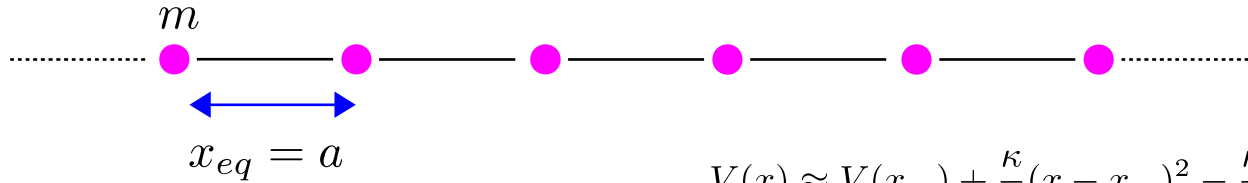


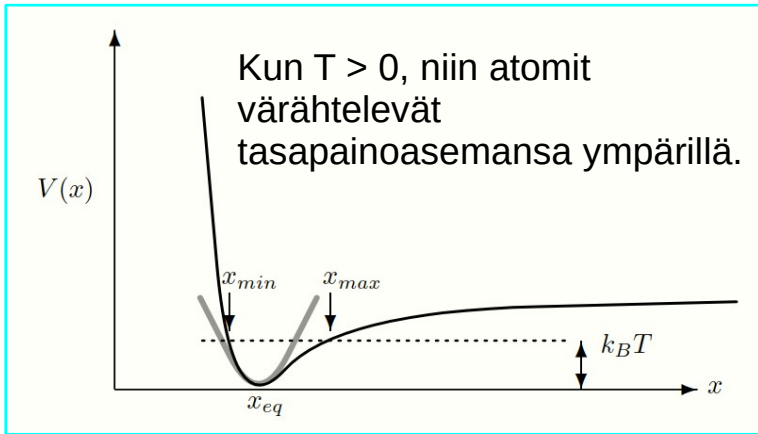
Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle



$$V(x) \approx V(x_{eq}) + \frac{\kappa}{2}(x - x_{eq})^2 - \frac{\kappa_3}{3!}(x - x_{eq})^3 + \dots$$



$$F(x) = -\frac{dV}{dx} \approx -\kappa(x - x_{eq}) = -\kappa\delta x_{eq}$$



Kokoonpuristuvuus:

$$\beta_{3D} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \quad \rightarrow \quad \beta = -\frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial F}$$

Nyt: $L = Na + N\delta x_{eq} = Na + \frac{N}{\kappa}\delta x_{eq}$

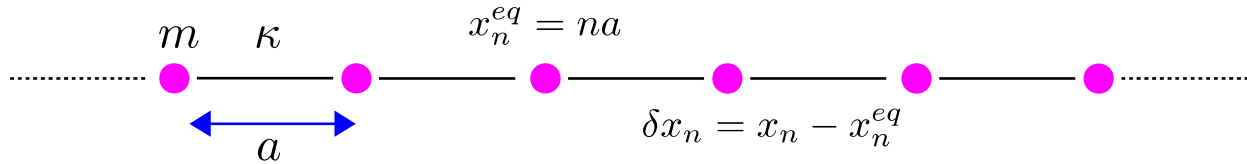
$$\rightarrow \beta = \frac{1}{Na} \frac{N}{\kappa} = \frac{1}{a\kappa}$$

Lämpölaajeneminen: $|x_{max} - x_{eq}| > |x_{min} - x_{eq}|$

$$\rightarrow \langle x \rangle > x_{eq}, \quad T > 0$$

Äänennopeus: $v_{3D} = \sqrt{\frac{B}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{\rho\beta}} \quad \rightarrow \quad v = \sqrt{\frac{\kappa a^2}{m}}$

Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle: värähtelyt



Kvadraattinen potentiaali → harmoninen atomiketju

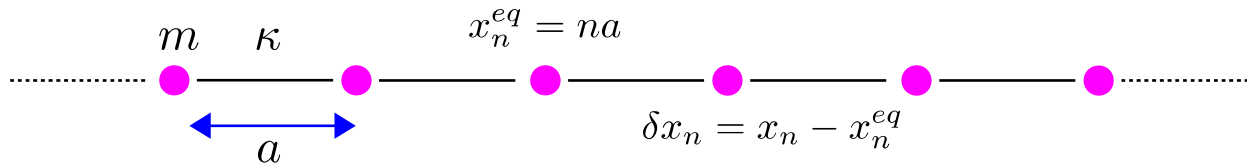
$$\rightarrow V_{tot} = \sum_i V(x_{i+1} - x_i) = \sum_i \frac{\kappa}{2} (x_{i+1} - x_i - a)^2 = \sum_i \frac{\kappa}{2} (\delta x_{i+1} - \delta x_i)^2$$

$$\rightarrow F_n = -\frac{\partial V_{tot}}{\partial x_n} = \kappa(\delta x_{n+1} - \delta x_n) + \kappa(\delta x_{n-1} - \delta x_n)$$

Newton II $\rightarrow m\delta\ddot{x}_n = \kappa(\delta x_{n+1} - 2\delta x_n + \delta x_{n-1})$ yrite: $\delta x_n = Ae^{i\omega t - ikna}$

$$\rightarrow m\omega^2 = 2\kappa(1 - \cos(ka)) = 4\kappa \sin^2(ka/2) \quad \rightarrow \omega = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle: värähtelyt

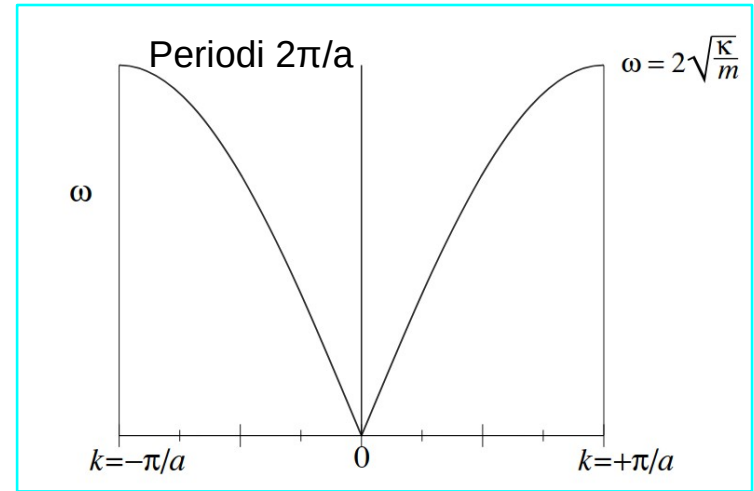


Dispersiorelaatio $\omega = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$

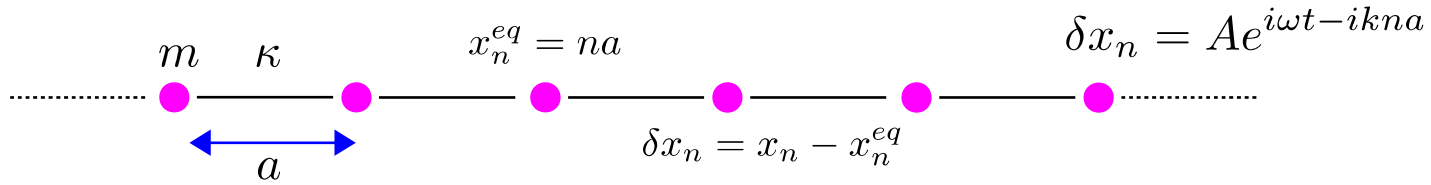
Periaate: systeemin periodi on a
reaaliavaruudessa \rightarrow käänteisavaruuden
periodi on $2\pi/a$

Termejä:

1. **Brillouinin vyöhyke** = k -avaruuden yksikkökoppi
 \rightarrow **Ensimmäinen Brillouinin vyöhyke** =
vyöhyke pisteen $k = 0$ ympärillä
2. **Käänteishila** = pisteen $k = 0$ kanssa ekvivalentit
 k -avaruuden pisteet



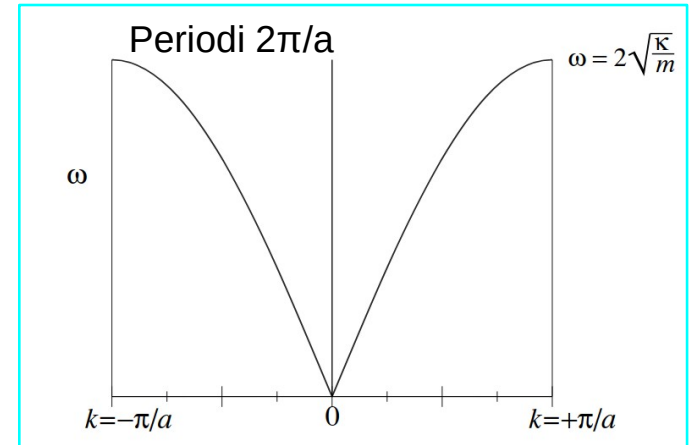
Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle: värähtelyt



Dispersiorelaatio $\omega = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$

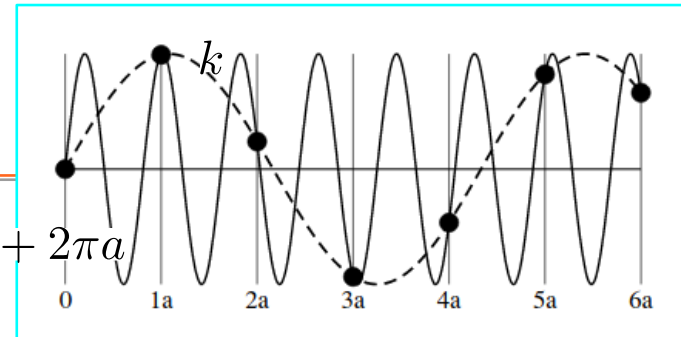
Termejä:

1. Brillouinin vyöhyke = k -avaruuden yksikkökoppi
 → Ensimmäinen Brillouinin vyöhyke =
 vyöhyke pisteen $k = 0$ ympärillä
2. Käänteishila = pisteen $k = 0$ kanssa ekvivalentit
 k -avaruuden pisteet: $G_m = \pm m(2\pi/a)$

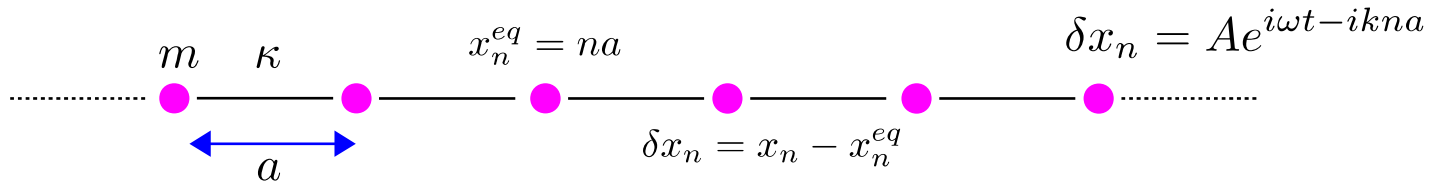


Miksi? Kuin $k \rightarrow k + 2\pi p/a$, niin

$$\delta x_n = Ae^{i\omega t - i(k+2\pi p/a)na} = Ae^{i\omega t - ikna} e^{i2\pi np} = Ae^{i\omega t - ikna}$$



Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle: värähtelyt



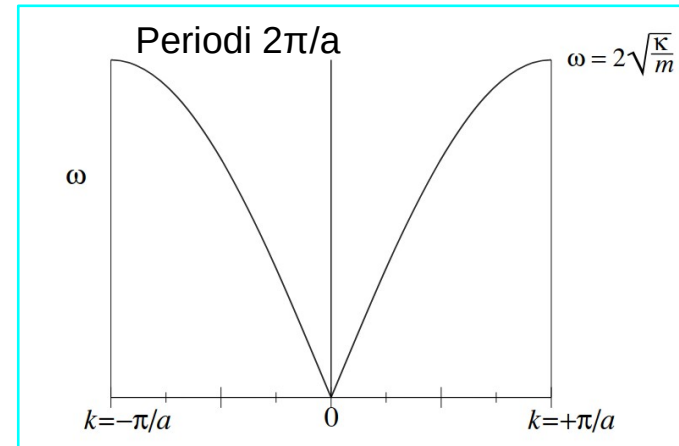
Dispersiorelaatio $\omega = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$

Kun k on pieni $\rightarrow \lambda$ on suuri ja $\omega = a\sqrt{\frac{\kappa}{m}}k = v_{\text{ääni}}k$

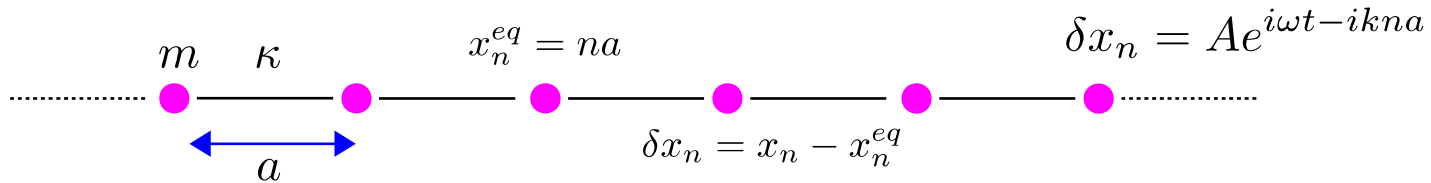
Kun $k \rightarrow \pm\pi/a \rightarrow \lambda$ on pieni ja

$v_{\text{ryhmä}} = d\omega/dk \rightarrow 0$ eli seisova aalto

$v_{\text{vaihe}} = \omega/k \neq 0$



Yksiuotteiset mallit kiteiselle aineelle: moodien määrä



Jos atomiketju on ääretön, k voi saada minkä arvon tahansa.

Reunaehdot rajoittavat mahdollisia, k :n arvoja. Oletetaan periodiset:

$$x_{n+N} = x_n \Rightarrow \delta x_n = A e^{i\omega t - ikna} = A e^{i\omega t - ik(n+N)a} = \delta x_{n+N} \Rightarrow e^{ikNa} = 1$$

$$\Rightarrow k = \frac{2\pi p}{Na} = \frac{2\pi p}{L}$$

Montako näitä on? Ensimmäinen Brillouinin vyöhyke: $-\pi/a \leq k < \pi/a$

Erilaisten moodien määrä = (vyöhykkeen koko) / (moodien väli) = $\frac{2\pi/a}{2\pi/(Na)} = N$

Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle: kvanttivärähtelyt

Atomiketjun klassinen kokonaisenergia on $U_{kl} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i V(x_{i+1} - x_i)$

Kvanttivärähtelijän energia harmonisessa potentiaalissa on

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2) = \hbar\omega(k)(n + 1/2)$$

Kukin viritys (kvanttiluvun n kasvu) on nimeltään *fononi*

Fononit ovat bosoneita $\rightarrow n_B(\beta\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$

Aaltoluvun k värähtelyjen energia $\rightarrow E_k = \hbar\omega(k) (n_B(\beta\hbar\omega(k)) + 1/2)$

Kaikkien kiteen värähtelyjen energia $\rightarrow U = \sum_k \hbar\omega(k) (n_B(\beta\hbar\omega(k)) + 1/2)$

Summa yli 1. Brillouinin vyöhykkeen

Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle: kvanttivärähtelyt

$$U = \sum_k \hbar\omega(k) (n_B(\beta\hbar\omega(k)) + 1/2)$$

Summassa on paljon termejä tiheässä \rightarrow muunnetaan integraaliksi

$$\sum_k \rightarrow \frac{Na}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \quad \text{jolloin} \quad \frac{Na}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk = N$$

$$\rightarrow U = \frac{Na}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \hbar\omega(k) (n_B(\beta\hbar\omega(k)) + 1/2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Debyellä } \omega(k) = vk \\ \text{Einsteinilla } \omega(k) = \omega_E \end{array} \right.$$

Tilatiheyden avulla:

$$\frac{Na}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk = \int d\omega g(\omega) \quad g(\omega) = 2 \frac{Na}{2\pi} |dk/d\omega|$$

$$\rightarrow U = \int d\omega g(\omega) \hbar\omega (n_B(\beta\hbar\omega) + 1/2)$$

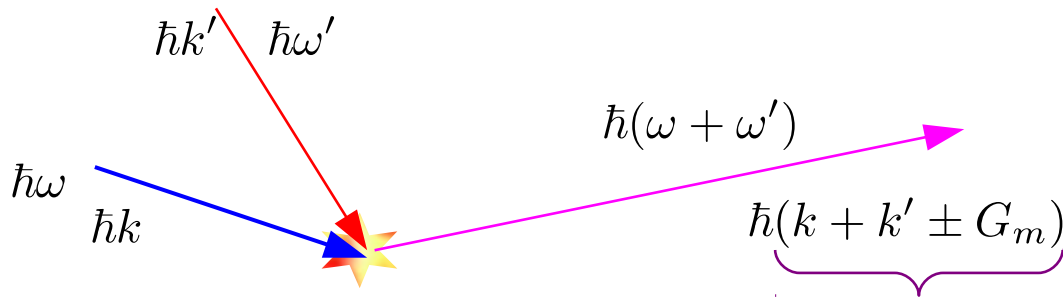
Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle: kideliikemäärä

Fononia voi pitää myös – fotonin lailla – hiukkasena. Sen energia on $\hbar\omega$ ja liikemäärä $\hbar k$

Koska fononeille $k \equiv k + G_m$ $G_m = 2\pi m/a$

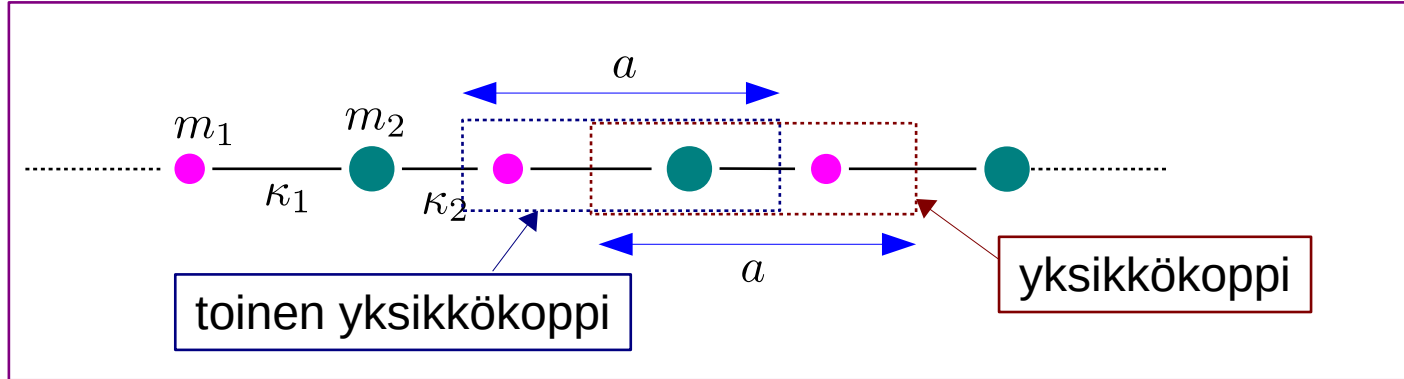
ei liikemäärä voi säilyä fononien vuorovaikutuksissa.

Liikemäärän sijaan säilyy *kideliikemäärä* eli liikemäärä modulo käänteishila

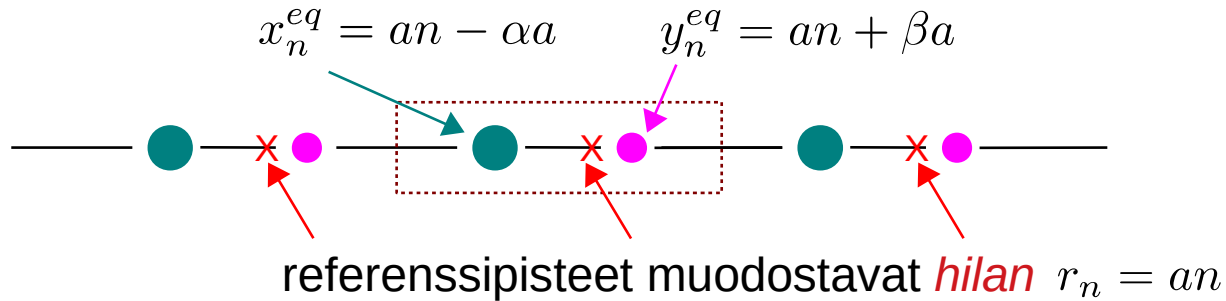


Voidaan aina esittää 1.
Brillouinin vyöhykkeellä

Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle: kahdenlaista atomia

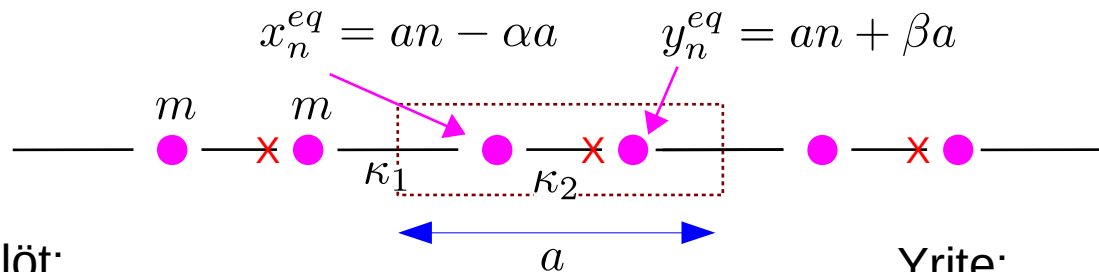


Kannassa on kaksi atomia, joiden koordinaatit ovat



Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle: kahdenlaista atomia

Tapaus, jossa massat yhtä suuret ja $\kappa_2 > \kappa_1$



Liikkeyhtälöt:

$$\begin{cases} m\delta\ddot{x}_n = \kappa_2(\delta y_n - \delta x_n) + \kappa_1(\delta y_{n-1} - \delta x_n) \\ m\delta\ddot{y}_n = \kappa_1(\delta x_{n+1} - \delta y_n) + \kappa_2(\delta x_n - \delta y_n) \end{cases}$$

Yrite:

$$\begin{cases} \delta x_n = A_x e^{i\omega t - ikna} \\ \delta y_n = A_y e^{i\omega t - ikna} \end{cases}$$

$$-\pi/a \leq k < \pi/a$$

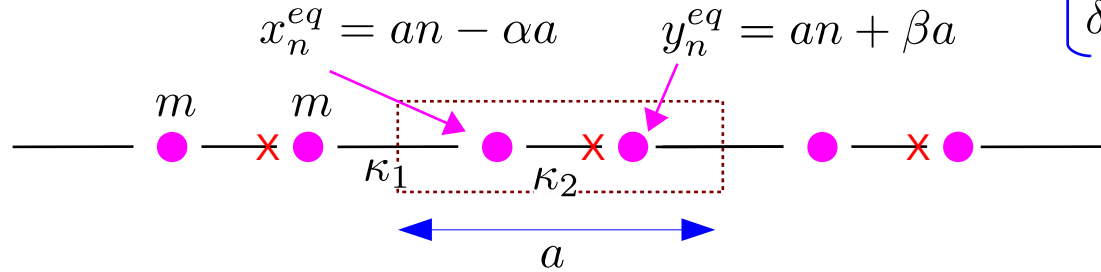
yksikkökopin koko

N yksikkökoppia $\rightarrow k = \frac{2\pi p}{Na} = \frac{2\pi p}{L}$

N eri k :n arvoa mutta $2N$ vapausastetta $\rightarrow 2$ moodia per k

Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle: kahdenlaista atomia

Tapaus, jossa massat yhtä suuret ja $\kappa_2 > \kappa_1$



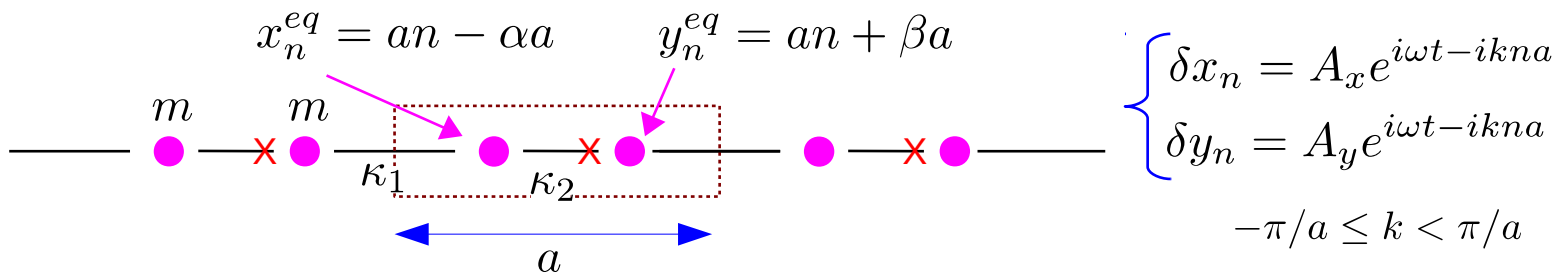
$$\begin{cases} \delta x_n = A_x e^{i\omega t - ikna} \\ \delta y_n = A_y e^{i\omega t - ikna} \end{cases}$$

$$m\omega^2 \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\kappa_1 + \kappa_2) & -\kappa_2 - \kappa_1 e^{-ika} \\ -\kappa_2 - \kappa_1 e^{-ika} & (\kappa_1 + \kappa_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix}$$

Ei-triviaali ratkaisu, kun $|(\kappa_1 + \kappa_2) - m\omega^2|^2 - |\kappa_2 + \kappa_1 e^{ika}|^2 = 0$

$$\text{josta } \omega_{\pm} = \sqrt{\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{(\kappa_1 + \kappa_2)^2 - 4\kappa_1\kappa_2 \sin^2(ka/2)}}$$

Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle: kahdenlaista atomia

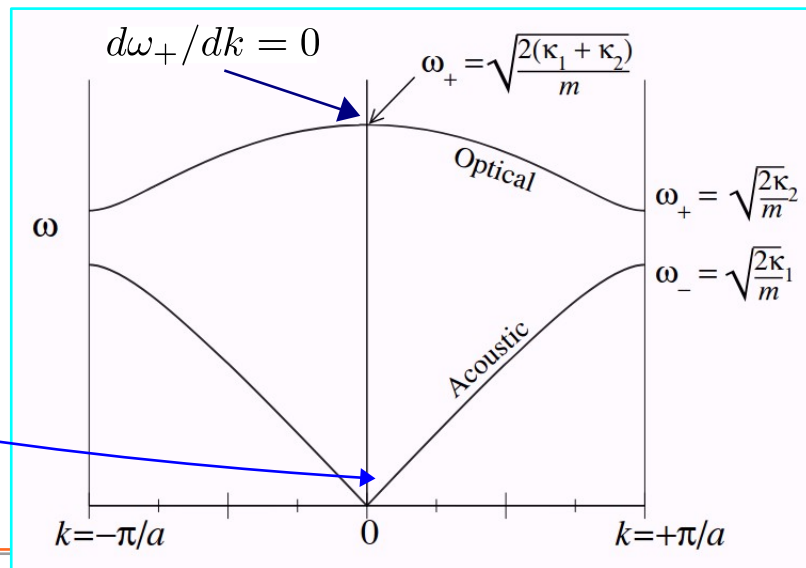


$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{(\kappa_1 + \kappa_2)^2 - 4\kappa_1\kappa_2 \sin^2(ka/2)}}$$

Kun k on pieni: $v_{ääni} = \frac{d\omega_-}{dk} = \sqrt{\frac{a^2\kappa_1\kappa_2}{2m(\kappa_1 + \kappa_2)}}$

Kun $k = \pi/a$:

$$\Delta\omega = \omega_+ - \omega_- = \sqrt{\frac{2}{m}} (\sqrt{\kappa_2} - \sqrt{\kappa_1})$$



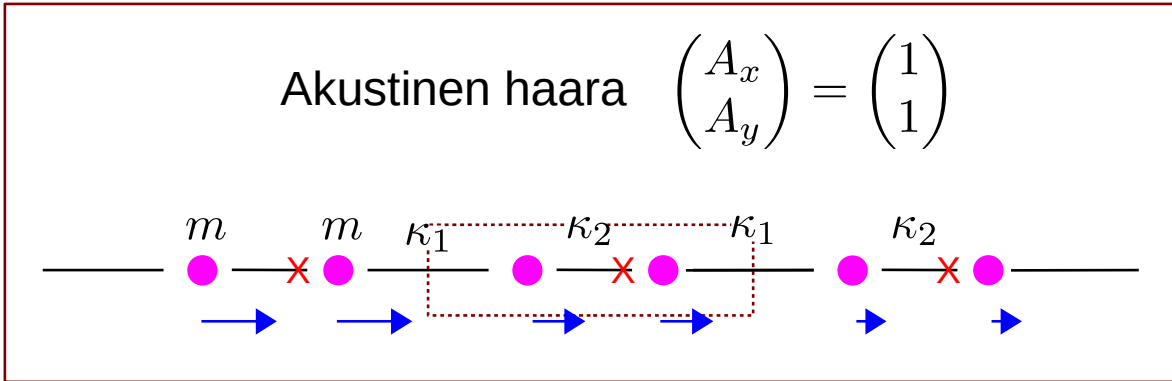
Yksiulotteiset mallit kiteiselle aineelle: kahdenlaista atomia

Ominaisvektorit, kun $k \rightarrow 0$ antavat värähtelymoodit

$$\begin{cases} \delta x_n = A_x e^{i\omega t - ikna} \\ \delta y_n = A_y e^{i\omega t - ikna} \end{cases}$$

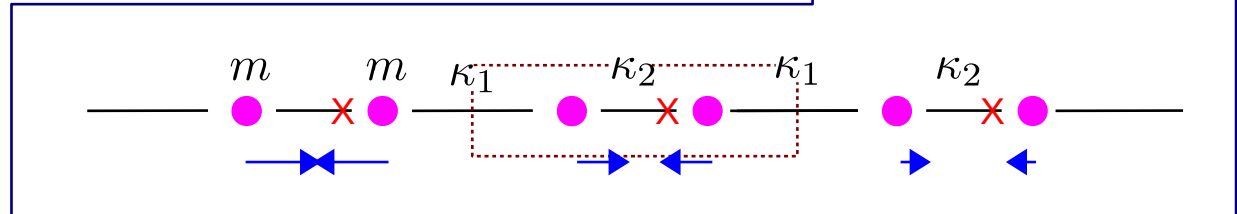
$$-\pi/a \leq k < \pi/a$$

Akustinen haara $\begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$



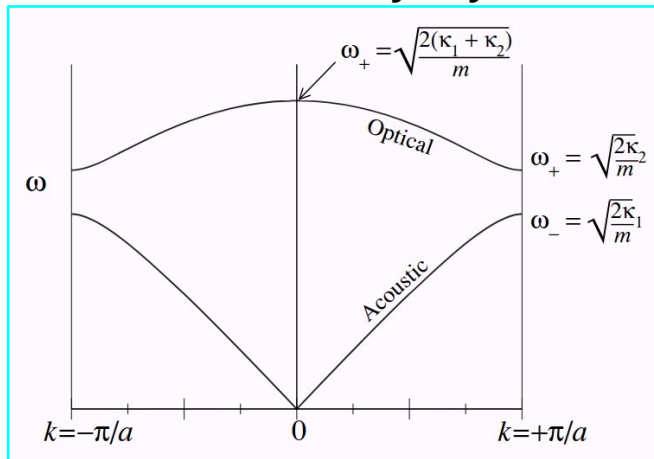
Optinen haara

$$\begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

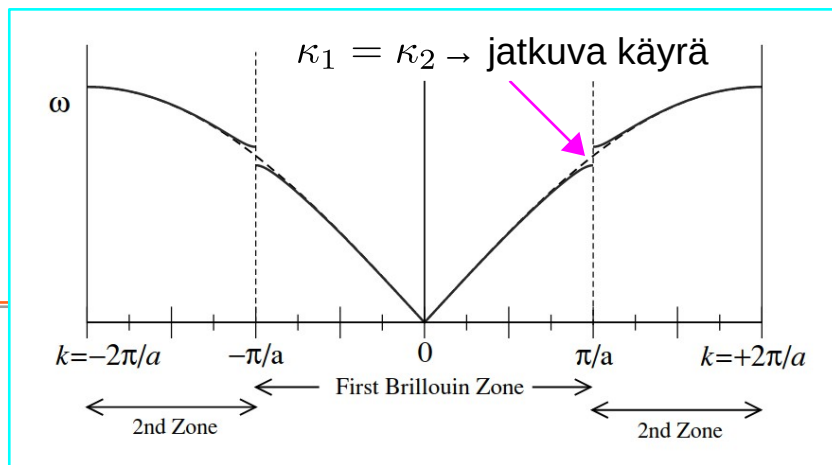
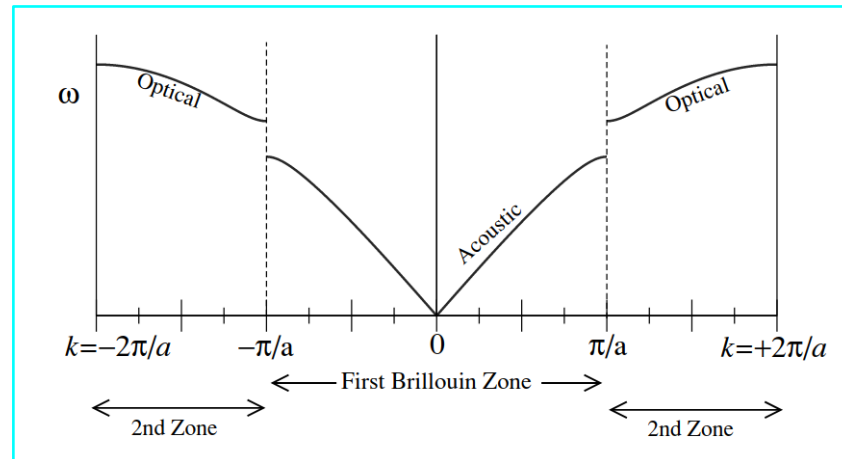


Yksiuotteiset mallit kiteiselle aineelle: dispersiokuvaajat

Redusoidut vyöhykkeet:



Laajennetut vyöhykkeet:



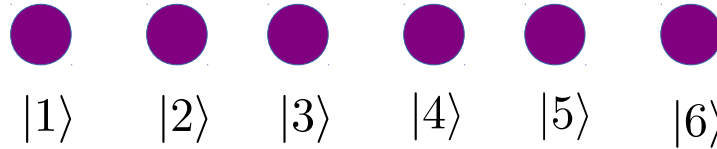
Vyöhykkeiden rajalla

$$\frac{d\omega_{\pm}}{dk} = 0$$

dispersiokäyrään
syntyy aukko

Elektronit ketjussa: tiukan sidoksen malli

Paljon fononeista opittua voi soveltaa myös elektroneihin



Yksi tila (orbitaali) per atomi, periodiset reunaehdot ja $\langle n|m\rangle = \delta_{n,m}$

Yrite: $|\Psi\rangle = \sum_n \phi_n |n\rangle$



$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_m H_{nm} \phi_m = E \phi_n \\ H_{nm} = \langle n|H|m\rangle \end{array} \right.$$

missä $H = K + \sum_j V_j = \frac{p^2}{2m} + \sum_j V(r - R_j)$

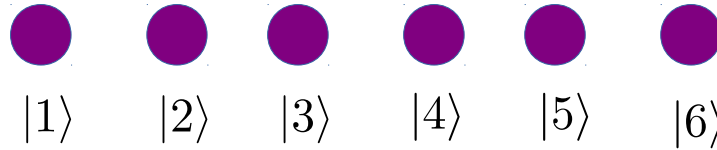


$$H|m\rangle = \underbrace{(K + V_m)}_{\epsilon_{\text{atomi}}}|m\rangle + \sum_{j \neq m} V_j |m\rangle$$



$$H_{nm} = \langle n|H|m\rangle = \epsilon_{\text{atomi}} \delta_{nm} + \sum_{j \neq m} \langle n|V_j|m\rangle$$

Elektronit ketjussa: tiukan sidoksen malli



$$H_{nm} = \langle n|H|m\rangle = \epsilon_{atomi}\delta_{nm} + \sum_{j \neq m} \langle n|V_j|m\rangle$$

missä
$$\sum_{j \neq m} \langle n|V_j|m\rangle = \begin{cases} V_0, & m = n \\ -t, & n = m \pm 1 \\ 0, & \text{muutoin} \end{cases}$$

repulsio saman atomin päällä

vierekkäisten atomien attraktio

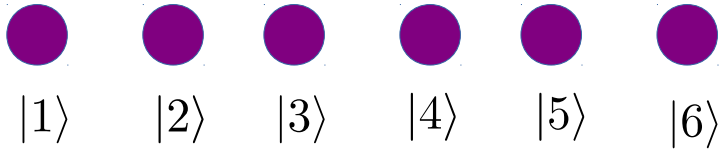
vuorovaikutuksella lyhyt kantama

→
$$H_{n,m} = \epsilon_0 \delta_{n,m} - t(\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m})$$

$\epsilon_{atomi} + V_0$

Tridiagonaalinen matriisi (operaattori)

Elektronit ketjussa: tiukan sidoksen malli



$$H_{n,m} = \epsilon_0 \delta_{n,m} - t(\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m})$$

$$\sum_m H_{nm} \phi_m = E \phi_n$$

Yrite: $\phi_n = \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}}$ \rightarrow $\sum_m H_{nm} \phi_m = \epsilon_0 \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}} - t \left(\frac{e^{-ik(n+1)a}}{\sqrt{N}} + \frac{e^{-ik(n-1)a}}{\sqrt{N}} \right)$

$$= (\epsilon_0 - 2t \cos(ka)) \phi_n$$

Periodiset reunaehdot:

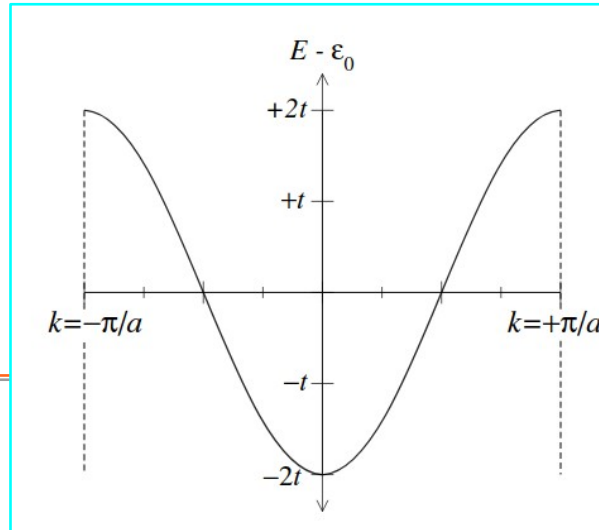
$$\phi_n = \phi_{N+n} \rightarrow e^{-ikNa} = 1$$

$$\rightarrow kNa = 2\pi p \rightarrow k = \frac{2\pi p}{L}$$

\rightarrow tilat $p = 1, \dots, N$ eli N kpl

Dispersio on kuin fononeilla:

Koska periodisuus on sama, niin 1. Brillouinin vyöhykekin on sama

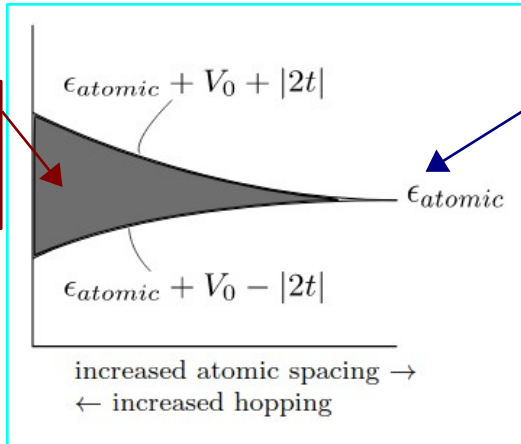
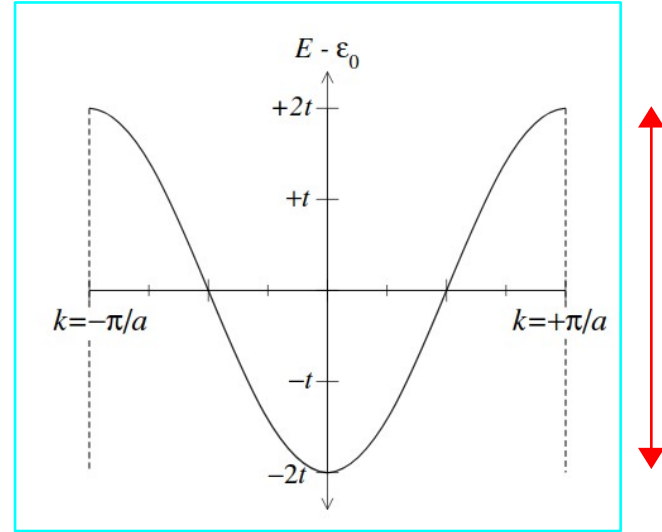


Sallitut energiat muodostavat **vyön**, leveys $4t$

Elektronit ketjussa: tiukan sidoksen malli

$$\sum_m H_{nm} \phi_m = (\epsilon_0 - 2t \cos(ka)) \phi_n$$

Fysikaalisesti parametri t liittyy atomien etäisyyteen toisistaan ja määrää samalla vyön leveyden



atomien tilat muodostavat energiavyön

N erillistä atomia

Kun k on pieni: $E(k) = C + ta^2k^2$

Vapaalle elektronille $E_{vapaa}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Määritellään *efektiivinen massa* m^* :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = ta^2 k^2 \quad \rightarrow \quad m^* = \frac{\hbar^2}{2ta^2}$$

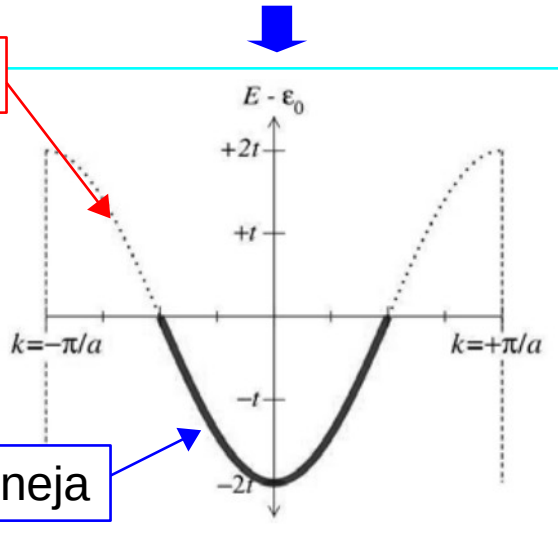
Tämä k liittyy kideliikemäärään, ei elektronin liikemäärään

Elektronit ketjussa: tiukan sidoksen malli

Elektronit eroavat fononeista, koska ne ovat fermioneja

- ➔ Atomeja N kpl, kullakin yksi elektroni osallistuu
- ➔ Tiloja myös N kpl
- ➔ Spinin vuoksi kullekin tilalle mahtuu kaksi elektronia

tyhjää

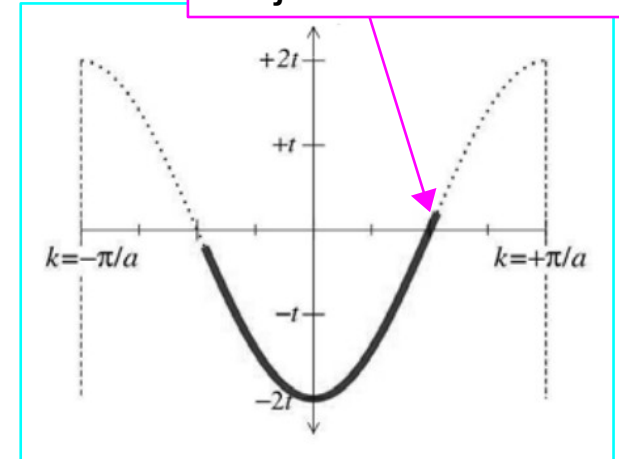


elektroneja

kytketään
sähkökenttä



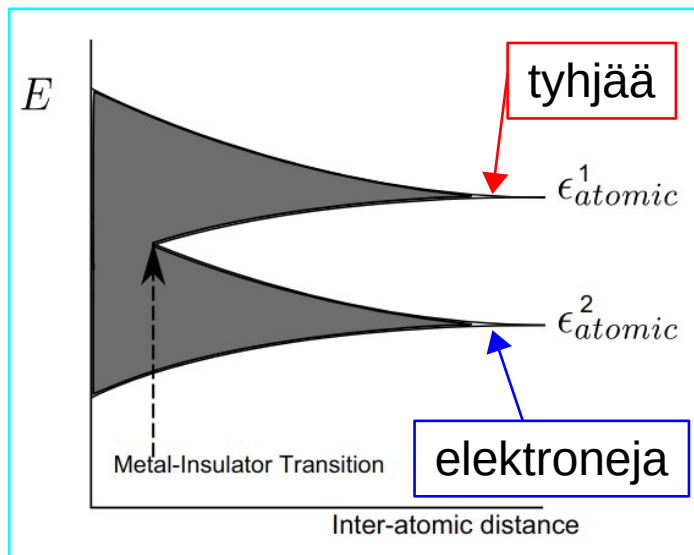
elektronit alkavat
liikkua → materiaali
on johde



Elektronit ketjussa: tiukan sidoksen malli

Tapaus, jossa yksikkökopissa

- yksi atomi
- kaksi tilaa
- kaksi elektronia



Tapaus, jossa yksikkökopissa

- kaksi erilaista atomia
- yksi tila / atomi
- yksi elektroni / atomi → yhteensä kaksi

