Aalto University
School of Science

PHYS-C0240 Materiaalifysiikka (5op), Kevät 2019

Emppu Salonen
Martti Puska
Kristoffer Simula

Luento 6, torstai 23.5.2019
OSA 1: Blochin teoreema, melkein vapaiden elektronien malli

Aiheet tällä viikolla

FORMALISMIA:

- Blochin teoreema
- Melkein vapaiden elektronien malli (NFE)

YHTEENVETOA JA ELEKTRONIEN VYÖTEORIAN SOVELLUKSIA:

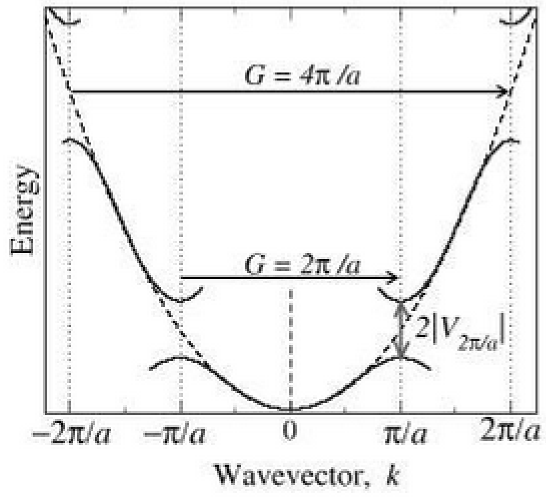
- TBA vs NFE
- Elektronien semiklassinen malli
- Vyörakenteista

Osaamistavoitteet, Blochin teoreema ja melkein vapaiden elektronien malli

- Osaat esittää ja selittää Blochin teoreeman päätuloksen: miten vapaan elektronin aaltofunktio muuttuu periodisessa potentiaalissa sekä mitä symmetriaominaisuuksia tällä aaltofunktiolla (Blochin aalto) on kiteessä. Osaat myös soveltaa teoreemaa.

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})\,\mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

- Osaat esittää ja selittää melkein vapaiden elektronien mallin (*nearly free electron model*, NFE) keskeiset piirteet: alkuoletukset, miten elektronien energiatasot periodisessa potentiaalissa muuttuvat vapaisiin elektroneihin nähden (ja miksi), energiavöiden ja -aukkojen synty (miksi) sekä energiavöiden eri esitystavat (jatkettu/*extended*, rajoitettu/*reduced*, jaksollinen/*periodic*).



Blochin teoreema

Elektronit periodisessa potentiaalissa

➔1D elektronirakenne → 3D elektronirakenne (aaltofunktiot ja energian ominaisarvot)

Ytimet/ionit ja kaikki /valenssi elektronit ➡ Keskimääräinen period.potentiaali $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ ➡ Yksihiukkas - Schrödingerin yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Aaltoluonne ➡

Kideliikemäärän säilyminen sironnassa

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \quad \in \mathrm{KH}$$

Kaikki yksihiukkasenergiatilat
1. Brillouin'n vyöhykkeessä

$$E\left(\vec{k}\right) = E\left(\vec{k} + \vec{G}\right)$$

Atomien elektronitilat ➡ Tiukan sidoksen (TB) aproksimaatio

Vapaiden elektronien malli ➡ Melkein vapaiden elektronien (NFE) malli

Blochin teoreema

Schrödingerin yhtälö

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+V(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})}$$

🡐 Seuraus potentiaalin periodisuudesta!

🡒 Elektronin aaltofunktion ja energian muodot (selvitetään liikemääräavaruuden avulla!)

Periodinen potentiaali Bravais-hilassa

$$\boxed{V(\vec{r})=V(\vec{r}+\vec{R}),\quad \vec{R}=n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2+n_3\vec{a}_3}$$

Potentiaali Fourier –sarjana

$$\boxed{\begin{aligned} V(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}\,\mathrm{e}^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \\ \vec{G} &= h\vec{g}_1+k\vec{g}_2+l\,\vec{g}_3 \;\in\; \mathrm{KH}\end{aligned}}$$

Tasoaalloilla $\mathrm{e}^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ ja $V(\vec{r})$:llä sama periodisuus

$$\mathrm{e}^{-i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}=\mathrm{e}^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

Fourier - komponentit

$$\boxed{V_{\vec{G}}=\frac{1}{V_{cell}}\int_{cell}V(\vec{r})\,\mathrm{e}^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}\,d\vec{r}}$$

$$\mathrm{e}^{-i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}=\mathrm{e}^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

1-dim. periodinen vallipotentiaali:

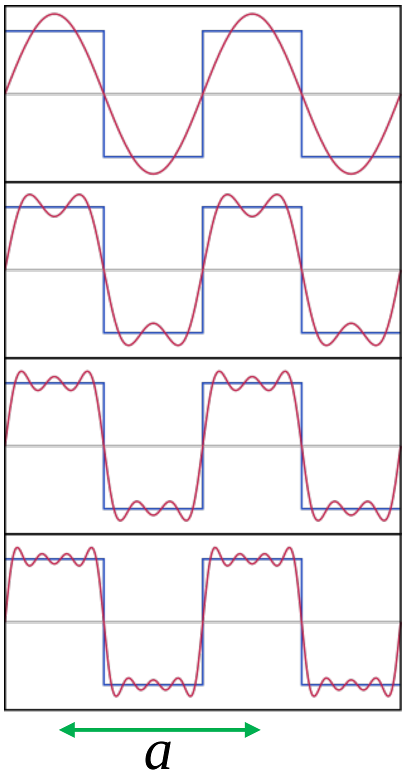
$$V_{G_1}\cos(G_1x)$$

$$V_{G_1}\cos(G_1x)+V_{G_2}\cos(G_2x)$$

$$G_n=n\frac{2\pi}{a}$$

$$\sum_{n=1}^{3}(\;\;)$$

$$\sum_{n=1}^{4}(\;\;)$$



Blochin teoreema

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r}+\vec{R})$$

Aina: $|\psi(\vec{r})|^2 = |\psi(\vec{r}+\vec{R})|^2$

Yleensä: $\psi(\vec{r}) \neq \psi(\vec{r}+\vec{R})$

➔ Aaltofunktio Fourier-sarjana

Aaltofunktion Fourier –sarja (tasoaaltokehitelmä):

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$\vec{k} = H\vec{k}_1 + K\vec{k}_2 + L\vec{k}_3$$

➔ $C_{\vec{k}}$?

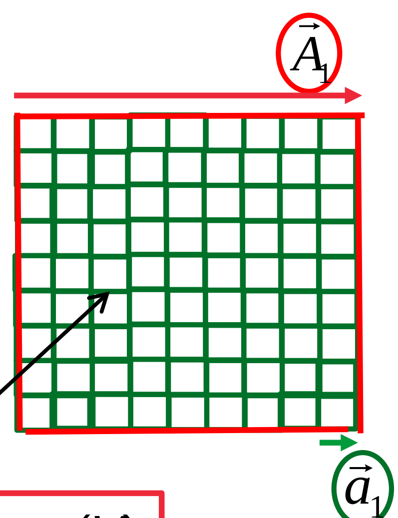
Periodiset reunaehdot (isossa) tilavuudessa

V (superkoppi), missä *N* alkeiskoppia.

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}+\vec{S}), \quad \vec{S} = N_1\vec{A}_1 + N_2\vec{A}_2 + N_3\vec{A}_3$$

Superhilan vektorit

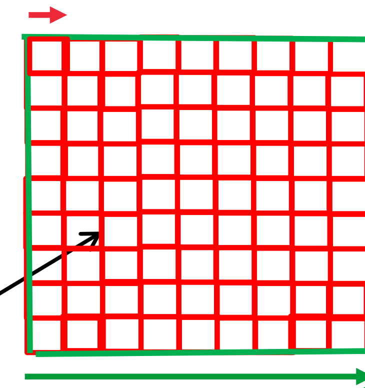
Superhilan KH:n vektorit



Superkopissa (*V*) *N* alkeiskoppia

Hilan alkeisvektori

$$k_1 = 2\pi / A_1$$



$$g_1 = 2\pi / a_1$$

1. Brillouin'n vyöhykkeessä *N* **k**-pistettä

$$\left(\vec{A}_1 = \sqrt[D]{N}\,\vec{a}_1 \;\Rightarrow \vec{g}_1 = \sqrt[D]{N}\,\vec{k}_1 \;, \mathrm{D} = 1, 2, 3 \right)$$

Blochin teoreema

➔ Elektronin aaltofunktion muoto

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}\, \mathrm{e}^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\,\psi(\vec{r})$$

$(\vec{k} \to \vec{k} - \vec{G},$ origon siirto ääreettömässä $\vec{k}$-summauksessa)

$$\Rightarrow \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{k},\vec{G}} C_{\vec{k}} V_{\vec{G}}\, \mathrm{e}^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = E \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$\Rightarrow \sum_{\vec{k}} \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \right] = 0$$

Seuraavaksi tämän merkitys

Voimassa joka paikassa $\vec{r}$

Schrödingerin yhtälö k-avaruudessa

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad \text{jokaisella } \vec{k}}$$

Periodinen potentiaali $\rightarrow$ $V_{\vec{G}}$:t

Oletettu aaltofunktion (super)perioduus $\rightarrow$ $\vec{k}$

Ratkaistava: E ja $C_{\vec{k}-\vec{G}}$:t

Blochin teoreema

➔ Elektronin aaltofunktion ja energian muodot

$$\boxed{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad \text{jokaisella } \vec{k}}$$

Indeksikikan merkitys

➔ jokaisella $\vec{k}$: kertoimille $C_{\vec{k}-\vec{G}}$ lineaarinen homogeeninen yhtälöryhmä, joka kytkee käänteishilavektorin $\vec{G}$ verran toisistaan poikkeavat $\vec{k}$-arvot

➔ ei-triviaali ratkaisu tietyn $\vec{k}$:n kertoimille $C_{\vec{k}-\vec{G}}$, kun yhtälöryhmän determinantti häviää (N kpl yhtälöryhmiä, jokaista 1. Brillouin'n vyöhykkeen $\vec{k}$:ta kohti yksi ryhmä).

➔ ratkaistavan yhtälön aste = (nollasta poikkeaviksi oletettujen) $C_{\vec{k}-\vec{G}}$–kertoimien määrä.

Ominaisarvot = energiavyöt

➔ $\boxed{E = E_n(\vec{k})}$ n = vyöindeksi

$\vec{k}$ on hilaliikemäärä! (kvanttiluku tilojen indeksointiin)

$$\boxed{E \neq \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \vec{p} \neq \hbar\vec{k}}$$

Ominaisfunktiot

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{n,\vec{k}}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}-\vec{G}}\, e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} = \overbrace{\left(\sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}-\vec{G}}\, e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}\right)}^{u_{n,\vec{k}}(\vec{r})} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Vain $\vec{G}$:n verran toisistaan poikkeavat $\vec{k}$ -tilat kytkeytyvät!

Blochin aaltofunktiot

➔ $$\boxed{\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad u_{n,\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})}$$

Blochin teoreema, oletukset ja lopputulos

Schrödingerin yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec r)+V(\vec r)\psi(\vec r)=E\psi(\vec r)$$

Periodinen potentiaali Bravais-hilassa

$$V(\vec r)=V(\vec r+\vec R),\quad \vec R=n_1\vec a_1+n_2\vec a_2+n_3\vec a_3$$

Blochin aaltofunktiot

$$\psi_{n,\vec k}(\vec r)=u_{n,\vec k}(\vec r)\,\mathrm{e}^{i\vec k\cdot\vec r},\quad u_{n,\vec k}(\vec r+\vec R)=u_{n,\vec k}(\vec r)$$

$$\sum_{\vec G} C_{n,\vec k-\vec G}\,\mathrm{e}^{-i\vec G\cdot\vec r}$$

$$\psi_{n,\vec k}(\vec r+\vec R)=\psi_{n,\vec k}(\vec r)\,\mathrm{e}^{i\vec k\cdot\vec R}$$

(→ reunaehdot alkeiskopin reunoilla, luentotehtävä)

$$\psi_{n,\vec k}(\vec r)=\sum_{\vec G'} C_{n,\vec k-\vec G'}\,\mathrm{e}^{i(\vec k-\vec G')\cdot\vec r}$$

$$\psi_{n,\vec k+\underline{\vec G}}(\vec r)=\sum_{\vec G'} C_{n,\vec k+\underline{\vec G-\vec G'}}\,\mathrm{e}^{i(\vec k+\underline{\vec G-\vec G'})\cdot\vec r}$$

$$=\left(\sum_{\vec G''} C_{n,\vec k-\vec G''}\,\mathrm{e}^{-i\vec G''\cdot\vec r}\right)\mathrm{e}^{i\vec k\cdot\vec r}=\psi_{n,\vec k}(\vec r)$$

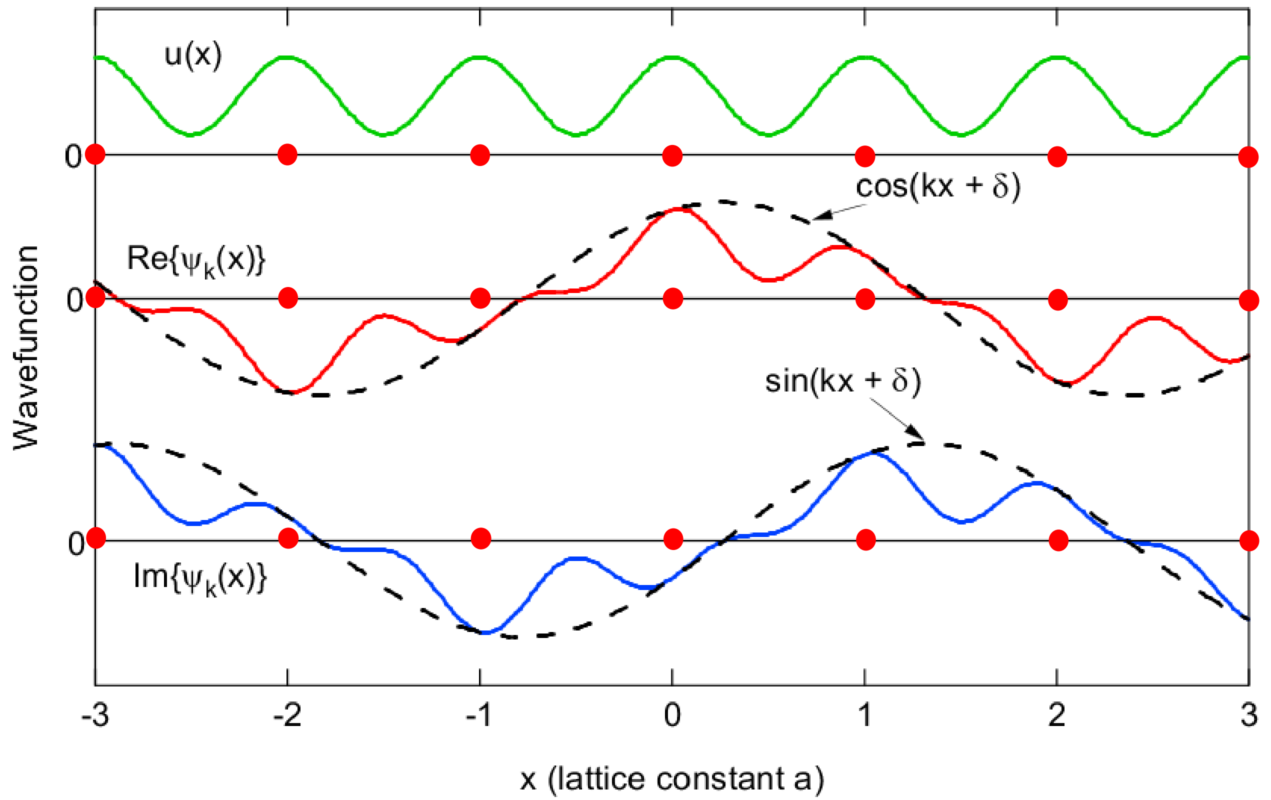
Käänteishilaperiodiset

$$\psi_{n,\vec k+\vec G}(\vec r)=\psi_{n,\vec k}(\vec r)$$

$$E(\vec k+\vec G)=E(\vec k)$$

Aallon periodiset reunaehdot superkopin suhteen, ratkaisut 1. Brillouinin vyöhykkeessä

1D - Blochin aaltofunktio



u(*x*): 1s-tyyppinen ja sitova atomiytimien (*x*=*na*) suhteen $u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})\,\mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad \left|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\right|^2 = \left|\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R})\right|^2 = \left|u_{\vec{k}}(\vec{r})\right|^2$$

Blochin teoreema ja vapaat elektronit

Vapaiden elektronien paluu:

”When I started to think about it, I felt that the main problem was to explain how the electrons could sneak by all the ions in a metal so as to avoid a mean free path of the order of atomic distances… By straight Fourier analysis I found to my delight that the wave differed from the plane wave of free electrons only by a periodic modulation.”

Felix Bloch

… ja kiteen periodisuuden ”kosto”:

Aaltojen sirontaa 1. Brillouin’n vyöhykkeen reunalta $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}$ ➔
Melkein vapaiden elektronit kiteissä: Vyörakenteen energia-aukot

… kuitenkin:

Kvanttimekaniikan ominaistilat ovat stationaarisia, myös Blochin tilat.
➔ Metallien resistiivisyyden aiheuttaa sironta periodisuuden poikkeamista.

Luentotehtävä, Blochin aaltofunktiot, sovellus

Tarkastele elektronitiloja kaksidimensioisessa yksinkertaisessa neliöhilassa. Hahmottele Blochin teoreeman perusteella elektronin aaltofunktion pääpiirteet eli miten aaltofunktion etumerkki muuttuu siirryttäessä Wigner-Seitz –kopista viereisiin koppeihin. Tarkastele seuraavia k-pisteitä ja symmetrioita vastaavia aaltofunktioita.

a) Kopin keskipisteen suhteen s-tyyppinen aaltofunktio, k-piste on 1. Brillouin'n vyöhykkeen origossa eli Γ-pisteessä.

b) Kopin keskipisteen suhteen s-tyyppinen aaltofunktio, k-piste on 1. Brillouin'n vyöhykkeen reunalla [10]-suunnassa eli K_1-pisteessä.

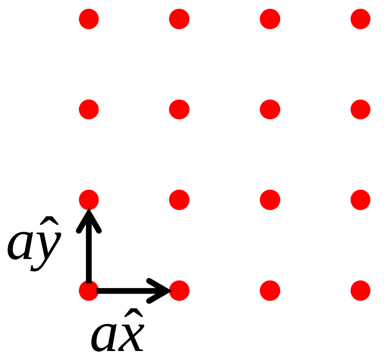
c) Kopin keskipisteen suhteen s-tyyppinen aaltofunktio, k-piste on 1. Brillouin'n vyöhykkeen reunalla [11]-suunnassa eli L-pisteessä.

d) Kopin keskipisteen suhteen p_y-tyyppinen aaltofunktio, k-piste sijaitsee Γ-, K_1-, L tai K_2-pisteessä. K_2-piste on 1. Brillouin'n vyöhykkeen reunalla [01]-suunnassa.

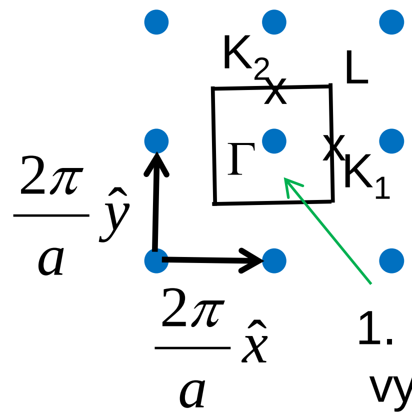
e) Päättele aaltofunktion nollatasojen määrien perusteella, missä k-pisteissä s- ja p-tyyppisiä aaltofunktioita vastaavien energiavöiden minimit ja maksimit sijaitsevat.

Luentotehtävä, visuaaliset ratkaisuvihjeet

SUORA HILA



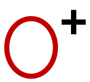
KÄÄNTEISHILA



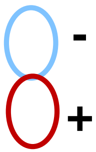
Blochin aaltofunktiolle pätee:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$$

s-tyyppinen atomiorbitaali



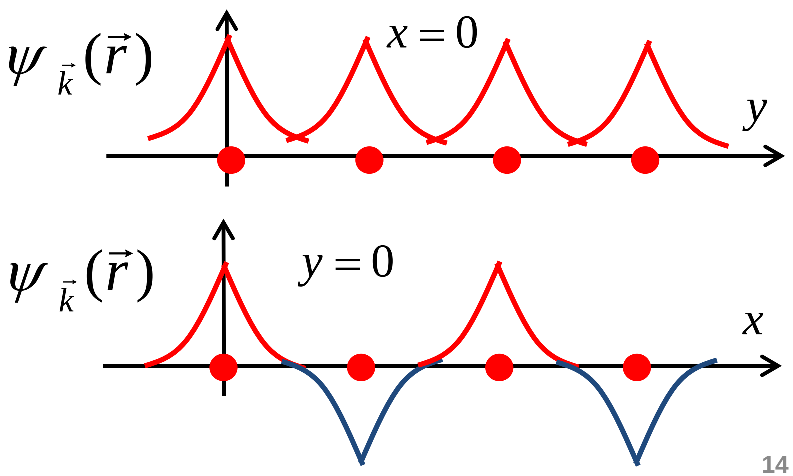
p_y-tyyppinen atomiorbitaali



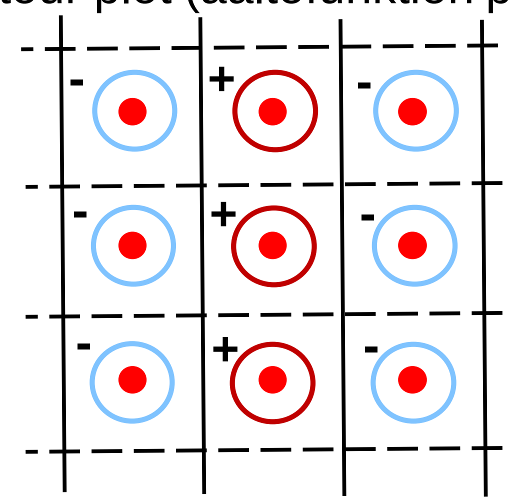
b) s-tyyppinen aaltofunktio, K_1 -piste $\vec{k} = \frac{\pi}{a}\hat{x}$

Siirrokset suorassa hilassa:

$$\vec{R}_1 = a\hat{y} \Rightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_1) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i0\bullet a} = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad ; \quad \vec{R}_2 = a\hat{x} \Rightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_2) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\frac{\pi}{a}\bullet a} = -\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$



Contour plot (aaltofunktion pos. ja neg. arvot)



Nollatasot aina kopin reunalla. Miksi? Tilan energia kasvaa kopin reunoilla olevien nolla-tasojen (yhtenäiset viivat) määrän kasvaessa.

Aalto University
School of Science

Melkein vapaiden elektronien malli (NFE -malli)

”Tyhjän hilan” oletus

Vapaaelektronimalli

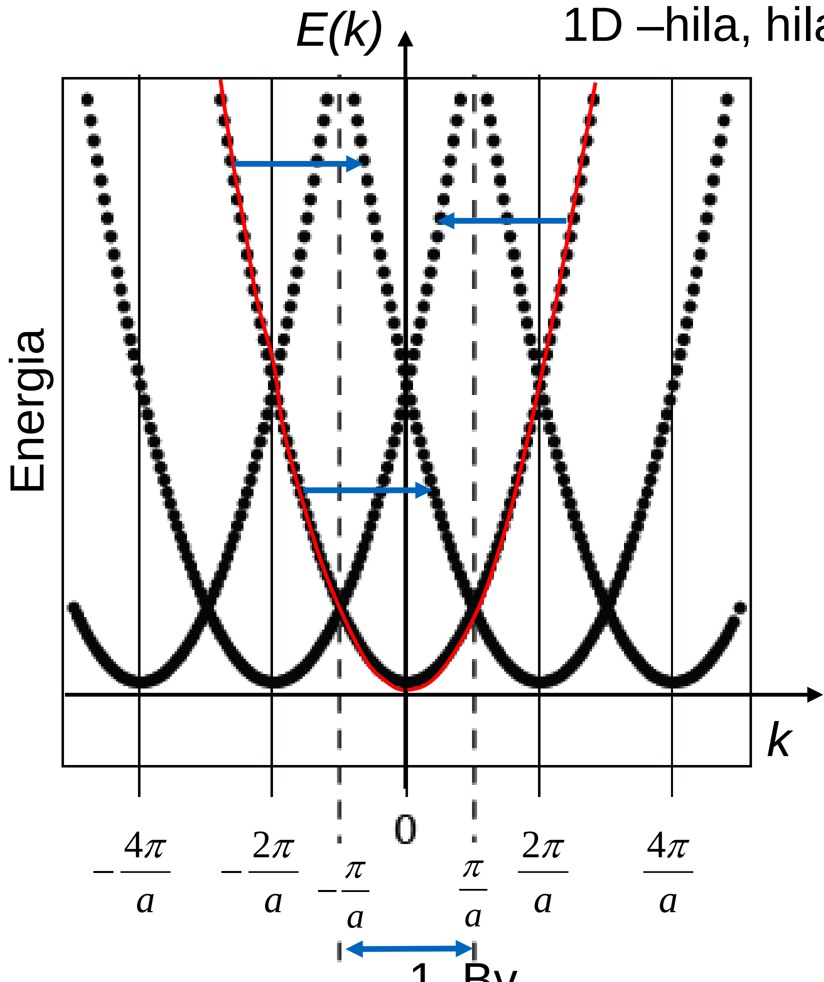
$$\boxed{V(\vec{r}) = 0, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}$$

Heikko mutta periodinen potentiaali = ”tyhjä hila”

$$V(\vec{r}) \approx 0$$
$$V(\vec{r}+\vec{R}) = V(\vec{r})$$

$$E(\vec{k}) \approx \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$
$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}+\vec{G}) \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2$$

1D –hila, hilavakio = *a*



1. Brillouin’n vyöhyke sisältää kaikki ratkaisut!

Vapaaelektroniparabelin redusoiminen 1. Bv:hen: siirretään vyön osia $\mathbf{G}_n$:n verran

Samalla **k**-arvolla useita energioita, vöitä!

Tilojen kirjanpidon muutos:
k-pisteet välillä $-\infty \; ... \; +\infty \; \rightarrow$
k-pisteet 1. Bv:ssä + vyöindeksi *n*

Melkein vapaiden elektronien malli

Vapaaelektronimalli ➔ Elektronien energiavyöt ml. energia-aukon synty

$$V(\vec{r}) = 0, \qquad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2, \qquad \left|\vec{k}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \qquad \varepsilon_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

"Häiriintymätön" Hamilton Tasoaalto Vapaaelektroniparabeli

Heikko periodinen potentiaali
$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \neq 0$$

➔

Melkein vapaat elektronit
$$E(\vec{k}) \neq \varepsilon_0(\vec{k})$$

1. Kertaluvun häiriöteoria

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}) + \left\langle \vec{k} \middle| V \middle| \vec{k} \right\rangle$$

[G(6.9)]

Ks. Griffiths QM, sivut 249-262 (pääkohdat)

Matriisielementti = Potentiaalin Fourier muunnos (vain komponentit $V_{\vec{G}} \neq 0$)

$$\left\langle \vec{k} \middle| V \middle| \vec{k} \right\rangle = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} e^{-i\vec{k}\bullet\vec{r}} V(\vec{r}) e^{i\vec{k}\bullet\vec{r}} d\vec{r}$$

$$= \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} V(\vec{r}) d\vec{r} = V_{\vec{G}=0} = V_0$$

V_0 = potentiaalin keskiarvo, voidaan valita: $V_0 = 0$

Ei tulosta
1. kertaluvussa

Melkein vapaiden elektronien malli

Korkeampaa häiriöteoriaa

2. Kertaluvun häiriöteoria

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}) + \sum_{\substack{\vec{k}'=\vec{k}+\vec{G} \\ \vec{G}\neq 0}} \frac{\left|\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle\right|^2}{\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k}')}$$

[G(6.15), S(15.2)]

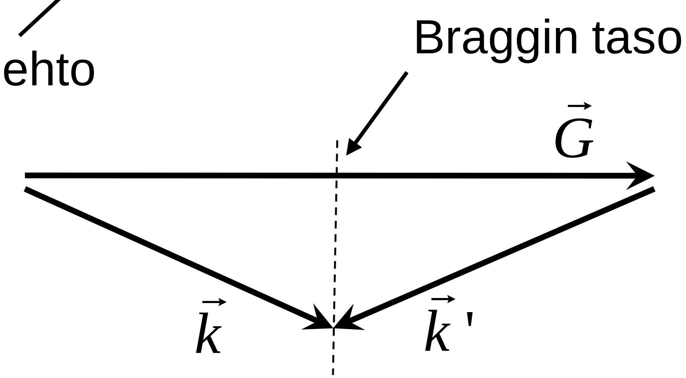
Miksí rajoitus?

Periodinen potentiaali
$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$

$$V_{\vec{k}'-\vec{k}} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

$$\neq 0 \quad \text{vain, jos} \quad \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \quad \in \ \text{KH}$$

Laue-ehto



Summan termi divergoi, jos

$$\varepsilon_0(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}')$$

Häiriön vaikutus erityisen suuri.
Tapaus $\varepsilon_0(\vec{k}) \approx \varepsilon_0(\vec{k}')$ erikoiskäsittelyyn.

Vain näillä komponentella häiriö voi vaikuttaa elektronin energiaan

Melkein vapaiden elektronien malli

Degeneroituneen tapauksen häiriöteoria

Häiriön V(r) vaikutus erityisen suuri

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$$ [S(15.4)]

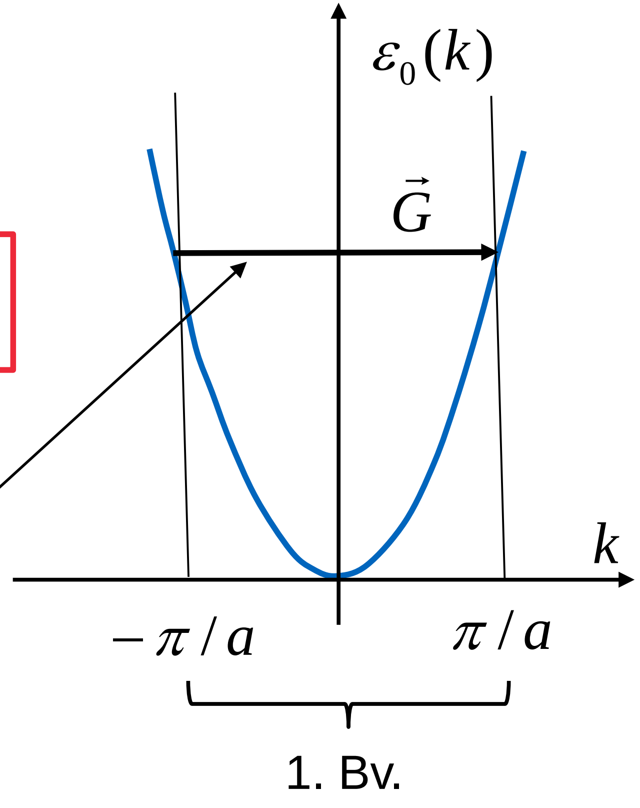
$$\varepsilon_0(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}')$$ [S(15.3)]

k = -k' =π/a, kumpikin on
1. Brillouin'n vyöhykkeen reunalla!

G:n suunta kuten esim. Ashcroft&Mermin tai Ibach&Lüth
➔ Kääntää joitain etumerkkejä verrattuna Simonin esitykseen.

Esimerkki

1D –hila, hilavakio = a, $G = 2\pi/a$



Melkein vapaiden elektronien malli

Degeneroituneen tapauksen häiriöteoria

$$H = H_0 + V(\vec{r})$$

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$$

$$\vec{k} - \vec{k}\,' = \vec{G}$$

$$\varepsilon_0(\vec{k}) \approx \varepsilon_0(\vec{k}\,')$$

Häiriö kytkee tilat **k** ja **k**´ ja niiden aaltofunktiot superponoituvat

$$\left|\psi\right\rangle = \alpha\left|\vec{k}\right\rangle + \beta\left|\vec{k}\,'\right\rangle \qquad \alpha \text{ ja } \beta \text{ vakiokertoimia}$$

[G(6.17), S(15.6)]

Matriisi-vektori –ominaisarvoyhtälö

$$\left\langle\psi\middle|H\middle|\psi\right\rangle = \left\langle\psi\middle|E\middle|\psi\right\rangle$$

$$\begin{pmatrix} \left\langle\vec{k}\middle|H\middle|\vec{k}\right\rangle & \left\langle\vec{k}\middle|H\middle|\vec{k}-\vec{G}\right\rangle \\ \left\langle\vec{k}-\vec{G}\middle|H\middle|\vec{k}\right\rangle & \left\langle\vec{k}-\vec{G}\middle|H\middle|\vec{k}-\vec{G}\right\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

[G(6.28), ~S(15.5)]

Diagonalisointi

Häirityn systeemin energian
ominaisarvot ja aaltofunktiot (2 kpl)

(vrt. H_2^+ -molekyylin
sitova ja ei-sitova tila)

Melkein vapaiden elektronien malli

Energia-aukkojen synty

[S(15.7)]

$$\boxed{\begin{aligned} V_0 &= 0 \\ H_0\left|\vec{k}\right\rangle &= \varepsilon_0(\vec{k})\left|\vec{k}\right\rangle \end{aligned}} \Rightarrow \begin{pmatrix} \left\langle\vec{k}\right|H\left|\vec{k}\right\rangle & \left\langle\vec{k}\right|H\left|\vec{k}-\vec{G}\right\rangle \\ \left\langle\vec{k}-\vec{G}\right|H\left|\vec{k}\right\rangle & \left\langle\vec{k}-\vec{G}\right|H\left|\vec{k}-\vec{G}\right\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0(\vec{k}) & V_{\vec{G}} \\ V_{\vec{G}}^* & \varepsilon_0(\vec{k}-\vec{G}) \end{pmatrix}$$

Ominaisarvotehtävän $\left\langle\psi\right|H\left|\psi\right\rangle = \left\langle\psi\right|E\left|\psi\right\rangle$ ratkaisu

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} \varepsilon_0(\vec{k}) - E & V_{\vec{G}} \\ V_{\vec{G}}^* & \varepsilon_0(\vec{k}-\vec{G}) - E \end{vmatrix} = 0$$

[S(15.8)]

$$\Rightarrow \left(\varepsilon_0(\vec{k}) - E\right)\left(\varepsilon_0(\vec{k}-\vec{G}) - E\right) - \left|V_{\vec{G}}\right|^2 = 0$$

[G(6.26)]

k 1. Bv:n reunalla

$$\varepsilon_0(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}-\vec{G})$$

Energian ominaisarvot

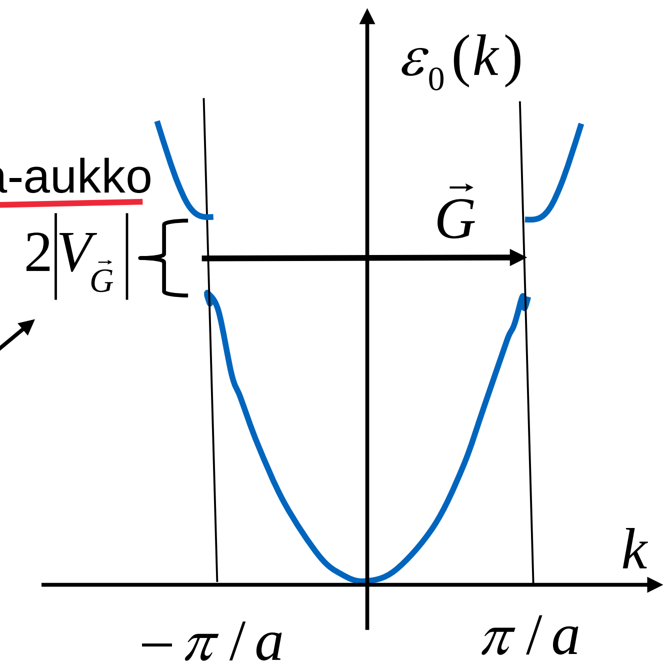
$$\Rightarrow E_\pm = \varepsilon_0(\vec{k}) \pm \left|V_{\vec{G}}\right|$$

[S(15.9)]

Esimerkki

1D –hila, hilavakio = *a*, *G* = 2π/*a*

Energia-aukko



Melkein vapaiden elektronien malli

Ominaisfunktiot energia-aukon ala- ja yläpuolella 1. Bv:n reunalla

$$\vec{k} - \vec{k}\,' = \vec{G}$$
$$\varepsilon_0(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}\,')$$

$$|\psi\rangle = \alpha|\vec{k}\rangle + \beta|\vec{k}\,'\rangle$$

1D –hila, hilavakio = *a*, *G* = 2π/*a*

$$\Rightarrow \quad |\vec{k}\rangle \propto e^{i\frac{\pi}{a}x} \quad , \quad |\vec{k}\,'\rangle \propto e^{-i\frac{\pi}{a}x}$$

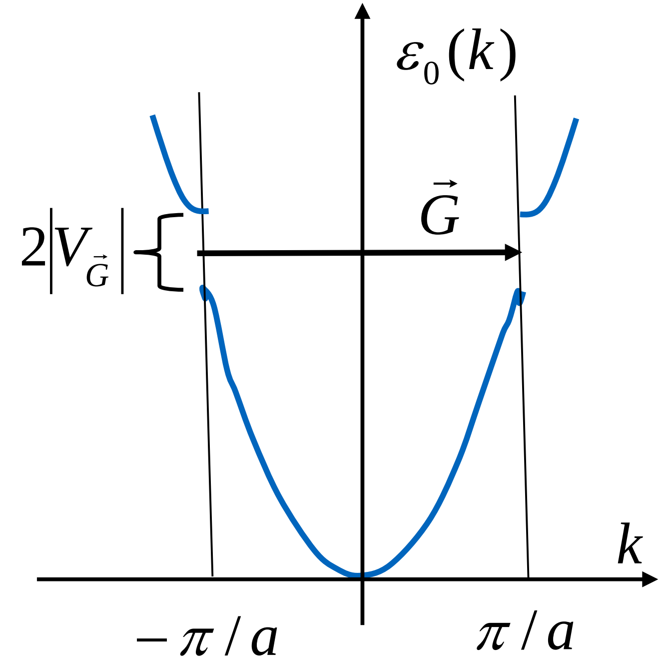
F-muunnos Inversios.

$$V^*_{\vec{G}} = V_{-\vec{G}} = V_{\vec{G}}$$
$$\Rightarrow V_{\vec{G}} \in \Re$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_0 - E & V_G \\ V_G & \varepsilon_0 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0$$

$$E_+ = \varepsilon_0 + |V_G|$$
$$E_- = \varepsilon_0 - |V_G|$$

$$\Rightarrow \quad \alpha/\beta = +sign(V_G)$$
$$\alpha/\beta = -sign(V_G)$$



Ominaisfunktiot

$V_G > 0 \Rightarrow$

$$|\psi_+\rangle \propto e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} \propto \cos(\frac{\pi}{a}x)$$
$$|\psi_-\rangle \propto e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} \propto \sin(\frac{\pi}{a}x)$$

Aalto (aikariippuva |Ψ>) siroaa 1.Bv:n reunasta:
Tuleva ja heijastunut aalto ➔ Seisova aalto

Melkein vapaiden elektronien malli

1D –hila, hilavakio = *a*, *G* = 2π/*a*

Miksi energia-aukko syntyy?

Mallipotentiaali

$$V(x) = \tilde{V}\cos(\frac{2\pi}{a}x) = V(-x)$$

$$\tilde{V} > 0 \quad ; \quad V_{G=\frac{2\pi}{a}} > 0$$

Aaltofunktiot

$$|\psi_+\rangle \propto \cos(\frac{\pi}{a}x)$$

$$|\psi_-\rangle \propto \sin(\frac{\pi}{a}x)$$

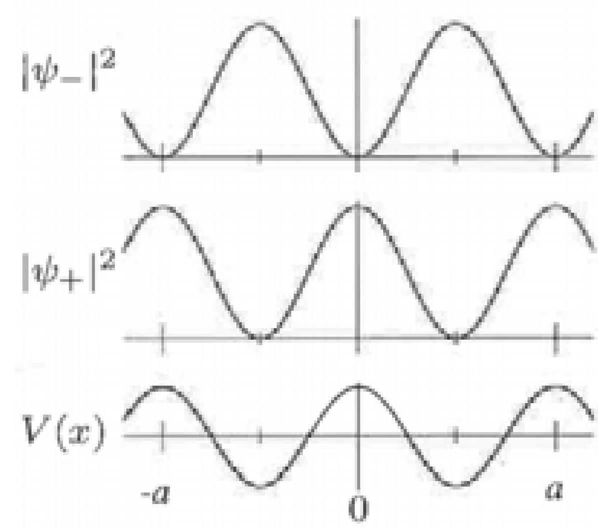


Fig. 15.2 Structure of wavefunctions at the Brillouin zone boundary. The higher-energy eigenstate ψ_+ has its density concentrated near the maxima of the potential V, whereas the lower-energy eigenstate ψ_- has its density concentrated near the minima of V.

$E_+, |\psi_+\rangle$ -tila

$V(x)$ ja $\| \psi_+(x)\rangle|^2$ samassa vaiheessa

Suuri pot.energia

$E_-, |\psi_-\rangle$ -tila

$V(x)$ ja $\| \psi_-(x)\rangle|^2$ vastakkaisissa vaiheissa

Pieni pot.energia

$E_+ > E_-$

Energia-aukko

$$E_g = E_+ - E_-$$

Melkein vapaiden elektronien malli

Kaukana Braggin tasoista

Valittu V_0 =0

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}) + \left\langle \vec{k} \middle| V \middle| \vec{k} \right\rangle = \varepsilon_0(\vec{k})$$

Braggin tasolla

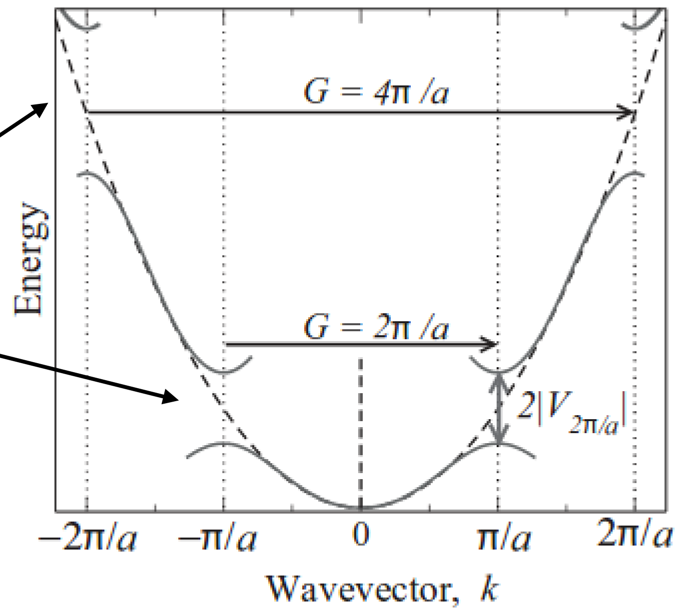
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}) \pm \left| V_{\vec{G}} \right|$$

Yleinen tapaus

$$\left(\varepsilon_0(\vec{k}) - E\right)\left(\varepsilon_0(\vec{k}-\vec{G}) - E\right) - \left|V_{\vec{G}}\right|^2 = 0$$

Jokainen **G**
➔ energia-aukko

➔ Elektronien vyörakenteet



$$E_\pm = \frac{1}{2}\left[\varepsilon_0(\vec{k}) + \varepsilon_0(\vec{k}-\vec{G}) \pm \sqrt{\left[\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k}-\vec{G})\right]^2 + 4\left|V_{\vec{G}}\right|^2}\right]$$ [G(6.27)]

Ks. Myös kehitelmä pienille poikkeamille Braggin tasosta S(15.12)

Melkein vapaiden elektronien malli

→ Elektronien vyörakenteet

Vyöhyke-esitykset

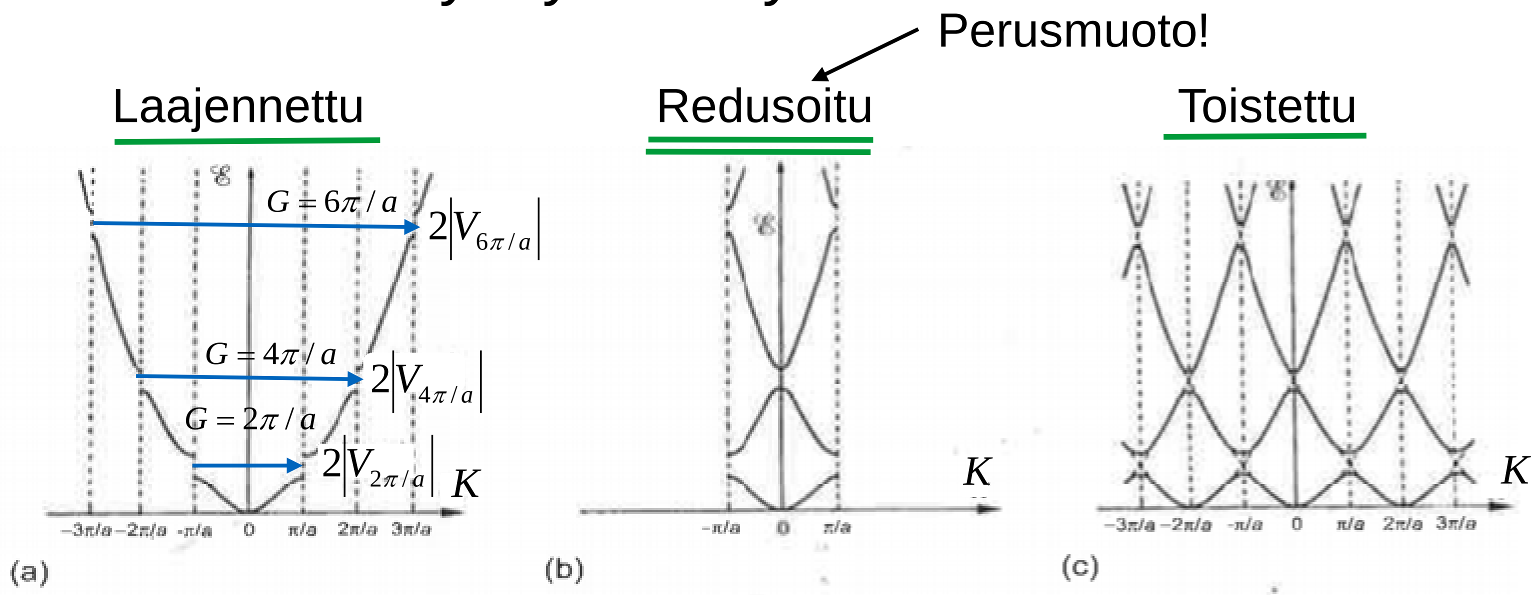


Fig. 5.17 Electronic band structure for a 1D crystal with periodicity *a*, in the nearly-free-electron approximation, represented in (a) the extended-zone scheme; (b) the reduced zone scheme; (c) the repeated-zone scheme. The magnitudes of the bandgaps at the zone boundaries are indicated in (a) in terms of the Fourier components of the periodic potential. The free-electron parabolas are shown in (c) by the dashed lines.

Mitä opimme elektronien tiloista periodisessa potentiaalissa?

Blochin aaltofunktiot

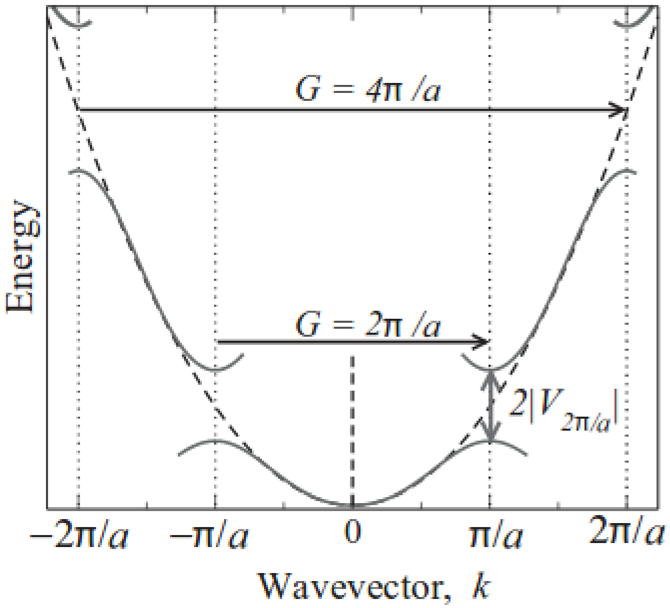
$$\boxed{\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})\,\mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad u_{n,\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})}$$

$$\boxed{\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})\,\mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}$$

Ratkaisut 1. Bv:ssä

$$\boxed{\begin{aligned}\psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) &= \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ E_n(\vec{k}+\vec{G}) &= E_n(\vec{k})\end{aligned}}$$

Melkein vapaiden elektronien malli



Degeneroitunut häiriöteoria tasoaalloille

$$\boxed{\left|\vec{k}\right\rangle \propto e^{i\frac{\pi}{a}x} \quad , \quad \left|\vec{k}\,'\right\rangle \propto e^{-i\frac{\pi}{a}x}}$$

1D -hila

Braggin tasolla

Aaltofunktiot

Superpositiot vastakkaisiin suuntiin etenevistä aalloista.
➔ Seisovat aallot.

$$\boxed{\begin{aligned}\left|\psi_+\right\rangle &\propto \cos(\frac{\pi}{a}x) \\ \left|\psi_-\right\rangle &\propto \sin(\frac{\pi}{a}x)\end{aligned}}$$

$V_G > 0$

Energia-aukko

$$\boxed{E(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}) \pm \left|V_{\vec{G}}\right|}$$