1. BLOCHIN TEOREEMA

TARKASTELLAAN ELEKTRONIA PERIODISESSA POTENTIAALISSA

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad ; \quad \vec{R} \text{ JOKIN HILAVEKTORI.}$$

SCHRÖDINGERIN YHTÄLÖ:

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

KOSKA POTENTIAALILLA ON HILAN JAKSOLLISUUS, SE VOIDAAN KIRJOITTAA FOURIER-SARJANA

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

HUOMAA: $\vec{G}$-VEKTORIT JA NIIDEN YHTEYS HILATASOPERHEISIIN; $\vec{G}$ TUOTTAVAT SAMAN VAIHEEN MILLÄ TAHANSA SIIRROLLA $\vec{R}$.

YLEINEN TASOAALTOKEHITELMÄ AALTOFUNKTIOLLE:

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

$\vec{k}$ OVAT PERIODISTEN REUNAEHTOJEN MUKAISET (JÄLLEEN KERRAN)

SIJOITETAAN $\psi(\vec{r})$ SCHRÖDINGERIN YHTÄLÖÖN

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

VAIHDETAAN TUPLASUMMAN INDEKSI, $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{G}$ $\quad (\Leftrightarrow \vec{k}' + \vec{G} = \vec{k})$

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

TÄMÄN YHTÄLÖN TULEE OLLA VOIMASSA KAIKILLE $\vec{r}$, JOTEN HAKASULUISSA OLEVAN TERMIN TULEE OLLA NOLLA.

SAAMME NÄIN SCHRÖDINGERIN YHTÄLÖN <u>$\vec{k}$-AVARUUDESSA</u>

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

HUOMAA:

- SAATU YHTÄLÖ KYTKEE TOISIINSA KERTOIMET, JOTKA EROAVAT TOISISTAAN JOLLAIN KÄÄNTEISHILAN VEKTORILLA:

  $C_{\vec{k}}$, $C_{\vec{k}-\vec{G}}$, $C_{\vec{k}-\vec{G}'}$ JNE.

- ALKUPERÄINEN PROBLEEMA JAKAANTUU NYT N:ÄÄN (JOKAISTA MAHDOLLISTA $\vec{k}$-ARVOA VASTAAVAAN) PROBLEEMAAN; N = ALKEISKOPPIEN JA MAHDOLLISTEN $\vec{k}$-ARVOJEN LUKUMÄÄRÄ

VALITAAN SITTEN JOKU $\vec{k}$. NYT FOURIER-KEHITELMÄSTÄ $\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ VOIDAAN VALITA TÄTÄ VASTAAVAT TERMIT $(\vec{k}-\vec{G})$, JOLLOIN $\vec{k}$-ARVOA VASTAAVA FUNKTIO ON MUOTOA

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

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

$$= u_{\vec{k}}(\vec{r})\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

BLOCHIN AALTO (FUNKTIO)

PERIODINEN HILASSA

MODULOIVA VAIHETEKIJÄ (EI PERIODINEN HILASSA)

TARKASTELLAAN SITTEN TILAA $\vec{k}+\vec{G}$

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

MERKITÄÄN $\vec{G}'' = \vec{G}' - \vec{G}$

SUMMA YLI NÄIDEN

KIINNITETTY

$$= \underbrace{\sum_{\vec{G}''} C_{\vec{k}-\vec{G}''} e^{-i\overbrace{(\vec{G}'-\vec{G})}^{\vec{G}''}\cdot\vec{r}}}_{u_{\vec{k}}(\vec{r})\,!} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$= \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

SIIS: BLOCHIN FUNKTIOT, JOTKA EROAVAT TOISISTAAN KÄÄNTEISHILAN VEKTORILLA OVAT IDENTTISET!

SCHRÖDINGERIN YHTÄLÖ:

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k})\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\hat{H}\,\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = E(\vec{k}+\vec{G})\,\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$$

MUTTA KOSKA $\psi_{\vec{k}} = \psi_{\vec{k}+\vec{G}} \Rightarrow \boxed{E(\vec{k}) = E(\vec{k}+\vec{G})}$

ENERGIAN OMINAISARVOT OVAT $\vec{k}$:N PERIODISIA FUNKTIOITA BLOCHIN AALLOILLE!

"HÄVIÄVÄN PIENI POTENTIAALI" : KATSO LUENTODIAT.

$\rightarrow$ DEGENEROITUNEET TILAT.

---

2. MELKEIN VAPAIDEN ELEKTRONIEN MALLI

(THE NEARLY FREE ELECTRON MODEL, NFE)

ALOITETAAN VAPAAN HIUKKASEN HAMILTONIN OPERAATTORISTA $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ JA LISÄTÄÄN TÄHÄN HEIKKO, HILAN PERIODISUUDEN OMAAVA POTENTIAALI HÄIRIÖNÄ

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(\vec{r}) \; ; \quad V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$$

SIIRTYMÄ (SIRONTA!) $\vec{k} \to \vec{k}'$: $\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \int e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) \, d^3\vec{r}$

$$= V_{\vec{k}' - \vec{k}}$$

KUTEN SIRONNAN KÄSITTELYSSÄ TOTESIMME, TULEE OLLA

$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}$ (JOKIN KÄÄNTEISHILAN VEKTORI).

TASOAALTO VOI SIIS SIROTA TOISEKSI $(\vec{k} \to \vec{k}')$ VAIN JOS LAUEN EHTO ON VOIMASSA!

NYT HÄIRIÖ ON PIENI, JOTEN TURVAUDUMME HÄIRIÖTEORIAAN (KTS. MONISTE GRIFFITHSIN KIRJASTA MyCourses-SIVULLA).

1. ASTE ANTAA ENERGIAN $\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_0(\vec{k}) + \underbrace{\langle \vec{k} | V | \vec{k} \rangle}_{V_0}$

(GRIFFITHS: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \underset{\text{HÄIRIÖ}}{\hat{H}'}$; $E_n^{(1)} = \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle$)

1. ASTEEN TERMI TUOTTAA VAIN VAKIOTERMIN V_0 ENERGIAAN. VALITAAN ENERGIAN NOLLATASO UUSIKSI NIIN, ETTÄ $V_0 = 0$.

2. ASTEEN HÄIRIÖTEOREETTINEN KORJAUS:

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_0(\vec{k}) + \underbrace{\sum_{\substack{\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \\ \vec{G} \neq 0}} \frac{|\langle \vec{k}' | \overset{\text{HÄIRIÖ } \hat{H}'}{V} | \vec{k} \rangle|^2}{\epsilon_0(\vec{k}) - \epsilon_0(\vec{k}')}}_{\text{GRIFFITHS: } E_n^{(2)}}$$

NYT JOS $\epsilon_0(\vec{k}) \to \epsilon_0(\vec{k}')$ KORJAUSTERMI DIVERGOI.

MUTTA MIKSI NÄIN OLISI?

1D – TAPAUS

BLOCHIN TEOREEMA : $\epsilon_0(\vec{u}) = \epsilon_0(\vec{u}+\vec{a})$ $\vec{k}'$

$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{a}$

KOSKA $\epsilon_0(\vec{u}) \propto k^2$, SEURAA ETTÄ $k' = -k$ (HUOM! VAPAAT HIUKKASET ILMAN HÄIRIÖTÄ)

JA $k' = \frac{\pi}{a} n$; $n \in \mathbb{Z}$ $\left(G = \frac{2\pi}{a} n\right)$

TAPAUKSESSA $k' = -k$ BRAGGIN SIRONTA SOHTAA SIIS BRILLOUININ VYÖHYKKEEN RAJALTA TOISELLE (JA TOISIN PÄIN!)

$k \to k'$, $k' \to k$, $k \to k'$, ... JNE.

MIKÄ ON NYT AINOA MAHDOLLINEN AJASTA RIIPPUMATON RATKAISU AALTOFUNKTIOLLE? SEISOVA AALTO!

AALTOFUNKTIO ON SIIS MUOTOA $\psi \sim e^{i\frac{\pi}{a}x} \pm e^{-i\frac{\pi}{a}x}$

(TÄSSÄ VALITTU KÄSITTELY 1. BRILLOUININ VYÖHYKKEESEEN)

$$\psi_+ \sim e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2\cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$\psi_- \sim e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} = i2\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$|\psi_+|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right), \quad |\psi_-|^2 \propto \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

KAKSI ERI SUPERPOSITIOTA ALKUPERÄISILLE TASOAALLOILLE, KAKSI ERI OMINAISENERGIAA (KTS. LUENTODIAT).

$\Rightarrow$ ENERGIA-AUKKO SYNTYY BRILLOUININ VYÖHYKKEIDEN RAJALLE!

---

2. AIEMMAN HÄIRIÖTEORIAN KORJAUS EI TOIMI TILOJEN DEGENERAATION VUOKSI, JOTEN TURVAUDUMME DEGENEROITUNEESEEN HÄIRIÖTEORIAAN (KTS. GRIFFITHS 6.2).

RATKAISU DEGENEROITUNEEN HÄIRIÖTEORIAN AVULLA

TILAT $|\vec{k}\rangle$, $|\vec{k}+\vec{G}\rangle$ SEKOITTUVAT JA HAETAAN RATKAISUA MUODOSSA

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

HAMILTONIN MATRIISIN ELEMENTIT OVAT

$$\langle\vec{k}|\hat{H}|\vec{k}\rangle = \epsilon_0(\vec{k})$$
$$\langle\vec{k}'|\hat{H}|\vec{k}'\rangle = \epsilon_0(\vec{k}+\vec{G})$$
$$\langle\vec{k}|\hat{H}|\vec{k}'\rangle = V_{\vec{k}-\vec{k}'} = V^*_{\vec{G}}$$
$$\langle\vec{k}'|\hat{H}|\vec{k}\rangle = V_G$$

V(r) ON REAALINEN, JOTEN $V_{-\vec{G}} = V^*_{\vec{G}}$

HAETAAN RATKAISUA YHTÄLÖLLE

$$\begin{pmatrix} \epsilon_0(\vec{k}) & V^*_{\vec{G}} \\ V_{\vec{G}} & \epsilon_0(\vec{k}+\vec{G}) \end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha \\ \beta\end{pmatrix} = E\begin{pmatrix}\alpha \\ \beta\end{pmatrix}$$

ELI $\left(\det(\mathbb{H} - E\mathbb{I}) = 0\right)$

$$\begin{vmatrix} \epsilon_0(\vec{k}) - E & V^*_{\vec{G}} \\ V^*_G & \epsilon_0(\vec{k}+\vec{G}) - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\Longleftrightarrow \quad (\epsilon_0(\vec{k}) - E)(\epsilon_0(\vec{k}+\vec{G}) - E) - |V_G|^2 = 0$$

KUN OLLAAN TÄSMÄLLEEN 1. BRILLOUININ VYÖHYKKEEN RAJALLA
$\epsilon_0(\vec{k}) = \epsilon_0(\vec{k}+\vec{G})$

$$\Rightarrow \quad (\epsilon_0(\vec{k}) - E)^2 = |V_G|^2$$

$$\Longleftrightarrow \quad \boxed{E_\pm = \epsilon_0(\vec{k}) \pm |V_G|}$$

1. BRILLOUININ VYÖHYKKEEN RAJALLE SYNTYY ENERGIA-AUKKO, JONKA SUURUUS ON ENERGIAN OMINAISARVOJEN EROTUS

$$E_{gap} = E_+ - E_- = 2|V_G|$$

(VRT. LUENTODIAT)

LÄHELLÄ BRILLOUININ VYÖHYKKEEN RAJAA

$$k = \frac{\pi}{a}n + \delta \quad , \quad k' = -\frac{\pi}{a}n + \delta$$

$$\Rightarrow \quad E_{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{\pi}{a}n\right)^2 + \delta^2\right] \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m} \cdot 2\pi n \frac{\delta}{a}\right)^2 + |V_{\vec{a}}|^2}$$

PIENILLE δ :

$$E_{\pm} \approx \underbrace{\frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{a}n\right)^2}{2m}}_{\epsilon_0(\vec{k})} \pm |V_{\vec{a}}| + \frac{\hbar^2 \delta^2}{2m}\left[1 \pm \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{a}n\right)^2}{m} \cdot \frac{1}{|V_{\vec{a}}|}\right] \quad (**)$$

$\Rightarrow$ KVADRAATTINEN KÄYTTÄYTYMINEN ($\propto \delta^2$) BRILLOUININ VYÖHYKKEEN RAJAN LÄHEISYYDESSÄ.

HUOM! KOSKA $|V_{\vec{a}}|$ ON PIENI, VOI YHTÄLÖSSÄ (**) HAKASULUISSA OLEVA TERMI OLLA MYÖS NEGATIIVINEN.

(KTS. SIMON 15.1.1)