

Heikot periodiset potentiaalit

Useiden metallien (alkuaineryhmissä I, II, III ja IV) johde-elektronit liikkuvat heikossa kiteen ionien muodostamassa potentiaalissa, sillä

- näillä metalleilla on s - tai p -elektroni suljetun kuoren, ydin-elektronien (*core electrons*), ulkopuolella. Tämä elektroni on löyhästi sidottu.
- elektroni-ioni-vuorovaikutus on voimakkaimmillaan lyhyillä etäisyyksillä, jonne kuoren ulkopuolella olevalla elektronilla ei Paulin kieltoäännöstä johtuen ole pääsyä.
- alueilla, joilla elektronit pääsevät liikkumaan, ne *varjostavat* (*screen*) positiivisten ionien aiheuttamaa kenttää. Tällöin kunkin elektronin kokema nettopotentiaali pienenee entisestään.

Schrödingerin yhtälö

Potentiaalin ollessa nolla Schrödingerin yhtälön ratkaisuna on tasoaalto. Siksi heikossa periodisessa potentiaalissa luonnollinen lähtökohta on Blochin tila

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}}.$$

Kertoimet $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ ja energia $\mathcal{E}$ määräytyvät yhtälöryhmästä

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 - \mathcal{E} \right] c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} = 0. \quad (1)$$

Ryhmässä on yksi yhtälö jokaista käänteishilavektoria $\mathbf{K}$ kohti.

Jos elektroni olisi vapaa, olisivat kaikki Fourier-kertoimet $U_{\mathbf{K}}$ nollia ja yhtälöryhmäksi saataisiin

$$(\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 - \mathcal{E}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0. \quad (2)$$

Tässä on käytetty merkintää

$$\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} q^2.$$

Yhtälöiden (2) ratkaisut ovat joko $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0$ tai $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$. Jälkimmäinen on mahdollista joko

- vain yhdellä vektorin $\mathbf{K}$ arvolla. Tällöin ryhmän (2) ratkaisu on

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 \text{ ja } \psi_{\mathbf{k}} \propto e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}}.$$

- usealla vektorin $\mathbf{K}$ arvoilla: $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \dots, \mathbf{K}_m$. Näille kaikille käänteishilavektoreille täytyy silloin olla voimassa

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 = \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2}^0 = \dots = \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_m}^0.$$

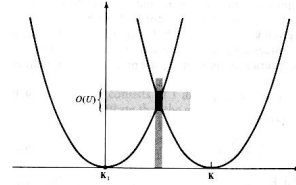
Energia $\mathcal{E}$ on kaikkien näiden degeneroituneiden yksihiukkastilojen yhteinen energia. Koska mikä tahansa degeneroituneiden tilojen lineaarikombinaatio on myös ratkaisu, voidaan kertoimet $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}$ valita mielivaltaisesti.

Oletetaan nyt, että kertoimet $U_{\mathbf{K}}$ eivät kaikki ole nollia (kerroin $U_0 = 0$ energiaskaalan valinnasta johtuen), mutta kylläkin pieniä kertalukua U olevia suuria. Energian $\mathcal{E}$ poikkeama vapaiden hiukkasten energiasta $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$ voi tällöin olla korkeintaan kertalukua U . Tarkastellaan kahta mahdollisuutta.

1) Degeneroitumaton tapaus

Kiinnitetään aaltovektori $\mathbf{k}$ ja oletetaan, että on olemassa tietty käänteishilavektori $\mathbf{K}_1$, jolle on voimassa

$$|\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0| \gg U, \quad \forall \mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1.$$



Vaihdetaan ryhmässä (1) summausindeksiksi $\mathbf{K}$, jolloin saadaan

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_1} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}. \quad (3)$$

Koska $U_0 = 0$, oikealla puolella summaus käy läpi vain ne termit, joille $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1$.

Yhtälöryhmästä (1) voidaan formaalisti ratkaista kertoimille $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ lauseke

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \frac{U_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} + \sum_{\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}} \frac{U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0},$$

missä $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1$. Koska $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 + \mathcal{O}(U)$, on oletuksen mukaan kaikille nimittäjille voimassa

$$|\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0| = |\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0| + \mathcal{O}(U) \gg U.$$

Kertoimien formaalista lausekkeesta nähdään siis, että

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \frac{U_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} + \mathcal{O}(U^2).$$

Sijoitetaan nämä yhtälöihin (3), jolloin

$$\begin{aligned} & (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} \\ &= \sum_{\mathbf{K}} \frac{U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_1} U_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} + \mathcal{O}(U^3). \end{aligned}$$

Nähdään siis, että energiat $\mathcal{E}$ eroavatkin vapaiden hiukkasten energioista vain määrällä $\mathcal{O}(U^2)$. Tällä tarkkuudella laskien voidaan y.o. yhtälön nimittäjässä korvata energia $\mathcal{E}$ energialla $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0$.

Ratkaisemalla energia kertalukuun U^2 saakka saadaan

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 + \sum_{\mathbf{K}} \frac{|U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_1}|^2}{\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} + \mathcal{O}(U^3).$$

Nähdään, että

- heikosti häiriityt ei-degeneroituneet vyöt karkottavat toisiaan: jos $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 > \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$, niin korjaus energiaan $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0$ on positiivinen ja jos $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 < \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$, niin korjaus on negatiivinen.
- korjaukset vapaiden elektronien energioihin heikosti häiriityillä ei-degeneroituneilla vöillä ovat vain kertalukua U^2 .

2) Melkein degeneroitunut tapaus

Oletetaan, että aaltovektorin $\mathbf{k}$ arvo on sellainen, että on olemassa käänteishilavektorit $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \dots, \mathbf{K}_m$, joita vastaavat energiat $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0$ ovat likimain yhtäsuuria:

$$|\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j}^0| \lesssim \mathcal{O}(U), \quad i, j = 1, 2, \dots, m,$$

mutta poikkeavat huomattavasti muita käänteishilavektoreita vastaavista energioista:

$$|\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0| \gg U, \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad \mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \dots, \mathbf{K}_m.$$

Hajotetaan alkuperäinen yhtälöryhmä (1)

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 - \mathcal{E} \right] c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} = 0$$

kahtia. Ensimmäiseen ryhmään otetaan ne yhtälöt, joissa $\mathbf{K}$ on jokin vektoreista $\mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m$:

$$\begin{aligned} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i} &= \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} \\ &+ \sum_{\substack{\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m \\ i=1, \dots, m}} U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}, \end{aligned}$$

Toiseen ryhmään otetaan jäljelle jääneet yhtälöt. Kun näistä ratkaistaan formaalisti kertoimet $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$, saadaan

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} &= \frac{1}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} \left(\sum_{j=1}^m U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} \right. \\ &+ \left. \sum_{\substack{\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m \\ \mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m}} U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} \right), \end{aligned}$$

Tästä nähdään, että

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \frac{1}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} + \mathcal{O}(U^2),$$

kun $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m$. Sijoitetaan nämä kertoimien lausekkeet ensimmäiseen yhtälöryhmään, jolloin saadaan

$$\begin{aligned} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i} &= \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} \\ &+ \sum_{j=1}^m \left(\sum_{\substack{\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m \\ \mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m}} \frac{U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}_i} U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}'}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}^0} \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} \\ &+ \mathcal{O}(U^3). \end{aligned}$$

Yhtälön oikean puolen toinen termi on ilmeisestikin muuttujassa U korkeampaa kertalukua kuin ensimmäinen. Dominoivat korjaukset saadaan siten yhtälöistä

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j}. \quad (4)$$

Tämä on m :n lineaarisen yhtälön ominaisarvoprobleema, jonka ratkaisuna on m ominaisarvoa $\mathcal{E}$.

Kaksi melkein degeneroitunutta tasoa

Käytännössä tärkein on tapaus, missä tietyllä aaltovektorin $\mathbf{k}$ arvolla kahta käänteishilavektoria, $\mathbf{K}_1$ ja $\mathbf{K}_2$, vastaavat energiat $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0$ ovat likimain yhtäsuuret.

Tällöin yhtälöryhmä (4) redusoituu yhtälöiksi

$$\begin{aligned} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} &= U_{\mathbf{K}_2-\mathbf{K}_1} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2} \\ (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2} &= U_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}_2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}. \end{aligned}$$

Yksinkertaistetaan merkintöjä:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \mathbf{k} - \mathbf{K}_1 \\ \mathbf{K} &= \mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1. \end{aligned}$$

Vapaan elektronin aaltovektorit ovat $\mathbf{q}$ ja $\mathbf{q} - \mathbf{K}$. Yhtälöryhmä on nyt

$$\begin{aligned} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0) c_{\mathbf{q}} &= U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} \\ (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0) c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} &= U_{-\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}} = U_{\mathbf{K}}^* c_{\mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Energiat toteuttavat relaatiot

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 &\approx \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0 \\ |\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0| &\gg U, \quad \text{kun } \mathbf{K}' \neq \mathbf{K}, \mathbf{0}. \end{aligned}$$

Ensimmäinen ehto voi olla voimassa vain, jos

$$|\mathbf{q}| \approx |\mathbf{q} - \mathbf{K}|,$$

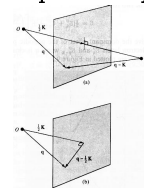
ts. jos

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{K} \approx \frac{1}{2} K^2.$$

missä $K = |\mathbf{K}|$. Olkoon $\hat{\mathbf{K}}$ vektorin $\mathbf{K}$ suuntainen yksikkövektori. Degeneraatioehto on siis

$$\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{K}} \approx \frac{1}{2} K.$$

Ehto $\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{K}} = \frac{1}{2} K$ sanoo, että pisteet $\mathbf{q}$ ovat tasolla, joka on kohtisuorassa vektoria $\mathbf{K}$ vastaan ja puolittaa tämän. Sama on voimassa myös pisteille $\mathbf{q} - \mathbf{K}$.



Koska $\mathbf{K} = \mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1$ on kahden Bravais'n hilan vektorin superpositio, se itse on myös hilavektori. Tasoa, joka puolittaa kohtisuorasti käänteishilavektorin, sanotaan

Braggin tasoksi. Kaksi vapaiden elektronien energiatasoa on siis likimain degeneroitunut, jos elektronin aaltovektori ($\mathbf{q}$) on lähellä Braggin tasoa mutta kyllin kaukana kahden tai useamman Braggin tason leikkauksesta.

Voidaan osoittaa, että säteilyn osuessa hilaan syntyy konstruktiivinen interferenssi vain, jos tulevan säteilyn aaltovektori on Braggin tasolla. Sanotaan, että kyseessä on *Braggin heijastus*. Nähdään siis, että *heikko periodinen potentiaali vaikuttaa voimakkaimmin niihin vapaiden elektronien tiloihin, joiden aaltovektori on likimain sama kuin johonkin Braggin heijastukseen liittyvä aaltovektori*. Yhtälöiden (5) ominaisarvot määräytyvät sekulaariyhtälöstä

$$\begin{vmatrix} \mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 & -U_{\mathbf{K}} \\ -U_{\mathbf{K}}^* & \mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0 \end{vmatrix} = 0$$

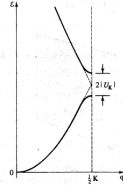
eli toisen asteen yhtälöstä

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0)(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0) = |U_{\mathbf{K}}|^2.$$

Dominoiva periodisen potentiaalin aiheuttama efekti energiatasoihin $\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0$ ja $\mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0$ nähdään tämän yhtälön juurista

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 + \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0) \pm \sqrt{\left(\frac{\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0}{2}\right)^2 + |U_{\mathbf{K}}|^2}$$

edellyttäen, että $\mathbf{q}$ on lähellä käänteishilavektorin $\mathbf{K}$ määräämää Braggin tasoa.



Jos $\mathbf{q}$ on täsmälleen Braggin tasolla, ts. $|\mathbf{q}| = |\mathbf{q} - \mathbf{K}|$ eli $\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 = \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0$, niin ominaisarvot ovat

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 \pm |U_{\mathbf{K}}|.$$

Braggin tasolla toinen energiataso nousee ja toinen laskee määrällä $|U_{\mathbf{K}}|$.

Edelleen Braggin tasolla energian gradientiksi saadaan

$$\nabla_{\mathbf{q}} \mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{m}(\mathbf{q} - \frac{1}{2}\mathbf{K}).$$

Gradientti on siis Braggin tason suuntainen ($\mathbf{q} - \frac{1}{2}\mathbf{K}$ on Braggin tasossa). Koska gradientti on kohtisuorassa pintaa

$$\mathcal{E}(\mathbf{q}) = \text{vakio}$$

vastaan, nähdään että vakioenergiapinnat leikkaavat Braggin tason kohtisuorasti.

Sijoitetaan Braggin tasolla voimassa olevat ratkaisut $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 \pm |U_{\mathbf{K}}|$ yhtälöihin (5), jolloin saadaan

$$\pm |U_{\mathbf{K}}| c_{\mathbf{q}} = U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}.$$

Kun oletetaan kiteen olevan inversiosymmetrinen, jolloin $U_{\mathbf{K}}^* = U_{\mathbf{K}}$ (eli $U_{\mathbf{K}}$ on reaalinen), nähdään että kertoimien $c_{\mathbf{q}}$ ja $c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}$ välillä on relaatio

$$c_{\mathbf{q}} = \pm \text{sgn}(U_{\mathbf{K}}) c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}},$$

missä merkit $\pm$ vastaavat ominaisarvoja $\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 \pm |U_{\mathbf{K}}|$. Häirityn tilan aaltofunktio on superpositio

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} \\ &= e^{i(\mathbf{q}-\frac{1}{2}\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} \left(c_{\mathbf{q}} e^{i\frac{1}{2}\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} + c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} e^{-i\frac{1}{2}\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \right). \end{aligned}$$

Riippuen potentiaalin $U_{\mathbf{K}}$ merkistä saadaan Braggin tasolla aaltofunktioksi:

- jos $U_{\mathbf{K}} > 0$, niin

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 \propto \cos^2 \frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}, \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 + |U_{\mathbf{K}}|$$

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 \propto \sin^2 \frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}, \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 - |U_{\mathbf{K}}|.$$

- jos $U_{\mathbf{K}} < 0$, niin

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 \propto \sin^2 \frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}, \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 + |U_{\mathbf{K}}|$$

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 \propto \cos^2 \frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}, \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 - |U_{\mathbf{K}}|.$$

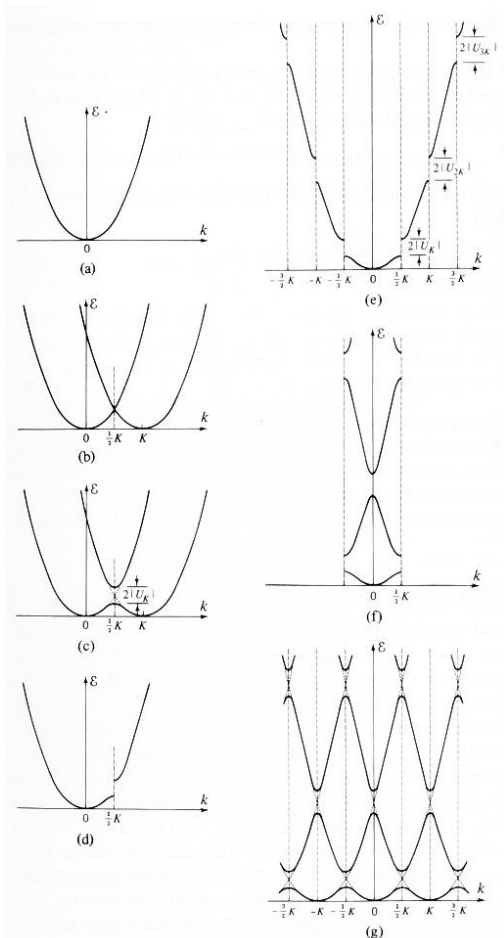
Sanotaan, että elektronitilat ovat *s*-tyyppisiä ($|\psi|^2 \propto \cos^2 \frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}$) tai *p*-tyyppisiä ($|\psi|^2 \propto \sin^2 \frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}$).
Energiavyöt

Yksiulotteinen systeemi

Tarkastellaan yksiulotteisessa avaruudessa heikossa periodisessa potentiaalissa liikkuvaa elektronia. Oletetaan, että potentiaalin periodi *r*-avaruudessa on $2\pi/K$.

- Täysin vapaan elektronin ($U(r) \equiv 0$) energiatasot muodostavat *k*:n funktiona parabelin $\mathcal{E} = \hbar^2 k^2 / 2m$.

- Periodisessa potentiaalissa häiriintymättömät energiatasot $\mathcal{E} = \hbar^2 (k - nK)^2 / 2m$ ovat sellaisilla parabeleilla, joiden minimi ovat etäisyydellä *K* toisistaan.



- Energiatasot voivat olla korkeintaan kahdesti degeneroituneita. Degeneraatiot esiintyvät Braggin tasoilla (pisteissä) $k = (n + 1/2)K$.
- Potentiaalinvaihtelusta energiatasot muuttuvat voimakkaaimmin Braggin tasojen läheisyydessä. Muualla korjaukset ovat kertalukua U^2 .
- Braggin tasolla energioiden erotus on $2|U_K|$. Korjatut energiakäyrät eivät enää leikkaa toisiaan ja niiden kulmakertoimet tässä pisteessä on nolla. Aaltovektorin k siirtyessä Braggin tason yli energiassa on siis $2|U_K|$:n suuruinen epäjatkuvuus.
- Ensimmäinen Brillouinin vyöhyke on tässä tapauksessa alue $-1/2K < k < 1/2K$. Koska energiat ovat aaltovektorin k periodisia funktioita periodin ollessa K , voidaan kaikki energiavyöt siirtää ensimmäiseen Brillouinin vyöhykkeeseen. Tällöin päädytään rajoitetun vyöhykkeen skeemaan.
- Kun ensimmäistä Brillouinin vyöhykettä energiavaihtelusta siirretään kaikkien käänteishilavektoreiden (nK) verran, päädytään toistetun vyön skeemaan.

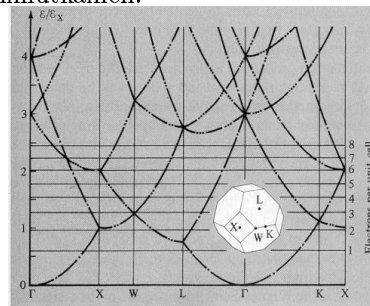
Energia-aaltovektorikäyrät kolmessa dimensiossa

Kolmessa ulottuvuudessa energiavyöt on tapana esittää tietyn suuntaisen aaltovektorin k funktiona. Vyörakenne

on yleensä jopa vapaille elektroneille,

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} - \mathbf{K})^2,$$

erittäin monimutkainen.



Energiarako (Energy Gap)

Heikossa periodisessa potentiaalissa aaltovektorin k ylittäessä Braggin tason energia

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 + \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0) \pm \sqrt{\left(\frac{\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0}{2}\right)^2 + |U_{\mathbf{K}}|^2}$$

muuttuu jatkuvasti alemmasta juuresta ylempään vain jos $U_{\mathbf{K}} = 0$.

Jos $U_{\mathbf{K}} \neq 0$, energia on jatkuva vain silloin, kun pysytellään joko ylemmällä tai alemmalla tasolla. Jos halutaan vaihtaa haaralta toiselle k :n muuttuessa jatkuvasti, on energian muututtava epäjakuvasti määrällä $2|U_{\mathbf{K}}|$.

Brillouinin vyöhykkeet

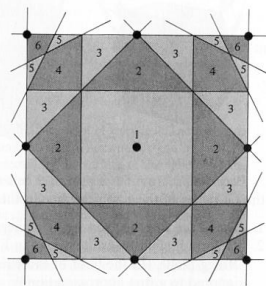
Koska

- ensimmäinen Brillouinin vyöhyke määriteltiin siksi käänteishilan alueeksi, jonka pisteet ovat lähempänä origoa $\mathbf{K} = 0$ kuin mitään muuta käänteishilan pistettä.
- Braggin tasot puolittavat kaikki origosta muihin käänteishilapisteisiin suunnatut vektorit

ensimmäinen Brillouinin vyöhyke on niiden pisteiden joukko, joihin päästään origosta ylittämättä yhtään Braggin tasoa.

Yleisesti:

- ensimmäinen Brillouinin vyöhyke on niiden k -avaruuden pisteiden joukko, jotka origosta lähtien ovat saavutettavissa ylittämättä yhtään Braggin tasoa.
- $(n + 1)$:s Brillouinin vyöhyke on niiden pisteiden joukko, jotka eivät kuulu $(n - 1)$:een Brillouinin vyöhykkeeseen ja jotka lähtien n :ltä Brillouinin vyöhykkeeltä ovat saavutettavissa ylittämällä vain yhden Braggin tason.
- ekvivalentisti edellisen kanssa n :s Brillouinin vyöhyke on niiden pisteiden joukko, jotka origosta lähtien ovat saavutettavissa ylittämällä täsmälleen $n - 1$ Braggin tasoa.



Ilmeisestään n :s Brillouinin vyöhyke on niiden käänteishilapisteiden joukko, joiden n :ksi lähin naapuri on origossa. Koska jokaisella pisteellä on n :ksi lähin naapuri, niin siirrettäessä origoa käänteishilapisteestä toiseen täyttävät nämä n :nnet vyöhykkeet translaatioinvarianssista johtuen koko k -avaruuden täsmälleen yhteen kertaan. Nähdään, että n :s Brillouinin vyöhyke on alkeiskoppi.

Fermipinnan konstruointi toistetun vyön skeemassa tapahtuu seuraavasti:

1. Piirrä Fermi-pallo.
2. Deformoi sen pintaa jokaisen Braggin tason läheisyydessä kuten heikkoja periodisia potentiaaleja käsiteltäessä nähtiin (esim. pinnan täytyy leikata Braggin taso kohtisuorasti).
3. Valitse se pallon pinnan osa, joka on n :llä Brillouinin vyöhykkeellä ja tee sille kaikki käänteishilavektoreitten määräämät translaatiot. Tuloksena on Fermi-pinnan haara toistetun vyöhykkeen skeemassa.

Yksiatomiset kannalliset hilat

Tähän mennessä emme ole olettaneet potentiaalista $U(\mathbf{r})$ muuta kuin että se noudattaa hilan periodisuutta (ja on mukavuussyistä inversiosymmetrinen).

Tarkastellaan nyt kidettä, jonka alkeiskopissa on useampia identtisiä atomeja paikoissa $\mathbf{d}_j$. Periodinen potentiaali $U(\mathbf{r})$ on silloin muotoa

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_j \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_j).$$

Sen Fourier'n sarjan kertoimet ovat

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{K}} &= \frac{1}{v} \int_{\text{koppi}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{R}, j} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_j) \\ &= \frac{1}{v} \int_{\text{koko avaruus}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \sum_j \phi(\mathbf{r} - \mathbf{d}_j) \\ &= \left[\frac{1}{v} \int_{\text{koko avaruus}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}) \right] \sum_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j}. \end{aligned}$$

Merkitään atomaarisen potentiaalin $\phi(\mathbf{r})$ Fourier'n muunnosta kuten

$$\phi(\mathbf{K}) = \int_{\text{koko avaruus}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}),$$

ja määritellään *geometrinen struktuuritekijä* $S_{\mathbf{K}}$ siten, että

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j}.$$

Termi $U_{\mathbf{K}}$ voidaan nyt kirjoittaa muodossa

$$U_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v} \phi(\mathbf{K}) S_{\mathbf{K}}^*.$$

Ensimmäisessä kertaluvussa energiakorjaukset Braggin tason läheisyydessä olivat

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 + \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0) \pm \sqrt{\left(\frac{\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0}{2}\right)^2 + |U_{\mathbf{K}}|^2}.$$

Jos nyt kanta ($\{\mathbf{d}_j\}$) sattuu olemaan sellainen, että struktuuritekijä häviää joillakin käänteishilavektorin $\mathbf{K}$ arvoilla, niin tämän vektorin puolittavan Braggin tason läheisyydessä ensimmäisen kertaluvun korjaukset häviävät, ts. periodinen potentiaali ei poista degeneraatiota.

Huom. Voidaan osoittaa että konstruktiivisen interferenssin intensiteetti on verrannollinen struktuuritekijän itseisarvon neliöön. Jos siis johonkin Braggin tasoon liittyvä Röntgen-säteilyn diffraktiopiikki puuttuu, niin samalla Braggin tasolla vapaan elektronin degeneroituneet tilat eivät erkane.