

## Elektronit periodisessa potentiaalissa

Tarkastellaan täydellistä Bravais'n hilan kuvaamaa kidettä. Vaikka todelliset kiinteät aineet eivät esiinnykään täydellisinä hiloina, voidaan poikkeamat periodisuudesta useimmiten käsitellä pieninä häiriöinä. Kidehilassa elektroni kokee potentiaalin  $U(\mathbf{r})$ , joka noudattaa hilan symmetriaa, t.s.

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}),$$

kun  $\mathbf{R}$  on mielivaltainen Bravais'n hilan vektori. Olettaen, että elektronit eivät vuorovaikuta keskenään (riippumattomien elektronien malli), jokaisen elektronin (n.s. *Blochin elektronin*) aaltofunktio toteuttaa Schrödingerin yhtälön

$$H\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi = \mathcal{E}\psi,$$

missä  $U(\mathbf{r})$  on periodinen potentiaali.

### Blochin teoreema

Potentiaalin periodisuudesta johtuen Blochin elektroneilla on tärkeä ominaisuus:

*Lause:* Olkoon  $U(\mathbf{r})$  periodinen siten, että  $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$  olipa  $\mathbf{R}$  mikä tahansa Bravais'n hilan vektori. Tällöin yhden elektronin Hamiltonin  $H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m + U(\mathbf{r})$  ominaistiloiksi  $\psi$  voidaan valita tasoaallon ja Bravais'n hilan periodisuutta noudattavan funktion tulo:

$$\psi_{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

missä

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

kaikille Bravais'n hilan vektoreille  $\mathbf{R}$ .

Aaltofunktiolle  $\psi$  on siis voimassa

$$\begin{aligned} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Blochin teoreema voidaan siis lausua myös muodossa:

*Lause:* Hamiltonin  $H$  ominaistilat voidaan valita siten, että ominaistilaan  $\psi$  liittyy aaltovektori  $\mathbf{k}$  ja että  $\psi$  toteuttaa ehdon

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})$$

kaikille Bravais'n hilan vektoreille  $\mathbf{R}$ .

### Blochin teoreeman todistus

Määritellään jokaista Bravais'n hilan vektoria  $\mathbf{R}$  kohti translaatio-operaattori  $T_{\mathbf{R}}$  siten, että

$$T_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}),$$

kun  $f(\mathbf{r})$  on mielivaltainen funktio. Koska Hamilton

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r})$$

on periodinen, on voimassa

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}} H \psi &= H(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= H T_{\mathbf{R}} \psi \end{aligned}$$

olipa  $\psi$  mikä tahansa funktio. Operaattorit  $T_{\mathbf{R}}$  ja  $H$  toteuttavat siis kommutaatiorelaation

$$T_{\mathbf{R}} H = H T_{\mathbf{R}}.$$

Kahden peräkkäisen translaation vaikutus ei riipu operaatioiden järjestyksestä, sillä

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}} T_{\mathbf{R}'} \psi(\mathbf{r}) &= T_{\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}') = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}' + \mathbf{R}) \\ &= T_{\mathbf{R}'} T_{\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Translaatio-operaattorit siis kommutoivat keskenään:

$$T_{\mathbf{R}} T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}'} T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{R} + \mathbf{R}'}.$$

Koska kaikki translaatio-operaattorit  $T_{\mathbf{R}}$  kommutoivat keskenään ja Hamiltonin  $H$  kanssa, voidaan Hamiltonin ominaistilaksi valita aaltofunktio, joka on samanaikaisesti kaikkien translaatio-operaattorien ominaistila:

$$\begin{aligned} H \psi &= \mathcal{E} \psi \\ T_{\mathbf{R}} \psi &= c(\mathbf{R}) \psi, \quad \forall \mathbf{R} \in \text{Bravais'n hila}, \end{aligned}$$

missä  $\mathcal{E}$  on Hamiltonin  $H$  ja  $c(\mathbf{R})$  operaattorin  $T_{\mathbf{R}}$  ominaisarvo.

Koska  $\psi$  on kaikkien translaatio-operaattoreiden ominaistila, on sille voimassa

$$T_{\mathbf{R}'} T_{\mathbf{R}} \psi = c(\mathbf{R}) T_{\mathbf{R}'} \psi = c(\mathbf{R}) c(\mathbf{R}') \psi.$$

Toisaalta

$$T_{\mathbf{R}'} T_{\mathbf{R}} \psi = T_{\mathbf{R} + \mathbf{R}'} \psi = c(\mathbf{R} + \mathbf{R}') \psi,$$

joten ominaisarvojen  $c(\mathbf{R})$  täytyy toteuttaa funktionaalinen relaatio

$$c(\mathbf{R} + \mathbf{R}') = c(\mathbf{R}) c(\mathbf{R}').$$

Olkoon  $\mathbf{a}_i$  Bravais'n hilan primitiivivektori. Operaattorin  $T_{\mathbf{a}_i}$  ominaisarvo  $c(\mathbf{a}_i)$  voidaan aina kirjoittaa eksponenttimuotoon

$$c(\mathbf{a}_i) = e^{2\pi i x_i},$$

missä  $x_i$  on jokin (kompleksi)luku (myöhemmin nähdään, että  $x_i$  on reaalinen). Hilavektoriin

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

liittyvä translaatio  $T_{\mathbf{R}}$  voidaan konstruoida peräkkäisistä primitiivitranslaatioista  $T_{\mathbf{a}_i}$  kuten

$$T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{a}_1}^{n_1} T_{\mathbf{a}_2}^{n_2} T_{\mathbf{a}_3}^{n_3}.$$

Operaattorin  $T_{\mathbf{R}}$  ominaisarvo  $c(\mathbf{R})$  voidaan siis kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} c(\mathbf{R}) &= c(\mathbf{a}_1)^{n_1} c(\mathbf{a}_2)^{n_2} c(\mathbf{a}_3)^{n_3} \\ &= e^{2\pi i (x_1 n_1 + x_2 n_2 + x_3 n_3)}. \end{aligned}$$

Olkoon  $\mathbf{k}$  vektori

$$\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3,$$

missä  $\mathbf{b}_i$  ovat käänteishilan primitiivivektoreita, jotka toteuttavat resiprokaalisuusehdon

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}.$$

Hamiltonin ominaistilat  $\psi$  voidaan siis valita siten, että

$$T_{\mathbf{R}}\psi = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = c(\mathbf{R})\psi = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}).$$

Tämä on Blochin teoreeman jälkimmäinen muoto.

#### Born-von Karmanin reunaehdot

Oletetaan, että kidehilan ottama kokonaistilavuus on  $V$  ja täytetään tämä tilavuus alkeiskopeilla, joita suunnassa  $\mathbf{a}_i$  oletetaan olevan  $N_i$  kappaletta. Kiteen alkeiskoppien kokonaislukumäärä  $N$  on siis

$$N = N_1 N_2 N_3,$$

ja jokainen  $N_i$  on kertalukua  $N^{1/3}$ .

Asetetaan nyt tavanomaiset periodiset reunaehdot:

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3.$$

Olkoon  $\psi_{n\mathbf{k}}$  aaltovektoriin  $\mathbf{k}$  ( $n$  tarkoittaa kaikkia muita kvanttilukuja) liittyvä Blochin tila. Sovelletaan Blochin teoreemaa reuna-arvoihin, jolloin

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Ottaen huomioon periodiset reunaehdot saadaan

$$e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1.$$

Sijoittamalla vektorin  $\mathbf{k}$  eksplisiittinen lauseke nähdään, että

$$e^{2\pi i N_i x_i} = 1,$$

eli lukujen  $x_i$  täytyy toteuttaa ehto

$$x_i = \frac{m_i}{N_i}, \quad m_i \in \mathcal{I}.$$

Sallitut Blochin aaltovektorit  $\mathbf{k}$  ovat siis muotoa

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i, \quad m_i \in \mathcal{I}.$$

Yksi sallittu vektori  $\mathbf{k}$  vie siis  $k$ -avaruudessa tilavuuden

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left( \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3).$$

Koska  $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$  on käänteishilan alkeiskopin tilavuus, voidaan sanoa, että *käänteishilan alkeiskopissa olevien sallittujen aaltovektoreiden lukumäärä on sama kuin hilapisteiden lukumäärä.*

Koska käänteishilan alkeiskopin tilavuus on  $(2\pi)^3/v$ , kun  $v = V/N$  on suoran hilan alkeiskopin tilavuus, voidaan

sallitun aaltovektorin viemä tilavuus kirjoittaa myös muotoon

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}.$$

#### Blochin teoreeman toinen todistus

Mikä tahansa funktio  $\psi$ , joka toteuttaa Born-von Karmanin reunaehdot, voidaan kehittää reunaehdot toteuttavien tasoaaltojen superpositiona, kuten

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}.$$

Koska potentiaali  $U(\mathbf{r})$  noudattaa hilan periodisuutta, sen tasoaaltokehityksessä esiintyvät vain ne tasoaallot, joiden periodisuus on sama kuin hilalla eli

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}},$$

missä  $\mathbf{K}$  ovat käänteishilan vektoreita. Fourierin kertoimet  $U_{\mathbf{K}}$  voidaan laskea kaavasta

$$U_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v} \int_{\text{koppi}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}).$$

Valitaan energian nollataso siten, että

$$U_0 = \frac{1}{v} \int_{\text{koppi}} d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) = 0.$$

Koska potentiaali  $U(\mathbf{r})$  on reaalinen, sen Fourierin kertoimet toteuttavat ehdon

$$U_{-\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}}^*.$$

Oletetaan, että kidehila on inversiosymmetrinen, voidaan origo valita siten, että  $U(-\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})$ .

Inversiosymmetrisessä hilassa on silloin voimassa relaatio

$$U_{-\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}}^*,$$

eli potentiaalin Fourierin kertoimet ovat reaalisia. Tasoaaltokehityksien avulla Schrödingerin yhtälön kineettinen energia on

$$\frac{p^2}{2m} \psi = - \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2}{2m} c_{\mathbf{q}} \nabla^2 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}.$$

Potentiaalienergiaksi saadaan

$$\begin{aligned} U\psi &= \left( \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \right) \left( \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{q}} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{q}'} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}' - \mathbf{K}} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}}. \end{aligned}$$

Vaihtamalla tässä summausindeksien nimet  $\mathbf{K}$ :sta ja  $\mathbf{q}'$ :sta  $\mathbf{K}'$ :ksi ja  $\mathbf{q}$ :ksi ja sijoittamalla kehittämät Schrödingerin yhtälöön saadaan

$$\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \left[ \left( \frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \mathcal{E} \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}'} \right] = 0.$$

Koska tasoaallot ovat toisistaan lineaarisesti riippumattomia, täytyy jokaisen termin erikseen toteuttaa ehto

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

Yhtälö voidaan kirjoittaa myös sellaiseen muotoon, että siinä esiintyy vain ensimmäisen Brillouinin vyöhykkeen aaltovektoreita. Merkitään

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$$

ja valitaan  $\mathbf{K}$  siten, että  $\mathbf{k}$  on ensimmäisessä Brillouinin vyöhykkeessä. Nyt

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

Tämä saadaan hieman symmetrisempään muotoon vaihtamalla summausmuuttujaa,  $\mathbf{K}' \rightarrow \mathbf{K}' - \mathbf{K}$ :

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

Olkoon  $\mathbf{k}$  jokin kiinnitetty ensimmäisen Brillouinin vyöhykkeen vektori. Ylläoleva yhtälö kytkee toisiinsa kertoimet  $c_{\mathbf{k}}$ ,  $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ ,  $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}$ ,  $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}''}$ , ..., eli kertoimet, joiden aaltovektorit eroavat toisistaan käänteishilan vektoreilla. Koska ensimmäisessä Brillouinin vyöhykkeessä on täsmälleen  $N$  sallittua aaltovektoria  $\mathbf{k}$ , on alkuperäinen ongelma hajotettu  $N$  riippumattomaksi ongelmaksi: yksi ongelma jokaista sallittua ensimmäisen Brillouinin vyöhykkeen vektoria  $\mathbf{k}$  kohti. Jokaisen yksittäisen ongelman ratkaisu on sellaisten tasoaaltojen superpositio, joiden aaltovektorit ovat  $\mathbf{k}$  ja siitä käänteishilavektorien verran eroavat vektorit. Superpositiossa

$$\psi = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

aaltovektori  $\mathbf{q}$  voi siis saada vain arvot  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k} - \mathbf{K}'$ ,  $\mathbf{k} - \mathbf{K}''$ , ... eli

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

Tämä voidaan kirjoittaa myös muotoon

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

joka on täsmälleen Blochin teoreeman muotoa, sillä jälkimmäinen tekijä

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

ilmeisestikin noudattaa hilan periodisuutta.

### Huomioita Blochin teoreemasta

1. Operoitaessa impulssioperaattorilla  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  Blochin tilaan  $\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}$  saadaan

$$\begin{aligned} -i\hbar\nabla\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}} &= -i\hbar\nabla \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right) \\ &= \hbar\mathbf{k}\psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}} - i\hbar e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

joten Blochin tila ei yleensä ole impulssin ominaistila.

Blochin tilan aaltovektori  $\mathbf{k}$  ei siis ole suoraan verrannollinen elektronin impulssiin (toisin kuin vapaalla elektronilla, jolla impulssia  $\mathbf{p}$  vastaa aaltovektori  $\mathbf{p}/\hbar$ ). Suuretta  $\hbar\mathbf{k}$  nimitetään *kideimpulssiksi*.

2. Blochin tilan aaltovektori  $\mathbf{k}$  voidaan aina valita ensimmäisestä Brillouinin vyöhykkeestä (tai mistä tahansa käänteishilan alkeiskopista). Jos nimittäin  $\mathbf{k}'$  ei ole ensimmäisessä Brillouinin vyöhykkeessä, niin on olemassa sellainen käänteishilavektori  $\mathbf{K}$ , että

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K},$$

missä  $\mathbf{k}$  on ensimmäisessä Brillouinin vyöhykkeessä. Jos Blochin teoreema on voimassa vektorille  $\mathbf{k}'$ , niin se on myös voimassa vektorille  $\mathbf{k}$ , sillä  $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$ .

3. Tarkastellaan kaikkia aaltovektoriin  $\mathbf{k}$  liittyviä muotoa

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r})$$

olevia Blochin tiloja. Sijoittamalla tämä tila Schrödingerin yhtälöön saadaan funktiolle  $u(\mathbf{r})$  yhtälö

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} (-i\nabla + \mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}) \right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

missä on eksplisiittisesti merkitty näkyviin k.o. aaltovektori. Blochin teoreeman mukaan funktion  $u_{\mathbf{k}}$  täytyy toteuttaa reunaehdot

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}).$$

Voidaan siis ajatella, että y.o. ominaisarvongelma on rajoitettu äärellistilavuiseen hilan alkeiskoppiin. Tällaisella ongelmalla on yleensä numeroituvasti ääretön määrä ominaisarvoja ja niihin liittyviä ominaisfunktioita. Nämä tiettyn  $\mathbf{k}$ :n arvoon liittyvät on edellä numeroitu kvanttiluvulla  $n$ .

Koska aaltovektori  $\mathbf{k}$  esiintyy y.o. ominaisarvoyhtälössä parametrina, yhtälön ominaisarvot  $\mathcal{E}_{\mathbf{n}\mathbf{k}}$  muuttuvat vektorin  $\mathbf{k}$  muuttuessa. Energiatasot onkin siksi tapana joskus kirjoittaa muotoon  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ .

4. Vaikka täydellinen ominaistilojen joukko saadaankin rajoittamalla  $\mathbf{k}$  ensimmäiseen Brillouinin vyöhykkeeseen on joskus hyödyllistä antaa vektorin  $\mathbf{k}$  saada arvoja koko  $k$ -avaruudessa. Koska energiat ja ominaistilat säilyvät muuttumattomina aaltovektorin muuttuessa käänteishilavektorin verran, ovat ne vektorin  $\mathbf{k}$  käänteishilan periodisuutta noudattavia funktioita:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{n},\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) &= \psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \mathcal{E}_{\mathbf{n},\mathbf{k}+\mathbf{K}} &= \mathcal{E}_{\mathbf{n}\mathbf{k}}. \end{aligned}$$

Elektronien energiatasot periodisissa potentiaalissa kuvaavat siten periodiset (ja jatkuvat, kun  $N \rightarrow \infty$ ) funktiot  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ . Näiden funktioiden sisältämää informaatiota nimitetään kiinteän aineen *vyöarakenteeksi*. *Energiavyöllä* tarkoitetaan kuhunkin kvanttilukuun  $n$  liittyviä energian arvoja  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ . Lukua  $n$  sanotaan *vyöindeksiksi*.

5. Voidaan osoittaa, että elektronilla, joka on vyöllä  $n$  ja jonka aaltovektori on  $\mathbf{k}$ , on nollasta poikkeava keskimääräinen nopeus

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_n(\mathbf{k}).$$

Elektronilla on siis periodisissa potentiaalissa stationäärisiä tiloja, joissa se liikkuu ikuisesti samalla kesimääräisellä nopeudella hilan ionien millään lailla hidastamatta.

## Fermi-pinta

Merkittään Blochin elektronin tiloja kvanttiluvuilla  $n$  ja  $\mathbf{k}$ . Vastaavat energiat ovat  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ . Jotta tilat otettaisiin huomioon vain kertaalleen, rajoitetaan aaltovektorin  $\mathbf{k}$  arvot yhteen käänteishilan alkeiskoppiin.

Tarkastellaan  $N$  vuorovaikuttamatonta Blochin elektronia. Näiden perustila muodostetaan täyttämällä energiatasot  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$  järjestyksessä lähtien pienimmästä energiasta: jokaisella vyöllä  $n$  jokaista sallittua aaltovektoria  $\mathbf{k}$  kohti voi olla kaksi elektronia (spin ylös ja spin alas). Kaikkien elektronien ollessa sijoitettuna alimmille energiatasojille on kaksi mahdollisuutta:

1. Jotkin energiavyöt saattavat olla täysin miehitettyjä muiden voien ollessa täysin tyhjiä. Ylimmän miehitetyn ja alimman miehittämättömän energiatason välistä eroa sanotaan *vyöraoksi* (*band gap*). Jos vyörako on

- huomattavasti suurempi kuin  $k_B T$  (huoneen lämpötilassa), niin kyseessä on eriste.
- suuruusluokkaa  $k_B T$ , niin kyseessä on luonnollinen puolijohde (*intrinsinc semiconductor*).

Koska sallittujen tilojen ( $\mathbf{k}$ :n arvojen) lukumäärä vyöllä on sama kuin kiteen alkeiskoppien lukumäärä ja koska jokaisessa tilassa voi olla kaksi elektronia, *vyöraollinen konfiguraatio voi esiintyä vain, jos yhtä alkeiskoppia kohti on parillinen määrä elektroneja*.

2. Jotkin vyöt saattavat olla vain osittain täytettyjä. Korkeimman miehitetyn tason energia, *Fermi-energia*  $\mathcal{E}_F$ , sijaitsee silloin yhdellä tai useammalla energiavyöllä. Jokaista osittain täytettyä vyötä kohti on olemassa  $k$ -avaruuden pinta, joka erottaa toisistaan miehitettyt ja miehittämättömät vyön energiatasot. Kaikkien näiden pintojen joukkoa sanotaan *Fermi-pinnaksi*. Yksittäiseen energiavyöhön liittyvää pintaa sanotaan Fermi-pinnan *haaraksi* (*branch*). Jos kiinteällä aineella on Fermi-pinta, se käyttäytyy kuten metalli.

Fermi-pinnan haara vyöllä  $n$  määräytyy ehdosta

$$\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_F.$$

Koska  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$  on käänteishilan periodisuutta noudattava argumentin  $\mathbf{k}$  funktio, tämän yhtälön täydellisenä

ratkaisuna on samaa periodisuutta noudattava pinta. Fermi-pintoja on tapana esittää:

- *toistuvan vyöhykkeen skeemassa* (*repeated zone scheme*) Fermi-pinnan haarat esitetään täydellisinä periodisissa muodossa.
- *rajoitetun vyöhykkeen skeemassa* (*reduced zone scheme*) kustakin täydellisestä periodisesta haarasta esitetään vain käänteishilan alkeiskoppiin osuva alue. Alkeiskoppina on useimmiten ensimmäinen Brillouinin vyöhyke.

## Tilatiheys

Joudumme usein käsittelemään muotoa

$$Q = 2 \sum_{n, \mathbf{k}} Q_n(\mathbf{k})$$

olevia termejä. Tässä

- summaus käy käy yli kaikkien sallittujen elektronisten yksihiukkastilojen, ts. kullakin vyöllä  $n$  aaltovektori  $\mathbf{k}$  voi saada arvot

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i}$$

suureen  $m_i$  ollessa rajoitettu sellaisiin kokonaislukuihin, jotka johtavat erillisiin fysikaalisiin tiloihin (esim. ensimmäiseen Brillouinin vyöhön),

- tekijä 2 huomioi elektronien spinin: kutakin tilaa  $(n, \mathbf{k})$  voi miehittää kaksi elektronia.

Näimme, että kukin sallittu aaltovektori ottaa tilavuuden

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}.$$

Voimme siis kirjoittaa

$$\sum_{\mathbf{k}} Q_n(\mathbf{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_{\mathbf{k}} Q_n(\mathbf{k}) \Delta \mathbf{k}.$$

Suuressa kiteessä energiavyön aaltovektorit muodostavat jatkumon. Summaus voidaan tällöin korvata alkeiskopin yli ulottuvana integrointina, kuten

$$q = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{Q}{V} = 2 \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} Q_n(\mathbf{k}).$$

Usein suure  $Q_n(\mathbf{k})$  riippuu kvanttiluvuista  $n$  ja  $\mathbf{k}$  ainoastaan yksihiukkasenergian  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$  kautta. Määritellään *tilatiheys*  $g(\mathcal{E})$  siten, että

$$q = \int d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) Q(\mathcal{E}).$$

Voimme myös kirjoittaa

$$g(\mathcal{E}) = \sum_n g_n(\mathcal{E}),$$

missä  $g_n(\mathcal{E})$  on vyöhön  $n$  liittyvä tilatiheys

$$g_n(\mathcal{E}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_n(\mathbf{k}))$$

itegroinnin käydessä yli jonkin alkeiskopin.  
Tilatiheydelle saadaan tulkinta

$$g_n(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{2}{V} \times \left( \begin{array}{l} \text{vyöllä } n \\ \text{energiavälillä} \\ (\mathcal{E}, \mathcal{E} + d\mathcal{E}) \\ \text{olevien sallittujen} \\ \text{energiatilojen} \\ \text{lukumäärä.} \end{array} \right)$$

Koska kukin sallittu aaltovektori ottaa tilavuuden

$$\Delta\mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V},$$

voimme kirjoittaa myös

$$g_n(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \times \begin{cases} 1, & \mathcal{E} \leq \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) \leq \mathcal{E} + d\mathcal{E}, \\ 0, & \text{muulloin.} \end{cases}$$

Olkoot

- $S_n(\mathcal{E})$  alkeiskopissa oleva pinnan  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \mathcal{E}$  osa,
- $\delta k(\mathbf{k})$  pintojen  $S_n(\mathcal{E})$  ja  $S_n(\mathcal{E} + d\mathcal{E})$  välinen kohtisuora etäisyys.

Tällöin

$$g_n(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \int_{S_n(\mathcal{E})} \frac{dS}{4\pi^3} \delta k(\mathbf{k}).$$

Gradientti  $\nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{k})$  on

- kohtisuorassa pintaa  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \text{vakio}$  vastaan,
- suuruudeltaan energian  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$  gradientin suuntaisen muutoksen suuruinen,

joten

$$\mathcal{E} + d\mathcal{E} = \mathcal{E} + |\nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{k})| \delta k(\mathbf{k}).$$

Nähdään, että pintojen välinen etäisyys on

$$\delta k(\mathbf{k}) = \frac{d\mathcal{E}}{|\nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{k})|}.$$

Saamme tuloksen

$$g_n(\mathcal{E}) = \int_{S_n(\mathcal{E})} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{k})|}.$$

**Huom.** Koska  $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$  on argumentin  $\mathbf{k}$  periodinen, rajoitettu ja yleensä differentioituva funktio, täytyy jokaisessa alkeiskopissa olla aaltovektoreita joille  $|\nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{k})| = 0$ . Näissä pisteissä yo. integrandi divergoi. Voidaan osoittaa, että tällaiset singulariteetit ovat kolmessa ulottuvuudessa integroituvia mutta johtavat derivaatan  $dg_n/d\mathcal{E}$  divergensseihin. Näitä sanotaan *van Hoven singulariteeteiksi*.