

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, ts.

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

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 ψ 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 ψ 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 ψ liittyy aaltovektori $\mathbf{k}$ ja että ψ 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

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

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

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

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 ψ 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 ψ 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 hilapisteen 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 ψ , 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 nollassa 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 kehitykset 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 liikemääräoperaattorilla $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ Blochin tilaan $\psi_{n\mathbf{k}}$ saadaan

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

joten Blochin tila ei yleensä ole liikemäärän ominaistila. Blochin tilan aaltovektori $\mathbf{k}$ ei siis ole suoraan verrannollinen elektronin liikemäärään (toisin kuin vapaalla elektronilla, jolla liikemäärää $\mathbf{p}$ vastaa aaltovektori $\mathbf{p}/\hbar$). Suuretta $\hbar\mathbf{k}$ nimitetään *kide liikemääräksi*.

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 ko. 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 yo. ominaisarvongelma on rajoitettu äärellistilavuiseen hilan alkeiskoppiin.

Tällaisella ongelmalla on yleensä numeroituvasti ääretön määrä ominaisarvoja ja niihin liittyviä ominaisfunktioita. Nämä tiettyyn $\mathbf{k}$:n arvoon liittyvät on edellä numeroitu kvanttiluvulla n .

Koska aaltovektori $\mathbf{k}$ esiintyy yo. ominaisarvoyhtälössä parametrina, yhtälön ominaisarvot $\mathcal{E}_{n\mathbf{k}}$ 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:

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

Elektronien energiatasoja periodisessa potentiaalissa kuvaavat siten periodiset (ja jatkuvat, kun $N \rightarrow \infty$) funktiot $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$. Näiden funktioiden sisältämää informaatiota nimitetään kiinteän aineen *vyörakenteeksi*. *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 periodisessa 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 energiatasoille on kaksi mahdollisuutta:

1. Jotkin energiatasot saattavat olla täysin miehitettyjä muiden voiden 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 (*intrinsic semiconductor*).

Koska sallittujen tilojen ($\mathbf{k}$:n arvojen) lukumäärä vyöllä on sama kuin kiteen alkeiskoppien lukumäärä ja koska jokaisessa tilassa voi olla kaksi elektronia, *vyöraallinen 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 energiatasolla. Jokaista osittain täytettyä vyötä kohti on olemassa k -avaruuden pinta, joka erottaa toisistaan miehitetyt ja miehittämättömät vyön energiatasot. Kaikkien näiden pintojen joukkoa sanotaan *Fermi-pinnaksi*. Yksittäiseen energiatasoon 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 periodisessa 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 elektronien yksihiukkastilojen, ts. kullakin vyöllä n aaltovektori $\mathbf{k}$ voi saada arvot

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

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 energiatasojen 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

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

Koska kukin sallittu aaltovektori ottaa tilavuuden

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

voimme kirjoittaa myös

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

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*.