

Tiukan sidoksen malli

Tarkastellaan sellaisia kiderakenteita, joissa

- atomien elektronien aaltofunktiot ovat lokalisoituneet isäntäionien läheisyyteen. Jos unohdetaan periodisuuden vaikutukset, elektronien aaltofunktiot ovat naapuri-ionien kohdalla lähes nollia.
- naapuri-atomeihin liittyvät elektronien aaltofunktiot ”overlappaavat” kuitenkin niin paljon, että on tarpeen korjata eristettyjen atomien kuvaa.

Tähän tapaukseen sopiva menetelmä on ns. *tiukan sidoksen malli* (*tight binding method*).

Yleinen formalismi

Oletetaan, että

- jokaisen hilapisteen läheisyydessä todellista periodista Hamiltonin operaattoria H voidaan aproksimoida hilapisteeseen lokalisoituneen yksittäisen atomin Hamiltonilla H_{at} .
- origossa sijaitsevan atomin sidottujen tilojen aaltofunktiot ψ_n ,

$$H_{\text{at}}\psi_n = E_n\psi_n,$$

ovat lokalisoituneet, ts. $\psi_n(\mathbf{r})$ on hyvin pieni, kun r on suurempi kuin hilapisteiden välimatka. Sanotaan, että aaltofunktion ψ_n *kantama* on hilavakion (naapurihilapisteiden välinen etäisyys) suuruusluokkaa.

Jos hilan Hamilton H eroaa atomaarisesta Hamiltonista H_{at} vasta aaltofunktion $\psi_n(\mathbf{r})$ kantaman ulkopuolella, niin $\psi_n(\mathbf{r})$ on ilmeisestikin erinomaisella tarkkuudella myös Hamiltonin H ominaisarvoon E_n liittyvä ominaistila. Tällöin Hamiltonin H periodisuudesta johtuen myös funktiot $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, kun $\mathbf{R}$ on mielivaltainen hilapiste, ovat sen ominaistiloja. Korjataan yo. tiukasti lokalisoitunutta tapausta kirjoittamalla

$$H = H_{\text{at}} + \Delta U(\mathbf{r}),$$

missä korjaus $\Delta U(\mathbf{r})$ pitää huolen mm. siitä, että Hamilton H noudattaa hilan periodisuutta. Olkoon $\psi_n(\mathbf{r})$ atomaarinen aaltofunktio, ts.

$$H_{\text{at}}\psi_n = E_n\psi_n.$$

Jos nyt $\Delta U(\mathbf{r})$ on nolla aina kun $\psi_n(\mathbf{r})$ on nollasta poikkeava, niin $\psi_n(\mathbf{r})$, samoin kuin jokainen $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, on ominaisarvoon E_n liittyvä Hamiltonin H ominaistila, ts. energiataso E_n on N -kertaisesti degeneroitunut (N on hilapisteiden lukumäärä).

Periodisessa potentiaalissa aaltofunktion ψ tulee toteuttaa Blochin teoreema

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

Muodostetaan degeneroituneista tiloista superpositio

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Nyt

$$\begin{aligned}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left[\sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}') \right] \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left[\sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}'') \right] \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\end{aligned}$$

joten $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ toteuttaa Blochin teoreeman. Hamiltonin H ominaisarvot $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ ovat yksinkertaisesti atomitasojen energiat E_n , ts. riippumattomia aaltovektorista $\mathbf{k}$. Oletetaan nyt, että atomaarinen aaltofunktio $\psi_n(\mathbf{r})$ ei täysin häviä siellä, missä $\Delta U(\mathbf{r})$ alkaa poiketa nollasta. Kirjoitetaan kiteen aaltofunktio edelleen muotoon

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

Jos $\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})$ on hyvin pieni, niin $\phi(\mathbf{r})$ poikkeaa vain vähän stationäärisestä atomaarisesta aaltofunktiosta $\psi_n(\mathbf{r})$. Kehitetään $\phi(\mathbf{r})$ atomaaristen tilojen superpositioina, kuten

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\mathbf{r}).$$

Otetaan puolittain skalaaritulo Schrödingerin yhtälön

$$H\psi(\mathbf{r}) = (H_{\text{at}} + \Delta U(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E}(\mathbf{k})\psi(\mathbf{r})$$

ja tilan $\psi_m(\mathbf{r})$ välillä:

$$\begin{aligned}\int \psi_m^*(\mathbf{r}) H\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \int \psi_m^*(\mathbf{r}) H_{\text{at}}\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= E_m \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \mathcal{E}(\mathbf{k}) \int \psi_m^*(\mathbf{k})\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.\end{aligned}$$

Nähdään, että

$$\begin{aligned}(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m) \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ = \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.\end{aligned}$$

Sijoitetaan tähän funktion $\psi(\mathbf{r})$ kehitemä

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\ &= \sum_{n\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} b_n \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}),\end{aligned}$$

ja huomataan, että tilojen $\psi_n(\mathbf{r})$ ortonormaalisuuden perusteella yhtälön vasemmalla puolella esiintyväksi termiksi saadaan

$$\begin{aligned} & \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{n\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} b_n \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_n b_n \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_n b_n \delta_{mn} \\ &+ \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Saamme siis

$$\begin{aligned} & \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= b_m + \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Yhtälön oikea puoli voidaan myös hajottaa samoin kahdeksi termiksi:

$$\begin{aligned} & \int \psi_m^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{n\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} b_n \int \psi_m^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_n b_n \int \psi_m^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \psi_m^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Asettamalla vasen ja oikea puoli yhtäsuuriksi saadaan

$$\begin{aligned} & (\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m)b_m \\ &= -(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m) \\ & \times \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (1) \\ &+ \sum_n b_n \int \psi_m^*\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Olettamusten mukaan atomaariset tilat ovat hyvin lokalisoituja, joten tulot $\psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, $\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$, ovat pieniä. Täten yhtälön oikean puolen ensimmäinen ja kolmas termi ovat ykköseen verrattuna häviävän pieniä. Toisessa termissä esiintyvä tulo $\psi_m^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})$ on myös pieni, sillä $\Delta U(\mathbf{r})$ olettiin pieneksi aaltofunktioiden kantaman alueella. Kaiken kaikkiaan yhtälön oikea puoli on siis lähes nolla, eli

$$(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m)b_m \approx 0.$$

Tämän yhtälön ratkaisut ovat

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \approx E_m, \quad b_n \approx 0 \quad \text{kun } n \neq m.$$

Kiinnitetään aaltovektori $\mathbf{k}$ ja oletetaan, että yhtälöiden (1) oikean puolen termit ovat pieniä. Oletetaan edelleen, että atomiset energiatasot $E_0, E_1, \dots, E_{M-1}$ ovat lähes degeneroituneita. Tällöin yhtälöt kytkevät toisiinsa atomaariset tilat $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_{M-1}$, sillä

- korjattu energia $\mathcal{E}$ poikkeaa vain vähän degeneroituneista energioista E_i .

- koska

$$b_m \propto \frac{1}{\mathcal{E} - E_m},$$

ovat kertoimet b_m häviävän pieniä silloin, kun $m \geq M$.

- oikean puolen summaukset voidaan rajoittaa vain lähes degeneroituneisiin tiloihin.

Korjatut energiat $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ ovat näiden yhtälöiden ominaisarvot ja superpositiokertoimet $b_m(\mathbf{k})$ vastaavien ominaisvektorien komponentit.

Esim. atomaarinen s -tila degeneroitumattomana johtaa yhteen yhtälöön ja atomaarinen p -tila kolmikertaisesti degeneroituneena kolmen yhtälön ryhmään.

Huom. Jos osoittautuu, että $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ poikkeaaakin huomattavasti alkuperäisistä energioista E_i , on yhtälöryhmään otettava mukaan myös ne atomaariset energiatasot, joita $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ lähestyy. Esim. transitiometalleilla uloimman s -kuoren tila ja osittain täytetyn d -kuoren tilat sekoittuvat: sanotaan, että kyseessä on s - d -sekoitus.

Atomisesta s -tilasta aiheutuva s -vyö

Oletetaan, että on tarpeen korjata ainoastaan yksittäistä atomista s -tilaa $\phi(\mathbf{r})$. Yhtälöryhmä (1) supistuu tällöin yhdeksi yhtälöksi. Kun merkitään

$$\beta = - \int d\mathbf{r} \Delta U(\mathbf{r}) |\phi(\mathbf{r})|^2,$$

$$\alpha(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$

ja

$$\gamma(\mathbf{R}) = - \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}),$$

se voidaan kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} & (\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_s) \\ &= -(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_s) \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R}) \\ &- \beta - \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \gamma(\mathbf{R}). \end{aligned}$$

Tästä saadaan energiaksi

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = E_s - \frac{\beta + \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \gamma(\mathbf{R})}{1 + \sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R})}.$$

Nyt

- s -tilan aaltofunktiona $\phi(\mathbf{r})$ on reaallinen ja riippuu ainostaan vektorin $\mathbf{r}$ pituudesta r . Tällöin myös $\alpha(\mathbf{R})$ on reaallinen ja lisäksi inversiosymmetrinen, ts. $\alpha(\mathbf{R}) = \alpha(-\mathbf{R})$.
- Bravais'n hilan inversiosymmetriasta johtuen täytyy termin $\Delta U(\mathbf{r})$ toteuttaa ehto $\Delta U(\mathbf{r}) = \Delta U(-\mathbf{r})$, joten myös $\gamma(\mathbf{R}) = \gamma(-\mathbf{R})$.
- termit β , α ja γ ovat oletusten mukaan pieniä. Tällöin nimittäjässä olevan termin α aiheuttama dominoiva kontribuutio energiaan on $(\beta + \gamma(\mathbf{R}))\alpha(\mathbf{R}')$, eli ensimmäisessä aproksimaatiossa voidaan asettaa $\alpha \approx 0$.
- termin $\gamma(\mathbf{R})$ overlap-integraali on sitä pienempi mitä kauempana hilapiste $\mathbf{R}$ on origosta. Voidaan siis rajoittaa summaukset vain lähimpiin naapureihin.

Energiaksi saadaan tällöin

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = E_s - \beta - \sum_{\text{l.n.}} \gamma(\mathbf{R}) \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R},$$

missä ”l.n.” tarkoittaa summausta yli lähimpien naapurien.

Tarkastellaan esimerkkinä fcc-kidettä. Origin lähimmät 12 naapuria ovat

$$\mathbf{R} = \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0), \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1), \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1).$$

Jos kirjoitetaan komponentteittain $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$, niin skalaaritulon $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$ vastaavat 12 arvoa ovat

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = \frac{a}{2}(\pm k_i \pm k_j), \quad i, j = x, y; y, z; z, x.$$

Potentiaalikorjaus $\Delta U(\mathbf{r})$ noudattaa hilan symmetriaa ja niin ollen myös kuutiollista symmetriaa. Siten $\Delta U(\mathbf{r}) = \Delta U(x, y, z)$ on symmetrinen argumenttiensa permutoinnin ja merkkien vaihdon suhteen. Koska s -tilan aaltofunktiona $\phi(\mathbf{r})$ riippuu ainoastaan itseisarvosta r , on $\gamma(\mathbf{R})$ saman suuruinen kaikissa lähinaapuripisteissä. Merkitään symbolilla γ tätä yhteistä arvoa:

$$\gamma = - \int d\mathbf{r} \phi^*(x, y, z) \Delta U(x, y, z) \phi(x - \frac{1}{2}a, y - \frac{1}{2}a, z).$$

Energia voidaan nyt kirjoittaa muotoon

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = E_s - \beta - 4\gamma(\cos \frac{1}{2}k_x a \cos \frac{1}{2}k_y a + \cos \frac{1}{2}k_y a \cos \frac{1}{2}k_z a + \cos \frac{1}{2}k_z a \cos \frac{1}{2}k_x a).$$

Tästä nähdään tiukan sidoksen energiavölle ominainen piirre: vyön leveys (*bandwidth*) eli vyön maksimi- ja minimienergian erotus on verrannollinen pienen overlap-integraaliin γ : mitä pienempi overlap sitä kapeampi vyö. Jos hilan atomit ovat täysin eristettyjä, overlap-integraali häviää ja vyön leveys kutistuu nolllaksi. Energiat $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ ovat tällöin N -kertaisesti degeneroituneita (N on atomien tai hilapisteiden lukumäärä) ja niiden suuruus on sama kuin atominen energia E_s .

Yleisiä huomioita

1. Käytännössä tiukan sidoksen menetelmää sovelletaan useampaan kuin yhteen atomiseen energiatasoon: p -tiloihin, d -tiloihin jne.

2. Vyön leveys tulee yleensä olemaan verrannollinen overlap-integraaleihin

$$\gamma_{ij}(\mathbf{R}) = - \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Jos suureet γ_{ij} ovat pieniä, on energiavyö vastaavasti kapea. Koska yleensä atomitason energian kasvaessa vastaavan aaltofunktion kantama kasvaa, ovat kiteen alemmat energiavyöt kapeampia kuin ylemmät. Metallin atomien ylimpien energiatilojen aaltofunktioiden kantama on atomien välimatkan suuruusluokkaa, joten vastaavasti ylimmät energiavyöt ovat hyvin leveitä. Tällöin tiukan sidoksen menetelmä ei enää välttämättä ole käyttökelpoinen.

3. Vaikka tiukan sidoksen aaltofunktio

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

on konstruoitu lokalisoiduista atomisista aaltofunktioista $\phi(\mathbf{r})$, löytyy tässä tilassa oleva elektroni täsmälleen yhtä suurella todennäköisyydellä mistä tahansa hilan alkeiskopista: siirryttäessä alkeiskopista toiseen argumentti muuttuu määrällä $\mathbf{R}$, $\mathbf{R}$ hilavektori, ja aaltofunktio saa vaiheen $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$ itseisarvon säilyessä ennallaan. Aaltofunktion ψ reaali- ja imaginääriosien verhoikäyrät oskilloivat sinusoidisesti.

4. Tiukan sidoksen menetelmä on yleistettävissä myös sellaisiin kiderakenteisiin, jotka eivät muodosta yksiatomista Bravais'n hilaa. Atomitilat voidaan esim. korvata molekylaarisilla tiloilla.

Diskreetti malli

Tarkastellaan nytkin degeneroitumatonta atomaarista tilaa $\phi(\mathbf{r})$. Hilapisteeseen $\mathbf{R}$ lokaloituneen elektronin aaltofunktio $\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ on silloin

$$\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Oletetaan elektronien sitoutuneen ioneihinsa niin tiukasti, että eri hilapisteisiin lokalisoituneiden elektronien aaltofunktiot eivät ulotu toistensa kantamien päälle, ts. että ehto

$$|\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{R}'}(\mathbf{r})| = |\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}')| \approx 0, \quad \forall \mathbf{r}$$

on voimassa kaikilla $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$. Tällöin voidaan tiloja $\phi_{\mathbf{R}}$ käsitellä ortonormaalisenä joukkona, joille on voimassa

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\mathbf{R}} | \phi_{\mathbf{R}'} \rangle &= \int d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{R}'}(\mathbf{r}) \\ &= \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \end{aligned}$$

Hieman mukavampaan käsittelyyn päästään ottamalla käyttöön tilamerkintä

$$|\mathbf{R}\rangle = |\phi_{\mathbf{R}}\rangle.$$

Hilapisteeseen $\mathbf{R}$ lokalisoituneen elektronin aaltofunktio on siis

$$\phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{R} \rangle = \langle \mathbf{r} | \phi_{\mathbf{R}} \rangle.$$

Tarkastellaan tilaa

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle,$$

missä summaus käy yli kaikkien hilapisteiden (N on pisteiden lukumäärä). Olkoon $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ vastaava aaltofunktio, ts.

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle.$$

Tila $|\mathbf{k}\rangle$ toteuttaa Blochin ehdon, sillä

$$\begin{aligned} \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \langle \mathbf{r} + \mathbf{R} | \mathbf{k} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \langle \mathbf{r} + \mathbf{R} | \mathbf{R}' \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \phi_{\mathbf{R}'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'' + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}'') \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \phi_{\mathbf{R}'}(\mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \langle \mathbf{r} | \mathbf{R}' \rangle \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Rajoitetaan Blochin vektori $\mathbf{k}$ (ensimmäiseen) Brillouinin vyöhykkeeseen. Käyttäen hyväksi tasoaaltojen ominaisuuksia

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} &= N \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{0}} \\ \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} &= N \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{0}} \end{aligned}$$

on helppo nähdä, että

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle &= \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \\ |\mathbf{R}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} |\mathbf{k}\rangle. \end{aligned}$$

Oletetaan edelleen, että kiteen Hamiltonin H ainoat nollasta poikkeavat matriisielementit ovat

$$\begin{aligned} U &= \langle \mathbf{R} | H | \mathbf{R} \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) H \phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \\ t &= \langle \mathbf{R} | H | \mathbf{R} + \boldsymbol{\delta} \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) H \phi_{\mathbf{R} + \boldsymbol{\delta}}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

missä hilapisteet $\mathbf{R} + \boldsymbol{\delta}$ ovat pisteen $\mathbf{R}$ lähimmät naapurit. Hamiltonin periodisuudesta johtuen on selvää, että suureet U ja t eivät riipu hilapisteestä $\mathbf{R}$.

Yksinkertaisuuden vuoksi oletamme myös, että matriisielementti t on sama kaikille lähinaapureille $\mathbf{R} + \boldsymbol{\delta}$ (aaltofunktiot ja Hamilton ovat suunnasta riippumattomia). Malli on suoraviivaisesti yleistettävissä myös tapaukseen, missä t riippuu lähinaapurista. On ilmeistä, että tilavektorinotaatiossa Hamilton voidaan kirjoittaa muodossa

$$H = \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle t \langle \mathbf{R} + \boldsymbol{\delta}| + \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle U \langle \mathbf{R}|.$$

Tämän kaltaisen Hamiltonin sanotaan olevan *Hubbardin* muotoa. Tässä ensimmäinen termi kuvaa hyppyjä (*hopping*) naapuripisteiden välillä ja jälkimmäinen termi elektronin hilapisteessä tuntemaa vuorovaikutusta (*on site interaction*).

Hamiltonin vaikutus tilaan $|\mathbf{k}\rangle$ on

$$\begin{aligned} H|\mathbf{k}\rangle &= \left[\sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle t \langle \mathbf{R} + \boldsymbol{\delta}| + \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle U \langle \mathbf{R}| \right] \times \\ &\quad \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} |\mathbf{R}'\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle t \langle \mathbf{R} + \boldsymbol{\delta} | \mathbf{R}' \rangle \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle U \langle \mathbf{R} | \mathbf{R}' \rangle \\ &= t \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \boldsymbol{\delta}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} |\mathbf{R}\rangle \delta_{\mathbf{R} + \boldsymbol{\delta}, \mathbf{R}'} \\ &\quad + U \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} |\mathbf{R}\rangle \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \\ &= t \sum_{\boldsymbol{\delta}} e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle + U \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle \\ &= \left[t \sum_{\boldsymbol{\delta}} e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}} + U \right] |\mathbf{k}\rangle, \end{aligned}$$

ts. $|\mathbf{k}\rangle$ on kiteen Hamiltonin H ominaistila. Vastaava ominaisarvo $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ on

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = U + t \sum_{\boldsymbol{\delta}} e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}}.$$

Wannierin funktiot

Koska Blochin funktio $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ on aaltovektorin $\mathbf{k}$ periodinen funktio, se voidaan kirjoittaa sellaisten k -avaruuden tasoaaltojen superpositiona, joiden aaltovektorit ovat käänteishilan käänteishilan vektoreita, ts.

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{R} \cdot \mathbf{k}}.$$

Tässä Fourier-komponentit $f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ riippuvat paitsi "aaltovektoreista" $\mathbf{R}$ myös vektorista $\mathbf{r}$, sillä kutakin vektorin $\mathbf{r}$ arvoa kohti kehitetään Fourier'n sarjaksi muuttujan $\mathbf{k}$ eri funktiota.

Fourier-kertoimet saadaan kaavasta

$$f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{v_0} \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

missä integrointi ulottuu yli ensimmäisen Brillouinin vyöhykkeen ja v_0 on tämän vyöhykkeen tilavuus.

Jos $\mathbf{R}'$ on hilavektori, niin Blochin teoreeman perusteella on voimassa

$$\begin{aligned} f_n(\mathbf{R} + \mathbf{R}', \mathbf{r} + \mathbf{R}') &= \frac{1}{v_0} \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k} - i\mathbf{R}'\cdot\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}') \\ &= \frac{1}{v_0} \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k} - i\mathbf{R}'\cdot\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \end{aligned}$$

eli $f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ itseasiassa riippuukin vain argumenttiensa erotuksesta $\mathbf{r} - \mathbf{R}$. Kun merkitään

$$f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

nähdään, että jokainen Blochin funktio voidaan kirjoittaa tiukan sidoksen mallin mukaiseen muotoon

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Funktioita $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ sanotaan *Wannierin funktioiksi*. Toisin kuin tiukan sidoksen atomiset aaltofunktiot $\phi(\mathbf{r})$ Wannierin funktiot $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ ovat ortogonaalisia keskenään:

$$\int d\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \propto \delta_{nm} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}.$$

Wannierin funktiot ovat käyttökelpoisimpia silloin, kun niiden kantama on korkeintaan kiteen atomien välimatkan suuruusluokkaa, ts. muistuttavat tiukan sidoksen aaltofunktioita. Wannierin funktioiden tärkeimmät käyttöalueet ovatkin

1. Blochin elektronien kuljetusteoria. Tällöin kuljetukseen osallistuvia elektroneja käsitellään sekä $\mathbf{k}$:ssa että $\mathbf{r}$:ssä lokalisoituneina aaltopaketteina.
2. lokalisoituihin elektronitiloihin liittyvät ilmiöt, kuten esim. kiteessä esiintyvien atraktiivisten epäpuhtauksien sitomat elektronit.
3. epäpuhtauksiin lokalisoituneet magneettiset momentit.