

## 6.8. Elektronien välisistä vuorovaikutuksista

### 6.8.1. Vaihto- ja korrelaatiovuorovaikutus

Vapaaelektronimallin jokainen elektroni kokee taustavarauksen ja muiden elektronien Coulombin potentiaalin **keskimää-  
räistettynä** vakio potentiaalina  $U$ . Tällaista mallia voitaisiin kut-  
sua myös *riippumattomien elektronien malliksi*. Tästä syystä  
jokaisen elektronin aaltofunktio  $\psi_i$  voidaan ratkaista samasta  
yhden elektronin Schrödingerin yhtälöstä

$$(-\hbar^2/2m \nabla^2 + U) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i,$$

eli yksielektroniyhtälöstä. Paulin kieltoäännöstä seuraa  
*Aufbau principle* (rakentumisperiaate), jonka vuoksi yksielek-  
troniyhtälö on ratkaistava kaikille energioille  $0 < \varepsilon_i < \varepsilon_F$ .

Koska elektronien keskimääräis-  
tetty potentiaali kuitenkin riippuu  
elektronien aaltofunktioiden  
määräämästä varausjakautu-  
masta, on kaikki yksielektroni-  
aaltofunktiot ratkaistava  
*itsestyvästi* (engl. self-consis-  
tent).

Riippumattomien elektronien  
muodostaman joukon kokonais-  
aaltofunktio voidaan kirjoittaa yksielektronifunktioiden tulona

$$\begin{aligned} \Psi_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= C \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \\ &= C \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i). \end{aligned} \quad (6.53)$$

Tässä normitustekijä  $C = 1$ , jos kaikki yksielektronifunktiot on  
erikseen normitettu.

Elektronisysteemin (tai yleisemmin fermionijoukon) ns. *Paulin  
kieltosääntö* (Kahden elektronin kaikki kvanttiluvut eivät voi olla  
samat) on seurausta siitä, että **fermionijoukon kokonaisualto-  
funktion on oltava antisymmetrinen** (*Paulin periaate*). Tällöin ei  
enää olekaan kyse riippumattomista elektroneista.

Elektronijoukon kokonaisualtofunktio voidaan antisymmetrisoi-  
da kirjoittamalla se ns. *Slaterin determinantiksi*

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1) & \psi_a(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_a(\mathbf{r}_N) \\ \psi_b(\mathbf{r}_1) & \psi_b(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_b(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (6.54) \\ &= C \det | \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) |, \end{aligned}$$

missä jälkimmäisessä lyhennyksessä muodossa luetellaan aino-  
astaan determinantin diagonaalelementit. Normitustekijä on  
nyt  $C = (1 / N!)^{1/2}$ .

Determinanttiesitys sisältää mukavalla tavalla antisymmetrisen  
aaltofunktion ominaisuudet ja em. kieltoäännön. Kahden  
elektronin vaihto vastaa determinantin kahden rivin vaihtoa,  
josta seuraa determinantin merkin vaihtuminen. Jos kahden  
elektronin kvanttiluvut ovat samat, on determinantissa kaksi  
samanlaista saraketta ja se häviää identtisesti.

Tällaista mallia, jossa elektronien keskinäiset vuorovaikutukset  
on keskimääräistetty siten, että **kunkin elektronin tila on  
määritelty omilla kvanttiluvuillaan** ja voidaan siten ratkaista  
erikseen sanotaan *yksielektronimalliksi* (engl. one-electron  
model). Vapaaelektronikaasussa kvanttiluku  $i \rightarrow \mathbf{k}$ .

Kahden elektronin  $\psi_a(\mathbf{r})$  ja  $\psi_b(\mathbf{r})$  välinen Coulombin repulsioenergia on (atomiyksiköissä  $1/4\pi\epsilon_0 = 1$ )

$$C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(\mathbf{r}_2) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (6.55)$$

jonka tavanomainen merkintä on  $J(ab)$ . Kun elektronien spin-funktiokin otetaan vielä huomioon, niin aaltofunktion antisymmetrisyydestä seuraa vielä samanspinisten elektronien välille ns. *vaihtovuorovaikutus* (engl. exchange interaction)

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (6.56)$$

jonka eräs tavanomainen merkintä taas on  $K(ab)$ .

Elektronijoukon tapauksessa pelkkä vaihtovuorovaikutuksenkin huomioonottaminen parantaa yhteensopivuutta havaintojen kanssa, mutta tarkkuuden lisäämiseksi myös elektronien ns. *korrelaatio* (engl. correlation) on myös otettava huomioon. Korrelaatiota sanotaan myös *monen kappaleen ilmiöksi* (engl. many-body effect). Korrelaatioilmiö "häivyttää" yksielektronikuvan.

## 6.8.2. Elektronikaasun varjostus

Tarkastellaan seuraavaksi, millaisen vasteen eli varjostuksen (engl. screening) elektronikaasu aiheuttaa ulkoiseen häiriöön. Olkoon ulkoinen häiriö varauksen  $Q$  aiheuttama pallosymmetrinen Coulombin potentiaali  $V(r)$ . Tällöin Maxwellin I yhtälöstä  $\nabla \cdot \mathbf{E} = \Delta\rho / \epsilon_0$  saadaan Poissonin yhtälö

$$\nabla^2 V(r) = -\Delta\rho(r) / \epsilon_0, \quad (6.57)$$

missä  $\Delta\rho(r)$  on häiriön  $V(r)$  aiheuttama muutos varustiheyteen. Jos häiriö on pieni, niin

$$\Delta\rho(r) \approx -e^2 V(r) \times N(E_F) \text{ ja}$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 V(r) &= e^2 V(r) N(E_F) / \epsilon_0 \\ &= \lambda_0^2 V(r), \end{aligned}$$

missä

$$\lambda_0^2 = e^2 N(E_F) / \epsilon_0, \quad (6.58)$$

ja  $\lambda_0$  on ns. *Thomas–Fermi-parametri*.

Poissonin yhtälön ratkaisu on muotoa

$$V(r) = (Q/4\pi\epsilon_0 r) \times \exp(-\lambda_0 r), \quad (6.59)$$

ja sillä on oikea asympotoottinen käyttäytyminen:

## Liite: Density Functional Theory (DFT) eli tiheysfunktionaaliteoria

DFT on luonnollinen lähestymistapa suurten systeemien (kiinteä aine, klusterit, suuret molekyylit) elektronirakenteiden määrittämiseksi.

Hohenberg–Kohn 1: Elektronisysteemin perustilan energia ja **kaikki ominaisuudet tietyssä ulkoisessa** (esim. ytimien muodostamassa) **potentiaalissa riippuvat** yksikäsitteisesti elektronisysteemin **elektronitiheydestä**  $\rho(\mathbf{r})$ .

Hohenberg–Kohn 2: Em. perustilaa voidaan etsiä variaatioperiaattella kokonaisenergiafunktionaalista

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_I^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + E_{xc}[\rho],$$

Kohn–Sham: Elektronien "kvasihiukkastilat" saadaan yksielektroniyhtälöistä

$$f \psi^i = \epsilon^i \psi^i,$$

missä

$$f = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\mathbf{r}_j + V_{xc}[\rho]$$

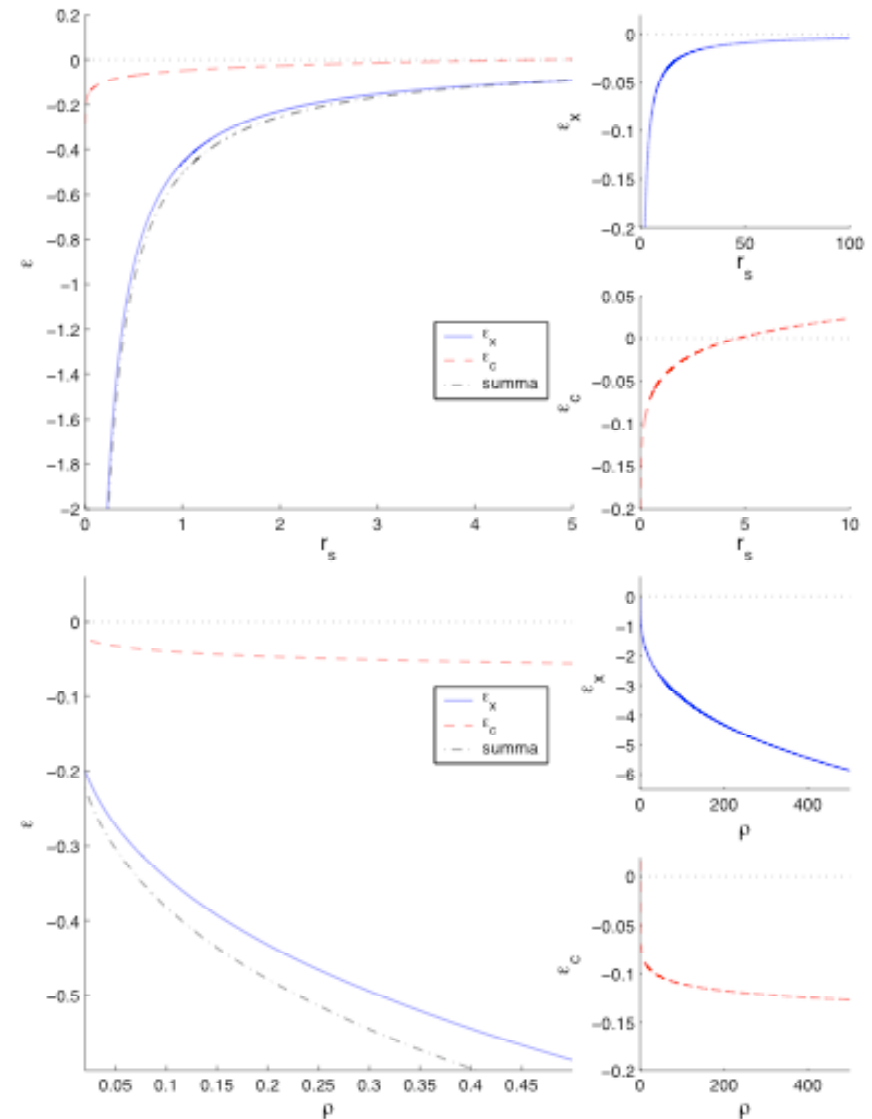
$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}, \quad \text{ja} \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

LDA:

GGA:

OEP

## LDA-vaihto- ja korrelaatio



## 7. Elektronit jaksollisessa potentiaalissa

### 7.1. Vapaista atomeista kiteisiin

Atomien sisäkuorten elektronien tilat ovat hyvin samanlaiset vapaissa atomeissa ja kiinteässä aineessa. Energiaero, joka on luokkaa eV, on ns. *kemiallinen siirtymä* (engl. chemical shift). Valenssielektronien tilat sen sijaan muuttuvat ratkaisevasti niiden sitoessa vapaat atomit toisiinsa kiinteäksi aineeksi.

### 7.2. Energiarako eli kielletty energia-alue

Kiteen johde-elektronien kokema potentiaali on jaksollinen. Tarkastellaan yksidimensioisena mallina sille potentiaalia

$$U(x) = U_0 + U_1 \cos(2\pi x/a), \quad (7.1)$$

kun kiteen pituus  $L$  on hyvin suuri. Rajalla  $U_1 \rightarrow 0$  saadaan vapaaelektronimalli. Samoin, jos  $a \rightarrow \infty$  tai vastavasti

$k \rightarrow 0$  (tai  $k \ll \pi/a$ ), ovat elektronitilat vapaiden elektronien kaltaisia. Tällöin

$$\psi(k,x) = A e^{ikx}; \quad k \ll \pi/a$$

ja

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m.$$

Tarkastellaan stationääristen tilojen yksielektroniyhtälön

$$(-\hbar^2/2m \nabla^2 + U) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i,$$

ratkaisuja yhdessä dimensiossa

$$\psi_{\pm}(k,x) = A e^{ikx} \pm B e^{-ikx}. \quad (7.2)$$

Nämä kuvaavat eteneviä tai seisovia aaltoja riippuen vakioista  $A$  ja  $B$ , jotka taas riippuvat aaltovektorista  $k$ . Jos  $k = \pi/a$ , saadaan  $A = B = \sqrt{2} C$  ja seisovat aallot

$$\psi_+(k,x) = C (e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2C \cos kx$$

ja (7.3)

$$\psi_-(k,x) = C (e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2iC \sin kx,$$

joiden todennäköisyystiheydet ovat

$$\psi_+ \psi_+^* = 4C^2 \cos^2 kx = 2A^2 \cos^2(\pi x/a) \quad (7.4)$$

ja

$$\psi_- \psi_-^* = 4C^2 \sin^2 kx = 2A^2 \sin^2(\pi x/a). \quad (7.5)$$

Huom! Vapaiden elektronien todennäköisyystiheydet ovat

$$|A e^{ikx}|^2 = A^2. \quad (7.6)$$

Aaltofunktioiden  $\psi_+$  ja  $\psi_-$  kineettiset energiat ovat samat, mutta potentiaali-energiat erilaiset. Näiden ominaistilojen energiaero muodostaa kaistaraon (tai energia-aukon) (engl. band gap) kohtaan  $k = \pi/a$  korjauksena vapaaelektronimallin energiaan  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ .

### 7.3. Brillouin-vyöhykkeet ja johtavuus

Seisovat elektroniaalot syntyvät jaksollisuuden seurauksena jokaiseen suuntaan, johon jaksollisuutta esiintyy. Tällaiset aaltovektorin  $\mathbf{k}$  arvot toteuttavat Braggin heijastusehdon

$$2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{G} - G^2 = 0, \quad (5.41)$$

missä  $\mathbf{G}$  on jokin käänteishilavektori, ja määräävät Brillouin-vyöhykkeen rajat.

Koska käänteishila on jaksollinen käänteishilavektorin määräämällä pituudella, toistuu "heijastusehdon muokkaama" vapaaelektroni paraabeli jaksollisesti  $2\pi/a$  välein. Tällä tavalla saadaan erilaisia "vyöhykekuvauksia".

Täyttämällä em. tavalla jaksollisuusehto tullaan *sisäkkäisvyöhykekuvauksesta* (engl. extended zone scheme) *rinnakkaisvyöhykekuvaukseen* (engl. repeated or periodic zone scheme), jossa jo yksi vyöhyke sisältää kaikki kaistat. Siksi *yksivyöhykekuvaukseen* (engl. reduced zone scheme) riittääkin 1. Brillouin-vyöhyke. Tällöin p:nnen vyöhykkeen  $\mathbf{k}$ -piste kuvataan 1. vyöhykkeeseen translaatiolla

$$\mathbf{k}_{ip} = \mathbf{k}_i + (p-1) \mathbf{G}, \quad (7.7)$$

missä p ns. "band index", eräänlainen pääkvanttiluku.

Samoin kuin fononienkin tapauksessa, kappale 5.5 ja yhtälö (5.31), elektronienkin tilatiheys saadaan muotoon

$$N(E) = 2V/8\pi^3 \int_{S(E)} dS / |\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|, \quad (7.8)$$

missä integrointi suoritetaan suljetun tasaenergiapinnan  $S(E)$  yli ja tekijä 2 tulee elektronien spindegeneraatiosta. Yksiulotteisessa tapauksessa integrointi supistuu summaukseksi.

Brillouin-vyöhykkeen  $\mathbf{k}$ -pisteiden lukumäärä on sama kuin kiteen primitiivikoppien lukumäärä. Tästä, atomaarisesta kannasta ja kiteen atomien valenssi-/johde-elektronien lukumäärästä voidaan yksiulotteisessa tapauksessa päätellä kaistojen miehitys ja siitä edelleen, onko (epärealistinen) yksiulotteinen kide eristeen vai metallin luonteinen. Jos kannassa on yksi atomi ja atomin valenssi on pariton, niin siitä muodostuva yksiulotteinen kide on metalli.

## 7.4. Kaksidimensioiset hilat

Kun 2-dimensioisen neliöhilan hilavektori on  $a$ , niin vastaava käänteishila on myös neliöhila, jonka käänteishilavektori on  $2\pi/a$ . Käänteishilan "Wigner-Seitz-koppi" on sen 1. Brillouin-vyöhyke ja muut vyöhykkeet saadaan samanlaisella periaatteella. Kaikkien Brillouin-vyöhykkeiden tilavuus (tässä siis pinta-ala) on yhtä suuri.

Yksiulotteisen metallikiteen "Fermi-pinnan" muodostavat pisteet  $k_F$  ja  $-k_F$ . Kaksiulotteisessa tapauksessa tasaenergiakäyrät ovat kohtisuorassa Brillouin-vyöhykkeiden reunaviivoja vastaan ja samoin siis Fermi-pinta, jos kaistojen miehitys ulottuu vyöhykerajalle. Ks. kirjan kuvat 7.9. – 7.12. Siten divalenttisen atomin muodostama kanta ei muodostakaan "kaksidimensioista eristettä".

Tilatiheyden määrittämiseksi kaksiulotteisessa tapauksessa lausekkeen (7.8) integrointi suoritetaan pitkin tasaenergiaviivaa, ks. kuvat 7.12 – 7.14.

## 7.5. Kolmidimensioiset hilat

Kolmiulotteisten hilojen tapauksessa on syytä huomata, että Brillouin-vyöhykkeet "vastaavat" reaalihilan koordinaatiokoppia (esim. bcc: 1 atomi/kanta ja fcc: 1 atomi/kanta) eikä yksikkökoppia (esim. bcc: 2 atomi/koppi ja fcc: 4 atomi/koppi). Brillouin-vyöhykkeen tilavuus on siten

$$8\pi^3/\Omega,$$

missä  $\Omega$  on primitiivikopin tilavuus. Jokaisessa Brillouin-vyöhykkeessä on tilaa spin-degeneraation vuoksi kahdelle elektronille primitiivikoppia kohti.

Koska Brillouin-vyöhykkeet ovat kolmiulotteisia monitahokkaita eli särmiöitä, liittyvät tasaenergiapinnat nyt eräänlaisten kaulojen kautta vyöhykerajojen eli -seinämien läpi. Tämä johtuu siitä, että tasaenergiapinnat ovat kohtisuorassa seinämiä vastaan.

Fermi-pinta on Fermi-energiaa vastaava tasaenergiapinta.

## 7.6. Blochin teoreema

Tarkastellaan kidehilan jaksollista potentiaalia  $U(x)$  yhdessä dimensiossa. Tällöin se voidaan kirjoittaa muotoon

$$U(x) = \sum_q U(q) e^{iqx}. \quad (7.9)$$

Jos jakso on  $a$ , niin  $U(x) = U(x+pa)$ , missä  $p$  on kokonaisluku, ja

$$\sum_q U(q) e^{iqx} = \sum_q U(q) e^{iq(x+pa)}, \quad (7.10)$$

josta seuraa, että

$$e^{iqpa} = 1. \quad (7.11)$$

Tällöin täytyy olla:  $q = G$  (= käänteishilavektori), koska  $Ga = 2\pi n$ , josta edelleen seuraa, että

$$U(x) = \sum_G U(G) e^{iGx}. \quad (7.12)$$

Potentiaali  $U(x)$  on siis Fourierin sarja komponentteina  $U(G)$ .

Valitaan elektronin aaltofunktiolle yritteeksi Fourierin sarja

$$\psi(x) = \sum_k c(k) e^{ikx} \quad (7.13)$$

sekä sijoitetaan (7.12) ja (7.13) yksielektroniytälöön

$$[-\hbar^2/2m d^2/dx^2 + U(x)] \psi(x) = E \psi(x).$$

Siten olemme todistaneet *Blochin teoreeman* (Felix Bloch, Z.Physik **52**, 555 (1928)):

Ideaalikiteen yksielektronifunktiot ovat muotoa

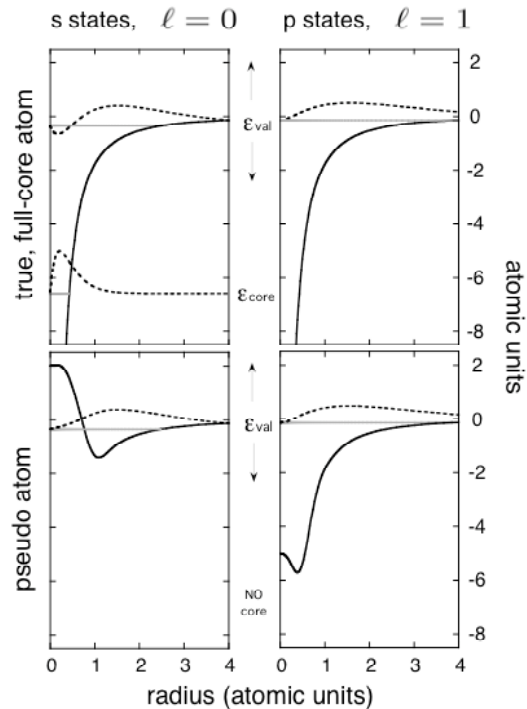
$$\psi_k(\mathbf{r}) = U_k(\mathbf{r}) e^{ik\cdot\mathbf{r}}, \quad (7.18)$$

joka on jaksollisella funktiolla  $U_k(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = U_k(\mathbf{r})$  moduloitu tasoaalto  $e^{ik\cdot\mathbf{r}}$ , missä  $\mathbf{R}$  on hilavektori ( $2\pi/a$  yhdessä dim.).

Atomisydämen eli sisäkuorten elektronien (engl. core electrons) kuvaamiseen tasoaalot eivät ole sopivia edellä esitetyllä tavalla. Tällöin tulisi potentiaalın ja aaltofunktioiden Fourier-kehitelmiin hyvin paljon termejä. Jos atomisydämet sen sijaan kuvataan vapaiden atomien orbitaaleilla ja valenssi-/johdeelektronien kuvaamista varten tarvittavat tasoaalot ortogonalsoidaan näiden kanssa, niin tällaisia ortogonalsoituja tasoaaltoja tarvitaan hyväänkin kuvaukseen varsin vähän (Orthogonalized Plane Wave Method, OPW).

Seuraavassa vaiheessa voidaan atomisydämet kuvata ns. pseudopotentiaaleilla, jotka tavallaan ortogonalsioivat valenssi-/johdeelektronit atomisydämen orbitaaliensa kanssa. Itse asiassa riittää, että pseudopotentiaalin aiheuttama johdeelektronien sironta on samanlainen kuin "oikean" atomisydämen aiheuttama.

Pseudopotentiaaleja ja tasoaaltoja (Plane Wave Pseudopotential Method, PWPP) käytetään nykyisin eniten kiteisten aineiden elektronirakenteiden numeeriseen laskemiseen.



## 7.7. Yksinkertaisten metallien kaistarakenne

Metalleja, joiden johde-elektronit ovat lähes vapaaelektronimallin mukaisia, sanotaan yksinkertaisiksi metalleiksi (engl. simple metals). Tällainen on mm. alumiini. Tällaisten metallien johdeelektronien kaistat saadaan olettamalla vapaaelektronikaasuun kidehilan jaksollisuuden mukainen kidepotentiaali, jonka voimakkuus on kuitenkin häviävän pieni (=nolla). Tämä on ns. tyhjän hilan malli (engl. empty lattice).

Oppikirjan kuvassa 7.20 on verrattu tällaisen fcc-rakenteisen vapaaelektronimetallin ja alumiinin kaistoja, joiden samankaltaisuus onkin ilmeinen.

## 7.8. Atomiorbitaalien hybridisaatio

Oppikirjan kuvassa 7.21 on esitetty kaavamaisesti metallien Na, Mg ja Al sekä piin (Si) kaistojen tilatiheydet ja niiden atomaarinen alkuperä.



## 7.9. Transitiometallien d-kaistat

Transitiometallien d-orbitaalien lokalisaatio riippuu voimakkaasti niiden miehityksestä. Delokalisaation myötä myös d-kaistojen dispersio voi lisääntyä.

Riipuen s- ja d-tilojen symmetriaominaisuuksista, energioista ja peitosta (engl. overlap) ne voivat hybridisoitua. Muodostuvia kaistoja tai tilatiheyttä sanotaan s–d-resonanssiksi.

## 7.10. Kolikkometallit Cu, Ag ja Au

Ns. kolikkometallien d-kaistat ovat täysin miehittyjä ja siten selvästi Fermi-energian alapuolella. Muilta osin näiden metallien elektronirakenne on vapaaelektroniluonteinen. Jos kolikkometallien d-orbitaalit luetaan atomisydämiin kuuluviksi, ovat ne kuitenkin selvästi kookkaammat kuin esim alkalimetallien atomisydämet. Tällä on vaikutusta metallien ominaisuuksiin.

## 7.11. Harvinaiset maametallit

Harvinaisten maametallien sarjassa täyttyy atomien 4f-orbitaali. Vaikka 4f-orbitaali on siksi korkealla energia-asteikolla, se on varsin lokalisoitunut 5s- – 6p-orbitaalien "sisään".

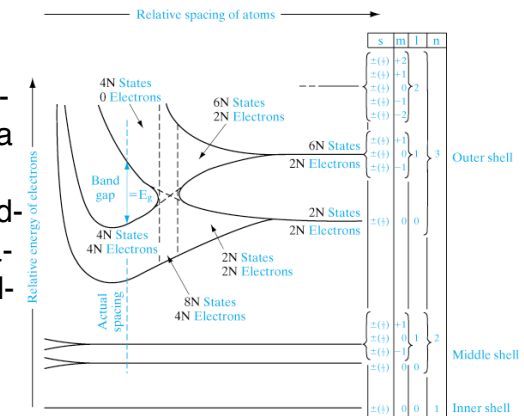
Harvinaiset maametallit ovat varsin reaktiivisia ja hapettuvat nopeasti.

# 8. Metallien koheesio

Kiinteän aineen koheesio on seurausta kokonaisenergian minimoimisesta vapaiden atomien kondensoituaessa kiinteäksi aineeksi (tai nesteeksi). Merkittävin tekijä tässä on elektronien energia, joskin ytimien välisellä repulsiolla on merkitystä atomin lähietäisyydellä.

## 8.1. Yksinkertaisimmat metallit

Atomien kondensoituessa niiden diskreetit yksielektronitasot muodostavat kaistoja, joista alimmat ovat luonteeltaan sitovia (engl. bonding) ja ylimmät taas hajottavia (engl. antibonding). Kaistojen energioissa on kaksi merkittävää tekijää:



(a) niiden leveys, joka kuvaa sitovien ja hajottavien energioiden eroa, ja

(b) niiden painopisteen energian muutos kondensaatioissa.

Vahvasti yksinkertaistaen voidaan sanoa, että tekijät (a) ja (b) ovat merkittäviä yksinkertaisimpien alkuainemetallin koheesiossa, kun atomien valenssi on pariton ja parillinen, tässä järjestyksessä.

Nelivalenttiset alkuaineet voivat usein muodostaa hybridisaation kautta helpommin eristeitä tai puolijohteita.

## 8.2. Transitiometallit

Transitiometallien sarjassa koheesioenergian muuttuminen on ymmärrettävissä kappaleen 8.1. tekijän (a) avulla: aluksi täyttyvät sitovan luonteiset tilat, jonka jälkeen puolesta välistä alkaen taas hajottavat.

## 8.3. Muut metallit

Jos d-kaistat ovat täysin miehitettyjä, voivat ne avustaa koheesioenergian kasvamisessa (=kokonaisenergian minimoimisessa) jakamalla sp-kaistat sitoviin ja hajottaviin sekä tekemällä näiden energiaeron vielä suuremmaksi.

# 9. Metallien ominaisuuksia

## 9.1. De Haas–van Alphen-ilmiö

Jos kide on virheetön ja lämpötila hyvin matala, voidaan elektronien relaksaatioaikaa  $\tau$  pitää hyvin pitkänä. Elektronin liikeyhtälö käänteisavaruudessa on tällöin

$$\hbar \, d\mathbf{k}/dt = -e \, \mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

magneettikentän  $\mathbf{B}$  vaikuttaessa. Koska

$$\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}} E / \hbar,$$

on  $d\mathbf{k}/dt$  tasaenergiapinnan tangentin suuntainen ja elektronin energia  $E$  pysyy vakiona. Elektronin  $\mathbf{k}$ -piste liikkuu siis jatkuvasti  $\mathbf{B}$ :tä vastaan kohtisuoran tason ja tasaenergiapinnan leikkausviivalla.

Koska myös  $\hbar \mathbf{k} = m\mathbf{v}$ , niin  $\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k}/m$ , ja

$$d\mathbf{k}/dt = e/m \, \mathbf{B} \times \mathbf{k}.$$

Olkoon nyt  $\mathbf{B}$  z-akselin suuntainen, jolloin edellinen yhtälö voidaan jakaa komponentteihin

Siten  $xy$ -tasossa tapahtuvalle kiertoliikkeelle tulee taajuudeksi ns. *syklotronitaajuus*

$$\omega_c = eB/m.$$

Syklotroniliike on harmonista oskillointia sekä  $x$ - että  $y$ -suunnassa. Se on kvantittunut siten, että

$$E_{xy} = \hbar\omega_c(L + 1/2), \quad (9.1)$$

missä  $L = 0, 1, 2, \dots$ . Liike  $z$ -suunnassa ei ole kvantittunut, vaan

$$E_z = \hbar^2 k_z^2 / 2m.$$

Kvantittumisen seurauksena muodostuu elektronien  $k$ -pisteistä sisäkkäisiä sylinteripintoja  $\Gamma$ -pisteen kautta kulkevan ja magneettikentän suuntaisen akselin ympärille. Näiden sylinteripintojen  $k$ -pisteiden energiat ovat  $E_{xy} + E_z$ . Kvanttiluvun  $L$  mukaan näitä sanotaan *Landau-tasoiksi*.

Landau-tasojen energiakvantti  $\hbar\omega_c = eB/m$  kasvaa magneettikentän mukana ja sen mukana vaihtelee myös Fermi-pallon määräämä  $k$ -pisteiden miehitys. Magneettikentän kasvaessa ylimpien miehitettyjen Landau-tasojen miehitys vähenee nolnaan Fermi-pallon jäädessä kokonaan vastaavan sylinterin sisään. Landau-tason tyhjeneminen on voimakkainta silloin, kun sitä vastaava sylinteripinta sivuaa Fermi-palloa.

Miehitetty Landau-taso muodostaa  $k$ -avaruuteen ympyrän, jonka säde on  $k_L$  ja pinta-ala  $\pi k_L^2$ . Koska  $E_{xy} = E_L = \hbar^2 k_L^2 / 2m$ , niin  $k_L^2 = 2m E_L / \hbar^2$  ja peräkkäisten Landau-tasojen energiaan ja magneettikenttään verrannollinen pinta-alaero on

$$\Delta A_L = \pi \Delta(k_L^2) = 2\pi m \hbar \omega_c / \hbar^2,$$

ja koska  $\omega_c = eB/m$ , saadaan lopulta

$$\Delta A_L = 2\pi e B / \hbar. \quad (9.2)$$

Magneettikentän indusoima Landau-tasoon liittyvä elektronien syklotroniliike muodostaa magneettisen momentin, joka (Lenzin lain mukaan) on vastakkaisuuntainen kentän kanssa. Kyse on siten diamagnetismista. Koska nyt magneettikentän muuttuessa ja Landau-tasojen miehitysten muuttuessa sen seurauksena, **elektronijoukon magnetoituma muuttuu** (ja monet muut magneettiset ominaisuudet sen mukana). Muutos **oskilloi magneettikentän muuttuessa** jakson määräytyessä peräkkäisten Landau-tasojen tyhjenemisestä. Tätä kutsutaan *de Haas–van Alphen-ilmiöksi*.

De Haas–van Alphen-oskillointi voidaan siis liittää em. pinta-alaeroon  $\Delta A_L$  siten, että kvanttiluvun  $L$  muutos yhdellä vastaa yhtä jaksoa, eli kun

$$A_0 / \Delta A_L \text{ muuttuu yhdellä,} \quad (9.3)$$

missä  $A_0 = (L + 1) \Delta A_L$ . Siten jakson pituutta vastaa muutos

$$\Delta(1/B) = 2\pi e / \hbar A_0. \quad (9.4)$$

Mikäli Landau-kiertopiirejä on useampia eri kokoja ("belly" ja "neck"), saadaan mittauksista useampia jaksonpituuksia ja nähdään mahdollisesti niiden interferenssi-ilmiöitä.

De Haas–van Alphen-ilmion kautta päästään em. tavalla mittaamaan Landau-tasojen pinta-aloja ja siten Fermi-pallon kokoa ja rakennetta. Orientoimalla kidettä eri suuntiin magneettikentän suhteen saadaan riittävästi tietoa koko Fermi-pinnan konstruoinniseksi.

Metallien Fermi-pinnat eivät tietenkään ole kovin tarkasti Fermi-palloja, mikä aiheuttaa mittausten tulkintaan vielä monimutkaisuutta.

Oppikirjassa on kerrottu yksityiskohtaisesti kuinka metallin erilliskiteestä (engl. single crystal) mitataan de Haas–van Alphen-signaali.

## 9.2. Termisiä ominaisuuksia

Vajaasti täyttynyt d-kaista vaikuttaa merkittävästi transitiometallien useisiin ominaisuuksiin: ominaislämpö, magneettinen susceptiivisuus, höyrystymislämpö, koheesioenergia, jne.

Ottaen huomioon sekä elektronien että fononien kontribuutiot metallin ominaislämpö on vapaaelektronimallin mukaan matalissa lämpötiloissa

$$C = \gamma T + \alpha T^3, \quad (6.28)$$

missä elektronien osuus sisältyy vakioon

$$\gamma = 2.36 N(E_F), \quad (6.29)$$

kun  $[\gamma] = \text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$  ja  $[N(E_F)] = \text{eV}^{-1}/\text{atomi}$ .

Metallilejeerinkien (engl. alloy) seossuhteilla voidaan säätää d-kaistan miehitystä ja siten tavallaan "virittää" metallien ominaisuuksia.

## 9.3. Magneettinen susceptiivisuus

Yksinkertaiset metallit ovat tyypillisesti diamagneettisia, koska niiden tapauksessa johde-elektronien Pauli-paramagnetismi peittyy atomisydämien diamagneettiseen kontribuutioon.

Transitiometallit ovat taas tyypillisesti (Pauli-)paramagneettisia niiden suuren  $N(E_F)$ :n vuoksi. Johtuen d-kaistan tilatiheyden muodosta niiden paramagneettisuus on usein ainakin heikosti lämpötilasta riippuvaa.

Metallien Fe, Co ja Ni ferromagneettisuus johtuu siitä, että niillä on lokalisoituneet (atomaariset) vajaasti täyttyneet d-orbitaalit, joilla on spontaaniin järjestykseen pyrkivä magneettinen momentti.

## 9.4. Spektroskopiaa

Vapaaelektronimallin puitteissa tarkastellut metallien optiset ominaisuudet, mm. absorptio, eivät perustuneet elektronien kaistarakenteeseen. Elektronien transiitot tapahtuivat siten samassa kaistassa eli kaistan sisäisinä (engl. intraband transition).

Elektronisia transiitioita voi kuitenkin tapahtua myös kaistojen välisinä (engl. interband transition).

Kaikissa transiioissa täytyy sekä energian että liikemäärän säilyä, joten

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \Delta\mathbf{k}$$

ja

$$E_f = E_i + \Delta E.$$

Näkyvän valon fotonille, esim.  $\lambda = 600 \text{ nm}$

$$\Delta\mathbf{k} =$$

mutta fononeille tyypillisesti

$$\Delta\mathbf{k} =$$

Siten fononien osallistuminen liikemäärän ja energian vaihtoon mahdollistaa "intragand"-transiitot. "Interband"-transiitot taas vaativat tyypillisesti näkyvän valon fotonien energioita, mutta tällöin taas  $\Delta\mathbf{k}$  jää pieneksi ja transiitot ovat yleensä suoria (engl. direct), jolloin

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{G}.$$

Interband-transiitoiden aiheuttama ns. optinen johtavuus eli fotojohtavuus (engl. optical conductivity) on

$$\sigma = c/\omega^2 M^2 N_{j\text{DOS}}(\hbar\omega), \quad (9.10)$$

missä  $M$  on transition matriisielementti ja  $\hbar\omega$  on fotonin energia.

Röntgen-fotoelektronispektroskopiolla (engl. x-ray photoemission) saadaan suoraa tietoa metallien elektronien tilatiheyksistä.

## 9.5. Lejeerinkien elektronirakenteesta

Metalliseosten eli -lejeerinkien muostumiselle olennainen tekijä on metallien liukoisuus toisiinsa. Mikäli seoksen aineet eivät ole liukoisia toisiinsa tai muodosta kemiallista yhdistettä, on niillä tavallisesti taipumus muodostaa erkaumia eli saman alkuaineen atomit klusteroituvat erilleen seoksesta.

Lejeerinkien muodostumisessa voidaan katsoa vaikuttavan mm. seuraavien oleellisten tekijöiden:

- (i) *Atomien koko*: Mikäli atomien kokoero on enemmän kuin 15% ei liukenemista yleensä tapahdu
- (ii) *Sähkökemiallinen tekijä*: Mitä suurempi on atomien elektronigatiivisuusero, sitä suurempi on niiden taipumus muodostaa kemiallinen yhdiste liuoksen sijaan.
- (iii) *Valenssitekijä*: Matalan valenssin metallit liuottavat helposti suuren valenssin metalleja.

Metallilejeeringin elektronirakeen ymmärtämiseksi voidaan ensimmäisenä approksimaationa olettaa, että jokaisella metalliatomilla on sen oma, sille tyypillinen, potentiaalinsa sen välittömässä ympäristössä. Keskimääräinen potentiaali määräytyy esim. metallien A ja B seoksessa seosuhteen mukaan seuraavasti,

$$V_{AB} = c V_A + (1-c) V_B. \quad (9.10)$$

## 9.6. Resistanssi

Tarkastellaan Blochin funktiolla

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{kG}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (9.12)$$

kuvattuja elektroniaaltoja ideaalisessa kiteessä sähkökentän vaikuttaessa. Jos sähkökenttä antaa elektroneille kiihtyvyyden esim. positiivisen x-akselin suuntaan, lyhenee  $\Gamma$ -pisteestä lähtevän elektronin aallonpituus liikemäärän kasvaessa, kunnes Brillouin-vyöhykkeen reunalla se interferenssin vuoksi heijastuu takaisin päin ja liikemäärän merkki vaihtuu.

Jos kaista on täysi, ei varauksen nettoliikettä tapahdu, vaikka jokainen yksittäinen elektroni tavallaan oskilloi edestakaisin. Tällainen aine on eriste. Jos taas kaista on vajaasti miehitetty, tapahtuu sirontaa Fermienergian läheisyydessä olevilla elektroneilla. Tällöin syntyy kentän aiheuttaman k-miehitysepätasapainon (Fermipallon siirtymisen), ks. kappale 6.4, ja sironnan välille tasapaino. Miehitsepätasapainon vuoksi kulkee sähkövirta ja aine on metalli.

Elektronien sironta tapahtuu pääasiassa jaksollisuuden rikkovista fononeista, mutta myös epäpuhtauksista, kidevirheistä tms. sironnakeskuksista. Sironnassa elektronit menettävät energiaansa fononeille, mikä ilmenee makroskooppisesti sähkövirran tehohäviöinä, ns. Joulen lämpönä.

Energian ja liikemäärän säilymlakien mukaisesti elektronien fononeille menettämät energiat ovat pieniä verrattuna elektronien energioihin, jotka ovat Fermienergian  $E_F$  luokkaa. Liikemäärien muutokset sen sijaan ovat suuria, usein liikemäärävektori muuttuu likimain vastakkaisuuntaiseksi sen itseisarvon muuttuessa vain vähän.

Tarkastellaan seuraavaksi elektronien ja fononien vuorovaikutusta. Elektronien fononisironnan vaikutusala on verrannollinen hilassa olevien atomien neliölliseen keskipoikkeamaan tasapainoasemastaan  $\langle s^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$ . Tarkastellaan poikkeaman x-komponenttia lähtien liikeyhtälöstä

$$M \ddot{x} = -c x,$$

missä  $c$  on voimavakio tasapainoasemastaan poikkeutetun  $M$ -massaiseen atomiin kohdistuvassa harmonisessa voimassa.

Tästä saadaan

(9.13)

Metallin resistanssi on siis lämpötilaan verrannollinen, mikä pitää hyvin paikkansa ainakin Debye-lämpötilan ( $\theta_D \approx \theta_E$ ) yläpuolella. Kun metallien havaitut resistiivisuudet normalisoidaan niiden Debye-lämpötilojen, ionimassojen ja atomaaristen tilavuuksien suhteen, ks. kuva 9.33, niin nähdään, että

- (a) monovalenttisilla metalleilla on alhaisin resistiivisyys ja
- (b) viereisillä divalenttisilla metalleilla se on suurempi.
- (c) Transitiometallien ja harvinaisten maametallien resistiivisyys on taas merkittävästi suurempi.

Pyritään selittämään seuraavassa edellisiä havaintoja vapaaelektronimallin, elektronien kaistarakenteen ja eräiden semi-klassisten oletusten avulla.

Vapaaelektronimallin johtavuuden lausekkeesta

$$\sigma = ne^2\tau / m \quad (6.37)$$

saadaan resistiivisyys

$$\rho = m / ne^2\tau. \quad (9.14)$$

Siten siis  $\rho \propto m/n\tau$ .

Edelliseen perustuen päätellään, että resistiivisyyteen vaikuttavia tekijöitä ( $n$ ,  $\tau$ ,  $m$ ) ja vaikutusmekanismeja voidaan luonnehtia seuraavalla tavalla:

- (i) Koska vain Fermi-energian läheisyydessä olevat elektronit voivat osallistua virran kuljettamiseen, on suuri tilatiheys  $N(E_F)$  yhteydessä pieneen resistiivisyyteen.
- (ii) Elektroni–fononisironnan todennäköisyys on verrannollinen resistiivisyyteen ja klassinen relaksaatioaika tai törmäystaajuus  $\tau^{-1}$  voidaan rinnastaa sironnan todennäköisyyteen

$$\langle \tau^{-1} \rangle \propto \int_{E_F} P(\mathbf{k}_F, \mathbf{k}_F') dS.$$

- (iii) Elektronien efektiivinen massa riippuu niiden kaistarakenteesta.

Kohta (i) selittää monovalenttisten ja divalenttisten metallien resistiivisyserot. Jälkimmäisten "effektiivinen" tilatiheys Fermi-energialla  $N(E_F)$  on pienempi, koska 1. Brillouin-vyöhykkeen reunailmiöt pienentävät sitä.

Kohta (ii) selittää epäpuhtauksien, kidevirheiden ja lämpötilan vaikutusta resistiivisyyteen sekä osan transitiometallien huonosta johtavuudesta. Toisen osan transitiometallien huonosta sähkönjohtavuudesta selittää taas kohta (iii). Osoittautuu nimittäin, että johde-elektronien efektiivinen massa transitiometalleissa on suuri, mikä ylikompensoi niiden suuren tilatiheyden  $N(E_F)$  johtavuutta parantavan vaikutuksen.

Tarkastellaan seuraavaksi elektronien kaistarakenteesta johtuvan efektiivisen massan käsitettä.

### 9.6.1. Elektronien efektiivinen massa

Luvussa 6 käytettiin käsitteitä elektronien optinen efektiivinen massa ja terminen efektiivinen massa empiirisinä parametreinä sovittamaan yksinkertaisia malleja havaintoihin. Seuraavassa määritellään elektronien kaistarakenteen vaikutukset huomioonottava dynamiikkaan liittyvä efektiivinen massa soveltamalla elektroniaallon liiketilojen muutokset noudattamaan massapisteiden Newtonin liikeyhtälöä.

Elektroniaallon ryhmänopeus on (1-dimensioisena)

$$v_g = 1/\hbar \, dE(k)/dk \quad (9.15)$$

ja toisaalta liikemäärä on

$$p = \hbar k.$$

Tarkastellaan nyt sähkökentän aiheuttaman voiman  $\mathbf{F}$  vaikutusta elektronin liikkeeseen

Elektronin efektiiviseen massaan  $m^*$  on siis sisällytetty jaksollisen hilan ja elektroniaallon välinen vuorovaikutus. Siksi se riippuu aaltovektorista,  $m^* = m^*(k)$ , kaistan dispersion kautta.



Kolmiulotteisessa tapauksessa, jossa elektronien energiakaislat ovat erilaiset eri suuntiin, efektiivinen massa on tensorisuure.

Transitiometallien suuri resistiivisyys huolimatta suuresta d-tilatiheydestä  $N_d(E_F)$  voidaan osaksi selittää d-kaistojen kapeudella. Kapeista kaistoista seuraa suuri efektiivinen massa  $m^*$ .

Transitiometallien s- ja p-elektronienkin osuus johtavuuteen on vähäisempi kuin yksinkertaisissa metalleissa, koska sirotesaan ne voivat muuttua d-elektroneiksi eli sirota d-tiloille. Tämä, ns. s–d-sironta lisää sironnan kokonaistodennäköisyyttä. Esim. jos s–s- ja s–d-sironnat ovat dominoivia, niin sironnan kokonaistaajuus on

$$\tau^{-1} = \tau_{ss}^{-1} + \tau_{sd}^{-1}. \quad (9.21)$$

Erilaisia resistiivisyyteen vaikuttavia sirontaprosesseja ovat

- |   |                    |
|---|--------------------|
| (a) terminen fononisironta ( $T > \theta_D$ )                               | $\rho \propto T$   |
| (b) $\mathbf{k}_F' \approx \mathbf{k}_F$ fononisironta ( $T \ll \theta_D$ ) | $\rho \propto T^5$ |
| (c) elektroni–elektroni-sironta   | $\rho \propto T^2$ |
| (d) epäpuhtaussironta   | $\Delta\rho$       |
| (e) muut, esim. magneettiset sirontaprosessit                               |                    |

## 9.6.2. Lejeerinkien resistiivisyys

Metalliseosten resistiivisyys on aina suurempi kuin seostettujen aineiden resistiivisyydet puhtaina alkuaineina. Syynä on se, että seosten atomien järjestys (jaksollisuus) on puhtaita metalleja pienempi ja elektronien sironta siksi vastaavasti suurempi.

Kokonaislukuosuhteisissa seoksissa voidaan nähdä mahdollisen superhila-rakenteen tuoman järjestyksen aiheuttama resistiivisyyden pieneneminen.

## 9.7. Aukot varauksenkuljettajina

Hall-kokeet osoittavat, että metallien varauksenkuljettajat ovat varaukseltaan negatiivisia, siis elektroneja. Eräiden divalenttien metallien, kuten Zn ja Cd, tapauksessa saadaan mittaus-tulokseksi kuitenkin positiivinen Hall-vakio, mikä viittaa positiivisesti varattuihin virrankuljettajiin. Tämä voidaan ymmärtää melkein täysien kaistojen miehittämättömien elektronitilojen, ns. aukkojen (engl. hole) kuljetta-maan virtaan perustuen.

Täyden kaistan kokonaisliikemäärä häviää symmetriasyistä,

$$\sum_i \mathbf{k}_i = 0. \quad (9.22)$$

Jos kaistan tiloista vain yksi,  $\mathbf{k}_j$ , on miehittämättä, on kaistan kokonaisliikemäärä  $-\hbar\mathbf{k}_j$ , jonka voidaan nyt sanoa olevan kaistalla olevan aukon liikemäärä. Siten siis

$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e. \quad (9.23)$$

Piirtämällä valenssikaista siten, että aukkojen energia on ylöspäin, nähdään, että

$$E_h(\mathbf{k}) = -E_e(\mathbf{k}).$$

Koska  $\hbar\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}} E$ , saadaan

$$\mathbf{v}_h(\mathbf{k}) = \mathbf{v}_e(\mathbf{k}). \quad (9.25)$$

Edelleen, koska

$m^* = \hbar^2 / (\nabla_{\mathbf{k}}^2 E)$ , seuraa efektiivisille massoille relaatio

$$m_h(\mathbf{k}) = -m_e(\mathbf{k}). \quad (9.27)$$

Sähkökentän vaikuttaessa ja varauksien liikkeessä aukkojen ominaisuudet verrattuna elektronien ominaisuuksiin ovat siis

- (a)  $\mathbf{k}_h$ -vektori on vastakkainen vastaavan tilan elektronin aaltovektorille, yht. (9.23).
- (b) nopeus on sama kuin vastaavan tilan elektronin nopeus, yht. (9.25).
- (c) varaus on positiivinen,  $q_h = +e$ .
- (d) massa on vastakkaismerkkinen vastaavan tilan elektronin massalle, yht. (9.27).

Tarkastellaan elektronia ja aukkoa samassa kaistassa  $k$ -avaruudessa. Sähkökentän  $\mathbf{E}$  vaikuttaessaniiden liiketilat muuttuvat "yhtä matkaa helminauhana" kaistaa pitkin Brillouinvyöhykkeen reunalle, jossa ne sitten heijastuvat (ks. kappaleet 6.4 ja 9.6).

Sähkö- ja magneettikenttien vaikuttaessa aukon liikeyhtälö on

$$m\mathbf{a} = \hbar d\mathbf{k}_h/dt = \mathbf{F} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_h \times \mathbf{B}). \quad (9.28)$$

Reaaliavaruudessa erimerkkiset varauksenkuljettajat liikkuvat sähkökentän vaikuttaessa vastakkaisiin suuntiin,

mutta tällä on merkitystä vain silloin kun ne ovat eri kaistoissa ja niiden elinajat ovat pitkiä. Tällöin esim. puolijohteissa elektronit ja aukot voivat lokalisoitua ja jopa muodostaa vetyatomin kaltaisia sidottuja pareja, ns. eksitoneja.

On syytä huomata, että varauksenkuljettajien liikettä voidaan aina kuvata yhtä täsmällisesti joko käyttäen aukko-käsitettä tai tarkastelemalla pelkästään elektronien liiketiloja. Tasapaino-ilmioita tarkasteltaessa ei aukko-käsitettä tavallisesti tarvita ollenkaan.

## ***Liite: Käänteisavaruuslaskentaa ja k-pisteiden valinta***

Ratkaistaessa yksielektroniaaltoyhtälöitä tasoaaltokannassa voi olla edullista käyttää sekä suoran (reaali-) että käänteisavaruuden ominaisuuksia matriisielementtien tai yleisemmin integraalien laskemiseen. Potentiaalioperaattori on tyypillisesti diagonaalinen reaaliavaruudessa ja kineettisen energian operaattori taas käänteisavaruudessa. Muunnokset reaali- ja käänteisavaruuden välillä voidaan tehdä helposti nopealla Fourier-muunnoksella.

### k-pisteistön valinta:

- SCF:

Monkhorst–Pack

- kaistojen laskeminen:
- laskennallisen yksikkökopin (superkopin) valinta

- kaistojen laskostuminen (folding)

### Pintojen mallintaminen

- "embedded cluster model"
- "slab model"