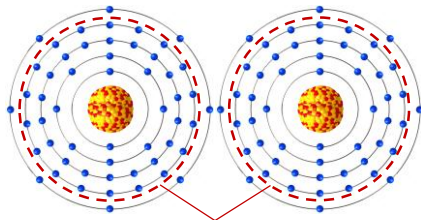
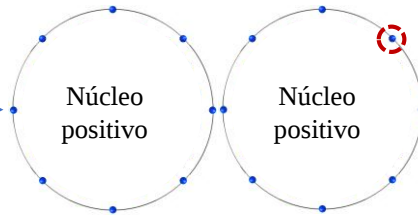


Electrones en sólidos: Introducción y gas de e- libres

Electrones en sólidos

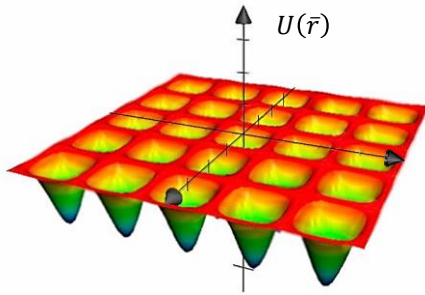


Niveles aquí dentro no se modifican notablemente al formar el sólido



e- de valencia
(Su comportamiento sí se modifica al formar el sólido)

Los iones de la red generan un potencial periódico, en el cual se encuentran inmersos los e- más externos.



$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}), \quad \forall \vec{R} \in RB$$

Trabajamos en un modelo de e- independientes, donde $U(\vec{r})$ es un potencial efectivo que también incluye las interacciones e-e-.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}) \quad (\text{ec. de Schrödinger de } 1e^-)$$

Consideramos distintas aproximaciones

Estado fundamental del gas de electrones libres (no interactúan entre sí, ni con los iones de la red)

N e- libres confinados en un volumen V . Buscamos los niveles de energía de un e- individual, y luego los llenamos con N e- en forma consistente con el principio de exclusión de Pauli.

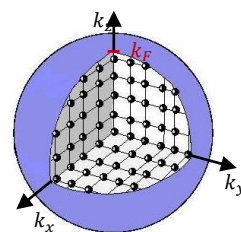
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}) \rightarrow \psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \left(\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1 \right) \rightarrow \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Condiciones de contorno periódicas de Born-von Karman $\rightarrow \psi(\vec{r} + L\hat{i}) = \psi(\vec{r}); i = x, y, z$ (Cubo, $L^3 = V$)

$$e^{ik_i(i+L)} = e^{ik_i i} \rightarrow k_i = \frac{2\pi m_i}{L}, m_i \in \mathbb{Z} \rightarrow \text{Volumen por } \vec{k} \text{ permitido: } \Delta \vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

Empezamos poniendo 2 e- en el nivel de $\vec{k} = \vec{0}$ (espines $\uparrow$ y $\downarrow$), y luego se van llenando los niveles siguientes que no están ocupados.

Cuando N es suficientemente grande, la región ocupada es esencialmente una esfera, de radio k_F .



Esfera de Fermi

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2}{V} \left(\frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) \left(\frac{V}{8\pi^3} \right)$$

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

$$\text{Energía de Fermi} \rightarrow \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow E = 2V \int_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} = \frac{V \hbar^2}{2\pi^2 m} \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{V \hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m}$$

$$\rightarrow \frac{E}{N} = \frac{1}{n} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m} = \frac{3\pi^2}{k_F^3} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m} = \frac{3\hbar^2 k_F^2}{10m} = \frac{3}{5} \varepsilon_F = \frac{3}{5} k_B T_F \quad \text{Temperatura de Fermi} \sim 10^4 - 10^5 K \text{ en metales}$$

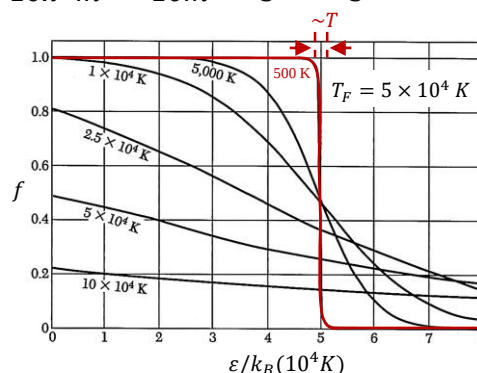
$T \neq 0$

Describimos a los e- con la estadística de FD:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}$$

Potencial químico
($\mu = \varepsilon_F$ a $T = 0$)

$$\varepsilon = \mu \rightarrow f = 0.5$$



Tenemos entonces:

$$\begin{cases} u = \int \varepsilon(\vec{k}) f(\varepsilon(\vec{k})) \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \\ n = \int f(\varepsilon(\vec{k})) \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \end{cases}$$

Gas de electrones libres: Temperatura finita y calor específico

$T \neq 0$

$$\begin{cases} u = \int \varepsilon(\bar{k}) f(\varepsilon(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \\ n = \int f(\varepsilon(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \end{cases} \rightarrow \int Q(\varepsilon(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} = \int_0^\infty Q(\varepsilon(\bar{k})) \frac{k^2 dk}{\pi^2} = \int_{-\infty}^\infty Q(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$$

Densidad de estados

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m\varepsilon}, & \varepsilon > 0 \\ 0, & \varepsilon < 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} u = \int_{-\infty}^\infty \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \\ n = \int_{-\infty}^\infty f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \end{cases}$$

$k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}; dk = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}} d\varepsilon$
 $\rightarrow k^2 dk = \frac{m}{\hbar^3} \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon$

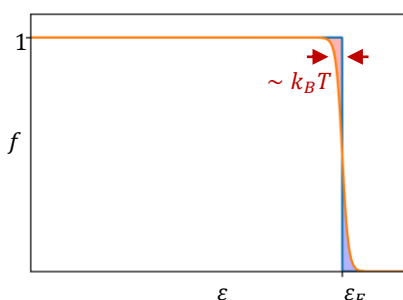
Integrales de la forma $\int_{-\infty}^\infty F(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$ diferirán de su valor a $T = 0$ ($\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} F(\varepsilon) d\varepsilon$) según cómo varíe $F(\varepsilon)$ en torno a $\varepsilon = \mu$ en un ancho $\sim k_B T$.

Expansión de Sommerfeld

$$F(\varepsilon) = \sum_{n=0}^\infty \frac{d^n}{d\varepsilon^n} F(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\mu} \frac{(\varepsilon - \mu)^n}{n!} \rightarrow \int_{-\infty}^\infty F(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^\mu F(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{n=1}^\infty a_n (k_B T)^{2n} \frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}} F(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\mu}$$

Taylor

Calor específico electrónico (estimación)



Nº de e⁻ excitados por unidad de volumen: $\sim (k_B T) g(\varepsilon_F)$

Energía de excitación: $\sim k_B T$

→

Energía térmica ganada: $\sim g(\varepsilon_F) (k_B T)^2 \left[\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\varepsilon_F) \right]$
 (Resultado exacto)

→

$$c_v^{el} \sim 2g(\varepsilon_F) (k_B^2 T) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m\varepsilon_F} = \frac{k_F^3 2m}{2\pi^2 \hbar^3 k_F^3} \sqrt{2m\varepsilon_F} = \frac{k_F^3}{2\pi^2 \varepsilon_F} = \frac{3n}{2\varepsilon_F}$$

$1/\varepsilon_F^{3/2}$
 $n = k_F^3 / 3\pi^2$

→

$$c_v^{el} \sim 2g(\varepsilon_F) (k_B^2 T) = \frac{3k_B T}{\varepsilon_F} n k_B \left[\frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) n k_B \right] \text{ (Resultado exacto)}$$

Calor específico a baja temperatura

A baja T

$$\frac{c_v^{el}}{c_v^{fon}} = \left(\frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_F} \right) \frac{Z n_i}{n_e k_B} \right) / \left(\frac{12\pi^4}{5} n_i k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \right) = \frac{5}{24\pi^2} Z \frac{\Theta_D^3}{T^2 T_F}$$

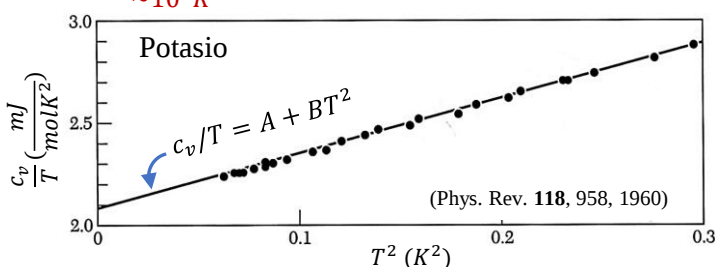
Ambas contribuciones se igualan cuando: $T = 0.145 \left(Z \frac{\Theta_D}{T_F} \right)^{1/2} \Theta_D \sim 1K$ → ¡La contribución electrónica solo se observa a muy baja T!
 $\Theta_D \sim 10^4 K$ $\Theta_D \sim 10^2 K$

Resultado experimental

$$c_v = c_v^{el} + c_v^{fon} = AT + BT^3$$

$$A_{exp} = 2.1 \frac{mJ}{molK^2}; A_{teo} = 1.8 \frac{mJ}{molK^2}$$

$$B = 2.6 \frac{mJ}{molK^4} \rightarrow \Theta_D = 100 K$$



Electrones en un potencial periódico: Teorema de Bloch

Teorema de Bloch

Los autoestados de $\mathcal{H}$ pueden elegirse como: $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ con $u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$
 $\vec{k} \in 1ZB$
 n Índice de banda

$$\rightarrow \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Condiciones de contorno periódicas (Born-von Karman)

$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i)$; $i = 1, 2, 3$ $\vec{a}_i$: VP de la RD; $N_1 N_2 N_3 = N$ (N° total de CP en el cristal)

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r} + N_i \vec{a}_i)} \rightarrow e^{i\vec{q} N_i \vec{a}_i} = 1$$

Expandimos en ondas planas (base ortogonal completa)

$$\vec{q} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3, \vec{b}_i: \text{VP de la RR}, x_i \in \mathbb{R} \rightarrow 2\pi x_i N_i = 2\pi m_i, m_i \in \mathbb{Z} \rightarrow x_i = \frac{m_i}{N_i}$$

$$\vec{q} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{b}_3 \rightarrow \text{Volumen por } \vec{q} \text{ permitido: } \Delta\vec{q} = \frac{\vec{b}_1}{N_1} \left(\frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{v} = \frac{(2\pi)^3}{Nv}$$

Demostración del Teorema de Bloch

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}; \quad U(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \rightarrow \text{Coeficiente de Fourier } U_{\vec{K}} = \frac{1}{v} \int_{CP} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) d\vec{r}$$

$\vec{q}$ — Satisface CCP $\vec{K}$ — $\in RR$ ($U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$)

$$\text{Elegimos } U_0 = \frac{1}{v} \int_{CP} U(\vec{r}) d\vec{r} = 0; \quad U(\vec{r}) \text{ real}$$

Simetría de inversión

$$\rightarrow U_{-\vec{K}} = U_{\vec{K}}^*; \quad U(\vec{r}) = U(-\vec{r}) \rightarrow U_{-\vec{K}} = U_{\vec{K}} = U_{\vec{K}}^*$$

$$\text{Energía cinética: } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \left(\sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right) = \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$\text{Energía potencial: } \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \left(\sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right) = \sum_{\vec{K}\vec{q}} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}} e^{i(\vec{K}+\vec{q})\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{K}\vec{q}'} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}'-\vec{K}} e^{i\vec{q}'\cdot\vec{r}}$$

$$\rightarrow \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{q}-\vec{K}'} \right\} = 0 \rightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{K})^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{k}-\vec{K}-\vec{K}'} = 0$$

$\vec{q}' \rightarrow \vec{q}$
 $\vec{K} \rightarrow \vec{K}'$
 $\vec{q}' = \vec{K} + \vec{q}$
 $\vec{q} = \vec{k} - \vec{K}, \vec{k} \in 1ZB, \vec{K} \in RR$

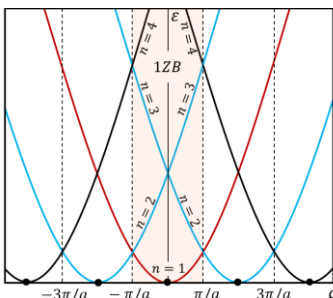
$$\rightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{K})^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{k}-\vec{K}-\vec{K}'} = 0$$

$\vec{K}' \rightarrow \vec{K}' - \vec{K}$
 $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0$
 $\forall \vec{K} \in RR$

$$\rightarrow \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Tenemos N problemas independientes, uno para cada $\vec{k}$ permitido en la 1ZB. Cada problema tiene como soluciones superposiciones de ondas planas con vectores de onda que solo pueden diferir de $\vec{k}$ en un vector de la RR.

El caso de e- libres



$$\begin{cases} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}} \\ (\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0) c_{\vec{k}-\vec{K}} = \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'} \end{cases}$$

$= 0$ (e- libres)

Consecuencias del Teorema de Bloch

¿Qué sucede en una RB con base? (Caso monoatómico)

$$\begin{aligned}
 U(\vec{r}) &= \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{R}} \sum_j \phi(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_j) \\
 U_{\vec{K}} &= \frac{1}{v} \int_{CP} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} U(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{v} \int_{CP} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{R}} \sum_j \phi(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_j) d\vec{r} \stackrel{\substack{\bar{s} = \vec{r} - \vec{d}_j, d\bar{s} = d\vec{r}}}{=}} \frac{1}{v} \sum_j \int_{CP} e^{-i\vec{K} \cdot \bar{s}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} \sum_{\vec{R}} \phi(\bar{s} - \vec{R}) d\bar{s} \\
 &= \frac{1}{v} \sum_j e^{-i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} \int_{CP} e^{-i\vec{K} \cdot (\bar{s} - \vec{R})} \sum_{\vec{R}} \phi(\bar{s} - \vec{R}) d\bar{s} \stackrel{\substack{e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \\ S_{\vec{K}}^* (S_{\vec{K}}: \text{factor de estructura})}}{=} \frac{1}{v} \sum_j e^{-i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} \int_{\text{el espacio}} e^{-i\vec{K} \cdot \bar{s}} \phi(\bar{s}) d\bar{s} = \frac{1}{v} S_{\vec{K}}^* \phi(\vec{K})
 \end{aligned}$$

Cuando la base da lugar a una extinción en el factor de estructura para algún plano de Bragg, entonces la componente de Fourier del potencial asociada a ese plano se anula, y no ocurre el desdoblamiento de niveles.

Momento cristalino y velocidad media

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}); \quad u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\xrightarrow{p = \frac{\hbar}{i} \nabla} \frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i} \nabla [e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})] = \hbar \vec{k} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{\hbar}{i} \nabla u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \rightarrow$$

A diferencia del caso de e⁻ libres, para e⁻ de Bloch $\vec{k}$ no es proporcional al momento, y $\hbar \vec{k}$ recibe el nombre de “Momento cristalino”.

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})) + U(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) &= \varepsilon e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{Ec. de Schrödinger para un estado de Bloch}) \\
 \nabla (i\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla u_{n\vec{k}}(\vec{r})) &= (-k^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) + i\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla u_{n\vec{k}}(\vec{r}) + i\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla u_{n\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla^2 u_{n\vec{k}}(\vec{r})) \\
 &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} (-k^2 + 2i\vec{k} \nabla + \nabla^2) u_{n\vec{k}}(\vec{r})
 \end{aligned}$$

$$\xrightarrow{\mathcal{H}_{\vec{k}}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + 2i\vec{k} \nabla - k^2) + U(\vec{r}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \rightarrow \varepsilon_{n\vec{k}} = \langle \psi_{n\vec{k}} | \mathcal{H} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = \langle u_{n\vec{k}} | \mathcal{H}_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle$$

$$\begin{aligned}
 \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) &= \nabla_{\vec{k}} \langle u_{n\vec{k}} | \mathcal{H}_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle = \langle \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} | \mathcal{H}_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle + \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} \mathcal{H}_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle + \langle u_{n\vec{k}} | \mathcal{H}_{\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} \rangle \\
 &= \langle \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} | \varepsilon_n(\vec{k}) | u_{n\vec{k}} \rangle + \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} \mathcal{H}_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle + \langle u_{n\vec{k}} | \varepsilon_n(\vec{k}) | \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} \rangle \\
 &= \varepsilon_n(\vec{k}) (\langle \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle + \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} \rangle) + \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} \mathcal{H}_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle \\
 &= \varepsilon_n(\vec{k}) \nabla_{\vec{k}} \underbrace{\langle u_{n\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle}_{=1} + \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} \mathcal{H}_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle = \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} \mathcal{H}_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle
 \end{aligned}$$

$$\mathcal{H}_{\vec{k}} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + 2i\vec{k} \nabla - k^2) + U(\vec{r}) \rightarrow \nabla_{\vec{k}} \mathcal{H}_{\vec{k}} = -\frac{\hbar^2}{m} (i\nabla - \vec{k}) = \frac{\hbar}{m} (\vec{p} + \hbar \vec{k})$$

$$\xrightarrow{\nabla_{\vec{k}}} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{\hbar}{m} \langle u_{n\vec{k}} | \vec{p} + \hbar \vec{k} | u_{n\vec{k}} \rangle = \frac{\hbar}{m} \langle u_{n\vec{k}} | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{p} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | u_{n\vec{k}} \rangle = \frac{\hbar}{m} \langle \psi_{n\vec{k}} | \vec{p} | \psi_{n\vec{k}} \rangle$$

$$\hbar \vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} | u_{n\vec{k}} \rangle + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{p} | u_{n\vec{k}} \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} (\hbar \vec{k} + \vec{p}) | u_{n\vec{k}} \rangle$$

$$\xrightarrow{\vec{p}_n(\vec{k}) = \frac{m}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})} \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) \quad (\text{velocidad media de un e- de Bloch en el estado } n, \vec{k})$$