1. soubor zápočtových příkladů do cvičení z úvodu do fyziky pevných látek

Tomáš Záležák

1. příklad

a) Vypočtěte Fermiho mez k_F, energii ε_F, rychlost v_F, teplotu T_F, střední energii elektronu $\langle E\rangle$ a hustotu energie u v elektronovém plynu s hustotou $n = 5{,}85 \cdot 10^{28}$ m^{-3} odpovídající stříbru při teplotě 0 K. Stanovte chemický potenciál a střední hustotu energie při teplotě 300 K. Určete tepelnou kapacitu elektronového plynu.

Fermiho mez je veličina udávající poloměr Fermiho koule, což je oblast vytvořená elektrony v základním stavu. Počet elektronů v tomto stavu je dán dvojnásobkem (pro každý spin) poměru objemu Fermiho koule a objemu Born-Karmanovy oblasti:

$$N = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \Rightarrow k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 \frac{N}{L^3}} = \sqrt[3]{3\pi^2 n}, \text{ kde } n = \frac{N}{L^3}$$

Po dosazení vyjde $k_F = 1,2 \cdot 10^{10}$ m^{-1}.

Fermiho energii lze vypočítat z Fermiho meze pomocí vztahu získaného ze Schrödingerovy rovnice pro volnou částici:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi = E\psi$$

S využitím Born-Karmanových okrajových podmínek $\psi(x,y,z) = \psi(x+L,y,z) = \psi(x,y+L,z) = \psi(x,y,z+L)$ vyjde po normování $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{r}}, V = L^3$. Po zpětném dosazení do Schrödingerovy rovnice vyjde

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon_k$$

Tento vztah platí i pro Fermiho energii, po dosazení do něj vyjde $\varepsilon_F \doteq 8{,}8 \cdot 10^{-19}$ J $\doteq 5{,}5$ eV.

Energii lze vyjádřit také pomocí hybnosti:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \hbar k, v = \frac{\hbar k}{m}$$

Vyjde tak Fermiho rychlost $v \approx 1{,}4 \cdot 10^6 \mathrm{ms}^{-1}$. Toto všechno sice vyšlo pro $T = 0$K, nicméně těmto elektronům lze přiřadit tzv. Fermiho teplotu podle vztahu

$$\varepsilon = k_B T$$

Vyjde $T_F \approx 64 \cdot 10^3$ K.

Dále má být vypočítána hustota energie v elektronovém plynu a střední energie jednoho elektronu. K tomu je potřeba znát energii uvnitř Fermiho koule, tedy (pro dva spiny)

$$U = 2\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\vartheta \int_0^{k_F} \mathrm{d}k\ k^2 \varepsilon(k) = 8\pi \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{4\pi\hbar^2 k_F^5}{5m}$$

Průměrná kinetická energie (na jednu Born-Karmanovu oblast) tedy je

$$\begin{aligned} \langle T\rangle &= \frac{U}{V'}, V' = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \\ \langle T\rangle &= \frac{\hbar^2 k_F^5 V}{10\pi^2 m} \end{aligned}$$

Na jeden elektron pak připadá

$$\langle E\rangle = \frac{\langle T\rangle}{N} = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{3}{5}\varepsilon_F$$

Po dosazení vyjde $\langle E\rangle \doteq 5{,}58 \cdot 10^{-19}$ J $= 3{,}3$ eV.

Hustota energie je rovna

$$u = \frac{\langle T\rangle}{V} = \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m}$$

Výsledek je $u \doteq 3{,}09 \cdot 10^{-10}$ Jm$^{-3} = 1{,}93$ eVm^{-3}.

Dále má být vypočítán chemický potenciál μ a střední hustota energie u při teplotě 300 K. K těmto výpočtům se hodí Betheho-Sommerfeldův rozvoj integrálu:

$$\int_0^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon\ H(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon), f_{FD} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1}$$

Integrál lze přepsat s využitím Heavisidovy funkce $f_0(\varepsilon) = \mathrm{Y}(\mu - \varepsilon)$ takto:

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon\ H(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon)\ = \int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon\ H(\varepsilon)[f_{FD}(\varepsilon) - f_0(\varepsilon] + \int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon\ H(\varepsilon) f_0(\varepsilon)$$

Druhá část se změní na integrál od nuly po chemický potenciál, první část všude nulová kromě malého okolí chemického potenciálu. Funkci $H(\varepsilon)$ lze rozvinout do Tailorovy řady kolem μ, z které jsou však potřeba jen liché mocniny, protože $f_F D(\varepsilon) - f_0(\varepsilon)$ je k μ lichá.

$$\int_0^\mu \mathrm{d}\varepsilon\ H(\varepsilon) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} \frac{\partial^{2n+1} H(\mu)}{\partial \varepsilon^{2n+1}} \int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}\varepsilon\ (\varepsilon - \mu)^{2n+1} [f_{FD}(\varepsilon) - f_0(\varepsilon)]$$

Jde tedy o integrál ze sudé funkce a lze jej pomocí $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \mu$ přepsat takto:

$$\int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}\varepsilon\ (\varepsilon - \mu)^{2n+1} [f_{FD}(\varepsilon) - f_0(\varepsilon)] = 2 \int_0^\infty \mathrm{d}\Delta\varepsilon\ \Delta\varepsilon^{2n+1} \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}} + 1} = \left| X = \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T} \right| =$$

$$2(k_B T)^{2n+2} \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}X\ X^{2j+1}}{e^X + 1}$$

Po dosazení a zintegrování vyjde:

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon\ H(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) = \int_0^\mu \mathrm{d}\varepsilon\ H(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H' \mu + \cdots$$

Vnitřní energie při $T = 300$ K se vypočítá podobně, jako v předchozím příkladě:

$$U = 2 \int \mathrm{d}k\ \varepsilon(k) f_{FD}(\varepsilon(k))$$

Poděleném objemy V' a V získáme hustotu energie:

$$u = \int \frac{\mathrm{d}k}{4\pi^3} \varepsilon(k) f_{FD}(\varepsilon(k)) = \left| \begin{array}{c} \text{ve sférických} \\ \text{souřadnicích} \end{array} \right| = \int \frac{\mathrm{d}k}{\pi^2} k^2 \varepsilon(k) f_{FD}(\varepsilon(k))$$

Po záměně proměnných $k^2 = 2m\varepsilon/\hbar^2, \mathrm{d}k = \mathrm{d}\varepsilon\ m/(\hbar^2 k)$ vyjde vztah

$$u = \int \mathrm{d}\varepsilon\ \varepsilon g(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon), g(\varepsilon) = g_0 \sqrt(\varepsilon) = \sqrt{\frac{2m^3 \varepsilon}{\pi^4 \hbar^6}}$$

Na tento integrál lze využít Betheho-Sommerfeldův rozvoj.

$$u \approx g_0 \frac{2}{5} \mu^{5/2} + g_0 \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2} \sqrt{\mu}$$

Obdobnými úvahami lze vyjádřit hustotu elektronů:

$$n = \int \mathrm{d}\varepsilon\ g(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) \approx g_0 \frac{2}{3} \mu^{3/2} + g_0 \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\mu}}$$

Pro hustotu elektronů platí:

$$\frac{3n}{2g_0} \approx \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]$$

Chemický potenciál je při $T = 0$ K roven Fermiho energii, platí tedy $\dfrac{3n}{2g_0} = \varepsilon_F$. Při $T = 0$ K pak platí ještě $\mu = \varepsilon_F = k_B T_F$. Vyjde tedy

$$\varepsilon_F^{3/2} \approx \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \Rightarrow \mu \approx \varepsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{T^2}{T_F^2} \right] \approx^{-2/3} \left| (1+\alpha)^k \approx 1 + k\alpha \right| \approx \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{T_F^2} \right]$$

Vyjde, že chemický potenciál je přibližně stejně velký, jako Fermiho energie, protože teplota materiálu je o dva řády menší než Fermiho teplota.

Zbývá dopočítat hustotu energie. Lze vyjít třeba z podílu u/n:

$$\frac{u}{n} = \frac{\frac{2}{5} g_0 \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{T^2}{T_F^2} + \mathcal{O}\left(\frac{T^4}{T_F^4} \right) \right]}{\frac{2}{3} g_0 \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{T^2}{T_F^2} + \mathcal{O}\left(\frac{T^4}{T_F^4} \right) \right]} = \frac{3}{5} \mu \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{T^2}{T_F^2} + \mathcal{O}\left(\frac{T^4}{T_F^4} \right)}{1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{T^2}{T_F^2} + \mathcal{O}\left(\frac{T^4}{T_F^4} \right)}$$

Již z tohoto tvaru lze odhadnout, že veliký zlomek bude přibližně roven jedné. S využitím přibližného vztahu $(1+\alpha)^{-1} \approx 1 - \alpha$ lze výraz poupravit ještě takto:

$$u \approx \frac{3}{5} \mu n \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{T^2}{T_F^2} + \mathcal{O}\left(\frac{T^4}{T_F^4} \right) \right] \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \frac{T^2}{T_F^2} + \mathcal{O}\left(\frac{T^4}{T_F^4} \right) \right] \approx \frac{3}{5} \mu n \left(1 + \frac{\pi^2}{2} \frac{T^2}{T_F^2} \right)$$

Po dosazení chemického potenciálu vyjde

$$u \approx \frac{3}{5} \varepsilon_F n \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{T^2}{T_F^2} \right)$$

Ze stejného důvodu vyjde výsledek téměř stejný, jako při $T = 0$ K: $u \doteq 3{,}09 \cdot 10^{-10}$ Jm^{-3} = 1,93 eVm^{-3}.

Ještě má být vypočítána tepelná kapacita elektronového plynu:

$$c_v = \frac{\partial u(T)}{\partial T} = \frac{1}{2}\varepsilon_F n \pi^2 \frac{T}{T_F^2}$$

Po dosazení vyjde $c_v = 19 \cdot 10^3\ \mathrm{Jm^{-3}K^{-1}}$.
Toto však nelze porovnat s tabulkovou hodnotou $c_{Ag} = 25,33\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$, je třeba vyjádřit objem jednoho molu elektronového plynu – $V_m = N_A/n$. Potom vyjde

$$c_v = \frac{1}{2}\varepsilon_F N_A \pi^2 \frac{T}{T_F^2} = 0,19\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}.$$

Hodnota vyšla nižší, protože elektronový plyn zřejmě nese menší část vnitřní energie, což lze ovšem čekat, atomy, od nichž elektronový plyn pochází, nesou většinu hmoty, rovněž se pohybují a byly zcela zanedbány.

b) Určete chemický potenciál dvourozměrného elektronového plynu.
Opět lze vyjít z integrálu pro vnitřní energii:

$$U = 2\int \mathrm{d}k\ \varepsilon(k) f_{FD}(\varepsilon(k))$$

Podělením dvojrozměrnými objemy $V' = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ a $V = L^3$ získáme hustotu energie:

$$n = \int \frac{\mathrm{d}k}{2\pi^2}\varepsilon(k) f_{FD}(\varepsilon(k)) = \left| \begin{array}{c} \text{v polárních} \\ \text{souřadnicích} \end{array} \right| = \int \frac{\mathrm{d}k}{\pi} k\varepsilon(k) f_{FD}(\varepsilon(k)) = \int \mathrm{d}\varepsilon\ \underbrace{\frac{m}{\pi\hbar^2}}_{g(\varepsilon)} f_{FD}(\varepsilon)$$

Je tedy třeba vypočítat tento nevlastní integrál:

$$n = \int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon\ \frac{m}{\pi\hbar^2}\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1}$$

Po substituci $\varphi(\varepsilon) = k_B T X, \mathrm{d}\varphi(\varepsilon) = k_B T\ \mathrm{d}X$ vyjde

$$n = \frac{m k_B T}{\pi\hbar^2}\lim_{t\to\infty}\int_{\varphi^{-1}(0)}^{\varphi^{-1}(t)} \frac{\mathrm{d}X}{e^X + 1} = \lim_{t\to\infty}\frac{m k_B T}{\pi\hbar^2}\left[\ln\frac{\mathrm{e}^X}{\mathrm{e}^X + 1}\right]_{\frac{-\mu}{k_B T}}^{\frac{t-\mu}{k_B T}} = \frac{m k_B T}{\pi\hbar^2}\ln(1 + e^\mu k_B T)$$

Vztah lze snadno obrátit a vyjde

$$\mu = \ln\left(\mathrm{e}^{\frac{u\hbar^2\pi}{m k_B T}} - 1\right)$$

2. příklad

Najděte reciproké mřížky a první Brillouinovy zóny pro kubickou mřížku prostou, prostorově a plošně centrovanou. Porovnejte rozměry první Brillouinovy zóny prosté mřížky s mřížkovým parametrem $a = 3$ Å a vlnová čísla typická pro viditelné RTG záření. Najděte souvislost primitivní buňky přímé a reciproké mřížky.
Označíme-li bázové vektory přímé mřížky $\vec{a}_i$ a reciproké $\vec{b}_j$, musí jejich skalární součim splňovat vztah

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Vytvoříme-li z bází matice A, B, musí splňovat vztah

$$AB^{\mathrm{T}} = 2\pi\mathrm{E}, \mathrm{kde} E_{ij} = \delta_{ij} \Rightarrow B = 2\pi\left(A^{-1}\right)^{\mathrm{T}}$$

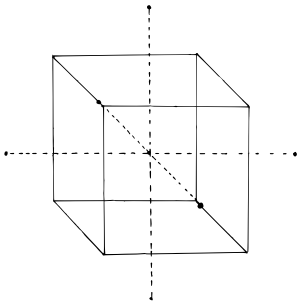
Z tohoto vztahu plyne přímo i vztah pro determinanty těchto matic, které udávají objemy primitivních buněk V_P přímé a V_R reciproké mřížky:

$$V_R = 8\pi^3/V_P$$

Kubická mřížka prostá
Bázové vektory jsou tvořeny třemi hranami krychle.

$$\left.\begin{array}{rcl} \vec{a}_1 &=& (a,0,0) \\ \vec{a}_2 &=& (0,a,0) \\ \vec{a}_3 &=& (0,0,a) \end{array}\right\} \widehat{=} A = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \Rightarrow B = \begin{pmatrix} 2\frac{\pi}{a} & 0 & 0 \\ 0 & 2\frac{\pi}{a} & 0 \\ 0 & 0 & 2\frac{\pi}{a} \end{pmatrix}$$

Reciproká mřížka k mřížce kubické prosté je zase kubická prostá. Brillouinovy zóny přímé kubické prosté mřížky jsou Wigner-Seitzovy buňky mřížky reciproké, budou tedy podobné a budou to krychle s hranou stejně dlouhou, jako má primitivní buňka.

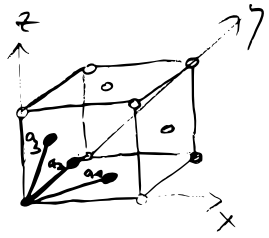


Br. zóna kubické mřížky prosté

Kubická mřížka plošně centrovaná

Báze je tvořena vektory jdoucími z jednoho vrcholu do středů tří nejbližších stěn.

$$\left.\begin{array}{rcl}\vec{a}_1 &=& (\frac{a}{2},\frac{a}{2},0)\\ \vec{a}_2 &=& (\frac{a}{2},0,\frac{a}{2})\\ \vec{a}_3 &=& (0,\frac{a}{2},\frac{a}{2})\end{array}\right\} \widehat{=} A = \begin{pmatrix}\frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0\\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2}\\ 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2}\end{pmatrix} \Rightarrow B = \begin{pmatrix}\frac{\pi}{a} & \frac{\pi}{a} & -\frac{\pi}{a}\\ \frac{\pi}{a} & -\frac{\pi}{a} & \frac{\pi}{a}\\ -\frac{\pi}{a} & \frac{\pi}{a} & \frac{\pi}{a}\end{pmatrix}$$

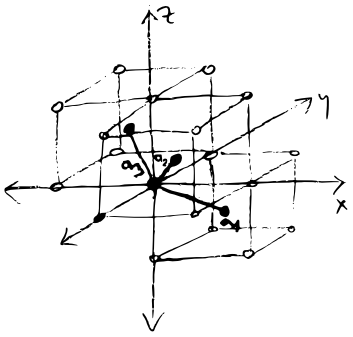


Kubické mřížka plošně centrovaná

Kubická mřížka prostorově centrovaná

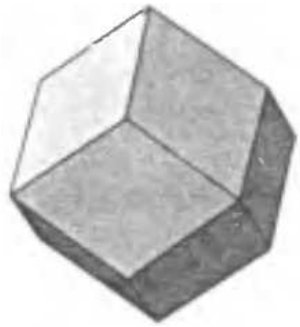
Báze je tvořena vektory jdoucími z jednoho vrcholu do středů některých tří přilehlých krychlí. Zvolme třeba tyto

$$\left.\begin{array}{rcl}\vec{a}_1 &=& (\frac{a}{2},\frac{a}{2},-\frac{a}{2})\\ \vec{a}_2 &=& (\frac{a}{2},-\frac{a}{2},\frac{a}{2})\\ \vec{a}_3 &=& (-\frac{a}{2},\frac{a}{2},\frac{a}{2})\end{array}\right\} \widehat{=} A = \begin{pmatrix}\frac{a}{2} & \frac{a}{2} & -\frac{a}{2}\\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & \frac{a}{2}\\ -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2}\end{pmatrix} \Rightarrow B = \begin{pmatrix}\frac{\pi}{a} & \frac{\pi}{a} & 0\\ \frac{\pi}{a} & 0 & \frac{\pi}{a}\\ 0 & \frac{\pi}{a} & \frac{\pi}{a}\end{pmatrix}$$



Kubická mřížka prostorově centrovaná

Brillouinova zóna plošně centrované mřížky



Brillouinova zóna plošně centrované mřížky

Brillouinova zóna kubické plošně centrované mřížky je Wigner-Seitzova buňka prostorově centrované mřížky. Vznikne odkrojením vrcholů krychle v úrovni čtvrtiny tělesových úhlopříček. Má šest sten čtvercových a osm pravidelně šestiúhelníkových.

Obdobně Brillouinova zóna kubické prostorově centrované mřížky je Wigner-Seitzova buňka plošně centrované mřížky. Snadno lze nakreslit, že nejbližší atomy k atomu ve vrcholu krychle leží ve třech navzájem kolmých rovinách vždy čtyři a jsou všechny stejně vzdáleny. Vzniklý hranol je tedy pravidelný dvanáctistěn.

Pokud je mřížkový parametr kubické prosté mřížky roven $a = 3$ Å $= 0,3$ nm, je mřížkový parametr reciproké kubické prosté mřížky roven $b = 2\pi/a \doteq 21$ nm, což je srovnatelné s krátkovlnným ultrafialovým zářením. RTG záření má vlnovou délku kratší než 1 nm, je tedy ke zkoumání vhodnější.

3. příklad

Vypočítejte všechny difrakční úhly pro záření s vlnovou délkou $\lambda = 0{,}1541$ nm na krystalu Si s mřížkovým parametrem $a = 0{,}54309$ nm.

Křemík má kubickou mřížku plošně centrovanou s jedním atomem v uzlu a jedním posunutým po tělesové úhlopříčce o čtvrtinu její délky. Reciproká mřížka je prostorově centrovaná s těmito bázovými vektory:

$$\begin{array}{rcl}\vec{b}_1 &=& (\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a},-\frac{2\pi}{a})\\ \vec{b}_2 &=& (\frac{2\pi}{a},-\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a})\\ \vec{b}_3 &=& (-\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a})\end{array}$$

Difrakcní úhel lze vypočítat z Braggovy rovnice:

$$2d_{hkl}\sin\vartheta = \lambda, d_{hkl} = 2\pi/|\vec{G}|$$

Vektor $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ je reciproký. Pro výpočet jeho normy bude vhodné jej vyjádřit v ortonormální bázi:

$$\vec{G} = \frac{4\pi}{a}(n_1, n_2, n_3), \quad \begin{aligned} n_1 &= \frac{h+k-l}{2} \\ n_2 &= \frac{h+l-k}{2} \\ n_3 &= \frac{k+l-h}{2} \end{aligned} \quad \Rightarrow |\vec{G}| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{(h+k-l)^2 + (h+l-k)^2 + (k+l-h)^2}$$

Když se to všechno dosadí, tak vyjde

$$\sin\vartheta = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{(h+k-l)^2 + (h+l-k)^2 + (k+l-h)^2}$$

Hodnoty h, k, l nemohou být libovolné. Vystupují však ve strukturním faktoru, který vyjadřuje to, zda-li nastane difrakce.

$$F = 1 + \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}\pi}{2}(h+k+l)} = \begin{cases} 2 \Leftrightarrow (h+k+l) = 4n, n \in \mathbb{Z} \\ 0 \Leftrightarrow (h+k+l) = 2(2n+1) \\ 1 \pm i \Leftrightarrow (h+k+l) = 2n+1 \end{cases}$$

Další podmínku na h, k, l určuje samotná Braggova rovnice. Protože $\sin\vartheta \leq 1$, musí být $\sqrt{(h+k-l)^2 + (h+l-k)^2 + (k+l-h)^2} \leq \frac{2a}{\lambda} (\doteq 7,049)$.

Na počítači byly vypočítány tyto možné úhly:

θ [°]
14,2251
23,6581
28,0694
34,5756
38,2002
44,0300
47,4931
53,3750
57,0699
63,8036
68,4857
79,3975

2. soubor zápočtových příkladů do cvičení z úvodu do fyziky pevných látek

Tomáš Záležák

1. příklad - odhad šířky zakázeného pásu v bodě $M[\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ 1. Brillouinovy zóny v potenciálu $U(x,y) = -4U_0 \cos\frac{2\pi x}{a} \cos\frac{2\pi y}{a}$

Amplituda pravděpodobnosti nalezení částice v nějakém místě je dána vlnovou funkcí $\psi(\vec{r})$, která musí splňovat Schrödingerovu rovnici:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Lze podle Blochova teorému předpokládat tvar řešení

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Funkce $u_{n\vec{k}}$ je periodická stejně jako potenciál U. Potenciál i vlnovou funkci lze rozvinout do Fourierovy řady:

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{G}\vec{r}}, \quad \psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \Psi_{\vec{G}} \mathrm{e}^{-i\vec{G}\vec{r}}$$

Vektor $\vec{r}$ je z prostoru přímého, vektory $\vec{k}, \vec{G}$ z prostoru reciprokého.
Zde je vhodné provést samotné rozvedení potenciálu do řady:

$$U(x,y) = \sum_m \sum_n C_{mn} \mathrm{e}^{\frac{2\pi\mathrm{i}}{a}(xn+ym)}$$

Pro Fourierovy koeficienty platí tento vztah:

$$C_{mn} = \frac{1}{a^2}\int_0^a \mathrm{d}x \int_0^a \mathrm{d}y \overbrace{-4U_0 \frac{\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}x/a} + \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}x/a}}{2} \frac{\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}y/a} + \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}y/a}}{2}}^{U(x,y)} \mathrm{e}^{\frac{2\pi\mathrm{i}}{a}(xn+yn)}$$

Jde o dvojný integrál, ale jednotlivé složky jsou nezávislé. Stačí tedy vyřešit integrál

$$\int_0^a \mathrm{d}x \, \frac{\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}x/a} + \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}x/a}}{2} \mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}xn/a} = \frac{1}{2}\int_0^a \mathrm{d}x \, \left(\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}(n+1)x/a} + \mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}(n-1)x/a}\right) =$$

$$\frac{1}{2}\left[\frac{\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}x(n+1)/a}}{2\pi\mathrm{i}(n+1)/a} + \frac{\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}x(n-1)/a}}{2\pi\mathrm{i}(n-1)/a}\right]_0^a = -\frac{\mathrm{i}an\left(\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}n} - 1\right)}{2\pi(n^2-1)}$$

Druhý vyjde obdobně, jen místo n v něm bude m. Dohromady tedy vyjde

$$C_{mn} = \frac{U_0 nm\left(\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}n}-1\right)\left(\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}m}-1\right)}{\pi^2(n^2-1)(m^2-1)}$$

Pro $m = \pm 1, n = \pm 1$ vyjde po dosazení (v limitě) $C_{\pm1,\pm1} = -U_0$, ostatní členy budou nulové.

$$\sum_{\vec{G}_1}\sum_{\vec{G}_2} \Psi_{G_1} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}-\vec{G}_1)\vec{r}} U_{G_2} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{G}_2\vec{r}} = \sum_{\vec{G}}\sum \vec{G}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}} U_{\vec{G}'-\vec{G}} \Psi_{\vec{G}'}$$

Po dosazení do Schrödingerovy rovnice vyjde:

$$\sum_{\vec{G}} \left[\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}-\vec{G})^2 \Psi_G + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} \Psi_{\vec{G}'} - E_{\vec{k}} \Psi_{\vec{G}}\right] \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}} = 0$$

Rovinné vlny vyjádřené exponenciálami jsou ortogonální, nule se tak musí rovnat přímo hranatá závorka:

$$\left.\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}-\vec{G})^2 \Psi_{\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}-\vec{G}'} \Psi_{\vec{G}'} = E_{\vec{k}} \Psi_{\vec{G}} \quad \right\} \clubsuit$$

Při použití intuitivního poruchového postupu je postup následující. Při nulovém potenciálu U jsou vlastními funkcemi takovéto rovinné vlny:

$$\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{K}\vec{r}}, \quad E_{\vec{K}} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$$

Je-li přidán periodický potenciál, který je však malý, změní se vlastní funkce $\psi_{\vec{K}}$ i vlastní hodnoty $E_{\vec{K}}$ málo. Protože je přidaný potenciál vyjádřen reálnou funkcí, splňují jeho Fourierovy koeficienty rovnost $U_{-\vec{G}} = U^*_{\vec{G}}$. Lze požadovat také nulovou střední hodnotu pro snazší výpočty $U_{\vec{G}=\vec{0}} = 0$. (Zadaný potenciál to splňuje.)
Neporušenou vlnovou funkci lze vyjádřit Fourierovou řadou. V ní bude vystupovat člen

$$\psi^0(\vec{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}-\vec{G}_0)\vec{r}}, \quad \Psi^0_{\vec{G}} = \delta_{\vec{G},\vec{G}_0}, \quad E^0_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}-\vec{G}_0)^2$$

Platí $\vec{k} = \vec{K} + \vec{G}_0$. Vektor k je v 1. Brillouinově zóně, vektor K v ní být nemusí (proto se přičítá $\vec{G}_0$), ale pro jednoduchost jej lze takto zvolit. Pak $\vec{G}_0 = \vec{0}$ a

$$\Psi^0_{\vec{G}} = \delta_{\vec{G},\vec{0}}, \quad E^0_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Zápis odpovídá nejnižší energetické hladině redukovaného pásového schématu, jejíž změnu zkoumáme. V jiných případech budou kvůli slabému potenciálu činitele $\psi_{\vec{G}\neq\vec{0}}$ malé a $\psi_{\vec{G}=\vec{0}}$ velký ($\to 1$).

Ve výše uvedené rovnici pro hranatou závorku (♣) tak zmizí součet přes $\vec{G}'$:

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}-\vec{G})^2\Psi_{\vec{G}} + U_{\vec{-}G} \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\Psi_{\vec{G}}$$

Z tohoto vztahu lze přibližně vyjádřit $\Psi_{\vec{G}\neq\vec{0}}$ z onoho zanedbaného součtu:

$$\Psi_{\vec{G}\neq\vec{0}} \approx \frac{U_{-\vec{G}}}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - (\vec{k}-\vec{G})^2\right]}$$

Z rovnice (♣) lze získat opravu energie. Nejprve je třeba dosadit.

$$\frac{\hbar^2}{2m} + \sum_{\vec{G}\neq 0} \frac{U_{\vec{G}'}U_{-\vec{G}'}}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - (\vec{k}-\vec{G})^2\right]} = \frac{\hbar^2}{2m} + (E_{\vec{k}} - E^0_{\vec{k}})$$

Oprava tedy činí

$$(E_{\vec{k}} - E^0_{\vec{k}}) \approx \sum_{\vec{G}\neq 0} \frac{U_{\vec{G}'}U_{-\vec{G}'}}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2 - (\vec{k}-\vec{G})^2\right]}$$

Poblíž okraje Brillouinovy zóny (což je i v zadaném případě) se přiblíží $k^2 \approx (\vec{k}-\vec{G})^2$, stavy budou téměř degenerovány, a to 4×. (Je to dáno zadáním úlohy. Má se vyzkoumat šířka zakázaného pásu v bodě $M[\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$, který leží v rohu 1. Brillouinovy zóny. Celkem čtyři vektory $\vec{G}_0 = (0,0), \vec{G}_1 = (\frac{2\pi}{a}, 0), \vec{G}_2 = (\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}), \vec{G}_3 = (0, \frac{2\pi}{a})$ splňují rovnost $k^2 = (\vec{k}-\vec{G})^2$.)

Potom získáme rovnici:

$$\psi(\vec{r}) = \Psi_{\vec{0}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\vec{r}} + \Psi_{\vec{G}_1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}-\vec{G}_1)\vec{r}} + \Psi_{\vec{G}_2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}-\vec{G}_2)\vec{r}} + \Psi_{\vec{G}_3}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}-\vec{G}_3)\vec{r}} + \mathcal{O}$$

$\mathcal{O}$ označuje další malé členy pro zbylé $\vec{G}'$. Jsou-li zanedbány, lze získat soustavu algebraických rovnic:

$$\begin{aligned}
\tfrac{\hbar^2 k^2}{2m}\Psi_{\vec{0}} + U_{\vec{G}_1}\Psi_{\vec{G}_1} + U_{\vec{G}_2}\Psi_{\vec{G}_2} + U_{\vec{G}_3}\Psi_{\vec{G}_3} &= E_{\vec{k}}\Psi_{\vec{0}} \\
U_{-\vec{G}_1}\Psi_{\vec{0}} + \tfrac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}-\vec{G}_1)^2\Psi_{\vec{G}_1} + U_{\vec{G}_2-\vec{G}_1}\Psi_{\vec{G}_2} + U_{\vec{G}_3-\vec{G}_1}\Psi_{\vec{G}_3} &= E_{\vec{k}}\Psi_{\vec{G}_1} \\
U_{-\vec{G}_2}\Psi_{\vec{0}} + U_{\vec{G}_1-\vec{G}_2}\Psi_{\vec{G}_1} + \tfrac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}-\vec{G}_2)^2\Psi_{\vec{G}_2} + U_{\vec{G}_3-\vec{G}_2}\Psi_{\vec{G}_2} &= E_{\vec{k}}\Psi_{\vec{G}_2} \\
U_{-\vec{G}_3}\Psi_{\vec{0}} + U_{\vec{G}_1-\vec{G}_3}\Psi_{\vec{G}_1} + U_{\vec{G}_2-\vec{G}_3}\Psi_{\vec{G}_2} + \tfrac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}-\vec{G}_3)^2\Psi_{\vec{G}_3} &= E_{\vec{k}}\Psi_{\vec{G}_3}
\end{aligned}$$

Lze to vyjádřit i maticově:

$$\begin{pmatrix}
\frac{\hbar^2}{2m}k^2 - E_{\vec{k}} & U_{\vec{G}_1} & U_{\vec{G}_2} & U_{\vec{G}_3} \\
U_{-\vec{G}_1} & \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}-\vec{G}_1)^2 - E_{\vec{k}} & U_{\vec{G}_2-\vec{G}_1} & U_{\vec{G}_3-\vec{G}_1} \\
U_{-\vec{G}_2} & U_{\vec{G}_1-\vec{G}_2} & \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}-\vec{G}_2)^2 - E_{\vec{k}} & U_{\vec{G}_3-\vec{G}_2} \\
U_{-\vec{G}_3} & U_{\vec{G}_1-\vec{G}_3} & U_{\vec{G}_2-\vec{G}_3} & \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}-\vec{G}_3)^2 - E_{\vec{k}}
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix} \Psi_{\vec{0}} \\ \Psi_{\vec{G}_1} \\ \Psi_{\vec{G}_2} \\ \Psi_{\vec{G}_3} \end{pmatrix} =
\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Nenulové řešení lze najít tehdy, je-li matice singulární, tj. má nulový determinant. Výpočet bude jednodušší, než se zdá, protože většina členů U bude nulových, jen $U_{\vec{G}_2} = U_{-\vec{G}_2} = U_{\vec{G}_3-\vec{G}_1} = U_{\vec{G}_1-\vec{G}_3} = -U_0$. Odpovídají oněm čtyřem nenulovým členům v řadě vyjadřující potenciál.

Pro přehlednost bude lepší použít jiné značení:

$$\begin{vmatrix} A & 0 & E & 0 \\ 0 & B & 0 & E \\ E & 0 & C & 0 \\ 0 & E & 0 & D \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A & 0 & E & 0 \\ 0 & B & 0 & E \\ 0 & 0 & C - \frac{E^2}{A} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D - \frac{E^2}{B} \end{vmatrix} = (AC - E^2)(BD - E^2) = 0$$

Navíc jsou všechny diagonální členy stejné, což plyne ze zmíněné čtyřnásobné degenerace, lze je označit např. $A = B = C = D = \Delta E$. Po dosazení za $E = -U_0$ vyjde:

$$(\Delta E^2 - U_0^2)^2 = 0 \Leftrightarrow \Delta E = \pm|U_0|$$

Protože $\Delta E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_k$, vyjde

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \Delta E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |U_0|$$

Rozštěpení hladin tvořící hledaný zakázaný pás činí $2|U_0|$.

2. příklad - koncentrace nosičů náboje v intrinsickém polovodiči

Hustotu nosičů náboje v termodynamické rovnováze určují integrály:

$$\begin{aligned} n_c(T) &= \int_{\varepsilon_c}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, g_c(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) \quad \text{pro elektrony} \\ p_v(T) &= \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} \mathrm{d}\varepsilon\, g_v(\varepsilon)\,(1 - f_{FD}(\varepsilon)) \quad \text{pro díry} \\ f_{FD}(\varepsilon) &= \left[\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1\right]^{-1} \end{aligned}$$

Hodnoty ε_c a ε_v označují energie na spodku vodivostního či na vrchu valenčního pásu. Pro ne příliš vysoké teploty splňují energie nerovnosti $\varepsilon_c - \mu \gg k_B T$ a $\mu - \varepsilon_v \gg k_B T$. Pak lze zjednodušit:

$$\begin{aligned} n_c(T) &= N_c(T)\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_c-\mu}{k_B T}} \quad , \quad N_c(T) = \int_{\varepsilon_c}^{+\infty} \mathrm{d}\varepsilon\, g_c(\varepsilon)\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon-\varepsilon_c}{k_B T}} \\ p_v(T) &= P_v(T)\,\mathrm{e}^{-\frac{\mu-\varepsilon_v}{k_B T}} \quad , \quad P_v(T) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} \mathrm{d}\varepsilon\, g_v(\varepsilon)\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_v-\varepsilon}{k_B T}} \end{aligned}$$

Hustoty energie jsou v obou případech stejné, a to

$$g_{c,v}(\varepsilon) = \sqrt{2|\varepsilon - \varepsilon_{c,v}|}\,\frac{m_{c,v}^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2}$$

Po dosazení a zintegrování vyjde:

$$\begin{aligned} N_c(T) &= \frac{1}{4}\left(\frac{2m_c k_B T}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \\ P_v(T) &= \frac{1}{4}\left(\frac{2m_v k_B T}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \end{aligned}$$

U vlastního, intrinsického polovodiče jsou hustoty stejné. Lze tedy napsat $n_c(T) = n_v(T) = n_i(T)$. Této rovnosti lze využít k odstranění závislosti na chemickém potenciálu μ, který by bylo jinak nutné určit. Tedy platí $n_i = \sqrt{n_c n_v}$. Po dosazení vyjde:

$$\begin{aligned} n_i &= \sqrt{N_c P_v \mathrm{e}^{-\frac{E_g}{k_B T}}}, \quad E_g = \varepsilon_c - \varepsilon_g \\ n_i &= \frac{1}{4}\left(\frac{2k_B T}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (m_c m_v)^{3/4} \mathrm{e}^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \end{aligned}$$

Ze zadání je známa šířka zakázaného pásu $E_g = 0,67$ eV. Efektivní hmotnost elektronů je dána třetí odmocninou tenzoru hmotnosti. Uvedeno je $m_T = 1,6 m_e, m_L = 0,08 m_e$. Pro díry je efektivní hmotnost izotropní, ale hodnoty jsou dvě: $m_{v1} = 0,044 m_e, m_{v2} = 0,28 m_e$.

$$m_c = \begin{vmatrix} m_T & 0 & 0 \\ 0 & m_T & 0 \\ 0 & 0 & m_L \end{vmatrix}^{\frac{1}{3}} = \sqrt[3]{m_T^2 m_L}$$

Efektivní hmotnost děr se určuje takto:

$$m_v^{3/2} = m_{v1}^{3/2} + m_{v2}^{3/2}$$

Po dosazení těchto hodnot a teploty $T = 300$ K, pro níž se hustota hledá, vyjde:

$$n_i(300\ \mathrm{K}) \approx 4,47 \cdot 10^{19}\ \mathrm{m}^{-3}$$

Efektivní hmotnost elektronů bylo nutno vynásobit ještě hodnotou $8^{2/3} = 4$, protože ve vodivostním pásu se nachází 8 minim: $m_c^{3/2} \to \sum_{n=1}^{8} m_{cn}^{3/2}$.

3. příklad - kmity dvouatomového řetězce

Za úkol je prozkoumat kmity lineárního dvouatomového řetězce se střídajícími se hmotnostmi M_1 a M_2 a s konstantami silového působení sousedních atomů f vzdálených od sebe o a a najít disperní relaci $\omega(k)$.

Výhodné bude opět řešení přes potenciál. Polohy atomů M_1 budou označeny u_{1j} a pro M_2 u_{2j}.

Harmonický potenciál bude tento:

$$U^{\mathrm{harm}} = \tfrac{1}{2}\sum_j \left[f(u_{1j}-u_{2j})^2 + (u_{2j}-u_{1j+1})^2\right]$$

Pohybové rovnice budou mít tento tvar:

$$\begin{array}{rcl} M_1\ddot{u}_{j1} &=& -\frac{\partial U^{\mathrm{harm}}}{\partial u_{1j}} \\ M_2\ddot{u}_{j2} &=& -\frac{\partial U^{\mathrm{harm}}}{\partial u_{2j}} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{rcl} M_1\ddot{u}_{j1} &=& -f(u_{1j}-u_{2j}) + f(u_{2j-1}-u_{1j}) \\ M_2\ddot{u}_{j2} &=& -f(u_{1j}-u_{2j}) + f(u_{2j-1}-u_{1j}) \end{array}$$

Řešení lze očekávat v tomto tvaru:

$$\begin{array}{rcl} u_{1j} &=& A\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kja-\omega t)} \\ u_{2j} &=& B\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kja-\omega t)} \end{array}$$

Po dosazení vyjde (s vypuštěním společného činitele $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$:

$$\begin{array}{rcl} -M_1\omega^2 A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kja} &=& -f(A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kja} - B\mathrm{e}^{\mathrm{i}kja}) + f(B\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(j-1)a} - A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kja}) \\ -M_2\omega^2 B\mathrm{e}^{\mathrm{i}kja} &=& f(A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kja} - B\mathrm{e}^{\mathrm{i}kja}) - f(B\mathrm{e}^{\mathrm{i}kja} - A\mathrm{e}^{\mathrm{i}(j+1)a}) \end{array}$$

Vydělením dalším nenulovým činitelem $\mathrm{e}^{\mathrm{i}kja}$ vyjde tato soustava algebraických rovnic:

$$\begin{pmatrix} M_1\omega^2 - 2f & f(1+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka}) \\ f(1+\mathrm{e}^{+\mathrm{i}ka}) & M_2\omega^2 - 2f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Řešení $A = B = 0$ není užitečné, nenulová vyjdou tehdy, je-li determinant matice nulový. Podmínka jeho nulovosti dá tutu rovnici čtvrtého stupně:

$$M_1M_2\omega^4 - 2f\omega^2(M_1+M_2) + 4f^2 - 2f^2(1+\cos ka) = 0$$

Vyřešením vyjde:

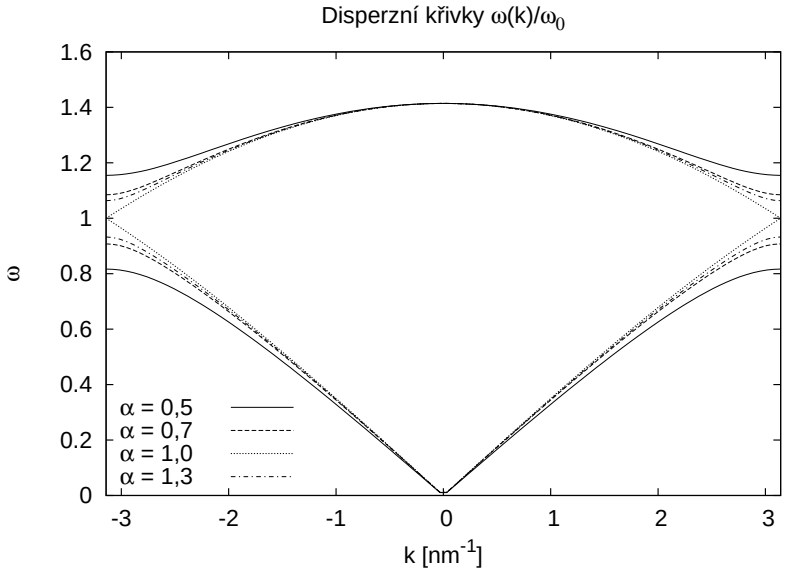
$$\omega(k) = \sqrt{\frac{f(M_1+M_2)}{M_1M_2} \pm \frac{1}{M_1M_2}\sqrt{(M_1+M_2)^2f^2 - M_1M_2f^2\left[4-2(1+\cos ka)\right]}}$$

Toto je hledaná disperzní relace.

Díky $\mu = \dfrac{M_1M_2}{M_1+M_2}$ a $\alpha = \dfrac{M_1}{M_2}$ lze dosadit ještě $M_1 = \mu(\alpha+1)$ a $M_2 = \dfrac{\mu(\alpha+1)}{\alpha}$:

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{f}{\mu} \pm \frac{f}{\mu}\sqrt{1 - \frac{\alpha}{(1+\alpha)^2}\left[4-2(1+\cos ka)\right]}}$$

Po vydělení hodnotou $\omega_0 = \sqrt{\dfrac{f}{\mu}}$ vyjde: $\dfrac{\omega(k)}{\omega_0} = \sqrt{1 \pm \sqrt{1 - \dfrac{\alpha}{(1+\alpha)^2}\left[4-2(1+\cos ka)\right]}}$.



Ještě lze zjistit, co se stane, dosadíme-li $\alpha = 1$, tedy když jsou hmotnosti stejné (M):

$$\frac{\omega(k)}{\omega_0} = \sqrt{1 \pm \sqrt{\frac{1+\cos ka}{2}}}$$

Úpravou odmocniny s kosinem vyjde:

$$\frac{\omega(k)}{\omega_0} = \sqrt{1 \pm \cos\frac{ka}{2}}$$

Dosazením za $\omega_0 = \sqrt{2f/M}$ vyjde vztah, jednoatomový jednohmotnostní řetězec s meziatomovou vzdáleností $a/2$.