18.5. Pásová štruktúra energetických hladín elektrónov v kryštáli. Na zistenie, aké sú možné stavy potenciálnej energie elektrónu v kryštáli, bolo by potrebné nájsť riešenie rovnice (18.4.11). Konkrétne riešenie rovnice (18.4.11) si žiada poznať konkrétny tvar potenciálnej energie $U_{ef}(\boldsymbol{r})$. Ten však nepoznáme a vieme o ňom toľko, že spĺňa predpoklad (18.4.12). Je teda zrejmé, že našou najbližšou úlohou bude ukázať, aké informácie o vlastnostiach riešenia rovnice (18.4.11) vyplývajú z predpokladu (18.4.12). Pre splnenie tejto úlohy budeme skúmať správanie sa elektrónu v jednorozmernom nekonečne dlhom kryštáli s mriežkovou konštantou a. Je to síce veľmi idealizovaná skutočnosť, ale má veľkú prednosť v tom, že relatívne jednoduchými matematickými prostriedkami získame podstatné črty správania sa elektrónu v kryštáli. Pre zvolený prípad rovnica (18.4.11) má tvar

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + [E - U(x)]\,\psi(x) = 0 \tag{1}$$

ktorej riešenie má vyhovovať podmienke

$$U(x) = U(x + a)$$

(miesto $U_{ef}(x)$ budeme ďalej písať iba $U(x)$).
Rovnica (1) ako lineárna rovnica druhého rádu pre určitú hodnotu parametra E má dve fundamentálne riešenia. Označme ich $\omega_1(x)$ a $\omega_2(x)$. Všeobecné riešenie môžeme písať v tvare

$$\psi(x) = A\omega_1(x) + B\omega_2(x) \tag{2}$$

Pretože funkcie $\omega_1(x)$ a $\omega_2(x)$ vyhovujú rovnici (1), platí nasledovná rovnica

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\mathrm{d}^2\omega_1(x+a)}{\mathrm{d}(x+a)^2} + [E - U(x+a)]\,\omega_1(x+a) = 0 \tag{3}$$

Po dosadení

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}(x+a)^2} = \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} \quad \text{a} \quad U(x+a) = U(x)$$

do rovnice (3) dostaneme rovnicu

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\mathrm{d}^2\omega_1(x+a)}{\mathrm{d}x^2} + [E - U(x)]\,\omega_1(x+a) = 0 \tag{4}$$

Z rovnice (4) vyplýva, že aj $\omega_1(x + a)$ je riešením rovnice (1).
Môžeme preto písať:

$$\omega_1(x + a) = a_1\omega_1(x) + a_2\omega_2(x) \tag{5}$$

$$\omega_2(x + a) = b_1\omega_1(x) + b_2\omega_2(x) \tag{6}$$

Vzhľadom na rovnicu (2) platí:

$$\psi(x + a) = A\omega_1(x + a) + B\omega_2(x + a) \tag{7}$$

Dosadením vzťahov (5) a (6) do vzťahu (7) dostaneme:

$$\psi(x + a) = (Aa_1 + Bb_1)\,\omega_1(x) + (Aa_2 + Bb_2)\,w_2(x) \tag{8}$$

Budeme hľadať také $\psi(x)$, aby pre určitú hodnotu parametra E platilo:

$$Aa_1 + Bb_1 = \lambda A \tag{9}$$

$$Aa_2 + Bb_2 = \lambda B \tag{10}$$

Po dosadení rovnice (9) a (10) do vzťahu (8) dostaneme:

$$\psi(x + a) = \lambda\psi(x) \tag{11}$$

Rovnice (9) a (10) majú netriviálne riešenie, ak determinant

$$\begin{vmatrix} a_1 - \lambda, & b_1 \\ a_2, & b_2 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

odkiaľ dostaneme:

$$\lambda^2 - (a_1 + b_2) + a_1b_2 - a_2b_1 = 0 \tag{12}$$

Dá sa ukázať, že platí $a_1b_2 - a_2b_1 = 1$. Dôkaz vykonáme tak, že si najprv dokážeme dve pomocné vety, z ktorých bezprostredne vyplýva platnosť $a_1b_2 - a_2b_1 = 1$. Prvá veta tvrdí, že platí:

$$\begin{vmatrix} \omega_1(x + a), & \omega_2(x + a) \\ \dfrac{\mathrm{d}\omega_1(x + a)}{\mathrm{d}(x + a)}, & \dfrac{\mathrm{d}\omega_2(x + a)}{\mathrm{d}(x + a)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \omega_1(x)_1, & \omega_2(x) \\ \dfrac{\mathrm{d}\omega_1(x)}{\mathrm{d}x}, & \dfrac{\mathrm{d}\omega_2(x)}{\mathrm{d}x} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1, & a_2 \\ b_1, & b_2 \end{vmatrix} \tag{13}$$

Dôkaz sa dá vykonať jednoduchým postupom pomocou vzťahov (5) a (6). Druhá veta tvrdí, že platí:

$$\begin{vmatrix} \omega_1, & \omega_2 \\ \dfrac{\mathrm{d}\omega_1}{\mathrm{d}x}, & \dfrac{\mathrm{d}\omega_2}{\mathrm{d}y} \end{vmatrix} = \text{const a nezávisí od } x \tag{14}$$

Dôkaz vychádza z toho, že $\omega_1(x)$ a $\omega_2(x)$ vyhovujú rovnici (1). Vynásobíme rovnicu pre $\omega_1(x)$ s funkciou $\omega_2(x)$ a rovnicu pre $\omega_2(x)$ s funkciou $\omega_1(x)$. Obidve rovnice odčítame a dostaneme:

$$0 = \omega_1 \frac{\mathrm{d}^2\omega_2}{\mathrm{d}x^2} - \omega_2 \frac{\mathrm{d}^2\omega_1}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\omega_1 \frac{\mathrm{d}\omega_2}{\mathrm{d}x} - \omega_2 \frac{\mathrm{d}\omega_1}{\mathrm{d}x}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \begin{vmatrix} \omega_1, & \omega_2 \\ \dfrac{\mathrm{d}\omega_1}{\mathrm{d}x}, & \dfrac{\mathrm{d}\omega_2}{\mathrm{d}x} \end{vmatrix}$$

Odkiaľ bezprostredne vyplýva tvrdenie druhej vety. Ak si uvedomíme, že determinant (14) sa nemôže rovnať nule, lebo je to Wronskián konštruovaný pomocou fundamentálneho riešenia, tak z tvrdení obidvoch viet vyplýva:

$$\begin{vmatrix} a_1, & a_2 \\ b_1, & b_2 \end{vmatrix} = 1$$

Tým je dôkaz vykonaný.

Kvadratická rovnica (12) po dosadení $a_1 b_2 - a_2 b_1 = 1$ bude mať nasledovný tvar

$$\lambda^2 - (a_1 + b_2)\,\lambda + 1 = 0 \qquad (15)$$

Korene λ_1 a λ_2, ako je vidieť z rovnice (17) spĺňajú vzťah

$$\lambda_1 \lambda_2 = 1$$

Vzhľadom na reciprocitu koreňov môžeme ich písať v tvare

$$\lambda_1 = \mathrm{e}^{ika} \qquad \text{a} \qquad \lambda_2 = \mathrm{e}^{-ika} \qquad (16\text{ab})$$

Existujú teda dve funkcie $\psi_1(x)$ a $\psi_2(x)$ prislúchajúce k určitej hodnote parametra E, ktoré sa transformujú podľa vzťahu (11). Takéto vlastnosti preukazujú, ako sa môžeme presvedčiť, Blochove funkcie tvaru

$$\psi(x) = \mathrm{e}^{ikx} u_k(x) \qquad (17)$$

ak

$$u_k(x) = u_k(x + a) \qquad (18)$$

Dosadením Blochovej funkcie do rovnice (1) dostaneme rovnicu

$$\frac{\mathrm{d}^2 u_k}{\mathrm{d}x^2} + 2\,\mathrm{i}k \frac{\mathrm{d}u_k}{\mathrm{d}x} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[E - U - \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2\right] u_k = 0 \qquad (19)$$

Hodnoty parametra k môžu byť ľubovoľné komplexné čísla. Uvažujme určitú hodnotu parametra k, napr. nech $k = k_1$. Rovnica (19) má riešenie pre ľubovoľnú hodnotu parametra E. Ak však od riešenia žiadame, aby vyhovovalo ešte aj podmienke $u_k(x) = u_k(x + a)$, tak na základe skúsenosti z riešenia príkladov 1 a 2 v čl. 17.10 je to možné splniť iba pre určitú diskrétnu postupnosť

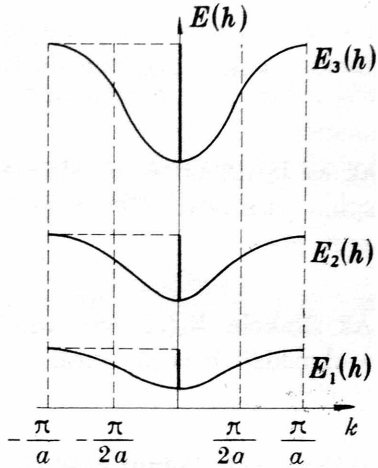
$$E_1(k_1),\ E_2(k_1),\ \ldots,\ E_n(k_1),\ \ldots$$

Pre inú hodnotu parametra k, napr. pre $k = k_2$, dostaneme inú diskrétnu postupnosť

$$E_1(k_2),\ E_2(k_2),\ \ldots,\ E_n(k_2),\ \ldots$$

Na všetky tieto diskrétne postupnosti môžeme pozerať ako na určitú postupnosť funkcií parametra k. Nech $E_1(k)$, $E_2(k)$, ... $E_n(k)$, ... je práve tá postupnosť funkcií, ktorú dostaneme riešením rovnice (19) za podmienky, že $u_k(x) = u_k(x + a)$.

Z fyzikálneho hľadiska vieme, že parameter E má význam energie, a preto jeho číselná hodnota musí byť reálne číslo. Na parameter k sa zatiaľ nekládli žiadne požiadavky. Ak za parameter k budeme postupne voliť všetky komplexné čísla, číselné hodnoty energie elektrónu E môžu pokryť celú množinu reálnych čísiel. Pretože funkcia $\psi(x)$ musí spĺňať štandardné podmienky (pozri čl. 17.10), to znamená, že musí byť konečná v intervale $(-\infty, +\infty)$, potom hodnoty parametra k vzhľadom na tvar Blochovej funkcie, môžu byť iba reálne. V dôsledku toho určité hodnoty energie E prislúchajúce komplexným alebo imaginárnym hodnotám parametra k budú pre elektrón zakázané. Pre fyzikálne realizovateľné prípady postačí uvažovať iba diskrétnu postupnosť reálnych funkcií $E_i(k)$ reálneho argumentu k. To nám umožňuje pomocou hodnoty parametra k a celého kladného čísla výhodným spôsobom klasifikovať fyzikálne stavy elektrónu v kryštáli. Funkcie opisujúce fyzikálne stavy budeme zapisovať ako $\psi_{nk}(x)$. Prvé tri funkcie z diskrétnej postupnosti sú graficky znázornené na *obr. 18.2.* Hrubo vytiahnuté úsečky na zvislej osi poukazujú na dovolené hodnoty energie elektrónu, medzi ktorými sa nachádzajú zakázané hodnoty energie elektrónu. Získaný výsledok môžeme formulovať nasledovným spôsobom:



Obr. 18.2.

Hodnoty energie elektrónu v kryštáli vytvárajú dovolené a zakázané intervaly alebo pásovú štruktúru. Tým však nie sú vylúčené prípady, že niektoré pásy sa môžu dotýkať príp. prekrývať.

Z tvaru Blochovej funkcie sa môžeme presvedčiť, že funkcia $\psi_{nk}(x)$ a $\psi_{n,-k}(x)$ sa pri zväčšení x o a transformujú podľa vzťahov (16ab), z čoho vyplýva, že

$$E_n(k) = E_n(-k) \tag{20}$$

Nakoniec je potrebné ešte zistiť, či všetky hodnoty parametra k dávajú fyzikálne nové riešenia. Preto uvažujeme dve hodnoty argumentu k, medzi ktorými platí vzťah

$$k_2 = m\,2\pi/a + k_1 \tag{21}$$

kde m je ľubovoľné celé číslo.

Po dosadení vzťahu (21) do Blochovej funkcie

$$\psi_{nk_2}(x) = e^{ik_2x} u_{nk_2}(x)$$

dostaneme:

$$\psi_{nk_2}(x) = e^{ik_1x + im\frac{2\pi}{a}x} u_{nk_2}(x) \tag{22}$$

Pri zväčšení argumentu x o a sa ľahko presvedčíme o tom, že funkcia (22) sa transformuje podobným spôsobom ako funkcia $\psi_{nk_1}(x)$. Z toho vyplýva, že funkcie ψ_{nk_2} a ψ_{nk_1} opisujú ten istý fyzikálny stav, a preto platí aj

$$E_n(k_1) = E_n(k_2) \tag{23}$$

ak sa k_2 líši od k_1 o celočíselný násobok $2\pi/a$. Elementárna funkcia, ktorá spĺňa vlastnosti (20) a (23) je funkcia $\cos ka$. Vo všeobecnosti môžeme teda písať:

$$E_n(k) = E_n(\cos ka)$$

Ak funkciu $E_n(\cos ka)$ rozložíme do radu podľa mocnín argumentu $\cos ka$ a obmedzíme sa na lineárny člen, dostaneme:

$$E_n(k) = a_n - b_n \cos ka \tag{24}$$

Znamienko mínus pred členom b_n vychádza z predpokladu, že funkcia $E_n(k)$ má pre $k = 0$ minimum. Na záver sa ešte dohodneme, že hodnoty argumentu k budeme uvažovať v intervale $(-\pi/a, +\pi/a)$, tak ako sa to bežne používa v literatúre.

18.6. Efektívna hmotnosť elektrónu. Elektrón v kryštáli vykonáva veľmi komplikovaný pohyb. Pre prenos náboja (vedenie prúdu) alebo energie (vedenie tepla) je potrebné lokálne kmity príp. cirkulácie (v trojrozmernom prípade) vylúčiť a uvažovať iba grupovú rýchlosť elektrónu. Grupová rýchlosť elektrónu je totožná s rýchlosťou pohybu ťažiska vlnovej funkcie. Aby sme získali vzorec pre grupovú rýchlosť elektrónu je nutné vychádzať z úplnej vlnovej funkcie, ktorá obsahuje aj časovú premennú. Tú získame postupom, ktorý je analogický postupu Schrödingera. Schrödinger, na základe predstáv L. de Broglieho o materiálnom vlnení v okolí hmotného bodu, dospel k nasledovnému vyjadreniu úplnej vlnovej funkcie voľného hmotného bodu (čl. 17.10)

$$\Psi = \psi(x) \,.\, e^{-2\pi i\nu t} \tag{1}$$

ν môžeme vyjadriť pomocou energie hmotného bodu, ak použijeme vzorec (17.9.2), ktorý má tvar

$$\nu = \frac{mc^2}{h} = \frac{E}{h} \tag{2}$$