RAFEINDATÆKNI FASTRA EFNA

Haustmisseri 1999

Fyrirlestranótur í skammtafræði og eðlisfræði þéttefnis.

Undirstaða fyrir rafeindatækni fastra efna.

DRÖG 2.02

Hafliði P. Gíslason
Birgir F. Erlendsson

Contents

1 Inngangur

Þetta kver byggir á fyrirlestranótum í skammtafræði og eðlisfræði þéttefnis og er undirstaða fyrir rafeindatækni fastra efna. Fyrsti hlutinn er upprifjun á nokkrum atriðum úr nútíma eðlisfræði. Þá kemur umfjöllun um Schrödingerjöfnu og lausnir á henni leiddar út fyrir mismunandi mætti. Sérstakur kafli er tileinkaður Schrödingerjöfnu með lotubundnu mætti þar sem stuðst er við líkan Krönig og Penney. Í síðustu köflunum eru tekin fyrir nokkur grundvallaratriði í eðlisfræði þéttefnis. Í viðauka er listi yfir helstu jöfnurnar og skýringar á nokkrum táknum og föstum.

1.1 Víxlverkanir

Í náttúrunni eru fjórir mismunandi kraftar eða víxlverkanir á milli efnisagna. Þeir eru

- Sterki kjarnakrafturinn og er borinn af svokallaðri límeind (e. gluon). Límeindir víxlverka aðeins við sjálfa sig og kvarka.
- Veiki kjarnakrafturinn og er borinn af þremur ögnum sem táknaðar eru með W^+, W^- og Z^0. Krafturinn verkar aðeins á milli efnisagna með hálftöluspuna.
- Rafsegulkraftur með ljóseind sem sviðseind, oftast táknuð með γ. Hann verkar gagnkvæmt milli rafhlaðinna agna. Ef þær hafa andstæða hleðslu er hann aðdráttarkraftur en ef hleðslurnar hafa sama formerki er um að ræða fráhrindikraft.
- Þyngdarkraftur sem er talinn vera borinn af massalausri öreind og er kölluð þyngdareind (e. graviton).

Þyngdarkrafturinn er langdrægasta víxlverkunin en sú sterka skammdrægasta.

1.2 Compton-hrif

Þessi hrif eru kennd við *A. H. Compton* sem kannaði hvernig Röntgengeislar endurkastast (e. scattering) frá rafeindum.
Hér á eftir verður leitt út samband bylgjulengdarbreytinga og endurkastshorns θ fyrir ljóseind (γ), með skriðþunga $|\mathbf{p}_\gamma| = \hbar\omega/c$, sem rekst á kyrrstæða rafeind (e^-).
Gerum ráð fyrir að ljóseindin ferðist eftir x-ásnum áður en hún rekst á rafeindina. Eftir árekstur fær rafeindin skriðþunga $\mathbf{p}'_e$ í stefnu hornsins ϕ miðað við $x-$ás en ljóseindin ferðast undir horni θ, miðað við $x-$ás , með skriðþunga $|\mathbf{p}'_\gamma| = \hbar\omega'/c$.
Orku- og skriðþungavarðveisla gefur

$$\begin{aligned} \hbar\omega - \hbar\omega' &= |\mathbf{p}'_e|^2/2m_e \\ \hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{k}' &= \mathbf{p}'_e \end{aligned}$$

Með því að hefja seinni jöfnuna í annað veldi og stinga inn í þá fyrri fæst

$$\begin{aligned} \hbar(\omega - \omega') &= \frac{\hbar^2}{2m_e}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{2m_e}\left[(k - k')^2 + 2kk'(1 - \cos\theta)\right] \end{aligned}$$

þar sem θ er hornið á milli bylgjuvigranna $\mathbf{k}$ og $\mathbf{k}'$. Ef gert er ráð fyrir að $|k - k'| \ll k$ og notað að $\omega = ck$ og $\omega' = ck'$ fæst

$$\begin{aligned} \hbar(\omega - \omega') &\simeq \frac{\hbar^2}{2m_e}\left[2kk'(1 - \cos\theta)\right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\frac{2\omega\omega'}{c^2}(1 - \cos\theta)\right] \end{aligned}$$

eða

$$\frac{1}{\omega'} - \frac{1}{\omega} = \frac{\hbar}{m_e c^2}(1 - \cos\theta)$$

þ.e.

$$\lambda' - \lambda = \frac{2\pi\hbar}{m_e c}(1 - \cos\theta) \tag{1}$$

Athugasemd. *Breyting á bylgjulengd Röntgen-geislans vegna dreifingar frá rafeind gefur til kynna agnaeiginleika ljóseinda.*

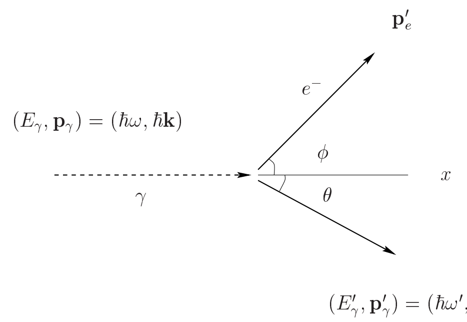


Figure 1: *Compton-hrif. Ljóseind, táknuð með γ, með orku og skriðþunga $(E_\gamma, \mathbf{p}_\gamma)$, rekst á kyrrstæða rafeind (e^-). Eftir árekstur er rafeindin komin með skriðþunga $\mathbf{p}_e$ og ljóseindin með orku og skriðþunga $(E'_\gamma, \mathbf{p}'_\gamma)$*

1.3 Ljóslosun rafeinda

Ljóseind með orku $h\nu$ og fellur á málmyfirborð í lofttæmi getur losað rafeind frá yfirborðinu[1]. Hámarksorka rafeindar sem losnar er

$$E_{max} = h\nu - \phi \tag{2}$$

þar sem ϕ er mætti sem kallast **vinnufall** og er mismunandi eftir málmum.

[1] Einstein birti þessa kenningu sína árið 1905 í tímaritinu *Annalen der Physik*.

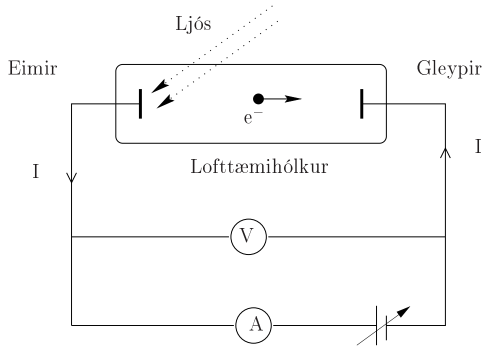


Figure 2: *Ljóslosun rafeinda.*

Þetta er ekki hægt að útskýra með sígildri rafsegulfræði og bylgjueiginleikum því orka rafsegulbylgju er skömmtuð, þ.e. rafsegulgeislun samanstendur af ljóseindum sem hver um sig hefur orkuna $E_\gamma = h\nu$, þar sem ν er tíðni og h fasti Planck [2].
Hámarksorka sem rafeind í málmyfirborðinu getur fengið kemur frá einni ljóseind. Hluti orkunnar fer í að losa rafeindina úr málmyfirborðinu en afganginn fær rafeindin í formi hreyfiorku. Sjáum að í jöfnu (**??**) er orka rafeindanna ekki háð ljósstyrk en hraði útgeislunar er auðvitað háður ljósstyrknum.

1.4 Óvissulögmál Heisenbergs (ólokið)

Fjalla um sígildar bylgjur: $y(x) = y_1 \sin(k_1 x)$.

Óvissulögmál sígildrar bylgju
Staðsetning fæst á kostnað bylgjulengdar $\Delta k = \Delta(\frac{2\pi}{\lambda})$.

Óvissulögmál Heisenbergs
Skriðþunginn er $p = \hbar k$ þannig að $\Delta k = \Delta p/\hbar$. Þá er

$$\Delta x \Delta k = \Delta x \cdot \Delta p/\hbar \sim 1$$

þannig að

$$\boxed{\Delta x \Delta p \sim \hbar}$$

Á sama hátt fæst að $\Delta E = \hbar\omega$ þannig að

$$\boxed{\Delta E \Delta t \sim \hbar}$$

[2] Árið 1900 sýndi Max Planck fram á orkuskömmtunina $E = nh\nu$ þar sem $n \in \mathbb{N}_0$ og $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ J·sek.

2 Bylgjueiginleikar agna

Tilraunir sýna að ögnum er hægt að lýsa með bylgjum, svokölluðum **efnisbylgjum**. Bylgjueiginleikum agnar er lýst með jöfnum *de Broglie*:

$$\begin{aligned} E &= \hbar\omega, \\ \mathbf{p} &= \hbar\mathbf{k}. \end{aligned}$$

þar sem E er orka, ω horntíðni, $\mathbf{p}$ skriðþungi og $\mathbf{k}$ bylgjuvigur agnarinnar. Ef $p = |\mathbf{p}|$ og $k = |\mathbf{k}|$ þá er

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p}$$

svokölluð **de Broglie** bylgjulengd agnarinnar.

Dæmi 2.0.1 Athugum de Broglie bylgjulengd λ fyrir nokkra hluti

1. Bifreið sem vegur 1000 kg og ferðast með 100 m/sek hefur $\lambda = 6.6 \times 10^{-39}$ m.
2. Byssukúla sem vegur 10 g og ferðast með 500 m/sek hefur $\lambda = 1.3 \times 10^{-34}$ m.
3. Reykögn sem vegur 10^{-9} kg og ferðast með 1 cm/sek hefur $\lambda = 6.6 \times 10^{-20}$ m.
4. Rafeind með 1 eV hreyfiorku hefur $\lambda = 1.2 \times 10^{-9}$ m.
5. Rafeind með 100 MeV hreyfiorku hefur $\lambda = 1.2 \times 10^{-14}$ m.

Rafeind með 1 eV hreyfiorku hefur de Broglie bylgjulengd sem er mun minni en bylgjulengd fyrir sýnilegt ljós ($\lambda = 10^{-7} - 10^{-6}$m). Það er því ekki hægt að mæla bylgjulengd rafeinda með venjulegu raufagleri heldur verður að nota kristall þar sem fjarlægð milli kristallaplananna er af stærðargráðunni 10^{-9} m. Bylgjueiginleikar greinast ekki ef bylgjulengd er of stutt fyrir bylgjuvíxl í kristöllum.

3 Bylgjujafna agna

Bylgjujafna efnisagna kallast **Schrödingerjafna**[3] og er sett fram hér á eftir. Innleiðum nú sérstakt fall, háð rúm- og tímahniti, sem á að lýsa bylgjueiginleikum efnisagna. Köllum það **bylgjufall** og táknum það með

$$\psi(x,t).$$

Krefjumst þess að bylgjujafna fyrir efnisagnir hafi lausn sem lýsir frjálsri ögn. Skoðum því bylgjufall taginu

$$\psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$$

þar sem A er fasti, $i = \sqrt{-1}$, ω horntíðni og k er x-þáttur bylgjuvigurs agnar. Með því að diffra tvisvar m.t.t. rúmbreytunnar x og halda t föstu fæst

$$\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} = -k^2\psi(x,t). \tag{3}$$

[3] Jafnan er kennd við austuríska eðlisfræðinginn *Erwin Schrödinger*.

Samkvæmt jöfnu de Broglie er

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = \frac{p}{\hbar}$$

þar sem p er skriðþungi og λ bylgjulengd agnar. Jöfnu (**??**) er þá hægt að rita

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} = p^2 \psi(x,t).$$

Með því að diffra ψ m.t.t. tímabreytunnar t fæst

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -i\omega\psi(x,t).$$

Með því að nota sambandið $E = \hbar\omega$ verður jafnan

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = E\psi(x,t). \tag{4}$$

Þegar ögn með massa m er í mætti $V(x,t)$ er heildarorka hennar

$$E = \frac{p^2}{2m} + V.$$

Jöfnu (**??**) má því rita

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\ \psi(x,t)\ .} \tag{5}$$

Þetta er bylgjujafnan fyrir efnisögn og er nefnd **einvíða og tímaháða Schrödingerjafnan**.

3.1 Tímaóháð Schrödingerjafna

Hér er gert ráð fyrir að mætti efnisagna $V(x,t)$ sé tímaóháð, þ.e. $V(x,t) = V(x,0) \equiv V(x)$ fyrir öll t. Tímaháða Schrödingerjafnan (**??**) fyrir slíkt mætti er leyst með aðferð sem byggist á aðgreiningu breytistærða. Gerum ráð fyrir að bylgjufallið ψ sé aðgreinanlegt m.t.t. x og t þ.e.

$$\psi(x,t) = u(x)\,T(t).$$

Þegar þessu er stungið inn í tímaháðu Schrödingerjöfnuna í (**??**) og deilt með $u(x)\,T(t)$ fæst

$$i\hbar \frac{1}{T(t)}\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{1}{u(x)}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u(x)}{dx^2} + V(x)\ . \tag{6}$$

Vinstri hliðin er aðeins háð t og sú hægri aðeins háð x. Jafnan verður að gilda fyrir öll x og t og báðar hliðarnar eru því jafnar fasta sem við köllum E. Vinstri hlið jöfnu (**??**) er þá

$$i\hbar \frac{1}{T(t)}\frac{dT(t)}{dt} = E$$

eða

$$i\hbar \frac{dT(t)}{dt} = E\,T(t)$$

sem hefur lausnina

$$\boxed{T(t) = e^{-iEt/\hbar}.}$$

Hægri hlið jöfnu (**??**) er

$$-\frac{1}{u(x)}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u(x)}{dx^2} + V(x) = E$$

eða

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u(x)}{dx^2} + V(x)\,u(x) = E\,u(x)} \tag{7}$$

og lausnin er háð mættinu $V(x)$. Jafna (**??**) er nefnd **einvíða og tímaóháða Schrödinger-jafnan**.

3.2 Nokkur atriði varðandi bylgjufallið ψ

Schrödingerjafna er 2. stigs óhliðruð diffurjafna og því línuleg í ψ. Það þýðir að summa lausna Schrödingerjöfnu er lausn, þ.e.a.s. ef ψ_1 og ψ_2 eru lausnir þá er $a\,\psi_1 + b\,\psi_2$ einnig lausn.
Ef $P(x,t)\,dx$ táknar líkindin að ögn sé staðsett milli x og $x + dx$ á tímanum t þá er

$$P(x,t) \sim |\psi(x,t)|^2.$$

Á hverjum tíma t er ögnin einhversstaðar svo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x,t)\,dx = 1.$$

Ef ψ er lausn Schrödingerjöfnu þá er $c\,\psi$ einnig lausn þar sem c er fasti. Það er því alltaf hægt að velja bylgjufallið þannig að

$$P(x,t) = |\psi(x,t)|^2$$

Þetta er kallað að **staðla** bylgjufallið. Fastinn c er ekki ótvírætt ákvarðaður því ávallt er hægt að margfalda ψ með fasaþætti $e^{i\alpha}$, þar sem α er úr $\mathbb{R}$, án þess að breyta eðlisfræðilegum stærðum.

Bylgjufall ψ sem er lausn Schrödingerjöfnu verður að uppfylla eftirtalin skilyrði:

1. ψ er samfellt fall í tíma- og rúmbreytum.
2. ψ er staðlanlegt svo
$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2\,dx < \infty.$$
Þess er því krafist að $\psi(x,t) \to 0$ þegar $|x| \to \infty$.
3. Fyrsta afleiða ψ m.t.t. rúmbreytunnar, þ.e.
$$\frac{\partial \psi}{\partial x},$$
er allsstaðar samfelld nema e.t.v. þar sem mættið tekur óendanlegt stökk.

4 Schrödingerjafna í þremur rúmvíddum

Schrödingerjöfnuna í einni rúmvídd er hægt að útvíkka í fleiri rúmvíddir. Í þremur rúmvíddum er Schrödingerjafnan fyrir frjálsa ögn

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r},t) \tag{8}$$

þar sem $\psi(\mathbf{r},t) = \psi(x,y,z,t)$ og

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Schrödingerjafnan fyrir ögn í mætti $V(\mathbf{r},t) = V(x,y,z,t)$ er

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t). \tag{9}$$

Ef $P(\mathbf{r},t)\,dx\,dy\,dz$ eru líkindin að finna ögn á tíma t í rúmstaki sem afmarkast af (x,y,z) og $(x+dx, y+dy, z+dz)$, þá er

$$P(\mathbf{r},t) \sim |\psi(\mathbf{r},t)|^2. \tag{10}$$

Þegar $P(\mathbf{r},t)$ er heildað yfir allt rúmið $\mathbf{R}^3$ er

$$\int_{\mathbb{R}^3} P(\mathbf{r},t)\,dx\,dy\,dz = 1 \tag{11}$$

og

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r},t)|^2\,dx\,dy\,dz < \infty.$$

4.1 Kúluhnit

Fyrir kerfi með tímaóháð mætti V, sem er óháð stefnu, er hentugt að nota kúluhnit til að lýsa slíku kerfi. Dæmi um þess háttar kerfi eru vetnislíkar frumeindir. Ef hnitakerfi er sett með upphafspunkt í kjarna slíkrar frumeindar þá er fjarlægð rafeindar frá kjarnanum gefin með $|\mathbf{r}| = r$ og mættið er eingöngu háð r

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\,\frac{Ze^2}{r}$$

þar sem Z sem fjölda róteinda í kjarna. Nánar verður fjallað um þetta í kafla (**??**)
Hnitaskiptin frá rétthyrndum hnitum (x,y,z) í kúluhnit (r,θ,ϕ) eru

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ z &= r\cos\theta. \end{aligned}$$

Tengsl hnitanna (x,y,z) og (r,θ,ϕ) má sjá á mynd (**??**). Þrívíða Schrödingerjafnan í kúluh-

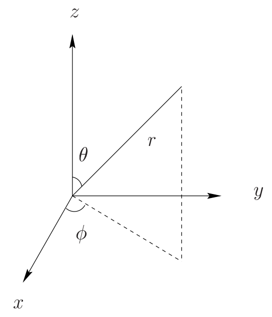


Figure 3: *Rúmfræðileg tengsl hnitanna* (x,y,z) *og* (r,θ,ϕ).

nitum er á forminu [4]

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial u}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial u}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial^2\phi}\right] + V(r)\,u = E\,u$$

þar sem μ er nýtt tákn fyrir massa. Leitum lausna á forminu

$$u(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$$

Setjum það inn í jöfnu og margföldum með r^2.

$$\begin{gathered}\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{R(r)}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right) + r^2\,V(r) - r^2\,E\right] + \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{Y}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{Y}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial^2\phi}\right] = 0\end{gathered}$$

Þar sem fyrri hluti vinstri hliðar jöfnunnar er aðeins fall af r og seinni hlutinn er aðeins háður θ og ϕ, þá eru báðir liðirnir fastar þar sem summa þeirra er núll. Ef við köllum þessa fasta $-\lambda$ og λ þá er

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{R(r)}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right) + r^2\,V(r) - r^2\,E = -\lambda$$

sem með smá umritun verður

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right) + \left(V(r) + \frac{\lambda}{r^2}\right)R(r) = E\,R(r)} \tag{12}$$

og

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{Y}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{Y}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial^2\phi} = \lambda$$

[4] Hér er $u = u(r,\theta,\phi)$.

sem með smá umritun verður

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial^2\phi}=\lambda\, Y} \tag{13}$$

Leysum jöfnu (**??**) með aðskilnaði breytistærða, þ.e. leitum lausna á forminu $Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$. Stingum inn fyrir Y í jöfnu (**??**) og margföldum með $\sin^2\theta/Y$. Þá fæst

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right)-\lambda\sin^2\theta\right]+\left[\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi(\phi)}{d^2\phi}\right]=0 \tag{14}$$

Fyrri hluti jöfnunnar er aðeins háður θ og sá seinni aðeins háður ϕ, þannig að báðir liðirnir eru fastar og summa þeirra er núll. Ef við köllum þessa fasta $-\nu$ og ν fæst

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right)-\lambda\sin^2\theta=-\nu} \tag{15}$$

$$\boxed{\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi(\phi)}{d^2\phi}=\nu} \tag{16}$$

Erum nú með þrjár diffujöfnur fyrir $R(r)$, $\Theta(\theta)$ og $\Phi(\phi)$ sem við skulum leysa.

Lausn jöfnu (??)
Jafna (**??**) er óhliðruð 2. stigs diffurjafna sem hefur lausnina

$$\Phi(\phi)=A\,\exp\left[\pm i\,(2\mu\nu/\hbar^2)^{1/2}\,\phi\right] \tag{17}$$

þar sem $A\in\mathbb{R}$. Þar sem bylgjufallið Φ verður að vera eingilt og $\phi=\phi+2\pi$ er

$$\Phi(\phi+2\pi)=\Phi(\phi)$$

eða

$$\exp\left[\pm i\,(2\mu\nu/\hbar^2)^{1/2}\,2\pi\right]=1$$

sem er uppfyllt þegar $(2\mu\nu/\hbar^2)^{1/2}=m$ þar sem m er heiltala. Hér er þá komin inn skömmtun og m er kölluð **skammtatala**. Lausnin á jöfnu (**??**) verður þá

$$\boxed{\Phi_m(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,e^{i\,m\,\phi}} \tag{18}$$

með $m\in\mathbb{Z}$. Stuðullinn $A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ er fenginn með því að norma bylgufallið Φ, þ.e. látið uppfylla

$$\int_0^{2\pi}|\Phi|^2\,d\phi=A^2\int_0^{2\pi}d\phi=2\pi A^2=1.$$

Lausn jöfnu (??)

Með því að nota áðurnefnda skammtatölu $m=(2\mu\lambda/\hbar^2)^{1/2}$ og setja $\lambda':=2\mu\nu/\hbar^2$ verður jafna (**??**) á forminu

$$\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\,\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right)+\left(\lambda'\sin^2\theta-m^2\right)\Theta(\theta)=0 \tag{19}$$

Þessa jöfnu er hægt að leysa með hjálp raðalausna fyrir svokallaðar *Legendre-diffurjöfnur* en hér verður látið nægja að vísa í útleiðslur sem hægt er að finna í heimildum [5]. Í þessum útreikningum kemur í ljós að λ' verður að uppfylla skilyrðið $\lambda'=l(l+1)$, þar sem l er jákvæð heiltala, þ.e. $l\in\mathbb{N}$. Einnig að m verði að upfylla skilyrðið $-l\le m\le l$. Til að gera svo langa sögu stutta er lausnin

$$\boxed{\Theta_{lm}(\theta)=(-1)^m\left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}P_l^m(\cos\theta)} \tag{20}$$

þar sem $P_l^m(\theta)$ er svokölluð **Legendre-margliða** og er lausn á diffurjöfnu kennda við Legendre. Í samantekt á ofantöldu er lausn jöfnu (**??**) á forminu

$$Y_{lm}(\theta,\phi)=\Theta_{lm}(\theta)\,\Phi_m(\phi)=(-1)^m\left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}P_l^m(\cos\theta)\,e^{i\,m\,\phi}$$

þar sem $m\ge 0$. Föll af þessari gerð eru nefnd *kúluföll* (e. spherical harmonics).
Athugum hvernig kúluföllin Y_{lm} líta út fyrir $l=0,1,2$:

$$\begin{aligned}
Y_{00} &= \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} && (21)\\
Y_{10} &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta && (22)\\
Y_{1\pm1} &= \mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\,e^{\pm i\phi} && (23)\\
Y_{20} &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta-1) && (24)\\
Y_{2\pm1} &= \mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\sin\theta\,e^{\pm i\phi} && (25)\\
Y_{2\pm2} &= \mp\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\,e^{\pm 2i\phi}. && (26)
\end{aligned}$$

Samantekt
Lausn u á Schrödinger-jöfnunni í kúluhnitum er þá á forminu

$$u_{nlm}(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)\,\Theta_{lm}(\theta)\,\Phi_m(\phi)$$

þar sem n, l og m eru svonefndar **skammtatölur** sem geta tekið eftirfarandi gildi

$$\begin{aligned}
n &= 1,2,3,\ldots && (27)\\
l &= 0,1,2,\ldots,(n-1) && (28)\\
m &= -l,\ldots,-2,-1,0,1,2,\ldots,l. && (29)
\end{aligned}$$

[5] Sjá t.d. *Quantum Mechanics* eftir Alastair I. M. Rae, bls: 48-50.

5 Vetnislíkar frumeindir

Athugum jöfnu (**??**) en hún er nefnd geislajafnan (e. radial equation). Þar sem $\lambda' = l(l+1)$ er $\lambda = \frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1)$ og geislajöfnuna má rita sem

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right) + \left[V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R(r) = E\,R(r)$$

Ef breytuskiptin $\chi(r) = r\,R(r)$ eru notuð fæst

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\chi(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]\chi(r) = E\,\chi(r) \tag{30}$$

sem er eins og tímaóháð einvíð Schrödinger-jafna fyrir utan $l(l+1)-$aukaliðinn. Til þess að geta leyst jöfnuna verður að hafa einhverja vitneskju um mættið $V(r)$.
Lítum á vetnisfrumeindina og skyld kerfi, þ.e. H, He^+, Li^{++}. Ef hnitakerfi er sett með núllpunkt í kjarna slíkrar frumeindar þá er fjarlægð rafeindar frá kjarnanum gefin með $|\mathbf{r}| = r$ og um er að ræða Coulomb-mætti

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

með Z sem fjölda róteinda í kjarna. Jafna (**??**) verður þá

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\chi(r)}{dr^2} + \left[-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]\chi(r) = E\,\chi(r)$$

Jafnan verður ekki leyst hér[6] en það kemur í ljós að einu leyfilegu orkugildin eru

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}\,\frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

og aðeins háð skammtatölunni n en hvorki l né m. Aftur á móti er n háð l með $n \geq l+1$, þar sem $l \in \mathbb{N}$. Fyrir hvert gildi á n eru því n möguleg gildi á l, þ.e. $n-1$, $n-2$, …, 1 og 0. Þetta er sérstakt fyrir Coulomb-mættið en ekki almennur eiginleiki miðjusamhverfra mætta. Á mynd (**??**) má sjá orkustig vetnislíkra frumeinda. Þar sem þau eru óháð l og m vex margfeldni hvers orkustigs með n. Fjöldi rafeinda á hverju hveli (hvert hvel ákvarðast af gildi skammtatölunnar n) er

$$2\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2n^2$$

þar sem margfaldað er með 2 vegna spuna rafeinda. Þetta er því margfeldni orkustiganna.
Fyrir aðrar frumeindir eru orkustigin einnig háð l og m og er það lauslega sýnt á mynd (**??**).

[6] Sjá t.d. *Quantum Mechanics* eftir Alastair I. M. Rae, bls: 53-56.

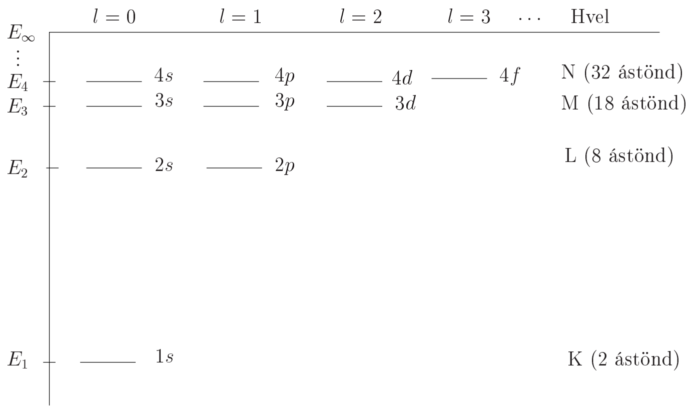


Figure 4: *Möguleg orkustig E_n fyrir rafeind með spuna $\uparrow$ eða $\downarrow$ í vetnislíkum frumeindum svo sem H, He eða Li^{++}. Orkustigin eru þá aðeins háð n. Fjöldi rafeinda í hverju hveli er $2\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)$. Mynd 8.12 úr [?].*

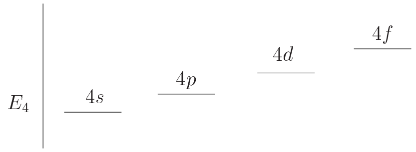


Figure 5: *Fyrir Li, Na og aðrar frumeindir er orkan háð l auk n. Hér er tekið sem dæmi orkustigið E_4.*

6 Lausn Schrödingerjöfnu

Í þessum kafla er Schrödingerjafnan

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\ \psi(x,t)$$

leyst fyrir:

- Frjálsa rafeind, þ.e. $V(x,t) = 0$ fyrir öll x og t.
- Rafeind í óendanlegum mættisbrunni.
- Rafeind í endanlegum mættisbrunni.
- Rafeind í lotubundnu mætti.

Í öllum tilfellunum er gert ráð fyrir varðveislu heildarorkunnar (lokað kerfi) og tímaóháðu mætti, þ.e. $V(x,t) \equiv V(x)$.

6.1 Frjáls rafeind

Gerum ráð fyrir rafeind með massa m og heildarorku E. Að hún sé frjáls þýðir að $V(x) = 0$ fyrir öll x. Schrödingerjafnan er því

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2}.$$

Gerum ráð fyrir að bylgjufall rafeindarinnar, ψ, sé aðgreinanlegt

$$\psi(x,t) = u(x)\,T(t)$$

og notum niðurstöður úr kafla (**??**) til að leysa Schrödingerjöfnuna. Tímaþátturinn er

$$T(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

þar sem E er heildarorkan. Tímaóháða lausnin er fengin með því að leysa

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u(x)}{dx^2} = E\,u(x).$$

Almenn lausn er

$$u(x) = A\,e^{ikx} + B\,e^{-ikx}$$

þar sem $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ er bylgjutalan og A og B eru fastar sem eftir er að ákvarða. Þar sem rafeindin er frjáls er heildarorka hennar jöfn hreyfiorkunni $E = p^2/2m$ þar sem p er skriðþungi rafeindarinnar. Samkvæmt þessu er bylgjutalan

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar}.$$

Með því að nota almennt samband bylgjutölu og bylgjulengdar fæst de Broglie bylgjulengd rafeindarinnar

$$\lambda = 2\pi/k = h/p.$$

Bylgjufall rafeindarinnar er þá

$$\psi(x,t) \quad = \quad u(x)\,T(t) = A\,e^{-i(Et/\hbar - k\,x)} + B\,e^{-i(Et/\hbar + k\,x)}$$

og er summa tveggja bylgjulausna sem ferðast í jákvæða og neikvæða x-stefnu. Þegar rafeindin fer í t.d. jákvæða x-stefnu er $B = 0$ og bylgjufall hennar því

$$\psi(x,t) \quad = \quad A\,e^{-i(Et/\hbar - k\,x)}.$$

Fastinn A er ákvarðaður með því að staðla ψ, þ.e. krefjast þess að

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t)\,\psi(x,t)\,dx = 1.$$

Nú er

$$\psi^*\,\psi = \left(A^*\,e^{i(Et/\hbar - k\,x)}\right)\left(A\,e^{-i(Et/\hbar - k\,x)}\right) = A^*A$$

þannig að

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*\psi\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} A^*A\,dx = A^*A\int_{-\infty}^{+\infty} dx = \infty.$$

Bylgjufallið ψ er því ekki staðlanlegt og eina skilyrðið á orku frjálsrar rafeindar

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

er að $E \geq 0$.

6.2 Óendanlegur mættisbrunnur

Mættið V kallast *óendanlegur mættisbrunnur* þegar það er skilgreint sem

$$V(x) := \begin{cases} 0 & \text{fyrir } x \in \Omega_I \\ \infty & \text{fyrir } x \in \Omega_{II} \end{cases} \tag{31}$$

þar sem

$$\Omega_I := \{x \in \mathbb{R}\ |{-a} \leq x \leq a\} \qquad \text{og} \qquad \Omega_{II} := \{x \in \mathbb{R}\ |\ |x| > a\}\ .$$

Schrödingerjafnan er leyst fyrir þessi tvö tilfelli með aðgreiningu breytistærða. Tímaþátturinn er sá sami og áður en tímaóháðu lausnirnar eru tvær og eru kallaðar u_I og u_{II}.

Tilfelli 1
Tímaóháða Schrödingerjafnan á bilinu Ω_I (þ.e. í brunninum) er

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u_I(x)}{dx^2} + Eu_I(x) = 0. \tag{32}$$

Lausnin er á forminu

$$u_I(x) = A\cos(kx) + B\sin(kx) \tag{33}$$

þar sem $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ og stuðlarnir A og B eru ákvarðaðir með því að staðla u_I.

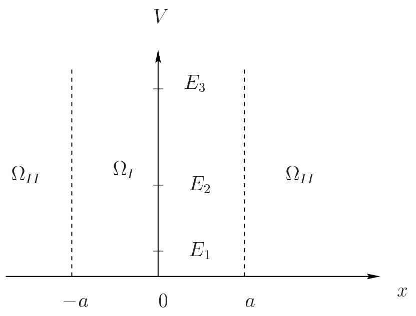


Figure 6: *Óendanlegur mættisbrunnur. Hér er $V(x) = 0$ fyrir $x \in \Omega_I$ en $V(x) = \infty$ fyrir $x \in \Omega_{II}$.*

Tilfelli 2
Eina lausnin á tímaóháðu Schrödingerjöfnunni á bilinu Ω_{II} (þ.e. utan brunnsins) er $u_{II} = 0$.

Jaðarskilyrði
Bylgjuföllin eru samfelld í punktunum $x = a$ og $x = -a$ og því er

$$\begin{aligned} u_I(a) &= u_{II}(a) \\ u_I(-a) &= u_{II}(-a) \end{aligned}$$

þannig að

$$\begin{aligned} A\cos(ka) + B\sin(ka) &= 0 \\ A\cos(ka) - B\sin(ka) &= 0. \end{aligned}$$

Þetta er uppfyllt þegar $B = 0$ og $\cos(ka) = 0$, þ.e.

$$k = \frac{n\pi}{2a}, \quad n = 1, 3, 5, \ldots$$

eða þegar $A = 0$ og $\sin(ka) = 0$, þ.e.

$$k = \frac{n\pi}{2a}, \quad n = 2, 4, 6, \ldots$$

Leyfilegar bylgjutölur eru því

$$\boxed{k = \frac{n\pi}{2a}\,, \quad n = 1, 2, 3, \ldots\,.} \tag{34}$$

Skömmtun orkustiga
Bylgjutalan tengir saman n og orkuna E á eftirfarandi hátt

$$\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2 = k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \tag{35}$$

og með því að einangra E úr jöfnunni hér að ofan fæst orkuskömmtunin

$$\boxed{E = E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{8ma^2}n^2, \quad n = 1, 2, 3, \ldots} \tag{36}$$

Þetta eru einu orkugildin sem koma til greina þegar u_I og u_{II} eru lausnir á tímaóháðu Schrödingerjöfnunni.

Stöðlun
Með því að krefjast þess að

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |u_I(x)|^2\,dx = \int_{-a}^{+a} |u_I(x)|^2\,dx = 1 \tag{37}$$

fæst að $A = B = a^{-1/2}$. Stöðluðu bylgjuföllin eru

$$\begin{aligned} u_I(x) &= \begin{cases} a^{-1/2}\cos(n\pi x/2a), & n = 1, 3, 5, \ldots \\ a^{-1/2}\sin(n\pi x/2a), & n = 2, 4, 6, \ldots \end{cases} \\ u_{II}(x) &= 0 \end{aligned}$$

Á mynd (**??**) má sjá bylgjufallið u_I og líkindadreifinguna $|u_I|^2$, fyrir nokkur gildi á n.

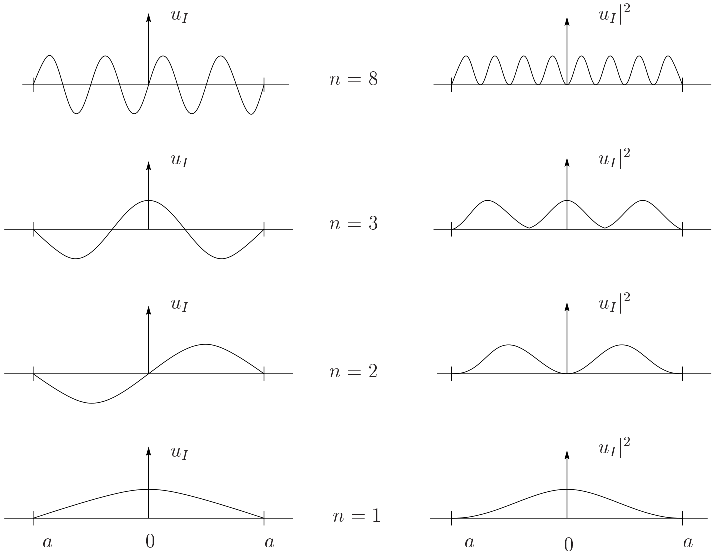


Figure 7: *Bylgjufall u_I og líkindadreifing $|u_I|^2$, fyrir nokkur gildi á n, fyrir rafeind í óendanlegum mættisbrunni.*

6.3 Endanlegur mættisbrunnur

Mættið V kallast *endanlegur mættisbrunnur* þegar það er skilgreint sem

$$V(x) := \begin{cases} 0 & \text{fyrir } x \in \Omega_I \\ V_0 & \text{fyrir } x \in \Omega_{II} \end{cases}$$

þar sem $V_0 < \infty$ og

$$\Omega_I := \{x \in \mathbb{R} \mid -a \le x \le a\} \quad \text{og} \quad \Omega_{II} := \{x \in \mathbb{R} \mid |x| > a\}\,.$$

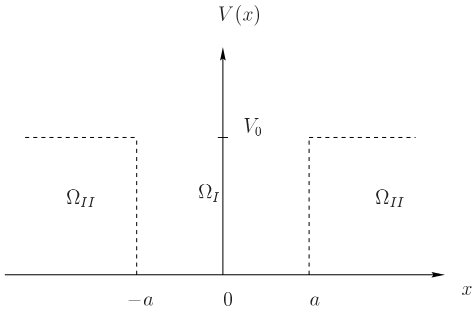


Figure 8: *Endanlegur mættisbrunnur.*

Tilfelli 1
Almenn lausn tímaóháðu Schrödingerjöfnunnar á bilinu Ω_I (í brunni) er sem fyrr

$$u_I(x) = A\cos(kx) + B\sin(kx)$$

þar sem $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ og A og B eru fastar.

Tilfelli 2
Á bilinu Ω_I (utan brunnsins) er Schrödingerjafnan[7]

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u_{II}(x)}{dx^2} - (V_0 - E)u_{II}(x) = 0. \tag{38}$$

Almenn lausn er

$$u_{II}(x) = Ce^{\mathcal{K}x} + De^{-\mathcal{K}x} \tag{39}$$

þar sem C og D eru fastar og

$$\mathcal{K} = \left(\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\right)^{1/2}.$$

[7]Gerum ráð fyrir að $E < V_0$.

Jaðarskilyrði
Gerð er sú krafa að lausnin u_{II} sé takmörkuð , þ.e. $|u_{II}(x)| < \infty$ fyrir öll x. Þess vegna gildir um fastana í jöfnu (**??**) að $C = 0$ þegar $x \to \infty$ og $D = 0$ þegar $x \to -\infty$.
Lausnin verður þá

$$\begin{aligned} u_{II}(x) &= De^{-\mathcal{K}x} \text{ fyrir } x > a \\ u_{II}(x) &= Ce^{\mathcal{K}x} \text{ fyrir } x < -a. \end{aligned}$$

Bylgjuföllin eru samfelld í $x = \pm a$

$$\begin{aligned} u_I(a) &= u_{II}(a) \\ u_I(-a) &= u_{II}(-a) \end{aligned}$$

þ.e.

$$\begin{aligned} A\cos(ka) + B\sin(ka) &= De^{-\mathcal{K}a} \\ A\cos(ka) - B\sin(ka) &= Ce^{-\mathcal{K}a}. \end{aligned}$$

Þar sem mættisþrepið er endanlegt eru afleiður bylgjufallanna samfelldar í $x = \pm a$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}u_I(a) &= \frac{d}{dx}u_{II}(a) \\ \frac{d}{dx}u_I(-a) &= \frac{d}{dx}u_{II}(-a) \end{aligned}$$

þ.e.

$$\begin{aligned} -kA\sin(ka) + kB\cos(ka) &= -\mathcal{K}De^{-\mathcal{K}a} \\ -kA\sin(ka) - kB\cos(ka) &= -\mathcal{K}Ce^{-\mathcal{K}a}. \end{aligned}$$

Höfum þá fjórar jöfnur með fjórum óþekktum stuðlum (A, B, C og D). Lausn fæst ef eftirfarandi ákveða er núll

$$\begin{vmatrix} \cos(ka) & \sin(ka) & 0 & -e^{-\mathcal{K}a} \\ \cos(ka) & -\sin(ka) & -e^{-\mathcal{K}a} & 0 \\ -k\sin(ka) & k\cos(ka) & 0 & \mathcal{K}e^{-\mathcal{K}a} \\ k\sin(ka) & k\cos(ka) & -\mathcal{K}e^{-\mathcal{K}a} & 0 \end{vmatrix} = 0$$

sem gefur

$$\left(\tan(ka) - \frac{\mathcal{K}}{k}\right)\left(\tan(ka) + \frac{k}{\mathcal{K}}\right) = 0. \tag{40}$$

Orkuskömmtun
Jafna (**??**) hefur tvær lausnir, nefnilega

$$\tan(ka) = \frac{\mathcal{K}}{k} \quad \text{fyrir } C \neq -D \text{ og } A \neq 0 \tag{41}$$

$$\tan(ka) = -\frac{k}{\mathcal{K}} \quad \text{fyrir } C \neq D \text{ og } B \neq 0. \tag{42}$$

Munum að k og $\mathcal{K}$ eru háð orkunni E samkvæmt

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,, \qquad \mathcal{K} = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

svo eina óþekkta stærðin í jöfnum (**??**) og (**??**) er E en til þess að finna hana þarf að leysa jöfnurnar tölulega. Einu leyfilegu orkugildin eru þau sem gefa gildi á stuðlana A, B, C og D þannig að u_I og u_{II} séu leyfileg bylgjuföll. Hér er því komin orkuskömmtun!

6.4 Schrödingerjafna fyrir einvítt lotubundið mætti.

Á mynd (**??**) er hugsanlegt mætti rafeinda í einvíðum kristalli. Það eru til margar nálganir á mættinu en hér á eftir verður aðeins fjallað um eina þeirra sem kom fyrst fram árið 1930 og er kennd við R. de L. Kronig og W. G. Penney.

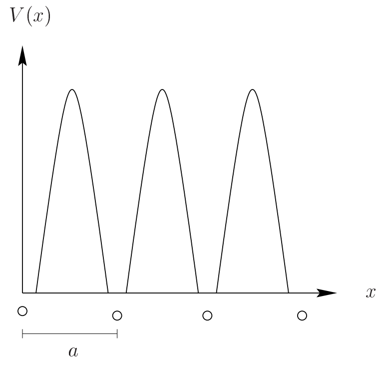


Figure 9: *Mætti rafeinda í einvíðum kristalli. Hringirnir tákna frumeindir í kristallinum sem eru í fjarlægðinni a frá hver annarri.*

Líkan Kronig og Penney

Á mynd (**??**) má sjá hvernig lotubundið mætti rafeinda í einvíðum kristalli er nálgað skv. líkani Kronig og Penney með mættinu V_{KP} sem er skilgreint

$$V_{KP}(x) := \begin{cases} 0 & \text{fyrir } x \in \Omega_I, \\ V_0 & \text{fyrir } x \in \Omega_{II}, \end{cases}$$

þar sem

$$\Omega_I := \left\{ x \in \mathbb{R} \;\middle|\; \begin{array}{r} n(a+b) < x < n(a+b) + a,\ n \in \mathbb{Z}_0^+ \\ \text{eða}\ \ (n-1)(b+a) < x < n(b+a) - b,\ n \in \mathbb{Z}_0^- \end{array} \right\}$$

og

$$\Omega_{II} := \left\{ x \in \mathbb{R} \;\middle|\; \begin{array}{r} n(a+b) + a < x < (n+1)(a+b),\ n \in \mathbb{Z}_0^+ \\ \text{eða}\ \ n(b+a) - b < x < n(b+a),\ n \in \mathbb{Z}_0^- \end{array} \right\}.$$

Einvíða tímaóháða Schrödingerjafnan er

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + (E - V(x))\psi(x) = 0 \tag{43}$$

og hún verður leyst hér á eftir fyrir $V = V_{KP}$.

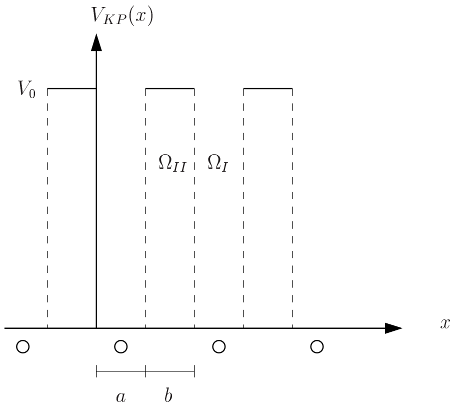


Figure 10: *Kronig-Penney mætti, V_{KP}, fyrir rafeindir í einvíðum kristalli. Hringirnir við x-ásinn tákna frumeindir í kristallinum. Hér er $V_{KP}(x) = 0$ fyrir $x \in \Omega_I$ og $V_{KP}(x) = V_0$ fyrir $x \in \Omega_{II}$.*

Á bilinu Ω_I er hún á forminu

$$\frac{d^2\psi_I(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\,\psi_I(x) = 0 \tag{44}$$

en á Ω_{II}

$$\frac{d^2\psi_{II}(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\psi_{II}(x) = 0. \tag{45}$$

Setning Bloch í einni rúmvídd:

> Sérhverja lausn $w(x)$ á einvíðri og tímaóháðri Schrödingerjöfnu með lotubundið mætti má rita sem margfeldi falls u með lotu mættisins og planbylgju með bylgjutölu k
>
> $$w(x) = u(x)e^{ikx}.$$
>
> Slík föll w kallast *Bloch-föll*.

Athugasemd. *Fyrir sérhvert einvítt Bloch-fall w er til bylgjutala k þannig að*

$$w(x + Nd) = e^{ikNd}w(x)$$

þar sem N er heiltala og d lota mættisins (kristallsins). Höfum nefnilega

$$\begin{aligned} w(x+Nd) &= u(x+Nd)e^{ik(x+Nd)} \\ &= u(x)e^{ikx}\,e^{ikNd} \\ &= e^{ikNd}(u(x)e^{ikx}) \\ &= e^{ikNd}w(x). \end{aligned}$$

Athugasemd. *Ef $w(x) = e^{ikx}$, þar sem k er bylgjutala, þá er $w(x + Nd) = e^{ikx}e^{ikNd} = w(x)e^{ikNd}$ fyrir sérhvert d úr $\mathbb{R}$ og N úr $\mathbb{Z}$.*

Setning Bloch segir að lausn ψ á jöfnu (**??**) sé Bloch-fall á forminu $\psi(x) = u(x)e^{ikx}$ þar sem u hefur sömu lotu og kristallurinn, þ.e.

$$u(x + N(a + b)) = u(x)$$

fyrir öll N úr $\mathbb{Z}$. Með því að setja Bloch-fallið ψ inn í jöfnur (**??**) og (**??**) fást jöfnur fyrir dempaða sveifla

$$\frac{d^2u_I(x)}{dx^2} + 2ik\,\frac{du_I(x)}{dx} - (k^2 - \alpha^2)u_I(x) = 0 \tag{46}$$

$$\frac{d^2u_{II}(x)}{dx^2} + 2ik\,\frac{du_{II}(x)}{dx} - (k^2 + \beta^2)u_{II}(x) = 0 \tag{47}$$

þar sem $\alpha^2 := 2mE/\hbar^2$ og $\beta^2 := 2m(V_0 - E)/\hbar^2$. Lausnir á jöfnum (**??**) og (**??**) eru [8]

$$\begin{aligned} u_I(x) &= e^{-ikx}\left(Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}\right) \\ u_{II}(x) &= e^{-ikx}\left(Ce^{-\beta x} + De^{\beta x}\right). \end{aligned}$$

Bylgjufallið á Ω_I er þá

$$\psi_I(x) = u_I(x)e^{ikx} = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$$

með

$$E = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} \tag{48}$$

og bylgjufallið á Ω_{II} er

$$\psi_{II}(x) = u_{II}(x)e^{ikx} = Ce^{-\beta x} + De^{\beta x}$$

með

$$E - V_0 = \frac{\hbar^2\beta^2}{2m} > 0. \tag{49}$$

Fastarnir A, B, C og D eru ákvarðaðir útfrá jaðarskilyrðunum (i)-(iv) hér á eftir.

(i) Bylgjuföllin er samfelld í $x = 0$

$$u_I(0) = u_{II}(0)$$

[8] Rifjum upp að almennt má lýsa einvíðum dempuðum sveifli með diffurjöfnu á forminu

$$\frac{d^2y(x)}{dx^2} + D\,\frac{dy(x)}{dx} + Cy(x) = 0$$

með C og D úr $\mathbb{C}$ og D kallast dempunarliður. Lausnin er á forminu

$$y(x) = e^{-(D/2)x}\left(Ae^{i\delta x} + Be^{-i\delta x}\right)$$

með A og B úr $\mathbb{C}$ og $\delta := \sqrt{C - D^2/4}$.

þ.e.

$$A + B = C + D. \tag{50}$$

(ii) Afleiða bylgjufallanna er samfelld í $x = 0$

$$\frac{d}{dx}\, u_I(0) = \frac{d}{dx}\, u_{II}(0)$$

þ.e.

$$A(i\alpha - ik) + B(i\alpha + ik) = C(-\beta - ik) + D(\beta - ik). \tag{51}$$

(iii) Lotubundin skilyrði fyrir u gefa

$$\begin{aligned} u_I(0) &= u_{II}(a+b), \\ u_I(a) &= u_{II}(-b). \end{aligned}$$

Seinna skilyrðið gefur

$$Ae^{(i\alpha - ik)a} + Be^{(-i\alpha - ik)a} = Ce^{(\beta + ik)b} + De^{(ik-\beta)b}. \tag{52}$$

(iv) Afleiðan $\frac{du(x)}{dx}$ er samfelld í $x = a + b$

$$\frac{d}{dx}\, u_I(a+b) = \frac{d}{dx}\, u_{II}(a+b)$$

þannig að

$$\begin{aligned} Ai(\alpha - k)e^{ia(\alpha - k)} - iB(\alpha + k)e^{-ia(\alpha + k)} &= \\ -C(\beta + ik)e^{(ik+\beta)b} + D(\beta - ik)e^{(ik-\beta)b} &. \end{aligned} \tag{53}$$

Höfum þá fjórar jöfnur: (**??**), (**??**), (**??**) og (**??**), með fjórum óþekktum föstum: A, B, C og D. Lausn fæst ef eftirfarandi ákveða er núll

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i(\alpha - k) & i(\alpha + k) & (\beta + ik) & -(\beta - ik) \\ e^{(i\alpha - ik)a} & e^{(-i\alpha - ik)a} & -e^{(\beta + ik)b} & -e^{(ik-\beta)b} \\ i(\alpha - k)e^{ia(\alpha - k)} & -i(\alpha + k)e^{-ia(\alpha + k)} & (\beta + ik)e^{(\beta + ik)b} & -(\beta - ik)e^{(ik-\beta)b} \end{vmatrix} = 0\ .$$

Útreikningar gefa að ákveðan er núll ef

$$\boxed{\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\sinh(\beta b)\sin(\alpha a) + \cosh(\beta b)\cos(\alpha a) = \cos k(a+b)\ .} \tag{54}$$

Höfum þá að $\psi(x) = u(x)e^{ikx}$, með u sem lotubundið fall, er lausn ef k tengist orkunni E á þann hátt sem lýst er í jöfnu (**??**), þar sem α og β eru áðurnefndir stuðlar háðir E.

Nálgun á jöfnu (??)
Gerum þá nálgun að $b \ll a$ og $V_0 \gg E$ og að $V_0 b$ sé fasti. Tökum því markgildin $b \to 0$ og $V_0 \to \infty$ þar sem $V_0\, b < \infty$ samkvæmt forsendu. Þá er

$$\beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) \simeq \frac{2m}{\hbar^2}V_0 \tag{55}$$

og

$$\beta b \simeq \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\sqrt{(V_0\, b)b}. \tag{56}$$

Þegar $V_0 \to \infty$ og $b \to 0$ þá stefnir $\beta b \to 0$ því $V_0 b$ er endanlegt og þá er

$$\begin{aligned} \cosh(\beta b) &\simeq 1, \\ \sinh(\beta b) &\simeq \beta b. \end{aligned}$$

Þar sem $V_0 \gg E$ er

$$\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E \ll \frac{2m}{\hbar^2}V_0 \simeq \beta^2 \tag{57}$$

og því

$$\alpha^2 \ll \beta^2.$$

Jöfnu (**??**) er því hægt að nálga með

$$\frac{m}{\alpha\hbar^2}(V_0\, b)\sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) = \cos(ka). \tag{58}$$

Með $P := ma\, V_0\, b/\hbar^2$ fæst

$$\boxed{P\,\frac{\sin(\alpha a)}{(\alpha a)} + \cos(\alpha a) = \cos(ka).} \tag{59}$$

Aðeins viss orkugildi E eru leyfileg því $-1 \le \cos(ka) \le 1$.
Á mynd (**??**) er vinstri hlið jöfnu (**??**) með $P = 3\pi/2$ sem fall af αa. Þar má sjá leyfileg (e. allowed energy bands) og óleyfileg orkubil (e. energy gaps). Þessi orkubil eru nefnd orkuborðar.

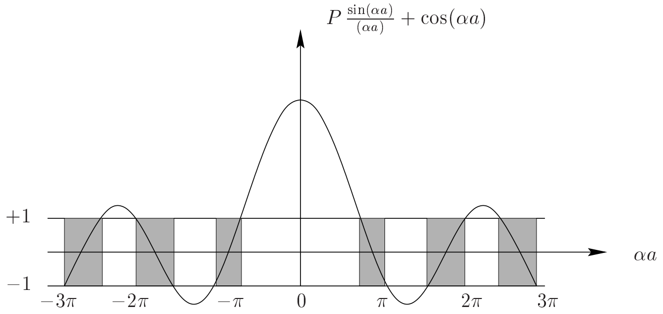


Figure 11: *Vinstri hlið jöfnu (**??**) með $P = 3\pi/2$ sem fall af αa.*

Sértilvik fyrir jöfnu (??)

1. Ef $V_0\,b$ er stórt þá er P stórt og borðarnir mjóir.
2. Ef $V_0\,b$ er lítið þá er P lítið og borðarnir breiðir.
3. Ef $V_0\,b \to 0$ þá $P \to 0$ og jafna (**??**) verður

$$\cos(\alpha a) = \cos(ka)$$

sem er uppfyllt þegar $\alpha = \pm k$. Þannig að

$$E = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

sem þýðir að rafeindirnar eru frjálsar.

4. Ef $V_0\,b \to \infty$ þá $P \to \infty$ úr jöfnu (**??**) fæst

$$\frac{\sin(\alpha a)}{(\alpha a)} \to 0$$

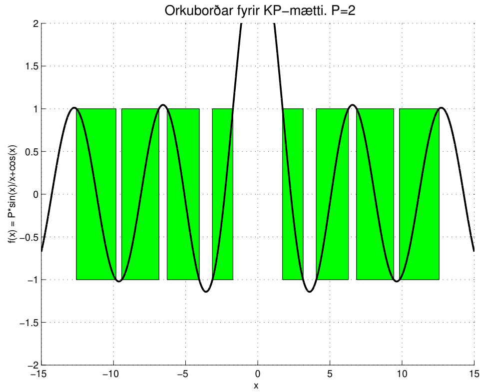
Það þýðir að $\sin(\alpha a) = 0$ þannig að $\alpha a = n\pi$ þar sem $n \in \mathbb{N}$. Þannig að

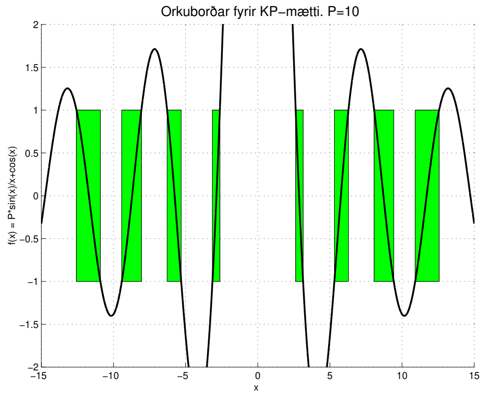
$$\alpha^2 = \frac{n^2\pi^2}{a^2},$$

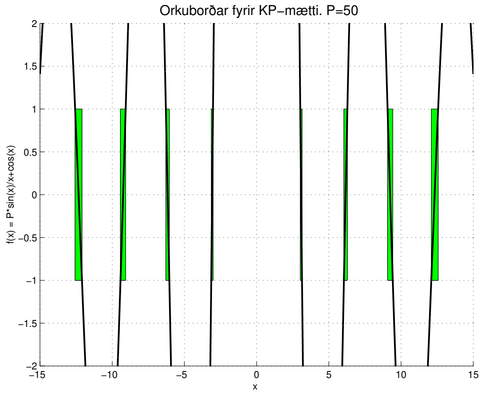
og leyfileg orkugildi eru

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Hér er því um óendanlegan mættisbrunn að ræða og rafeindirnar eru sterkbundnar.







6.5 Líkan Zimans

Hér á eftir verður athuguð rafeind í einvíðum kristalli. Gerum ráð fyrir að mættið V sem rafeindin sér sé Krönig-Penney mætti eins og á mynd (**??**).
Vitum að rafeindin getur ferðast óhindrað um kristall nema við *Bragg-speglun*.

Athugasemd. *Rafeind með orku upp á eitt rafeindavolt hefur* de Broglie *bylgjulengd* $\lambda \simeq 10^{-9} m$ *sem er mun minni en bylgjulengd fyrir sýnilegt ljós* ($\lambda \simeq 10^{-7} - 10^{-6}$ *m*). *Það er því ekki hægt að mæla bylgjulengd rafeinda með venjulegum raufarglerum. En bylgjuvíxl (e. diffraction) fyrir mjög stutta bylgjulengd er hægt að fá með því að nota kristall þar sem a, þ.e. fjarlægð milli kristallaplananna, er af stærðargráðunni* 10^{-9} *m. Bylgjuvíxl verður þegar innfalls- og útfallsbylgjur mynda sama horn* θ *við kristallaplönin og* de Broglie *bylgjulengdin* λ *tengist* a *og* θ *með jöfnu* Braggs: $n\lambda = 2a\sin\theta, \quad n \in \mathbb{Z}\setminus\{0\}$. Fyrir einvíðan kristall er

$\theta = 90^\circ$ svo
$$n\,\lambda = 2a, \quad n \in \mathbb{Z}\setminus\{0\}$$
sem má rita
$$k = \frac{n\pi}{a}.$$
Þar sem bylgjufall frjálsrar rafeindar $\psi_k(x) = e^{ikx}$ speglast Bragg-speglun við $k = n\pi/a$, verður heildarbylgjufall rafeindarinnar að innihalda þáttinn $\psi_{-k}(x) = e^{-ikx}$. Heildarbylgjufall rafeindarinnar er því
$$\psi_A(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right) = \sqrt{2}\cos(kx)$$
eða
$$\psi_B(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) = i\,\sqrt{2}\,\sin(kx).$$

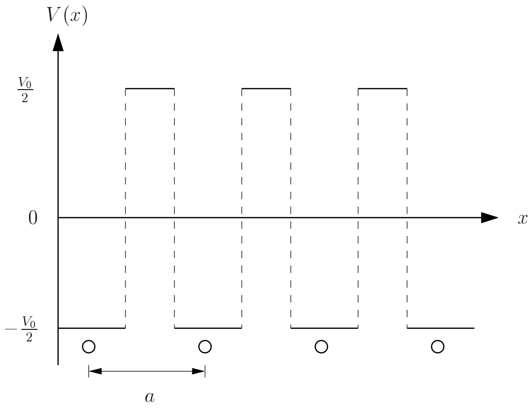


Figure 12: *Nálgun á mætti rafeindar í einvíðum kristalli sem gerir reikninga einfalda. Hringirnir við x-ásinn tákna frumeindir í kristallinum og a fjarlægðina á milli þeirra.*

Mættisorka rafeinda með bylgjufall ψ_A, þ.e. V_A, er[9]
$$\begin{aligned} V_A &= \langle \psi_A\,|V(x)|\,\psi_A\rangle \\ &= \frac{1}{L}\int_0^L \psi_A^* V(x)\psi_A\,dx \end{aligned}$$
þar sem L er lengd einvíða kristallsins. Þar sem V er lotubundið nálgunarmætti skv. Krönig-Penney er $L = Na$ með N úr $\mathbb{N}$ og a fjarlægðin milli frumeinda kristallsins, heildum við yfir eina lotu og margföldum með N:
$$\begin{aligned} V_A &= \frac{N}{L}\int_0^a \psi_A^* V(x)\psi_A\,dx \\ &= \frac{N}{Na}\int_0^a \psi_A^* V(x)\psi_A\,dx \\ &= \frac{1}{a}\int_0^a \psi_A^* V(x)\psi_A\,dx \\ &= \frac{1}{a}\int_0^a |\psi_A|^2 V(x)\,dx \\ &= \frac{1}{a}\int_0^a 2\cos^2(kx)V(x)\,dx \\ &= \frac{1}{a}\int_0^a (1+\cos(2kx))V(x)\,dx \\ &= \frac{1}{a}\int_0^a \cos(2kx)V(x)\,dx \\ &= V_n \end{aligned}$$

[9] Væntigildi virkja $\widehat{Q}$ er skilgreint sem $\langle\widehat{Q}\rangle := \int \psi^*\,\widehat{Q}\,\psi\,d\tau$ þar sem ψ eru stöðluð eiginföll og $d\tau$ er örsmæðarrúmskiki.

Hér var notað að

$$1/a \int_0^a V(x)\,dx = 0.$$

Mættisorka ψ_A fyrir $k = n\pi/a$ með $n \in \mathbb{Z}\setminus\{0\}$ er $V_A = V_n$. Eins fæst að mættisorka ψ_B fyrir $k = n\pi/a$ er $V_B = -V_n$.

Hreyfiorka rafeindar með heildarbylgjufall ψ_A eða ψ_B er

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2\,k^2}{2m}.$$

Heildarorka rafeindarinnar fyrir $k = n\pi/a$ er summa hreyfiorkunnar og mættisorkunnar

$$E_A = E_{kin} - |V_A| = \frac{\hbar^2\,k^2}{2m} + V_n$$

$$E_B = E_{kin} + |V_B| = \frac{\hbar^2\,k^2}{2m} - V_n$$

þar sem öll orkugildin milli E_A og E_B eru ekki leyfileg. Rafeind með orku E_A er orkulægri en frjáls rafeind með sömu bylgjutölu. Aftur á móti er E_B orkuhærra. Á mynd (**??**) má sjá líkindadreifingarnar $\rho_A = |\psi_A|^2$ og $\rho_B = |\psi_B|^2$.

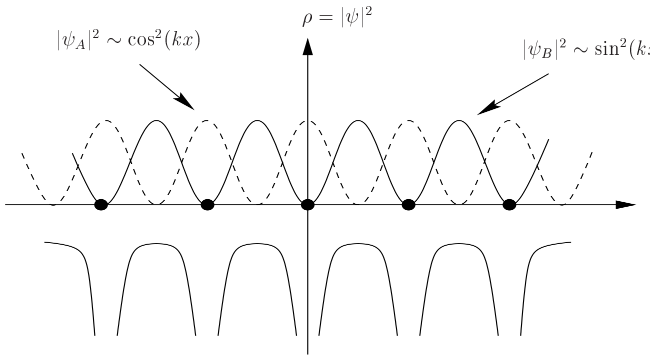


Figure 13: *Líkindadreifingarnar $|\psi_A|^2$ og $|\psi_B|^2$.*

Augljóst að líkindaþéttleiki ψ_A og ψ_B er mismunandi á frumeindunum sem mynda kristallagrindina. $|\psi_A|^2$ hefur hámark beint yfir frumeindunum en $|\psi_B|^2$ tekur þar lágmark. E_A er því orkulægra en E_B.

Athugasemd. *Í fyrstu nálgun eru orkugeilar allar eins: $2V_n$.*

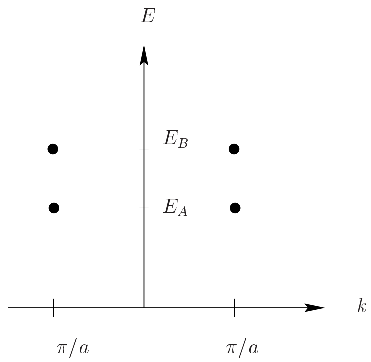


Figure 14: *Einu mögulegu gildin á heildarorku rafeindar í $k = \pm\pi/a$ eru $E_A = \hbar^2k^2/2m - V_1$ og $E_B = \hbar^2k^2/2m + V_1$.*

6.6 Virkur massi

Rafeind í einvíðum kristalli

Þegar rafeind er hraðað í rafsviði hlítir hún aflfræði Newtons skv. $F = m\,a$, þar sem a er hröðun og m massi rafeindar. En þegar rafeindin er í kristalli og henni hraðað í rafsviði virðist sem massi hennar breytist og þá er talað um svokallaðan *virkan massa* hennar. Skoðum þetta nánar hér á eftir þar sem bæði verður stuðst við skammtafræði og sígilda eðlisfræði:
Athugum rafeind sem er í einvíðum kristalli og í rafsviði $\mathcal{E}$; á hana verkar krafturinn $F = e\,\mathcal{E}$. Samkvæmt skammtafræði er hraða rafeindar í einvíðum kristalli lýst með grúpuhraðanum

$$v_g = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}. \tag{60}$$

Vinnan sem krafturinn $F = e\,\mathcal{E}$ framkvæmir á rafeindina, örsmæðarfærsluna $dx = v_g dt$, er skv. sígildri eðlisfræði $dW = F dx$ eða

$$dW = (e\,\mathcal{E})\,(v_g\,dt) = e\,\mathcal{E}\,\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}\,dt.$$

Með því að taka tímaafleiðuna af hraðanum v_g úr jöfnu (**??**) fæst

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E}{\partial k}\right) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial^2 E}{\partial^2 k}\frac{dk}{dt} = \frac{e\,\mathcal{E}}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}.$$

Kraftur sem verkar á frjálsa rafeind í rafsviði er skv. sígildri eðlisfræði

$$F = ma = m\frac{dv}{dt} = e\,\mathcal{E}$$

og með því að einangra massann fæst

$$m = e\,\mathcal{E}\left(\frac{dv}{dt}\right)^{-1}$$

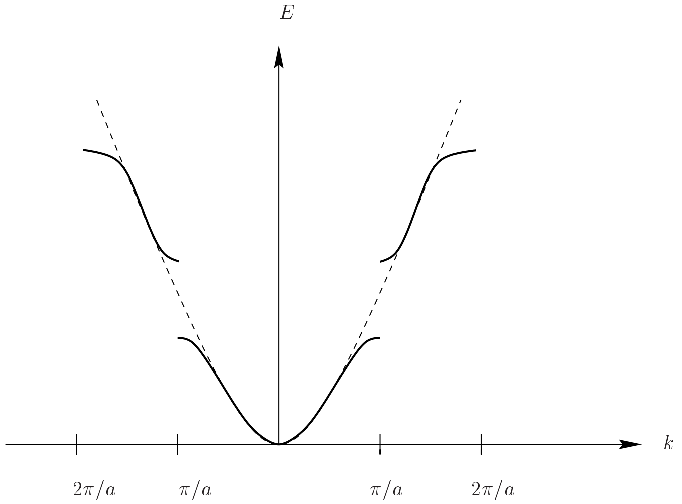


Figure 15: *Samband orku E og bylgjuvigurs k fyrir rafeind í einvíðum kristalli. Ósamfellur eru í $k = n\pi/a$ með n úr $\mathbb{Z}\setminus\{0\}$. Brotalínan táknar tengsl E og k fyrir frjálsa rafeind. Talað er um $]-\pi/a, \pi/a[$ sem 1. Brillouin-bilið.*

sem gefur tilefni til að skilgreina *virkan massa* rafeindar

$$\boxed{m^* := e\,\mathcal{E}\left(\frac{dv_g}{dt}\right)^{-1} = \hbar^2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)^{-1}} \tag{61}$$

Rafsviðið verkar á rafeindina í kristallinum eins og hún hafi massa skv. jöfnu (**??**).

Athugasemd. *Fyrir frjálsa rafeind eru tengsl orku og bylgjuvigurs*

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

þannig að

$$\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{m}.$$

Með því að bera þetta saman við skilgreiningu á virkum massa fæst $m^* = m$. Massi frjálsrar rafeindar er því jafn virka massanum í þessu tilfelli eins og við var að búast.

Í einvíðum kristalli má gera ráð fyrir að orka rafeindar sé [10]

$$E(k) = E_1 - 2A\cos(ka)$$

[10] Sjá Solymar [**?**] bls: 139.

þar sem k er bylgjutala, a fjarlægð milli frumeinda og E_1 og A fastar. Virki massinn er þá

$$m^*(k) = \frac{\hbar^2}{2Aa^2}\sec(ka).$$

Á mynd (**??**) má sjá E, v_g og m^* sem fall af bylgjuvigri k, annars vegar fyrir frjálsa rafeind og hins vegar fyrir rafeind í einvíðum kristalli (þ.e. í lotubundnu mætti). Á (k, v_g) grafi er bæði frjáls og bundin rafeind kyrr fyrir $k = 0$. Á (k, m^*) grafi fyrir rafeind í kristalli er virki massinn, m^*, jákvæður fyrir $|k| < \pi/2a$ og hröðun í rafsviði þyngir rafeindina í kristallinum þar til hún er óendanlega þung í $k = \pm\pi/2a$. Virki massinn er neikvæður fyrir $|k| > \pi/2a$ svo um er að ræða *holu* í því tilfelli.

Rafeind í þrívíðum kristalli

Í þrívíðum kristalli er krafti sem verkar á rafeind, með orku $E = E(k_x, k_y, k_z)$, lýst í rétthyrndu hnitakerfi með

$$\vec{F}(x, y, z) = m^*\,\vec{a}(x, y, z),$$

þar sem virki massinn m^* er $(2,0)-$þinur [11] (e. tensor) og $\vec{a}$ hröðunarvigur. Virki massinn er stefnuháður og það má rita hann sem 3×3 fylki þar sem hornalínustökin eru

$$\begin{aligned} m^*_{xx} &= \hbar^2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}\right)^{-1} \\ m^*_{yy} &= \hbar^2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2}\right)^{-1} \\ m^*_{zz} &= \hbar^2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2}\right)^{-1} \end{aligned}$$

og önnur fylkjastök eru

$$m^*_{xy} = \hbar^2\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x\,\partial k_y}\right)^{-1}$$

o.s.frv.

6.7 Fjöldi ástanda í borða

Könnum nú fjölda ástanda í orkuborða fyrir rafeind í kristalli. Gerum ráð fyrir að kristallurinn sé einvíður og miklu lengri en fjarlægðir milli frumeinda hans. Lotubundin skilyrði á bylgjufall rafeindar í kristallinum eru þá

$$\psi(x + L) = \psi(x) \qquad\qquad L = Na$$

þar sem L er lengd kristallsins og a er fjarlægð milli frumeinda og $L \gg a$. Samkvæmt setningu Blochs er $\psi(x) = e^{ikx}u(x)$ og

$$e^{ik(x+L)}\,u_k(x + L) = e^{ikx}u_k(x)$$

[11] Þinur af gerðinni (r, s), yfir endanlega vítt línulegt rúm yfir $\mathbb{R}$, er $\mathbb{R}-$línuleg vörpun

$$\underbrace{V^* \times \ldots \times V^*}_{r-\text{sinnum}} \times \underbrace{V \times \ldots \times V}_{s-\text{sinnum}} \to \mathbb{R}$$

þar sem $V^* = \mathrm{Lin}_{\mathbb{R}}(V, \mathbb{R})$ er nykurrúm rúmsins V, þ.e. rúm allra $\mathbb{R}-$línulegra falla $V \to \mathbb{R}$.

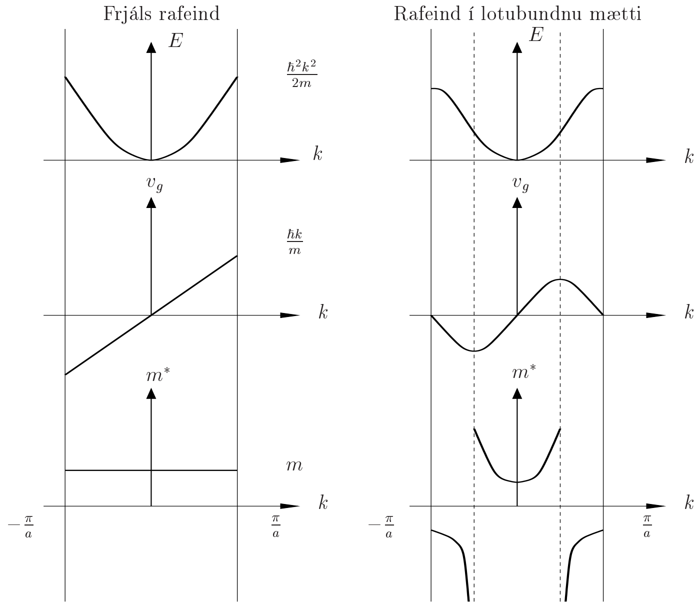


Figure 16: *Orka E, grúpuhraði v_g og virkur massi m^* sem fall af bylgjutölu k fyrir frjálsa rafeind og rafeind í lotubundnu mætti.*

þ.e.

$$u_k(x+L) = u_k(x)$$

og

$$e^{ikL} = 1$$

sem er uppfyllt þegar $kL = 2\pi M$ eða $k = 2\pi M/L$ með M úr $\mathbb{Z}$. Þar sem $L = Na$ er $k = 2\pi M/Na$. Hægt er að sýna, að fyrir gefið gildi á $n \geq 0$ úr $\mathbb{N}$, taki $E(k)$ í orkuborða hæsta og lægsta gildi á bilinu $[\, n\,\pi/a, (n+1)\,\pi/a\,]$ í punktunum

$$\begin{aligned} k_{max} &\equiv (n+1)\frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{Na} M_{max} \\ k_{min} &\equiv n\,\frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{Na} M_{min}. \end{aligned}$$

Fjölda jákvæðra k gilda er þá hægt að ákvarða útfrá mismuninum

$$M_{max} - M_{min} = \frac{N}{2}.$$

Þegar $n < 0$ er tekið með í reikninginn verður fjöldi k gilda í hverjum borða jafn N.

7 Málmar og einangrarar

Spurning: Hvers vegna er Be (4 leiðnirafeindir) og Mg (12 rafeindir) málmar en ekki einangrarar eins og C (6 rafeindir) ?

7.1 Virkur fjöldi frjálsra rafeinda

Fjöldi leiðnirafeinda fæst útfrá

$$F = m^* a$$

$$e\,\mathcal{E} = \left(\frac{1}{\hbar}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)^{-1} \frac{dv_g}{dt}$$

Summum $e\frac{d}{dt}\,(\,v_g)$ yfir allar rafeindir og fáum tímaafleiðuna af straumnum sem fæst vegna rafsviðs

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= \sum_{\text{rafeindir}} \frac{d}{dt}\,(e\,v_g) \\ &= \frac{1}{\hbar^2}\,e^2\,\mathcal{E} \sum_{\text{rafeindir}} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \\ &= \frac{1}{\hbar^2}\,e^2\,\mathcal{E}\,\frac{1}{\pi}\int \frac{d^2 E}{dk^2}\,dk \end{aligned}$$

þar sem summu er breytt í heildi með ástandsþéttleikann yfir dk sem dk/π.

Útskýring á $1/\pi$ liðnum hér á undan:
Höfum að

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

þannig að

$$\hbar^2 k^2 = \hbar^2 \pi^2 n^2 = p^2$$

eða

$$p^2 = \frac{h^2 n^2}{2} \quad \text{og því er} \quad p = \frac{h}{2} n_x.$$

Fjöldi k-gilda á lengdareiningu er því

$$dn_x = \frac{2}{h} dp_x = \frac{2}{h}\; d(\hbar k_x) = \frac{1}{\pi} dk_x.$$

Þar sem $n_x > 0$ er

$$dn_x = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\pi} dk_x.$$

Þéttleiki rafeinda á lengdareiningu í dk_x er því

$$dn_e = 2 dn_x = \frac{1}{\pi} dk_x,$$

þar sem margfaldað er með 2 vegna spuna.

Fyrir rafeindir í kristalli er:

$$\boxed{\frac{dI}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} e^2 \mathcal{E} \frac{1}{\pi} \int \frac{d^2E}{dk^2} dk}$$

Fyrir N frjálsar og óháðar rafeindir er $I = Nev$ svo

$$\frac{dI}{dt} = Ne\frac{dv}{dt}.$$

Einnig er $e\mathcal{E} = m\ dv/dt$ svo

$$\boxed{\frac{dI}{dt} = \frac{e^2 \mathcal{E}}{m} N}$$

Skilgreinum virkan fjölda rafeinda, N_{eff}, útfrá

$$\frac{dI}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} e^2 \mathcal{E} \frac{1}{\pi} \int \frac{d^2E}{dk^2} dk = \frac{e^2 \mathcal{E}}{m} N_{eff}$$

þannig að

$$N_{eff} := \frac{1}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \int \frac{d^2E}{dk^2} dk \qquad \text{við } T = 0 \text{ K}.$$

Gerum ráð fyrir að öll ástönd séu fullsetin upp að $E = E_a$ ($T = 0$ K) en öll hærri ástönd

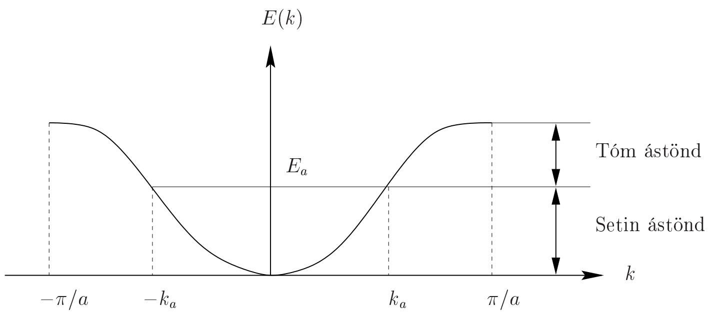


Figure 17: *Einvíður orkuborði sem er fullsetinn upp að $k = \pm k_a$ við $T = 0$ K.*

tóm, samanber mynd (**??**). Þá er

$$\begin{aligned} N_{eff} &= \frac{1}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \int_{-k_a}^{k_a} \frac{d^2E}{dk^2} dk \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \left[\left(\frac{dE}{dk}\right)_{k=k_a} - \left(\frac{dE}{dk}\right)_{k=-k_a} \right] \end{aligned}$$

þannig að

$$\boxed{N_{eff} = \frac{2m}{\pi\hbar^2} \left(\frac{dE}{dk}\right)_{k=k_a}}$$

Fjöldi rafeinda sem getur tekið þátt í leiðni er háður halla $E(k)$-ferils við hæsta fullsetna orkustig.

Athugasemd. *Við $k = \pi/a$ er $dE/dk = 0$ og því engin leiðni.*

7.2 Holur

Nú var virkur massi skilgreindur sem

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)^{-1}$$

þannig að

$$\frac{dI}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} e^2 \mathcal{E} \sum_{\text{setin ástönd}} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \tag{62}$$

$$= e^2 \mathcal{E} \sum_i \frac{1}{m_i^*} \tag{63}$$

þar sem summað er yfir öll setin ástönd. Hér á eftir verður jafna (**??**) skoðuð fyrir nokkur mismunandi tilfelli.

Ein rafeind í borða:
Þá er jafna (**??**) á forminu

$$\boxed{\frac{dI_e}{dt} = \frac{e^2 \mathcal{E}}{m^*}}$$

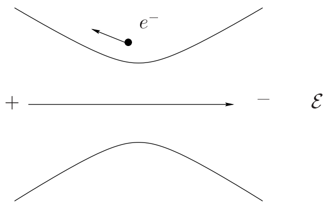


Figure 18: *Ein rafeind í borða. Stefna rafsviðsins $\mathcal{E}$ sést á myndinni og færsla rafeindarinnar.*

Borði fullsetinn:
Virkur fjöldi rafeinda er þá

$$N_{eff} = \frac{2}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{\partial E}{\partial k}\right)_{k=\frac{n\pi}{a}} = 0$$

svo jafna (**??**) gefur að

$$\frac{dI}{dt} = e^2\,\mathcal{E}\sum_i \frac{1}{m_i^*} = 0.$$

Eina rafeind vantar:
Ef rafeind númer j vantar gildir skv. jöfnu (**??**) að

$$\frac{dI_h}{dt} = e^2\,\mathcal{E}\sum_{i\neq j}\frac{1}{m_i^*}$$

Ef rafeind númer j er tekin með, fæst

$$\frac{dI}{dt} = e^2\,\mathcal{E}\left(\frac{1}{m_j^*} + \sum_{i\neq j}\frac{1}{m_i^*}\right) = 0$$

þ.e. fullur borði og því verður

$$\boxed{\frac{dI_h}{dt} = -e^2\,\mathcal{E}\,\frac{1}{m_j^*}}$$

Nú er $m_j^* < 0$ efst í borða þannig að

$$\boxed{\frac{dI_h}{dt} = \frac{e^2\,\mathcal{E}}{|m_j^*|}}$$

þ.e. sama jafna fyrir rafeindir og holur.

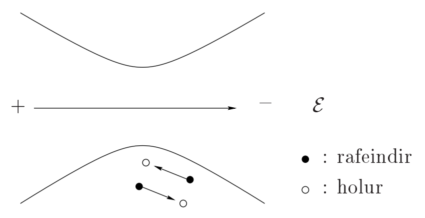


Figure 19: *Eina rafeind vantar í borða.*

8 Nokkrar skilgreiningar

Fjöldi ástanda með orku $\leq E$ er táknaður með

$$R(E).$$

Ástandsþéttleiki á rúmmálseiningu, $D(E)$, þ.e. fjölda ástanda með orku á bilinu E og $E+dE$ á rúmmálseiningu, er

$$D(E) := \frac{1}{V}\,\frac{dR(E)}{dE}.$$

Heildarfjöldi ástanda á rúmmálseiningu með orku á bilinu E til $E+dE$ er

$$\frac{N}{V} = \int D(E)\,dE$$

Líkindadreifingarfall fyrir sætni er táknað með

$$f(E).$$

Heildarfjöldi setinna ástanda á rúmmálseiningu er

$$n = \int D(E)\,f(E)\,dE$$

Heildarorka setinna ástanda á rúmmálseiningu er

$$E = \int D(E)\,f(E)\,E\,dE$$

9 Ástandsþéttleiki

Næst skulum við athuga hvernig finna má ástandsþéttleika í nokkrum mismunandi kerfum. Ástandsþéttleiki er þægilegt hugtak þegar unnið er með stór kerfi þar sem bilið milli orkustiga er mjög lítið. Í stað þess að telja orkustigin $\epsilon_1, \epsilon_2, \ldots$ er notað samfellt fall $D(\epsilon)$ sem segir til um fjölda orkustiga á orku- og rúmmálseiningu.

9.1 Agnir í kassa

Skoðum frjálsar agnir í teningslaga kassa með hliðarlengd L. Ástandsþéttleika fyrir slíkt kerfi er hægt að yfirfæra á mörg önnur tilfelli. Það má sýna að rúmmál kassans og massi agnanna er það eina sem hefur áhrif á ástandsþéttleikann, en til að einfalda reikninga höldum við okkur við kassann.

Óstaðlaðar lausnir Schrödinger-jöfnunnar í slíkum kassa má rita sem

$$\psi(x,y,z) = \sin\left(\frac{xn_x\pi}{L}\right)\sin\left(\frac{yn_y\pi}{L}\right)\sin\left(\frac{zn_z\pi}{L}\right),$$

þar sem n_x, n_y og n_z eru úr $\mathbb{Z}$. Þessar lausnir hafa orku

$$\boxed{\epsilon_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) = \frac{\hbar^2k^2}{2m}} \tag{64}$$

þar sem $k = \sqrt{k_x^2+k_y^2+k_z^2}$ og $k_i = n_i\pi/L$ með $i \in \{x,y,z\}$.
Ef L er mjög stórt er orkubilið $\pi^2\hbar^2/(2mL^2)$ mjög lítið. Þá er hægt að nálga ástandsþéttleikann með samfelldu falli $D(\epsilon)$. Táknum með $R(\epsilon)$ fjölda ástanda sem hefur orku minni en ϵ. Af jöfnu (**??**) sést að $R(\epsilon)$ er einn áttundi af rúmmáli kúlu [12] með radíus $r^2 = n_x^2+n_y^2+n_z^2$, þ.e.

$$r = \sqrt{\frac{2mL^2\epsilon}{\pi^2\hbar^2}}.$$

Þá er

$$R(\epsilon) = \frac{1}{8}\left(\frac{4\pi}{3}r^3(\epsilon)\right) = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\left(\frac{2mL^2\epsilon}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

Með því að diffra þetta m.t.t. ϵ fæst ástandsþéttleikinn

$$\boxed{D(\epsilon) = \frac{1}{V}\frac{dR(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{1}{V}\frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\sqrt{\epsilon} = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\sqrt{\epsilon},} \tag{65}$$

þar sem $V = L^3$ er rúmmál kassans.

Þessi niðurstaða er óháð tegund agnanna.

[12]Einn áttundi því $n_i \geq 0$.

References

[1] Alastair I. M. Rae: *Quantum Mechanics* 3. ed. , IOP Publishing Ltd. 1992.

[2] John J. Brehm & William J. Mullin: *Introduction to the structure of matter* , John Wiley and Sons. 1989.

[3] L. Solymar & D. Walsh: *Lectures on the Electrical Properties of Materials.* 5. ed. , Oxford Science Publications. 1993.

- Ziman líkanið, bls:130-134.
- Virkur massi, bls 138-141.
- Virkur fjöldi frjálsra rafeinda, bls:141-144.
- Fjöldi ástanda í borða, bls: 143-144.
- Málmar og einangrarar, bls:145.
- Holur, bls:145-147.

A Skýringar á táknum og föstum

Tákn	Skýring	Gildi
h	Fasti Planck	6.626×10^{-34} J · sek
$\hbar$	Fasti Planck á móti 2π	$h/2\pi$
c	Ljóshraðinn í tómarúmi	$2,998 \times 10^{8}$ m/sek
e	Rafhleðslan	$1,602 \times 10^{-19}$ C
k_B	Fasti Boltzmann	$1,381 \times 10^{-23}$ K/J
eV	Rafeindavolt	$1,602 \times 10^{-19}$J
N_A	Tala Avogadro	$6,023 \times 10^{23}$ mól^{-1}
m_e	Massi rafeindar	$9,109 \times 10^{-31}$ kg
		$0,511$ MeV/c^2
σ	Stefan-Boltzmann fasti	$5,67 \times 10^{-8}\, Wm^{-2}K^{-4}$
a_0	Bohr radíus	$5,292 \times 10^{-11} m$

Table 1: *Taflan sýnir nokkra fasta og gildi þeirra.*

Tákn	Skýring
u	Lotubundið fall sem Bloch-föll eru búin til úr.
$u_I(x)$	Bylgjufall með x á svæði I.
$u_{II}(x)$	Bylgjufall með x á svæði II.
u	Tímaóháð lausn Schrödinger-jöfnu.
T	Tímaháð lausn Schrödinger-jöfnu.
ψ	Bylgjufall sem er margfeldi u og T.
Ψ	Bylgjufall.
ϕ	Horn
ϕ_k	Planbylgja með bylgjuvigur k.
$\Phi(\phi)$	Bylgjufall.
θ	Horn.
$\Theta(\theta)$	Bylgjufall.
r	Radíus.
$R(r)$	Geislabylgjufall.
$P_l^m(\theta)$	Legendre margliða.
$Y_{lm}(\theta,\phi)$	Kúluföll.
$u_{nlm}(r,\theta,\phi)$	Lausn á Schrödinger-jöfnu í kúluhnitum,
	þar sem n, m og l eru skammtatölur.
$\mathbb{N}$	Mengi jákvæðra heilla talna, þ.e. $\{0,1,2,3,\ldots\}$.
$\mathbb{N}_+$	Mengi jákvæðra heilla talna fyrir utan núll, þ.e. $\{1,2,3,\ldots\}$.
$\mathbb{Z}$	Mengi heilla talna, þ.e. $\{\ldots,-3,-2,-1,0,1,2,3,\ldots\}$.
$\mathbb{R}$	Mengi rauntalna.
$\mathbb{C}$	Mengi tvinntalna.
E	Orka.
E_n	Strjál orkugildi háð skammtatölu n.
$D(E)$	Ástandsþéttleiki á rúmmálseiningu. Fjöldi ástanda með orku á
	bilinu E til $E+dE$ á rúmmálseiningu.
N	Heildarfjöldi ástanda.
n	Heildarfjöldi setinna ástanda á rúmmálseiningu.
n	Skammtatala.
n	Heiltala.
l	Skammtatala.
m	Skammtatala.

Table 2: *Taflan sýnir nokkur af þeim helstu táknum sem koma fyrir í fyrirlestranótunum.*