

Tarea 11: Física Atómica y Materia Condensada

Tomás Ricardo Basile Álvarez
316617194

June 5, 2022

Problema 1

Demostrar que la energía cinética de un gas de electrones libres a cero absoluto es:

$$E_c = \frac{3}{5} N \mathcal{E}_F$$

Donde \mathcal{E}_F es la energía de Fermi. Obtener expresiones para la presión $p = -\partial E / \partial V$ y el módulo de compresibilidad volumétrica $B = -V(\partial p / \partial V)$. Estimar la contribución a B de los electrones de conducción en potasio y comparar la respuesta con el resultado de una medición experimental de $B = 0.37 \times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$.

En clase estudiamos un gas de electrones en el que se consideraba que no había energía potencial y concluimos que la densidad de estados en función de la energía \mathcal{E} es (ecuación 12.17):

$$g(\mathcal{E}) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2}.$$

Como se consideraba que no había energía potencial, la energía \mathcal{E} es igual a la energía cinética.

Luego, si el gas se encuentra a una temperatura de $T = 0K$, los estados se llenan completamente desde la energía más baja hasta la energía de Fermi \mathcal{E}_F . Por lo tanto, para cualquier energía \mathcal{E} entre 0 y \mathcal{E}_F , hay $g(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ estados con esta energía. Entonces, si queremos la energía del gas, necesitamos multiplicar la energía \mathcal{E} por la cantidad de estados con esta energía $g(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ y sumar sobre todos los \mathcal{E} desde 0 hasta \mathcal{E}_F .

Es decir, la energía cinética del gas es:

$$\begin{aligned} E_c &= \int_0^{\mathcal{E}_F} \mathcal{E} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \\ &= \int_0^{\mathcal{E}_F} \mathcal{E} \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} \\ &= \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\mathcal{E}_F} \mathcal{E}^{3/2} d\mathcal{E} \\ &= \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{5} \mathcal{E}^{5/2} \Big|_0^{\mathcal{E}_F} \\ &= \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{5} \mathcal{E}_F^{5/2} \\ &= \frac{V(2m)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \frac{1}{5} \mathcal{E}_F^{5/2} \quad (1) \end{aligned}$$

Para que tenga la forma a la que buscamos llegar, podemos usar la expresión para la cantidad de electrones N en la ecuación 12.19 de las notas, que nos dice que $N = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3} (2m\mathcal{E}_F)^{3/2}$. Si despejamos esto, nos queda

que $V = N(3\pi^2\hbar^3) \frac{1}{(2m\mathcal{E})^{3/2}}$ y podemos sustituir esta expresión para V en el desarrollo que teníamos en (1):

$$\begin{aligned}
 E_c &= \frac{V(2m)^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \frac{1}{5} \mathcal{E}_F^{5/2} \\
 &= N(3\pi^2\hbar^3) \frac{1}{(2m\mathcal{E})^{3/2}} \frac{(2m)^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \frac{1}{5} \mathcal{E}_F^{5/2} \\
 &= N(3) \frac{1}{\mathcal{E}^{3/2}} \frac{1}{5} \mathcal{E}_F^{5/2} \\
 &= \boxed{\frac{3}{5} N \mathcal{E}_F}
 \end{aligned}$$

Ahora obtenemos la expresión para la presión $p = -\partial E/\partial V$. Para hacerlo, usamos la expresión de E a la que llegamos en la primera parte del problema:

$$p = -\partial E/\partial V$$

Sustituimos la expresión de E

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{3}{5} N \mathcal{E}_F \right) \\
 &= -\frac{3}{5} \frac{\partial}{\partial V} (N \mathcal{E}_F)
 \end{aligned}$$

Sustituimos la ecuación 12.20 de las notas para la energía de Fermi, $\mathcal{E}_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{3}{5} \frac{\partial}{\partial V} \left[N \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \right] \\
 &= -\frac{3}{5} \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 N^{5/3}}{2m} V^{-2/3} \right] \\
 &= -\frac{3}{5} \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 N^{5/3}}{2m} \left(-\frac{2}{3} \right) V^{-5/3} \\
 &= \frac{2}{5} \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 N^{5/3}}{2m V^{5/3}} \\
 &= \frac{2N}{5V} \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 N^{2/3}}{2m V^{2/3}}
 \end{aligned}$$

La segunda fracción en este producto es igual a \mathcal{E}_F , pues es $\left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}$, entonces nos queda:

$$p = \frac{2N}{5V} \mathcal{E}_F$$

Calculamos ahora $B = -V(\partial p/\partial V)$ usando esta expresión para p :

$$\begin{aligned}
 B &= -V \frac{\partial p}{\partial V} \\
 &= -V \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{2N}{5V} \mathcal{E}_F \right)
 \end{aligned}$$

Para hacer la derivada, sustituimos la expresión de \mathcal{E}_F de la ecuación 12.20, $\mathcal{E}_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}$, y

tenemos:

$$\begin{aligned}
B &= -V \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{2N}{5V} \mathcal{E}_F \right) \\
&= -V \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{2N}{5V} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \right] \\
&= -V \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{5m} \frac{N^{5/3}}{V^{5/3}} \right] \\
&= -V \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 N^{5/3}}{5m} \left(-\frac{5}{3} \right) V^{-8/3} \\
&= \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 N^{5/3}}{3m} V^{-5/3} \\
&= \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 N^{5/3}}{3m V^{5/3}} \\
&= \frac{2N}{3V} \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 N^{2/3}}{2m V^{2/3}}
\end{aligned}$$

La segunda fracción es igual a \mathcal{E}_F , por lo que nos queda que:

$$B = \frac{2N}{3V} \mathcal{E}_F$$

Vamos a estimar la contribución a B de los electrones de conducción de potasio. Para hacerlo, necesitamos la expresión $B = \frac{2N}{3V} \mathcal{E}_F$, para lo cual necesitamos la cantidad de electrones de conducción N por unidad de volumen V .

Para eso, usamos que la densidad del potasio es de $0.862g/cm^3 = 862000g/m^3$ [1] y su masa atómica es 39.06 [2]. Entonces, en 39.06g de potasio hay 6.022×10^{23} átomos y por lo tanto la cantidad de átomos en un m^3 de volumen es de $862000/39.06 \cdot 6.022 \times 10^{23} = 1.3279 \times 10^{28}$. El potasio tiene un electrón de valencia por átomo, por lo que este número de átomos es igual al número de electrones de conducción.

Entonces, en la expresión de $B = \frac{2N}{3V} \mathcal{E}_F$, podemos sustituir $N/V = 1.3279 \times 10^{28}$ electrones $/m^3$:

$$B = \frac{2}{3} (1.3279 \times 10^{28}) \mathcal{E}_F$$

También podemos sustituir la expresión de $\mathcal{E}_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m_e}$ de la ecuación 12.20 de las notas:

$$B = \frac{2}{3} (1.3279 \times 10^{28}) \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m_e}$$

Nuevamente usamos que $N/V = 1.3279 \times 10^{28}$ electrones por m^3 :

$$B = \frac{2}{3} (1.3279 \times 10^{28}/m^3) (3\pi^2 (1.3279 \times 10^{28}/m^3))^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m_e}$$

Al sustituir \hbar y la masa del electrón, nos queda que:

$$B = 2.9003 \times 10^9 N/m^2$$

Vemos que este valor es cercano, aunque no tanto al experimental $B = 3.7 \times 10^9 N/m^2$.

Problema 2.

Considerar una cadena unidimensional de N átomos idénticos separados por una distancia a . La teoría de electrones casi libres predice que cerca de la frontera de la primera zona de Brillouin el primer término de la expansión de Fourier del potencial periódico de la red $V = V_1 \cos(2\pi x/a)$ es el único que contribuye y que la función de onda se puede escribir de manera aproximada como:

$$\psi = \alpha \exp ikx + \beta \exp i(k - 2\pi/a)x$$

Demostrar que esta es una función de Bloch. Sustituir esta función de onda en la ecuación de Schroedinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

Multiplicar la ecuación resultante (a) por $\exp(-ikx)$ e integrar sobre toda la cadena, y (b) por $\exp[-i(k - 2\pi/a)x]$ e integrar sobre toda la cadena. Si se pide que las ecuaciones resultantes tengan una solución no trivial para α, β demostrar que la energía E para esta función de onda se puede escribir como:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi}{ma} \left\{ \left(\frac{\pi}{a} - k \right) \pm \left[\left(\frac{\pi}{a} - k \right)^2 + \left(\frac{amV_1}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}$$

¿Cuál es el valor de la brecha de energía para $k = \pi/a$? Demostrar que la forma de la curva de dispersión para k lejos de la frontera de la primera zona es la de la partícula libre.

Que ψ sea una función de Bloch significa que se puede escribir como $\psi(x) = e^{ikx}u(x)$ con $u(x)$ una función periódica con el mismo periodo que la cadena. En este caso la función ψ se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \psi &= \alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-2\pi/a)x} \\ &= e^{ikx} \left[\alpha + \beta e^{-2i\pi x/a} \right], \end{aligned}$$

lo cual ya tiene la forma $e^{ikx}u(x) = e^{ikx} [\alpha + \beta e^{-2i\pi x/a}]$, donde la función $u(x)$ es $\alpha + \beta e^{-2i\pi x/a}$, que se puede ver que tiene un periodo a , ya que:

$$\begin{aligned} u(x+a) &= \alpha + \beta e^{-2i\pi(x+a)/a} \\ &= \alpha + \beta e^{-2i\pi x/a} e^{-2i\pi} \\ &= \alpha + \beta e^{-2i\pi x/a} \\ &= u(x) \end{aligned}$$

Ahora vamos a sustituir esta función de onda en la ecuación de Schroedinger:

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = \mathcal{E}\psi \\ \Rightarrow &-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left(\alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-2\pi/a)x} \right) + V \left(\alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-2\pi/a)x} \right) = \mathcal{E} \left(\alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-2\pi/a)x} \right) \\ \Rightarrow &-\frac{\hbar^2}{2m} \left[-\alpha k^2 e^{ikx} - \beta (k - 2\pi/a)^2 e^{i(k-2\pi/a)x} \right] + V \left(\alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-2\pi/a)x} \right) = \mathcal{E} \left(\alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-2\pi/a)x} \right) \end{aligned}$$

a) Multiplicar la ecuación por e^{-ikx} e integrar sobre la cadena:

$$\begin{aligned} & \int_0^a -\frac{\hbar^2}{2m} e^{-ikx} \left[-\alpha k^2 e^{ikx} - \beta(k - 2\pi/a)^2 e^{i(k-2\pi/a)x} \right] dx + \int_0^a V e^{-ikx} \left(\alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-2\pi/a)x} \right) dx \\ &= \mathcal{E} \int_0^a e^{-ikx} \left(\alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-2\pi/a)x} \right) dx \\ &\Rightarrow \int_0^a \frac{\hbar^2 \alpha k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m} \beta(k - 2\pi/a)^2 e^{-2i\pi x/a} dx + \int_0^a V \alpha + V \beta e^{-2i\pi x/a} dx = \mathcal{E} \int_0^a \alpha + \beta e^{-2i\pi x/a} dx \end{aligned}$$

Sustituimos $V = V_1 \cos(2\pi x/a)$

$$\Rightarrow \int_0^a \frac{\hbar^2 \alpha k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m} \beta(k - 2\pi/a)^2 e^{-2i\pi x/a} dx + \int_0^a V_1 \cos(2\pi x/a) \alpha + V_1 \cos(2\pi x/a) \beta e^{-2i\pi x/a} dx = \mathcal{E} \int_0^a \alpha + \beta e^{-2i\pi x/a} dx$$

Hacemos ahora las integrales: la integral de $e^{-2i\pi x/a}$ es 0, porque al integrar desde 0 hasta a , se está integrando sobre un periodo completo de la exponencial imaginaria. Lo mismo con la integral de $\cos(2\pi x/a)$, que se realiza sobre un periodo de la función. Por último, la integral $\int_0^a \cos(2\pi x/a) e^{-2i\pi x/a} dx$ es igual a $\int_0^a \frac{1}{2} (e^{2i\pi x/a} + e^{-2i\pi x/a}) e^{-2i\pi x/a} dx = \frac{1}{2} \int_0^a 1 + e^{-4i\pi x/a} dx = \frac{a}{2}$ (porque la integral de la exponencial es 0).

Entonces, resolviendo las integrales nos queda que:

$$\begin{aligned} & \int_0^a \frac{\hbar^2 \alpha k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m} \beta(k - 2\pi/a)^2 e^{-2i\pi x/a} dx + \int_0^a V_1 \cos(2\pi x/a) \alpha + V_1 \cos(2\pi x/a) \beta e^{-2i\pi x/a} dx = \mathcal{E} \int_0^a \alpha + \beta e^{-2i\pi x/a} dx \\ &\Rightarrow \frac{\hbar^2 \alpha k^2}{2m} a + 0 + 0 + V_1 \beta \frac{a}{2} = \mathcal{E}(\alpha a + 0) \\ &\Rightarrow \frac{\hbar^2 \alpha k^2 a}{2m} + \frac{V_1 \beta a}{2} = \mathcal{E} \alpha a \\ &\Rightarrow \frac{\hbar^2 \alpha k^2}{2m} + \frac{V_1 \beta}{2} = \mathcal{E} \alpha \quad (1) \end{aligned}$$

b) Multiplicar por $\exp[-i(k - 2\pi/a)x]$ e integrar sobre la cadena:

$$\begin{aligned} & \int_0^a -\frac{\hbar^2}{2m} e^{-i(k-2\pi/a)x} \left[-\alpha k^2 e^{ikx} - \beta(k - 2\pi/a)^2 e^{i(k-2\pi/a)x} \right] dx + \int_0^a V e^{-i(k-2\pi/a)x} \left(\alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-2\pi/a)x} \right) dx \\ &= \mathcal{E} \int_0^a e^{-i(k-2\pi/a)x} \left(\alpha e^{ikx} + \beta e^{i(k-2\pi/a)x} \right) dx \\ &\Rightarrow \int_0^a \frac{\hbar^2 \alpha k^2}{2m} e^{2i\pi x/a} + \frac{\hbar^2}{2m} \beta(k - 2\pi/a)^2 dx + \int_0^a V \alpha e^{2i\pi x/a} + V \beta dx = \mathcal{E} \int_0^a \alpha e^{2i\pi x/a} + \beta dx \end{aligned}$$

Sustituimos $V = V_1 \cos(2\pi x/a)$

$$\Rightarrow \int_0^a \frac{\hbar^2 \alpha k^2}{2m} e^{2i\pi x/a} + \frac{\hbar^2}{2m} \beta(k - 2\pi/a)^2 dx + \int_0^a V_1 \cos(2\pi x/a) \alpha e^{2i\pi x/a} + V_1 \cos(2\pi x/a) \beta dx = \mathcal{E} \int_0^a \alpha e^{2i\pi x/a} + \beta dx$$

Hacemos las integrales: Al igual que en el inciso a), la integral de $e^{2i\pi x/a}$ y de $\cos(2\pi x/a)$ son 0 porque estamos integrando sobre un periodo completo. La integral $\int_0^a \cos(2\pi x/a) e^{2i\pi x/a} dx$ es igual a $\int_0^a \frac{1}{2} (e^{2i\pi x/a} + e^{-2i\pi x/a}) e^{2i\pi x/a} dx = \frac{1}{2} \int_0^a e^{4i\pi x/a} + 1 dx = \frac{a}{2}$. Por lo tanto, nos queda que:

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \int_0^a \frac{\hbar^2 \alpha k^2}{2m} e^{2i\pi x/a} + \frac{\hbar^2}{2m} \beta(k - 2\pi/a)^2 dx + \int_0^a V_1 \cos(2\pi x/a) \alpha e^{2i\pi x/a} + V_1 \cos(2\pi x/a) \beta dx = \mathcal{E} \int_0^a \alpha e^{2i\pi x/a} + \beta dx \\ &\Rightarrow 0 + \frac{\hbar^2}{2m} \beta(k - 2\pi/a)^2 a + \frac{V_1 \alpha a}{2} + 0 = \mathcal{E}(0 + \beta a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m}\beta(k-2\pi/a)^2a + \frac{V_1\alpha}{2}a &= \mathcal{E}\beta a \\ \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m}\beta(k-2\pi/a)^2 + \frac{V_1\alpha}{2} &= \mathcal{E}\beta \quad (2) \end{aligned}$$

Por lo tanto, tenemos las dos ecuaciones (1), (2), y vamos a pedir que tengan solución no trivial para α y β . Las ecuaciones que obtuvimos son:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2\alpha k^2}{2m} + \frac{V_1\beta}{2} &= \mathcal{E}\alpha \\ \frac{\hbar^2}{2m}\beta(k-2\pi/a)^2 + \frac{V_1\alpha}{2} &= \mathcal{E}\beta \end{aligned}$$

Simplificando un poco, nos queda:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mathcal{E}\right)\alpha + \frac{V_1}{2}\beta &= 0 \\ \frac{V_1}{2}\alpha + \left(\frac{\hbar^2}{2m}(k-2\pi/a)^2 - \mathcal{E}\right)\beta &= 0 \end{aligned}$$

Por lo tanto, tenemos un sistema de ecuaciones para α, β . Son ecuaciones homogéneas, por lo que la única forma de que se obtenga una solución no trivial es que el determinante del sistema sea igual a 0:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mathcal{E}\right)\left(\frac{\hbar^2}{2m}(k-2\pi/a)^2 - \mathcal{E}\right) - \frac{V_1}{2}\frac{V_1}{2} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\hbar^4 k^2}{4m^2}(k-2\pi/a)^2 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\mathcal{E} - \frac{\hbar^2}{2m}(k-2\pi/a)^2\mathcal{E} + \mathcal{E}^2 - \frac{V_1^2}{4} &= 0 \\ \Rightarrow \mathcal{E}^2 + \left[-\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m}(k-2\pi/a)^2\right]\mathcal{E} + \frac{\hbar^4 k^2}{4m^2}(k-2\pi/a)^2 - \frac{V_1^2}{4} &= 0 \\ \Rightarrow \mathcal{E}^2 + \left[-\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m}\left(k^2 - \frac{4\pi k}{a} + \frac{4\pi^2}{a^2}\right)\right]\mathcal{E} + \frac{\hbar^4 k^2}{4m^2}(k-2\pi/a)^2 - \frac{V_1^2}{4} &= 0 \\ \Rightarrow \mathcal{E}^2 + \left[-\frac{\hbar^2 k^2}{m} + \frac{2\pi\hbar^2 k}{ma} - \frac{2\pi^2\hbar^2}{ma^2}\right]\mathcal{E} + \frac{\hbar^4 k^2}{4m^2}\left(k^2 - \frac{4k\pi}{a} + \frac{4\pi^2}{a^2}\right) - \frac{V_1^2}{4} &= 0 \end{aligned}$$

Podemos resolver esta ecuación cuadrática usando la fórmula general para ecuaciones cuadráticas:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{-\left[-\frac{\hbar^2 k^2}{m} + \frac{2\pi\hbar^2 k}{ma} - \frac{2\pi^2\hbar^2}{ma^2}\right] \pm \sqrt{\left[-\frac{\hbar^2 k^2}{m} + \frac{2\pi\hbar^2 k}{ma} - \frac{2\pi^2\hbar^2}{ma^2}\right]^2 - 4\left(\frac{\hbar^4 k^2}{4m^2}\left(k^2 - \frac{4k\pi}{a} + \frac{4\pi^2}{a^2}\right) - \frac{V_1^2}{4}\right)}}{2} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\pi\hbar^2 k}{ma} + \frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2} \pm \sqrt{\frac{1}{4}\left[-\frac{\hbar^2 k^2}{m} + \frac{2\pi\hbar^2 k}{ma} - \frac{2\pi^2\hbar^2}{ma^2}\right]^2 - \left(\frac{\hbar^4 k^2}{4m^2}\left(k^2 - \frac{4k\pi}{a} + \frac{4\pi^2}{a^2}\right) - \frac{V_1^2}{4}\right)} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2\pi}{ma}\left(\frac{\pi}{a} - k\right) \pm \sqrt{\frac{\hbar^4 k^4}{4m^2} + \frac{\pi^2\hbar^4 k^2}{m^2 a^2} + \frac{\pi^4\hbar^4}{m^2 a^4} - \frac{\hbar^4 k^3\pi}{m^2 a} + \frac{\hbar^4\pi^2 k^2}{m^2 a^2} - \frac{2\pi^3\hbar^4 k}{m^2 a^3} - \frac{\hbar^4 k^4}{4m^2} + \frac{\hbar^4 k^3\pi}{m^2 a} - \frac{\hbar^4 k^2\pi^2}{m^2 a^2} + \frac{V_1^2}{4}} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2\pi}{ma}\left(\frac{\pi}{a} - k\right) \pm \sqrt{\frac{\pi^2\hbar^4 k^2}{m^2 a^2} + \frac{\pi^4\hbar^4}{m^2 a^4} - \frac{2\pi^3\hbar^4 k}{m^2 a^3} + \frac{V_1^2}{4}} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2\pi}{ma}\left(\frac{\pi}{a} - k\right) \pm \frac{\pi\hbar^2}{ma}\sqrt{k^2 + \frac{\pi^2}{a^2} - \frac{2\pi k}{a} + \frac{m^2 a^2 V_1^2}{4\hbar^4 \pi^2}} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2\pi}{ma}\left(\frac{\pi}{a} - k\right) \pm \frac{\pi\hbar^2}{ma}\sqrt{\left(k - \frac{\pi}{a}\right)^2 + \frac{m^2 a^2 V_1^2}{4\hbar^4 \pi^2}} \\ &= \boxed{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2\pi}{ma}\left[\left(\frac{\pi}{a} - k\right) \pm \sqrt{\left(k - \frac{\pi}{a}\right)^2 + \frac{m^2 a^2 V_1^2}{4\hbar^4 \pi^2}}\right]} \end{aligned}$$

Que es el resultado al que se nos pedía llegar.

¿Cuál es el valor de la brecha de energía para $k = \pi/a$?

Hacemos $k = \pi/a$ y reemplazamos en la expresión para \mathcal{E} a la que habíamos llegado:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi}{ma} \left[\left(\frac{\pi}{a} - k \right) \pm \sqrt{\left(k - \frac{\pi}{a} \right)^2 + \frac{m^2 a^2 V_1^2}{4\hbar^4 \pi^2}} \right] \\
 &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} + \frac{\hbar^2 \pi}{ma} \left[\left(\frac{\pi}{a} - \frac{\pi}{a} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{\pi}{a} - \frac{\pi}{a} \right)^2 + \frac{m^2 a^2 V_1^2}{4\hbar^4 \pi^2}} \right] \\
 &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} + \frac{\hbar^2 \pi}{ma} \left[\pm \sqrt{\frac{m^2 a^2 V_1^2}{4\hbar^4 \pi^2}} \right] \\
 &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \pm \frac{\hbar^2 \pi}{ma} \frac{ma V_1}{2\hbar^2 \pi} \\
 &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \pm \frac{V_1}{2}
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, la energía con signo $+$ es $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} + \frac{V_1}{2}$ y con signo $-$ es $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} - \frac{V_1}{2}$, la diferencia entre estas energías es V_1 .

Demostrar que la forma de la curva de dispersión para k lejos de la frontera de la primera zona es la de la partícula libre.

Partimos de la curva de dispersión a la que habíamos llegado antes:

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi}{ma} \left[\left(\frac{\pi}{a} - k \right) \pm \sqrt{\left(k - \frac{\pi}{a} \right)^2 + \frac{m^2 a^2 V_1^2}{4\hbar^4 \pi^2}} \right]$$

y consideramos un valor de k muy grande. Entonces, dentro de la raíz cuadrada predomina el primer término, pues depende de k y es por lo tanto mucho mayor al segundo término. Por lo tanto, nos queda:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi}{ma} \left[\left(\frac{\pi}{a} - k \right) \pm \sqrt{\left(k - \frac{\pi}{a} \right)^2} \right] \\
 &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi}{ma} \left[\frac{\pi}{a} - k \pm \left(k - \frac{\pi}{a} \right) \right]
 \end{aligned}$$

El término entre corchetes depende linealmente de k , mientras que el primer término $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ depende cuadráticamente, por lo que si k es muy grande, sólo predomina el cuadrático y nos queda:

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

Este resultado es la energía de una partícula libre.

Problema 3.

Considerar una cadena circular de N átomos separados una distancia a

- a) Empleando funciones de onda tipo Bloch demostrar que los valores permitidos de k están dados por la condición:

$$k = \frac{2\pi s}{L} = \frac{2\pi s}{Na}$$

con $s = 0, 1, 2, \dots, N-1$

La función de onda de tipo Bloch tiene la forma:

$$\psi(x) = e^{ikx}u(x),$$

donde $u(x)$ es una función periódica de periodo a . Como estamos en una cadena circular de N átomos, la variable x representa ahora la distancia a lo largo de la circunferencia, que tiene un perímetro total de L . Además, como en este perímetro se colocan N átomos separados una distancia a , se cumple que $L = Na$.

Por lo tanto, el valor x representa el mismo punto sobre la cadena que el valor $x + L$ (ya que al sumar L solamente damos una vuelta completa a la circunferencia). Entonces, eso significa que $\psi(x) = \psi(x + L)$, por lo tanto:

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

Usamos la definición de la función de onda:

$$\Rightarrow e^{ikx}u(x) = e^{ik(x+L)}u(x+L)$$

Sustituimos $L = Na$

$$\Rightarrow e^{ikx}u(x) = e^{ik(x+L)}u(x+Na)$$

Como u es periódica de periodo a , entonces $u(x + Na) = u(x)$

$$\Rightarrow e^{ikx}u(x) = e^{ik(x+L)}u(x)$$

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

$$\Rightarrow e^{ikx} = e^{ikx}e^{ikL}$$

$$\Rightarrow e^{ikL} = 1$$

Esto implica que kL tiene que ser un múltiplo de 2π . En particular, se tiene que $kL = 2\pi s$ (con s un entero):

$$kL = 2\pi s$$

$$\Rightarrow k = \frac{2\pi s}{L}$$

Sustituimos $L = Na$

$$\Rightarrow k = \frac{2\pi s}{Na},$$

con s un entero.

Además, como vimos en clase, k tiene que estar en la primera zona de Brillouin, por lo que k es menor a $2\pi/a$. Esto implica que los valores posibles de s son solamente $0, 1, \dots, N-1$.

- b) **Emplear la aproximación de enlace apretado con interacción entre primeros vecinos para los electrones π en benceno. Demostrar que los niveles de energía son:**

$$E_1 = -\alpha - 2\gamma$$

$$E_2 = -\alpha - \gamma$$

$$E_3 = -\alpha + \gamma$$

$$E_4 = -\alpha + 2\gamma$$

donde el segundo y tercer nivel son doblemente degenerados.

Una vez que se aplica la aproximación de enlace apretado, vimos en clase que se llega a que la energía depende de k como (ecuación 12.75 de las notas):

$$E(k) = E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(ka),$$

donde E_ϕ es eigenvalor de la función de onda iónica $\phi(x)$ que se propone en el modelo de enlace apretado y α y γ se definen como integrales que vimos en clase en la ecuación 12.74.

En benceno se tienen $N = 6$ átomos ordenados de forma circular, por lo que según el inciso anterior, los valores posibles de k son $k = \frac{2\pi s}{Na}$ con $s = 0, 1, 2, 3, 4, 5$. Por lo tanto, las energías posibles son:

– $s = 0$:

$$\begin{aligned} E_0 &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(ka) \\ &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos\left(\frac{2\pi(0)}{6a}a\right) \\ &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(0) \\ &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \end{aligned}$$

– $s = 1$:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(ka) \\ &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos\left(\frac{2\pi(1)}{6a}a\right) \\ &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(\pi/3) \\ &= E_\phi - \alpha - 2\gamma(1/2) \\ &= E_\phi - \alpha - \gamma \end{aligned}$$

– $s = 2$:

$$\begin{aligned} E_2 &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(ka) \\ &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos\left(\frac{2\pi(2)}{6a}a\right) \\ &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(2\pi/3) \\ &= E_\phi - \alpha - 2\gamma(-1/2) \\ &= E_\phi - \alpha + \gamma \end{aligned}$$

– $s = 3$:

$$\begin{aligned} E_3 &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(ka) \\ &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos\left(\frac{2\pi(3)}{6a}a\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(\pi) \\
&= E_\phi - \alpha - 2\gamma(-1) \\
&= E_\phi - \alpha + 2\gamma
\end{aligned}$$

– $s = 4$:

$$\begin{aligned}
E_4 &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(ka) \\
&= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos\left(\frac{2\pi(4)}{6a}a\right) \\
&= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(4\pi/3) \\
&= E_\phi - \alpha - 2\gamma(-1/2) \\
&= E_\phi - \alpha + \gamma
\end{aligned}$$

– $s = 5$:

$$\begin{aligned}
E_5 &= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(ka) \\
&= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos\left(\frac{2\pi(5)}{6a}a\right) \\
&= E_\phi - \alpha - 2\gamma \cos(5\pi/3) \\
&= E_\phi - \alpha - 2\gamma(1/2) \\
&= E_\phi - \alpha - \gamma
\end{aligned}$$

Entonces vemos que hay 4 posibles energías, algunas de ellas degeneradas. Las energías son (ignorando el término E_ϕ):

$$\begin{aligned}
&-\alpha - 2\gamma \\
&-\alpha - \gamma \text{ (Con degeneración doble)} \\
&-\alpha + \gamma \text{ (Con degeneración doble)} \\
&-\alpha + 2\gamma
\end{aligned}$$

Problema 4.

Encontrar en los valores reportados en tablas tres elementos con coeficiente de Hall negativos. ¿Cuántos electrones de valencia tienen estos metales? ¿Por qué son positivos los portadores de carga?

Primero obtendremos los datos de elementos con coeficientes de Hall negativos. En la página 315 de la referencia [3], se muestra la siguiente tabla con coeficientes de Hall de distintos metales.

metal	e/a	Hall coefficient at 300 K $R_H^{300\text{ K}} (\times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{A}\cdot\text{s})$
Li	1	-15
Na	1	-25.8
K	1	-35
Cu	1	-5.07
Ag	1	-8.8
Au	1	-7.08
Mg	2	-8.3
Ca	2	-17.8
Zn	2	5.5
Cd ^a	2	3.9 (13.9)
Al	3	-3.44
In	3	-0.216
Sn	4	-0.22
Pb	4	0.098
As		450
Sb		-198
Bi		-54 000

Figure 1: Coeficientes de Hall para elementos puros, obtenida de [3].

En esa referencia el coeficiente de Hall se define con un signo opuesto a como lo definimos nosotros en clase, por lo que nos interesan los elementos con signo positivo en esta tabla. Entre ellos se encuentra el Zinc, el Cadmio y el Plomo.

¿Cuántos electrones de valencia tienen estos metales?

Los electrones de valencia vienen también en la tabla (en la columna de electrones por átomo, e/a), pero podemos obtenerlos también revisando la configuración electrónica de los elementos:

- **Zinc:** Según [5], la configuración electrónica es $3d^{10}4s^2$, por lo que se tienen dos electrones de valencia.
- **Cadmio:** Según [5], la configuración electrónica es $4d^{10}5s^2$, por lo que se tienen dos electrones de valencia.
- **Plomo:** Según [5], la configuración electrónica es $6s^26p^2$, por lo que se tienen 4 electrones de valencia.

¿Por qué son positivos los portadores de carga?

Esto se debe a que tienen varios electrones de valencia. Sabemos que si hay N celdas unitarias ocupadas, en cada zona de Brioullin hay $2N$ estados electrónicos disponibles.

Entonces, Zn, Cd, Pb con 2, 2 y 4 electrones de valencia, tienen totalmente ocupada la banda de valencia y esperaríamos que eso signifique que deben de ser aislantes. Sin embargo, como vimos en clase, si

consideramos a la zona de Brioullin en dos dimensiones (para una red cristalina de cuadrado a por simplicidad), entonces la primera zona de Brioullin es un cuadrado de lado $2\pi/a$. Además, la esfera de Fermi en este caso se trata de un círculo de radio $2\sqrt{\pi}/a$ (por lo que hay estados dentro del círculo de Fermi pero fuera de la primera zona de Brioullin y estados dentro de la zona de Brioullin pero fuera del círculo de Fermi).

Luego, si se incluye el efecto del potencial periódico en la red, esto hace que se deforme el círculo de Fermi y que baje la energía de los estados fuera de la primera zona de Brillouin. Por lo tanto quedan estados electrónicos ocupados en la segunda zona de Brioullin y entonces quedan huecos en la primera zona.

Esto permite que los huecos se muevan fácilmente en el sólido (y los electrones también siguen moviéndose fácilmente). Entonces, hay materiales como estos en los que predomina el movimiento de los huecos y por tanto los portadores de carga son positivos. En otros materiales similares puede haber movimiento de huecos pero seguir predominando el de electrones, por lo que la constante de Hall será positiva [4].

Problema 5 Tarea 10.

Calcular el número n_0 de electrones por unidad de volumen de la banda de conducción del litio, el cobre y el aluminio usando los siguientes valores de la energía de Fermi. *Li*: $4.72eV$, *Cu*: $7.00eV$ y *Al*: $11.63eV$. Comparar los resultados con el número de electrones de valencia por unidad de volumen en estos elementos.

Para calcular este número, usamos la ecuación 12.19 de las notas, que dice que si la energía de Fermi de un material es \mathcal{E}_F , entonces el número de partículas en un gas de Fermi es:

$$\frac{V}{3\pi^2\hbar^3}(2m\mathcal{E}_F)^{3/2},$$

donde V es el volumen ocupado y m es la masa del electrón. Luego, el número de electrones por unidad de volumen se obtiene dividiendo por V , por lo que tenemos:

$$n_0 = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3}(2m\mathcal{E}_F)^{3/2}$$

Ahora solamente hay que sustituir las variables en esta ecuación para cada caso:

- Litio: Sustituimos $\mathcal{E}_F = 4.72eV$ y las constantes

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{1}{3\pi^2(6.582119569 \times 10^{-16}eV \cdot s)^3}(2(0.511 \times 10^6eV/c^2)(4.72eV))^{3/2} \\ &= 4.6566 \times 10^{28} \text{ electrones } /m^3 \end{aligned}$$

- Cobre: Sustituimos $\mathcal{E}_F = 7eV$ y las constantes

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{1}{3\pi^2(6.582119569 \times 10^{-16}eV \cdot s)^3}(2(0.511 \times 10^6eV/c^2)(7eV))^{3/2} \\ &= 8.4103 \times 10^{28} \text{ electrones } /m^3 \end{aligned}$$

- Aluminio: Sustituimos $\mathcal{E}_F = 11.63eV$ y las constantes

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{1}{3\pi^2(6.582119569 \times 10^{-16}eV \cdot s)^3}(2(0.511 \times 10^6eV/c^2)(11.63eV))^{3/2} \\ &= 1.8011 \times 10^{29} \text{ electrones } /m^3 \end{aligned}$$

Calculamos ahora también el número de electrones de valencia por unidad de volumen de estos elementos.

- Litio: La densidad del litio es de $0.534g/cm^3$ según [1], lo que significa que en un m^3 se tienen $534000g$ de litio. Además, por la definición del número de Avogadro N_A y como la masa atómica del Litio es 6.938 [2], entonces en $6.938g$ de litio se tienen N_A átomos.

Eso significa que en $1m^3$, en donde hay $534000g$ de Litio, se tienen $534000/6.938 \cdot N_A = 4.635 \times 10^{28}$ átomos de Litio. Luego, cada átomo de Litio tiene solamente un electrón en la capa de valencia (pues la configuración es $1s^22s$) y entonces la cantidad de electrones de valencia es igual a la cantidad de átomos. Por lo tanto, hay 4.635×10^{28} electrones de valencia por m^3 .

Esto coincide muy bien con el valor obtenido antes para los electrones de conducción de 4.6566×10^{28} electrones $/m^3$.

-
- Cobre: La densidad del cobre es de $8.96g/cm^3$ según [1], lo que significa que en un m^3 se tienen $8960000g$ de cobre. Además, por la definición del número de Avogadro N_A y como la masa atómica del cobre es 63.546 [2], entonces en $63.546g$ de cobre se tienen N_A átomos.

Eso significa que en $1m^3$, en donde hay $8960000g$ de cobre, se tienen $8960000/63.546 \cdot N_A = 8.49103 \times 10^{28}$ átomos de cobre. Luego, cada átomo de cobre tiene solamente un electrón en la capa de valencia (pues la configuración es $3d^{10}4s^1$) y entonces la cantidad de electrones de valencia es igual a la cantidad de átomos. Por lo tanto, hay 8.49103×10^{28} electrones de valencia por m^3 .

Esto coincide muy bien con el valor obtenido antes para los electrones de conducción de 8.4103×10^{28} electrones $/m^3$.

- Aluminio: La densidad del litio es de $2.702g/cm^3$ según [1], lo que significa que en un m^3 se tienen $2702000g$ de aluminio. Además, por la definición del número de Avogadro N_A y como la masa atómica del aluminio es 26.981 [2], entonces en $26.981g$ de aluminio se tienen N_A átomos.

Eso significa que en $1m^3$, en donde hay $2702000g$ de aluminio, se tienen $2702000/26.981 \cdot N_A = 6.0307 \times 10^{28}$ átomos de aluminio. Luego, cada átomo de aluminio tiene tres electrones de valencia (pues la configuración es $[Ne]3s^23p^1$) y entonces la cantidad de electrones de valencia es igual a la cantidad de átomos multiplicada por 3. Por lo tanto, hay 1.8092×10^{29} electrones de valencia por m^3 .

Esto coincide muy bien con el valor obtenido antes para los electrones de conducción de 1.8011×10^{29} electrones $/m^3$.

Referencias

- [1] “Density of Elements Chart.” Density of Elements Chart – Angstrom Sciences Elements Density Table, <https://www.angstromsciences.com/density-elements-chart>.
- [2] “IUPAC Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights.” IUPAC Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, <https://www.ciaaw.org/>.
- [3] Mizutani, Uichiro. Introduction to the Electron Theory of Metals. Cambridge University Press, 2007.
- [4] Simon, Steven H. The Oxford Solid State Basics. Oxford University Press, 2013.
- [5] “Atomic Spectra Database - Energy Levels Form.” NIST, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels.form.html>.