

# 1 Hladiny atomů, molekul a pevných látek.

## Hladiny atomu

### Kvantová čísla a výstavbový princip

Hlavní kvantové číslo  $n$  souvisí s velikostí a tvarem orbitalů. Vedlejší kvantové číslo  $l$  souvisí s tvarem orbitalů a s energií a magnetické kvantové číslo  $m$  s prostorovou orientací orbitalů. Posledním kvantovým číslem  $s$  je spinové číslo.

Všechny orbitály o stejné hodnotě hlavního kvantového čísla  $n$  řadíme do jedné elektronové vrstvy neboli slupky. Vrstvy označujeme buď čísly 1,2,3,...nebo písmeny K, L, M,...

Vedlejší kvantové číslo nabývá hodnot od 0 do  $n-1$ . Charakterizuje orbitální moment hybnosti elektronu a tvar (prostorovou náročnost) orbitalu.

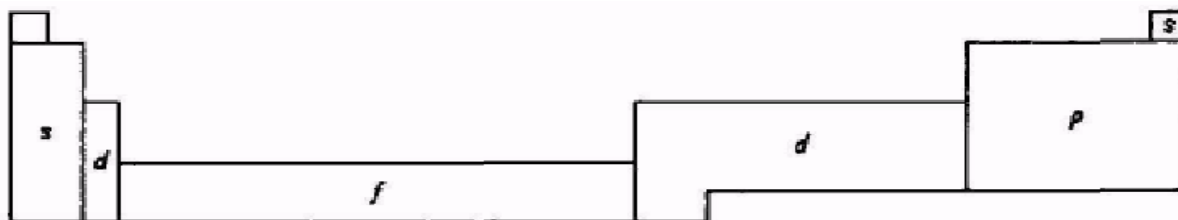
Triviální značení

0 – orbital typu s

1 – orbital typu p

2 – orbital typu d

3 – orbital typu f



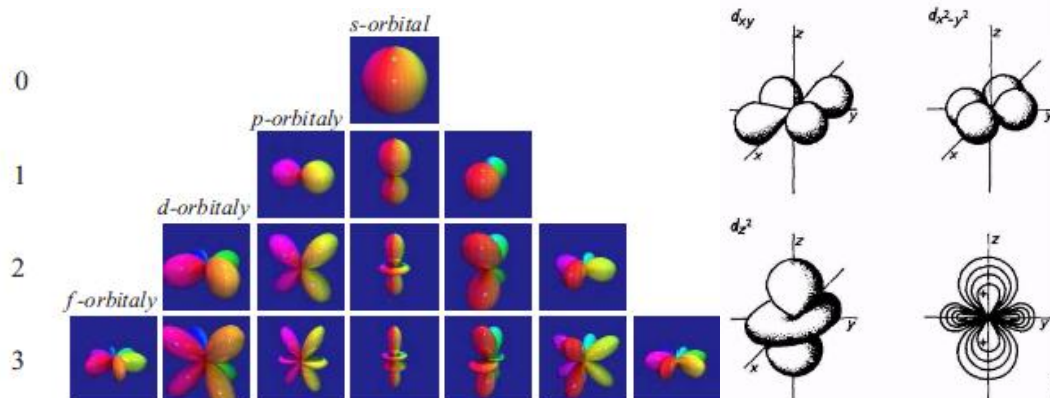
Orbitály, které mají stejné dvojice kvantových čísel  $n$  a  $l$ , tvoří podslupky - energetické hladiny (elektrony v nich mají stejnou energii) a nazýváme je degenerované orbitály (např. třikrát, pětkrát, sedmkrát; obecně  $(2l+1)$ -krát degenerované orbitály – číslo  $m$  nabývá hodnot od  $-l$ ,  $-l+1, \dots, l+1$ ). Vlivem magnetického pole se mohou degenerované podslupky rozštěpit – Zeemanův jev.

Kvantová čísla  $n$ ,  $l$  a  $m$  plně charakterizují každý orbital. Pro charakterizaci elektronu v orbitalu se zavádí magnetické spinové kvantové číslo  $s$ , které může nabývat hodnot  $s = \pm 1/2$ . Protože v každém orbitalu mohou být jen dva elektrony, lišící se od sebe opačným spinem, je celkový počet elektronů v elektronové vrstvě, charakterizované hlavním kvantovým číslem  $n$ , dán počtem  $2n^2$ .

Energie jednotlivých hladin pro atom vodíku:

$$E = -\frac{1}{8} \frac{me^4}{\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

Hlavní kvantové číslo	Vedlejší kvantové číslo	Magnetické kvantové číslo	orbitaly	
1	0	0	1s	1s
2	0	0	2s	2s
	1	-1,0,1	2p	2p <sub>x</sub> 2p <sub>y</sub> 2p <sub>z</sub>
3	0	0	3s	3s
	1	-1,0,1	3p	3p <sub>x</sub> 3p <sub>y</sub> 3p <sub>z</sub>
	2	-2,-1,0,1,2	3d	3d <sub>xy</sub> 3d <sub>yz</sub> 3d <sub>xz</sub> 3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 3d <sub>z<sup>2</sup></sub>
4	0	0	4s	4s
	1	-1,0,1	4p	4p <sub>x</sub> 4p <sub>y</sub> 4p <sub>z</sub>
	2	-2,-1,0,1,2	4d	4d <sub>xy</sub> , 4d <sub>yz</sub> , 4d <sub>xz</sub> , 4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 4d <sub>z<sup>2</sup></sub>
	3	-3,-2,-1,0,1,2,3	4f	??



## Zápis elektronické konfigurace

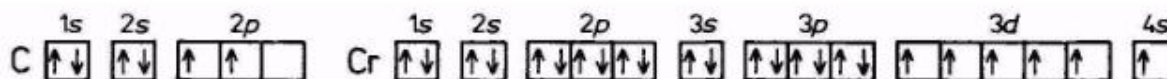
Energetické hladiny značíme číslem udávajícím hodnotu hlavního kvantového čísla a písmenem  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , nebo  $f$  zastupujícím příslušnou hodnotu vedlejšího kvantového čísla. Počet elektronů na dané hladině se vyznačuje jako index vpravo nahoře. Zápis pořadí jednotlivých orbitalů se řídí jejich energií (viz. VÝSTAVBA ELEKTRONOVÉHO OBALU – 2 pravidlo).

Např. : Uhlík má konfiguraci:  $1s^2 2s^2 2p^2$

Chrom (a jiné)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$  se vyjadřuje (pomocí konfigurace předchozího vzácného plynu):  $\text{Cr} = [\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ . Navíc zde dochází k výjimce:

Energie  $d$  orbitalu, který je zcela nebo z poloviny zaplněný, je nižší než energie nejbližšího  $s$  orbitalu. Proto v případě  $d^4$  a  $d^9$  prvků dochází k přeskočení jednoho elektronu z  $s$  orbitalu do orbitalu  $d$ . Např. elektronová konfigurace chromu je:  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ , nikoliv  $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$ .

Grafické znázornění elektronové konfigurace atomu pomocí rámečků:



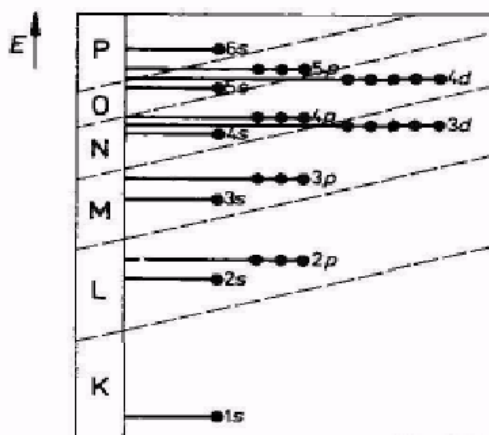
## VÝSTAVBA ELEKTRONOVÉHO OBALU

Zaplňování jednotlivých hladin elektrony se řídí následujícími pravidly:

**1. Pauliho vylučovací princip:** V každém orbitalu mohou být nejvýše dva elektrony, lišící se svým spinovým kvantovým číslem  $s$ . (Dva fermiony se nemohou nacházet ve stejném stavu, jejich stavy se musí lišit alespoň v jednom kvantovém čísle).

**2. Princip minimální energie:** Snahou každého atomu je nabýt elektronové konfigurace s co nejnižší energií. První se obsazují orbitály s nejnižší energií. Energie orbitalu závisí na protonovém čísle.

Madelungovo pravidlo:  $n + 1$ , někdy též ve spojení s principem minima energie označované jako výstavbový princip. Toto pravidlo je pouze empirickým pravidlem, ze kterého existují výjimky. Pořadí podslupek podle energetických hladin (splňující pravidlo  $n+1$ ) můžeme získat pomocí výstavbového trojúhelníka (viz. níže).



**3. Hundovopavidlo:** Elektrony ve volném atomu jsou rozděleny mezi degenerované orbitály tak, aby dříve, než dojde ke sdružování elektronů do páru s opačným (antiparalelním) spinem, bylo co nejvíce možných orbitalů obsazeno jedním (nepárovým) elektronem se stejným spinem (**pravidlo maximální multiplicity**).

*Souvislosti mezi strukturou elektronových obalů a fyzikálně-chemickými vlastnostmi*

1. Podobné chemické chování je dáno podobným uspořádáním vnějších (valenčních) elektronových vrstev atomů (alkalické kovy, kovy alkalických zemin, halogeny, vzácné plyny aj.).
2. Nejstálejší jsou atomy s plně obsazenými elektronovými vrstvami. (případně polo obsazenými hladinami)
3. Nejreaktivnější jsou prvky, které se svou strukturou nejvíce blíží vzácným plynům.
4. Řada vlastností je těsně spjata s valenčními elektrony.

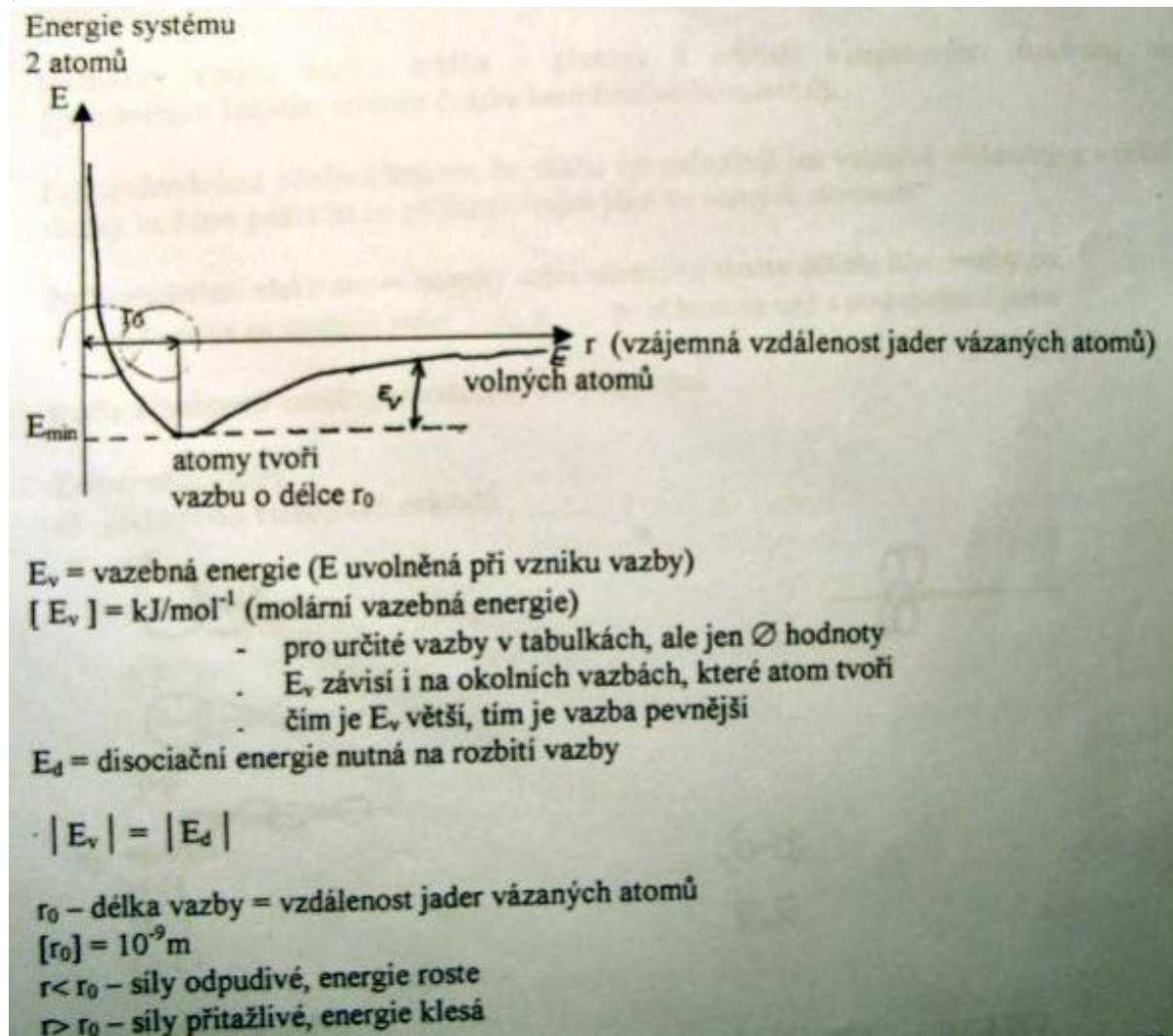
Valenční elektrony jsou ty, které má atom prvku navíc vzhledem k elektronové konfiguraci předcházejícího vzácného plynu.

Periodicita vlastností vedla k vytvoření periodické tabulky. Prvky jsou v tabulce uspořádány podle stoupajícího protonového čísla do sedmi vodorovných řad —period. Délka period a tvar tabulky se volí tak, aby prvky podobných chemických vlastností (jsou dány podobnou elektronovou konfigurací vnější valenční vrstvy) byly umístěny pod sebou. Tím vytvářejí skupiny.

## Hladiny v molekule

Vazebná energie energie = - disociační energie = energie uvolněná po vzniku vazby.

Analyticky lze spočítat pouze  $\text{He}^+$ . Pro výpočet hladin se používá řada aproximací (born oppenheimerova, adiabatická) a metod výpočtů (ab initio, semiempirické, VB, LCAO).



### **Podmínka rovnováhy a stability pro dvouatomovou molekulu**

Pro potenciál  $U(R)$  dvouatomové molekuly dostáváme *podmínku stability a podmínku rovnováhy* ve tvaru:

$$\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R=R_0} = 0,$$

$$\left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R=R_0} \geq 0.$$

## Rotační a vibrační stavy molekul

molekula .... n-atomů ... 3n stupňů volnosti

3 translační ( $\leftrightarrow$  pohyb těžiště)

3 rotační (2 u lineární molekuly)

3n-6 (3n-5) vnitřní (= vibrační)

+ elektronové stavy

Už odtransformováno od translačního pohybu.

Jádra konají pomalé pohyby okolo rovnovážných poloh a elektrony je adiabaticky sledují - elektrony vytvářejí efektivní interakční potenciály mezi jádry  $U(r)$ .

$$\left( \frac{p_r^2}{2m} + U(r) + \frac{L^2}{2I} \right) \psi = \varepsilon \psi$$

$$\psi = \mathfrak{R}(r) \cdot Y(\vartheta, \varphi)$$

$$\left( \frac{p_r^2}{2m} + U(r) \right) \mathfrak{R}(r) = \varepsilon_v \mathfrak{R}(r)$$

$$\frac{L^2}{2I} Y = \varepsilon_r Y \quad \rightarrow \quad \frac{L^2}{2mr^2} \approx \frac{L^2}{2ma^2} = \frac{L^2}{2I}$$

$$L^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$$

$$m = -l, \dots, l \quad \varepsilon_r = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}$$

Harmonická aproximace

$$\left( \frac{p_r^2}{2m} - D + \frac{1}{2} k(r-a)^2 \right) \mathfrak{R}(r) = \varepsilon_v \mathfrak{R}(r)$$

Celkově:

$$E = E_T + \varepsilon_r + \varepsilon_v = \frac{\hbar^2}{2M} K^2 - D + \hbar \omega_o \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

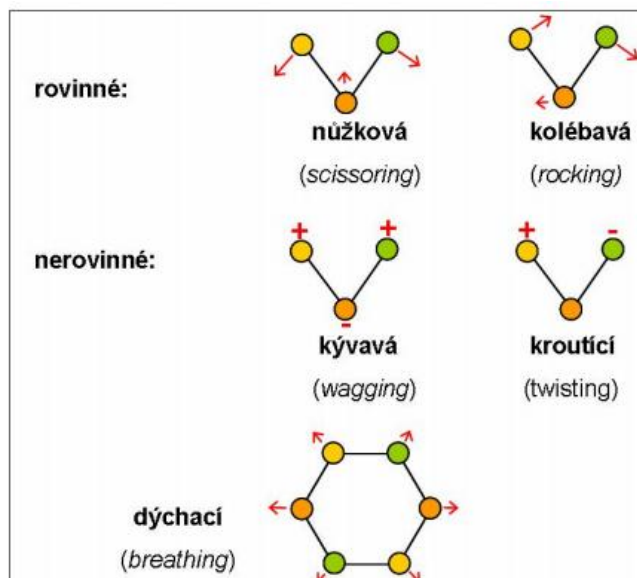
$$\omega_o = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad I = ma^2$$

V molekule se zavádí vnitřní souřadnice tzv. valenčně silové souřadnice (valenční, rovinná deformační, mimorovinná deformační a torzní). Jejich kombinací se zavedou nové souřadnice tzv. normální souřadnice, v nichž má hamiltonián diagonální formu a celková energie je součtem energií jednotlivých normálních vibračních modů.

$$\Theta_{\{n\}}(\{\zeta\}) = \prod_{i=1}^{3N-6} \vartheta_{n_i}^i(\zeta_i) \quad , \quad E_{\{n\}}^{vibr} = \sum_{i=1}^{3N-6} h f_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right)$$

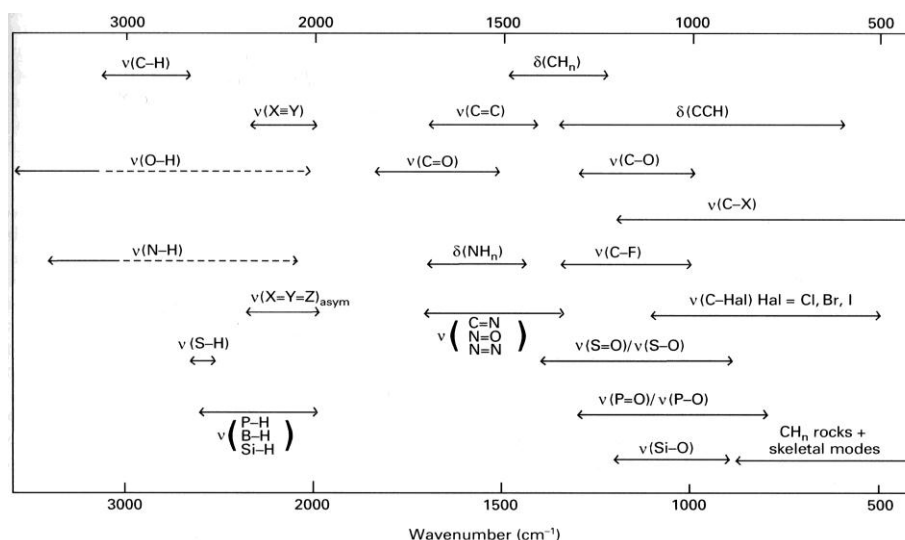
## Charakterizace vibračních módů:

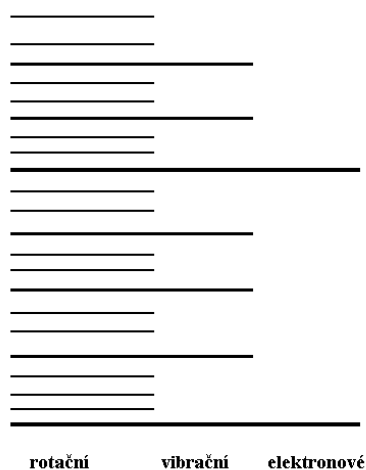
- změna jedné valenčně silové souřadnice- mód valenční, rovinný deformační, mimorovinný deformační a torzní
- změna několika souřadnic: rovinné (nůžkové, kolébavé), nerovinné (kývavá, kroucí, dýchací).



### Některé charakteristické vibrace:

<b>C (sp<sup>1</sup>) – H</b>	3300 cm <sup>-1</sup>	<b>C (sp<sup>2</sup>) = O</b>	1700 cm <sup>-1</sup>
<b>C (sp<sup>2</sup>) – H</b>	3020 cm <sup>-1</sup>	<b>C (sp<sup>2</sup>) = N</b>	1650 cm <sup>-1</sup>
<b>C (sp<sup>3</sup>) – H</b>	2960 cm <sup>-1</sup>	<b>C (sp<sup>1</sup>) ≡ C (sp<sup>1</sup>)</b>	2050 cm <sup>-1</sup>
<b>O – H</b>	3680 cm <sup>-1</sup>	<b>C (sp<sup>2</sup>) = C (sp<sup>2</sup>)</b>	1650 cm <sup>-1</sup>
<b>S – H</b>	2570 cm <sup>-1</sup>	<b>C (sp<sup>3</sup>) - C (sp<sup>3</sup>)</b>	900 cm <sup>-1</sup>
<b>N – H</b>	3500 cm <sup>-1</sup>	<b>P = O</b>	1270 cm <sup>-1</sup>





	H <sub>2</sub>	HCl	Cl <sub>2</sub>
D(eV)	4.4	4.3	2.5
$\hbar\omega_0$ (eV)	0.53	0.39	0.069
$\frac{\hbar^2}{2I}$ (eV)	$9.3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$

Uvedena tabulka energií slouží pro uvědomění si řádových velikostí jednotlivých členů.

### Elektronové stavy molekul

Použijme přiblížení molekulových orbitalů (MO). MO je jednoelektronovou vlnovou funkcí (její prostorovou částí) protože je vypočítaná v jednoelektronovém přiblížení. Stav, který popisuje, může být neobsazený nebo obsazený nejvýše dvěma elektrony. Molekuly v základním stavu mají většinou sudý počet elektronů, které jsou obsazeny po dvou v energeticky nejnižších MO. Výjimky tvoří (elektronicky) excitované stavy molekul a molekuly s nespárovanými elektrony. MO můžeme označit jako vazebný, protivazebný (antivazebný) či nevazebný podle toho, zda jeho obsazení elektronem zvyšuje, snižuje nebo neovlivňuje energetickou stabilizaci molekuly. Termíny vazebný a protivazebný lze použít také místně: pokud má MO v některé části molekuly (mezi jádry, fragmenty, skupinami) uzlovou plochu, je zde antivazebný, pokud v tomto místě uzlovou plochu nemá, je (lokálně) vazebný. Nejdůležitější roli v životě molekul hrají hraniční orbitály (FMO). Jsou to MO na rozhraní mezi obsazenými a neobsazenými. Mezinárodní akronym pro nejvyšší obsazený MO je HOMO a pro nejnižší neobsazený MO je LUMO. Jedenkrát obsazený MO bývá označován jako SOMO. Oxidace znamená odebrání elektronu z HOMO, mírou její snadnosti je ionizační energie, která je dána energií HOMO. Redukce je přijetím elektronu do LUMO, její energetické nároky vyjadřuje elektronová afinita, která je dána energií LUMO. HOMO rozhoduje o donorních vlastnostech a LUMO o akceptorních vlastnostech molekuly. Excitace elektronu z HOMO do LUMO je energeticky nejméně náročnou excitací (elektronový přechod s největší vlnovou délkou). Většinu strukturních rysů molekul a jejich reaktivitu lze kvalitativně posoudit a vysvětlit pomocí vlastností a interakcí hraničních orbitalů.



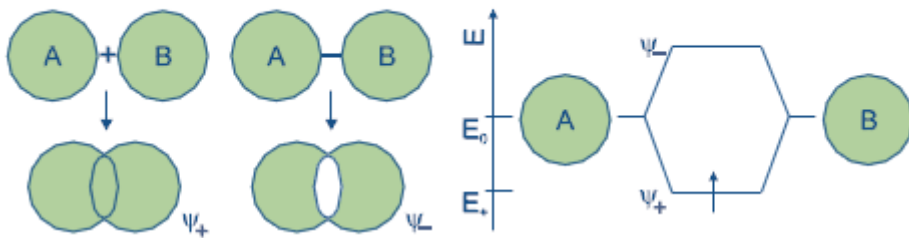
## Molekula H<sub>2</sub>

$$\Phi_{(VB)} = \psi_A(1) \psi_B(2) \pm \psi_A(2) \psi_B(1)$$

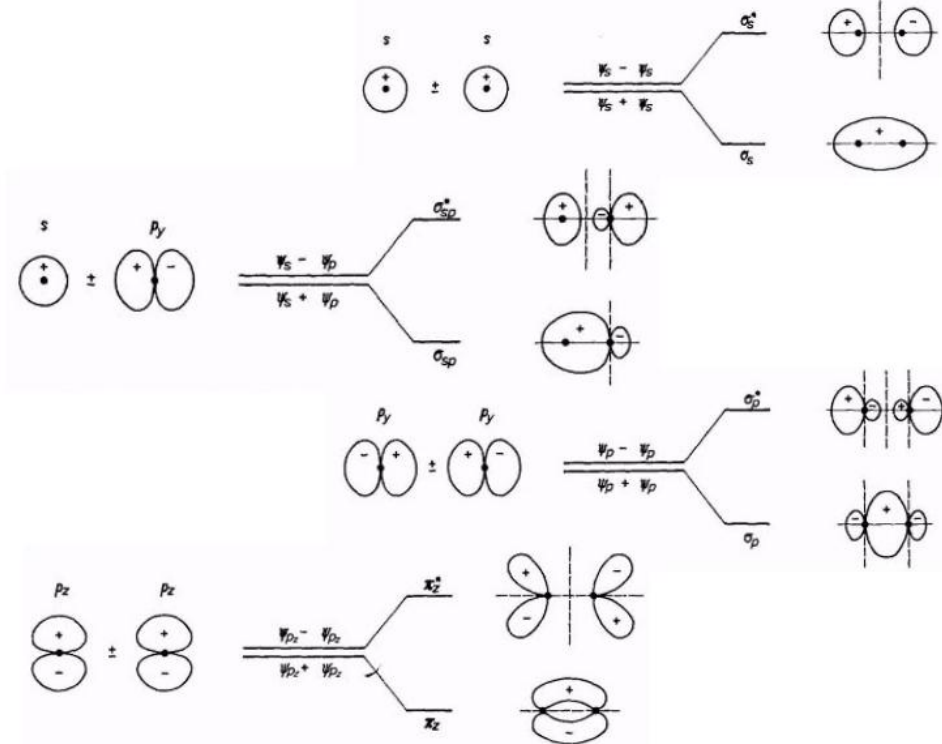
$\Phi_{(VB)+}$  popisuje molekulu vodíku  
v základním stavu,

$\Phi_{(VB)-}$  popisuje první  
excitovaný stav molekuly vodíku.

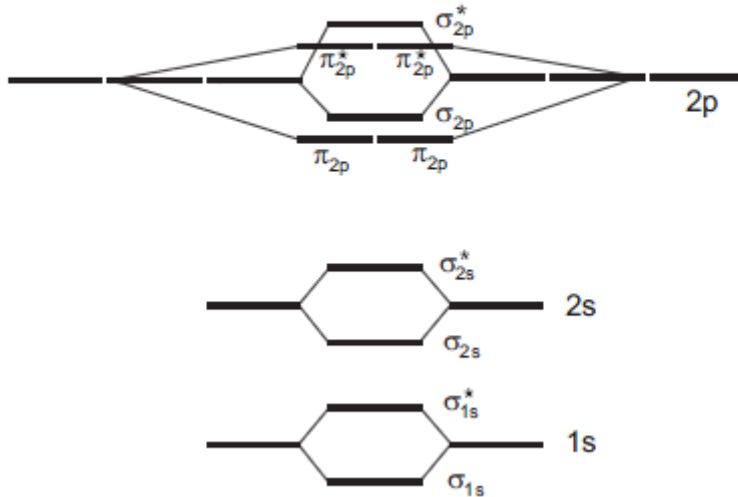
Obrázek 3.1: Konstrukce vazebné  $\psi_+$  a antivazebné  $\psi_-$  molekulové vlnové funkce z atomových orbitalů A a B a energetické schéma vzniku vazebného a antivazebného stavu.



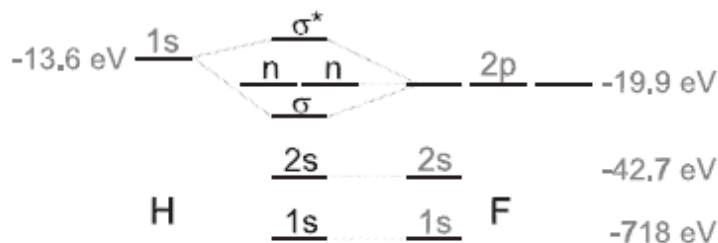
Příklad konstrukce složitějších molekulových vazebných a antivazebných orbitalů



Obrázek 3.3: Schéma pro tvorbu molekulových orbitalů pro homonukleární dvouatomovou molekulu. Toto schéma je např. platné pro homonukleární diatomické molekuly prvků 2. periody, tedy pro  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$  a  $\text{N}_2$ . Pro  $\text{O}_2$  a  $\text{F}_2$  je energie orbitalu  $\sigma_{2p}$  nižší než energie orbitalů  $\pi_{2p}$ .



Obrázek 3.6: Schéma kombinace atomových orbitalů (uvedeny jsou jejich energie) při tvorbě molekulových orbitalů molekuly HF.



část elektronů zůstává v původních AO (vnitřní AO), zbylé elektrony obsazují MO podle Pauliho vylučovacího principu spolu s Hundovým obsazovacím pravidlem – nejnižší celková energie systému. Molekuly můžeme charakterizovat i počtem  $\sigma$  a  $\pi$  vazeb.

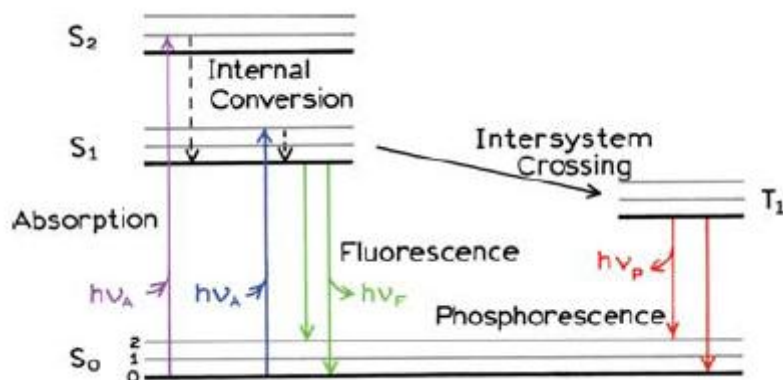
Za  $\sigma$ , resp.  $\pi$  vazbu považujeme takové obsazení vazebného  $\sigma$  nebo  $\pi$  orbitalu, které není kompenzováno obsazením odpovídajících protivazebných  $\sigma^*$  nebo  $\pi^*$  orbitalů.

### Singletní a tripletní stavy v molekulách

Je-li ve všech obsazených MO po dvou elektronech (dle Pauliho principu s opačnou orientací spinu), složky spinu dvojic elektronů se kompenzují a celkový spin všech elektronů (elektronový spin molekuly) je nula. Z výrazu pro **multiplicitu stavu**  $2S + 1$  pro nulu dostáváme  $2 \times 0 + 1 = 1$ , tedy jediný stav celkového spinu. Je-li celkový spin elektronů v molekule nula, říkáme, že molekula je v **singletovém stavu (většina stavů)**. Při jediném

nespárovaném elektronu (radikálové molekuly) je multiplicita  $2 \times 1/2 + 1 = 2$  a říkáme, že molekula je v dubletovém stavu. Jsou-li dva elektrony nespárované (např. molekula kyslíku v základním stavu a některé excitované stavy molekul; ve dvou různých orbitalech je po jednom elektronu se stejnou orientací spinu) je multiplicita  $2 \times 1 + 1 = 3$ ; takový stav je tripletem (odpovídá stavu, kdy prostorová část vlnové funkce je antisymetrická vůči výměně elektronů; lze realizovat projekci spinu do osy  $z = -1, 0, 1$ ). Tripletní stavy jsou vždy níže (díky výměnnému integrálu) než singletní. Tripletní a singletní stavy moc mezi sebou nereagují. Změna stavu mezi tripletním a singletním stavem je možná díky spin orbitální interakci.

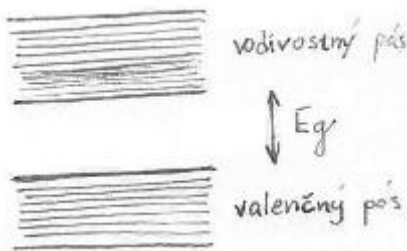
Jablonského diagram



## Hladiny v pevných látkách

Tohle je vzaty z wiki matfyz ze státnicových otázek pro Bc.

Podľa kvantovej predstavy môžu elektróny v látke nadobúdať iba určité stavy dané kvantovými číslami, ktorých energia je kvantovaná. Keďže v látke sa nachádza ohromné množstvo atómov, ktoré spolu interagujú, pôvodné hladiny atómov sa rozštiepia na veľké množstvo veľmi blízkych energetických hladín (je ich tak veľa, že sa dajú považovať za kontinuum - zhruba koľko atómov v interakcii, toľko rozštiepených čiar). Existujú však energie, ktoré elektrón nemôže nadobúdať - typicky v látke existujú pásy energií, kde sú prístupné stavy, a pásy, kde stavy nie sú - striedajúce sa pásy dovolených a zakázaných energií tvoria **pásovú štruktúru**. (obr.)



Stavov v dovolenom páse je také veľké množstvo, že možno zaviesť funkciu **hustoty stavov**  $\rho(E)$  tak, že  $\rho(E)dE$  je objemová hustota počtu prístupných stavov s energiou v intervale  $(E, E + dE)$ . Pre kovy je hustota stavov úmerná odmocnине z energie  $E$ . Ukážeme to z jednoduchého **modelu voľných nezávislých elektrónov**. Opäť použijeme predstavu o kmitových módoch v kocke látky: každý elektrón je popísaný štyrmi kvantovými číslami, troma súradnicami v  $k$ -priestore a jedným spinovým, ktoré nadobúda hodnoty buď  $+1/2$ , alebo  $-1/2$ . Preto počet možných stavov v intervale vlnových čísel  $(k, k + dk)$  je (Rayleighovo vzťah pre elektrón so spinom)

$$\rho(k)dk = \frac{8}{\pi^2} k^2 dk$$

ktorý vyjadríme pomocou energie elektrónu:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \implies k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E^{1/2}}, \quad dk = \frac{dk}{dE} dE = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{2} E^{-1/2} dE$$

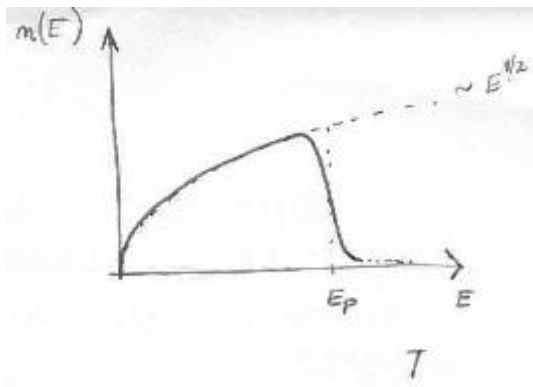
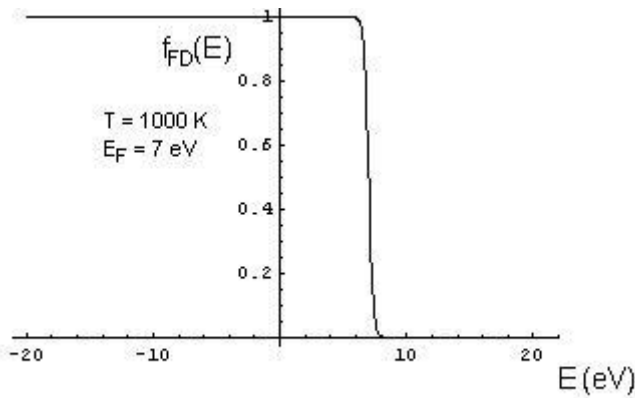
$$\rho(E)dE = \frac{4}{\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE$$

V látke je obyčajne oveľa viac prístupných stavov, ako elektrónov, preto nie všetky stavy sú obsadené. Jeden stav môže byť obsadený maximálne jedným elektrónom. Pre počet obsadených stavov platí

$$n(E)dE = \rho(E) f_{FD}(E) dE = \frac{\rho(E) dE}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$

kde  $E_F$  je **Fermiho energia**. Vo výraze vystupuje Fermiho-Diracovo rozdelenie; je to pravdepodobnosť, že stav s energiou  $E$  bude obsadený fermiónom:

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$



Ak dosadíme do Fermiho-Diracovho rozdelenia energiu  $E = E_F$ , zistíme, že pravdepodobnosť obsadenia stavu s Fermiho energiou je 1/2. To môžeme využiť na spočítanie Fermiho energie: predstavme si látku pri nulovej teplote. Vtedy sú všetky elektróny v najnižších stavoch a FD rozdelenie je ostrý schod na Fermiho energii. Počet obsadených stavov v jednotkovom objeme je potom počet všetkých elektrónov  $n_e$ :

$$\int_0^\infty \rho(E) f_{FD}(E) dE = \int_0^{E_F} \rho(E) \cdot 1 dE = \int_0^{E_F} \frac{4}{\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE = n_e$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2}{4} \right)^{2/3} n_e^{2/3}$$

čo zhruba zodpovedá energii elektrónu v objeme, ktorý mu z celkového objemu pripadá. Pre kovy je teda Fermiho energia úmerná  $n^{2/3}$ , kde  $n$  je koncentrácia elektrónov a na teplote závisí iba slabso. Pre ilustráciu, Fermiho energia pre meď je 7 eV, je to teda omnoho viac než tepelná energia  $kT$ . Z Fermiho energie ľahko spočítame Fermiho rýchlosť

$$E_F = \frac{1}{2} m v_F^2 \implies v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}$$

čo sa dá považovať za rýchlosť vodivostného elektrónu.

### Brillouinove zóny

Samozrejme, elektróny v kryštalickej látke nie sú voľné, ale pohybujú sa v poli mriežky. Môžeme si predstaviť deBroglieho vlnu, ako putuje kryštálom. Predstavme si dvojrozmerný

kubický kryštál s mriežkovou konštantou  $a$ . Nech sa vlna pohybuje šikmo doprava hore v smere zvierajúcom s osou  $y$  uhol  $\theta$ . Pokiaľ je vlnová dĺžka väčšia než mriežková konštanta, k difrakcii nedochádza a elektrón sa pohybuje voľne. Ak však vlnová dĺžka spĺňa Braggovu podmienku pre difrakciu na zvislej rovine

$$2a \sin \theta = n\lambda$$

dochádza k difrakcii a takáto vlna sa kryštálom nemôže pohybovať. Obdobná podmienka platí pre vodorovné roviny. V reči vlnového vektora vlna s  $\mathbf{k}$  vektorom difraktuje, ak

$$k_x = \frac{m\pi}{a}, \quad k_y = \frac{n\pi}{a}$$

Vlny s menšími vektormi  $\mathbf{k}$  sa budú pohybovať kryštálom voľne. Oblasť  $\mathbf{k}$ -priestoru, v ktorej ležia konce týchto  $\mathbf{k}$ -vektorov sa nazýva **prvá Brillouinova zóna** a v našom prípade má tvar štvorca. V prípade trojrozsomernej mriežky je táto oblasť teleso s povrchom mnohostenu, ktorého tvar závisí na type mriežky kryštálu.

Na hranici 1. Brillouinovej zóny ležia vektory, ktoré elektrón nemôže mať ako svoj vlnový vektor. Taká vlna by bola stojatá a nikam sa nešírila.

Za hranicou sa nachádza 2. Brillouinova zóna povolených  $k$ -vektorov, potom ďalšia hranica, ďalšie zóny... zodpovedajú väčšej energii elektrónu.

Ako Brillouinove zóny ovplyvnia možné energie elektrónu? Predstavme si elektrónovú vlnu a vyberme jej nejaký konkrétny *smere šírenia*, v ktorom ukazuje  $\mathbf{k}$ -vektor. Ak má elektrón krátky  $\mathbf{k}$ -vektor, je vnútri 1. zóny a elektrón je viac menej voľný, takže jeho energia je

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

Zväčšujme teraz dĺžku vektoru. Ako sa  $\mathbf{k}$ -vektor blíži k hranici 1. zóny, začína byť elektrón viac ovplyvňovaný mriežkou a jeho energia klesá a je teda menšia, než na základe horeuvedeného vzťahu. Ak  $\mathbf{k}$ -vektor prekróčí hranicu a dostane sa do 2. zóny, má naopak väčšiu energiu, než by zodpovedalo tomuto vzťahu. Preto vznikne diera v možných energiách elektrónu (dajme tomu medzi  $E_1$  a  $E_2$ ), aspoň pre vybraný smer  $\mathbf{k}$ -vektora. Ak sa má elektrón pohybovať vo vybranom smere, nemôže mať energiu zozakázaného intervalu, nech by mal akékoľvek vlnové číslo. Na hodnote  $k$ , ktorá zodpovedá hranici 1. zóny, dochádza k skoku energie elektrónu.

To však ešte nutne neznamená, že táto energia je úplne zakázaná; možno v iných smeroch je hranica 1. zóny na inom  $k$  a zakázané energie budú iné (prekrývanie pásov). Ako celok javí kryštál zakázaný pás iba vtedy, ak jeho energetický interval spadá do zakázaných energií v každom smere.

Výsledná hustota stavov je na obr.; spočiatku vyzerá ako pre model voľných elektrónov, potom je však stavov viac (špička), pretože stavy sa nahustili blízko hranice 1. zóny. Ďalej už však stavov ubúda, najskôr v niektorých smeroch, kde je hranica 1. zóny najbližšie a nakoniec všetky a prichádza pás úplne zakázaných energií. Stavy sa opäť objavia až v druhej zóne, s podobnou závislosťou.

Hranica medzi obsadenými a neobsadenými stavmi v  $\mathbf{k}$ -priestore sa nazýva **Fermiho plocha** - pre model voľných elektrónov to bola sféra, v skutočnej látke je jej tvar deformovaný mriežkou a prítomnosťou Brillouinových zón.