Úvod do fyziky materiálov

verzia 16.9.2013

Richard Hlubina Univerzita Komenského Bratislava, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky

Predhovor

Terminologická poznámka na úvod

Tento kurz by sa rovnako dobre mohol volať napríklad Úvod do fyziky tuhých látok, Úvod do fyziky kondenzovaných látok, Úvod do fyziky látok, Úvod do fyziky hmoty, alebo ešte nejako ináč. Druhý z názvov je pomerne presný a široko sa používa v odbornej literatúre, posledný názov vyznieva v slovenčine dosť zvláštne. V študijných plánoch sa používa názov Úvod do fyziky materiálov. V skriptách však budem používať termín fyzika tuhých látok, aby som naznačil súvislosť tohto kurzu s rovnomenným magisterským študijným programom na FMFI UK.

Čo je fyzika tuhých látok?

Ide o tú časť fyziky, ktorá popisuje a vysvetľuje veľkú rozmanitosť rôznych foriem hmoty na dĺžkových škálach od ~ 10^{-10} m až po zhruba centimetre a na časových škálach od ~ 10^{-15} s až po zhruba sekundy. Fyzika tuhých látok sa opiera o dva základné piliere. Prvým pilierom je znalosť pohybových zákonov pre mikročastice, t.j. kvantovej mechaniky a Maxwellových rovníc pre elektromagnetické pole. Druhým pilierom sú štatistické a termodynamické zákony v systémoch s obrovským počtom stupňov voľnosti.

V celosvetovom kontexte pracuje zhruba polovica všetkých fyzikov v oblasti fyziky tuhých látok. Existujú dva dôvody, prečo je fyzika tuhých látok dominantným fyzikálnym odborom. Hlavným dôvodom je zrejme očividný aplikačný potenciál štúdia nových materiálov. Exemplárnym príkladom toho, ako fyzika tuhých látok ovplyvnila a zmenila celý svet, je fyzika polovodičov a polovodičová technológia, ktorá je základom prevažnej väčšiny informačných a komunikačných technológií.

Druhý dôvod dominantného postavenia fyziky tuhých látok je čisto vedecký. Poznáme síce pohybové rovnice pre elektróny a jadrá, ale znalosť týchto zákonov mikrosveta nám sama osebe neumožňuje *predpovedať* naozaj nové javy. Napríklad, keby sme žili na planéte so samými kvapalnými a plynnými látkami a poznali by sme zákony mikrosveta, podľa ktorých je priestor homogénny a izotrópny, asi by sme považovali možnosť existencie kryštálov, t.j. stavu hmoty s periodicky modulovanou hustotou, za nemožnú. Samozrejme, ak už je pojem kryštálu známy, vieme veľa jeho vlastností vysvetliť pomocou zákonov mikrosveta. Fyzika tuhých látok je teda vedou, ktorá študuje nové javy v systémoch mnohých elektrónov a jadier. Tieto nové javy sa zvyknú v modernej anglickej literatúre nazývať ako *emergent behaviour*, t.j. niečo ako "vznikajúce správanie". Budem vďačný každému za lepší preklad. Pojem vznikajúceho správania pritom nie je obmedzený iba na fyziku tuhých látok. Napríklad pre biológiu je pilierom organická chémia, nikto však zrejme nie je dosť trúfalý na to, aby povedal, že zo znalosti organickej chémie dokáže *predpovedať* existenciu života. Príkladom vznikajúceho správania, ktoré bolo prvýkrát identifikované v kontexte fyziky tuhých látok, je tzv. spontánne narušenie symetrie, t.j. jav, pri ktorom je symetria stavu hmoty nižšia než symetria pohybových zákonov. Je zaujímavé, že pojem spontánneho narušenia symetrie sa netriviálne využíva aj vo fyzike elementárnych častíc.

Čo už treba vedieť?

V týchto prednáškach predpokladáme, že študent absolvoval prednášky *Elektromagnetizmus, Kvantová teória 1* a *Štatistická fyzika a termodynamika*. Je tiež užitočné (i keď nie nevyhnutné), ak študent absolvoval prednášky *Teoretická mechanika, Teória elektromagnetického poľa* a *Kvantová teória 2*.

Poznámka o voľbe jednotiek a o konvenciách

1. V skriptách používame jednotky SI. Jedinou výnimkou je absolútna teplota, ktorú chápeme ako veličinu s rozmerom energie. S tým súvisí naša voľba jednotiek entropie S, ktorá je u nás bezrozmerná, a tepelnej kapacity C = dQ/dT, ktorá ako podiel tepla a teploty je tiež bezrozmerná. Podobne prúdová hustota tepla a tepelná vodivosť majú u nás rozmer prúdovej hustoty energie a príslušnej vodivosti energie.

2. Objem systému obvykle označujeme \mathcal{V} a mernú tepelnú kapacitu vzťahujeme na jednotku objemu, $c = \frac{1}{\mathcal{V}} \frac{dQ}{dT}$, a nazývame ju merným teplom. Merné teplo pri konštantnom objeme označujeme v súlade s bežnou praxou ako c_V .

3. Náboj elektrónu označujeme $-e, {\rm t.j.}~e>0.$

4. Pod frekvenciou rozumieme uhlovú frekvenciu.

Všeobecná poznámka

V skriptách sa nachádzajú študijné materiály k 26 prednáškam 13-týždňového semestra. Prednášky 23 a 24 o magnetizme sa však obvykle nestihnú. Texty označené hviezdičkou a/alebo vysádzané drobnými písmenami predstavujú doplnkový materiál a neskúšajú sa. Cvičenia označené symbolom * sú náročné. Cvičenia označené symbolom † vyžadujú numerické výpočty.

Nadväzujúce prednášky o fyzike tuhých látok

V prednáškach 1-11 klasifikujeme fázy hmoty na základe ich priestorovej symetrie, stručne popisujeme experimentálne metódy štúdia štruktúry hmoty a skúmame elastické vlastnosti materiálov. Na túto časť kurzu nadväzujú prednášky

Štruktúra a mechanické vlastnosti materiálov Seminár zo štruktúry a mechanických vlastností materiálov

V prednáškach 12-22 skúmame pohyb elektrónov pre zadané polohy jadier. Vysvetľujeme rôzne netriviálne typy väzieb a skúmame elektrické a optické vlastnosti kovov a izolantov. Na túto časť kurzu nadväzujú prednášky

Elektrické a optické vlastnosti materiálov Seminár z elektrických a optických vlastností materiálov

V prednáškach 23-26 som uviedol pár výlomkov z fyziky magnetizmu a supravodivosti. Podrobnejšiemu výkladu týchto tém sa venujú prednášky Kooperatívne javy Seminár z kooperatívnych javov Vybrané kapitoly zo štatistickej fyziky

Obsah

1	Základné pojmy	1
2	van der Waalsova-Londonova väzba	5
3	Prechod kvapalina-plyn	9
4	Kryštály s van der Waalsovou a iónovou väzbou	13
5	Základy kryštalografie	18
6	Povrchové napätie a nukleácia	23
7	Difrakčné experimenty 1	27
8	Difrakčné experimenty 2	31
9	Klasická teória kmitov mriežky	35
10) Kvantová teória kmitov mriežky 1	40
11	l Kvantová teória kmitov mriežky 2	44
12	2 Kovová väzba	49
13	3 Chemická väzba	53
14	4 Spektrum elektrónov v ideálnom kryštáli: metóda tesnej väzby	58
15	ó Spektrum elektrónov v ideálnom kryštáli: Blochova veta	62
16	3 Spektrum elektrónov v ideálnom kryštáli: kovy vs. izolanty	66
17	7 Transportné javy: fenomenologický popis	70
18	3 Transportné javy: Boltzmannova rovnica	76
19) Polovodiče	81
20) Polovodičová elektronika	86
21	l Odozva na časovo premenlivé polia	92
22	2 Elementárne modely dielektrickej funkcie	97
23	3 Diamagnetizmus*	103
24	4 Paramagnetizmus*	108
25	5 Feromagnetizmus	113
26	3 Supravodivosť	117
27	7 Dodatok: Klasický elektromagnetizmus	124
28	3 Dodatok: Teoretická mechanika	125
29) Dodatok: Kvantová mechanika	126
30) Dodatok: Termodynamika a štatistická fyzika	128
31	l Literatúra	130

1 Základné pojmy

Fyziku tuhých látok, alebo všeobecnejšie fyziku kondenzovaných látok, možno charakterizovať ako fyzikálnu disciplínu, ktorá klasifikuje rôzne termodynamické skupenstvá (fázy) látok, hľadá oblasti ich stability a skúma ich fyzikálne vlastnosti. Významnou súčasťou tejto disciplíny je aj štúdium transformácie látok medzi jednotlivými fázami, tzv. fázových prechodov.

Termodynamické fázy

Ako elementárny príklad skúmajme balón vyplnený atómami Ar pri teplote T a tlaku p. Je experimentálnym faktom, že v závislosti od T a p môžu atómy Ar vytvárať tri rôzne termodynamické fázy: plynnú (G-gas) pri vysokých teplotách, kvapalnú (L-liquid), a tuhú (S-solid) pri nízkych teplotách a vysokých tlakoch, pozri obrázok 1.¹



Obr. 1: Schematický náčrt fázového diagramu argónu. V diagrame sú zobrazené oblasti stability troch fáz a dva špeciálne body: T=trojný bod ($T_T = 84$ K, $p_T = 6.9 \times 10^4$ Pa) a C=kritický bod ($T_C = 151$ K, $p_C = 4.9 \times 10^6$ Pa). Vľavo: logaritmická škála tlakov. Vpravo: lineárna škála tlakov. "Plyn" v bode 1 možno pozdĺž čiarkovanej dráhy spojite transformovať na "kvapalinu" v bode 2.

Makroskopický stav daného (veľkého) počtu N argónových atómov v jednotlivých fázach $\alpha = G,L,S$ je jednoznačne daný zadaním iba dvoch intenzívnych parametrov, teploty a tlaku. Z termodynamiky vieme, že pri zadaní týchto dvoch parametrov sa minimalizuje Gibbsova voľná energia G(T, p, N) systému. Rozloženie jednotlivých fáz v rovine T, p možno jednoducho zdôvodniť, ak uvážime, že Gibbsovu voľnú energiu možno vyjadriť pomocou energie E, entropie S a objemu \mathcal{V} systému v tvare

$$G = E - TS + p\mathcal{V}.$$

Pri vysokých teplotách a malých tlakoch sa minimum G bude realizovať stavom s maximálnou entropiou, t.j. plynom. Naopak, pri nízkych teplotách alebo vysokých tlakoch budú stabilné fázy s minimálnou energiou alebo objemom, t.j. tuhé látky. Prítomnosť kvapalnej fázy však z podobných úvah nevyplýva.²

Spontánne narušenie symetrie

Z mikroskopického hľadiska si látky za bežných laboratórnych podmienok možno predstaviť ako obrovský súbor jadier a elektrónov. Keď že jadrá nie sú elementárne častice, majú zložitú vnútornú štruktúru a môžu byť nestabilné. V tomto kurze však jadrá budeme považovať za stabilné bodové častice. Naviac, budeme predpokladať, že jadrá aj elektróny možno popísať nerelativistickou fyzikou. Ak hmotnosti jadier a elektrónov označíme m_i a ich náboje q_i a ak zohľadníme iba elektrostatické interakcie medzi

¹V závislosti od tlaku a teploty sa látka s daným chemickým zložením obvykle môže nachádzať v niekoľkých rôznych tuhých fázach. Napríklad uhlík sa môže nachádzať vo fáze diamantu a vo fáze grafitu. V takomto prípade hovoríme o polymorfizme.

²Vzniká teda otázka, či existujú látky, ktoré netvoria kvapalnú fázu. Napríklad v práci M.H.J. Hagen et al., Nature **365**, 425 (1993) autori argumentujú, že fázový diagram pre molekuly C₆₀ neobsahuje kvapalnú fázu.

časticami, potom hamiltonián látky Hmá tvar 3

$$H = \sum_{i} \frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m_{i}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_{i}q_{j}}{4\pi\varepsilon_{0}|\mathbf{x}_{i} - \mathbf{x}_{j}|},$$
(1)

kde $\mathbf{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i}$ je operátor hybnosti častice *i*. Ak by sme vedeli vypočítať štatistickú sumu pre hamiltonián (1), vedeli by sme riešiť takmer všetky otázky z rovnovážnej fyziky látok. Bohužiaľ, tento cieľ asi nikdy nebudeme schopní dosiahnuť.

Ako je v analogických situáciách obvyklé, pokrok môžeme dosiahnuť štúdiom symetrie. Povšimnutiahodné sú nasledovné symetrie hamiltoniánu (1):

- Translačná invariancia: Pri posunutí všetkých častíc o tú istú hodnotu \mathbf{R} sa hamiltonián H nezmení.
- Rotačná invariancia: Pri otočení všetkých častíc okolo pevnej osi o ten istý uhol sa H nezmení.

Skúmajme teraz termodynamické fázy z hľadiska symetrie. Za tým účelom vydeľme malý objem $\Delta \mathcal{V}(\mathbf{x})$ okolo bodu \mathbf{x} v látke, zmerajme časovo stredovaný počet častíc $\Delta N(\mathbf{x})$ v ňom a definujme časovo stredovanú hustotu v bode \mathbf{x} , $n(\mathbf{x}) = \frac{\Delta N(\mathbf{x})}{\Delta \mathcal{V}(\mathbf{x})}$. Dostaneme nasledovné výsledky:

- Fázy $L, G: n(\mathbf{x})$ nezávisí od \mathbf{x} . Takéto fázy nazveme translačne a rotačne invariantnými.
- Fáza S: $n(\mathbf{x})$ závisí od \mathbf{x} .⁴ Teda veličina $n(\mathbf{x})$ nie je invariantná voči symetriám hamiltoniánu.

Zistili sme teda, že

symetria stavu môže byť nižšia než symetria hamiltoniánu; takýto stav nazývame stavom so spontánne narušenou symetriou.

Klasifikácia fáz

Fázy možno rozlišovať na základe rozdielov v symetrii. Napríklad pevná fáza S má inú symetriu než tekutiny L,G. Na základe merania symetrie možno pre akýkoľvek bod roviny T, p rozhodnúť, či skúmaná fáza je typu S alebo typu L,G. Dôsledkom rôznosti symetrií fáz S a L,G je, že čiara oddeľujúca fázu S od fáz L,G nemôže nikde skončiť.

V prípade, že fázy majú tie isté symetrie, napríklad kvapaliny a plyny, rozlíšenie spočíva v pozorovaní kvantitatívneho rozdielu nejakej intenzívnej termodynamickej veličiny (napr. hustoty). Fázy však možno rozlíšiť iba na čiare koexistencie, kedy možno pozorovať rozhranie medzi nimi. Mimo čiary koexistencie nemožno, striktne vzaté, rozlíšiť L a G. Naozaj, keďže čiara koexistencie L a G končí v kritickom bode, z akéhokoľvek bodu v T-p rovine (v tekutej oblasti) možno spojite prejsť do akéhokoľvek iného bodu - t.j. sú súčasťou jedinej termodynamickej fázy, pozri obrázok 1.

Fyzikálne vlastnosti fáz

Tekutiny (L,G) sa líšia od tuhej látky absenciou tvarovej pamäti. Keď položíme na stôl hore dnom pohár s vodou a následne pohár odstránime, voda sa vyleje-zmení svoj tvar z valcovitého na machuľu s rozmermi diktovanými povrchovým napätím. Keď urobíme to isté s pohárom s ľadom, ľad si ponechá valcovitý tvar.⁵ V ďalších prednáškach uvidíme, že rozdiel medzi tekutinami a tuhými látkami súvisí s nenulovosťou šmykových modulov pružnosti v tuhých látkach. Tie sú zas dôsledkom spontánneho narušenia symetrie v tuhých látkach.

³Hamiltonián (1) opisuje väčšinu javov, s ktorými máme pri štúdiu tuhých látok do činenia. V mnohoelektrónových atómoch, v ktorých je rýchlosť elektrónov porovnateľná s rýchlosťou svetla, však treba zohľadniť relativistické korekcie. Podobne pri opise optických javov je potrebné zahrnúť väzbu elektrónov s priečnym elektromagnetickým poľom a pri štúdiu magnetizmu hrajú rolu aj interakcie spinov s magnetickým poľom a/alebo s orbitálnym pohybom.

⁴Máme tu na mysli stredovanie cez nie príliš dlhé časy, kedy vplyv tečenia možno zanedbať. Na veľmi dlhých časových škálach tečú aj tuhé látky. Často spomínaným príkladom je napr. zhrubnutie dolných častí okenných tabúľ v starých kostoloch.

⁵Opäť iba na nie príliš dlhej časovej škále.

Na druhej strane, kondenzované fázy (S,L) sa od plynu líšia tým, že nie je potrebné uzatvárať ich do balóna, aby mali konečný objem.⁶ Inými slovami, kondenzované fázy držia samé od seba pohromade, atómy "skondenzovali" do kvapiek alebo kryštálikov.

Teda tie isté atómy argónu môžu mať (v závislosti od termodynamickej fázy, v ktorej sa nachádzajú) nasledovné veľmi rôznorodé vlastnosti:

- 1. v tuhej fáze majú stály objem a tvar
- 2.v kvapalnej fáze majú stály objem, ale nestály tvar
- $3.~{\rm v}$ plynnej fáze majú nestály objem a nestály tvar

Fázové prechody 1. druhu (nespojité prechody)

Teraz preskúmajme fázové prechody medzi jednotlivými fázami argónu. Ak predpokladáme, že balón s atómami Ar je homogénne vyplnený niektorou termodynamickou fázou, Gibbsova voľná energia sa musí dať písať ako súčin počtu častíc a intenzívnej veličiny μ s významom Gibbsovej voľnej energie pripadajúcej na jednu časticu,

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p).$$

Veličinu $\mu(T, p)$, závislú od intenzívnych veličín T a p, nazývame chemickým potenciálom.

Chemické potenciály rôznych fáz α sú dané rôznymi funkciami $\mu_{\alpha}(T, p)$. Teraz ukážeme, že ak fázy α a β sú pri teplote T a tlaku p v rovnováhe, potom ich chemické potenciály musia byť rovnaké. Naozaj, nech v balóne je N atómov, z nich N_{α} vo fáze α a N_{β} vo fáze β . Teda $N = N_{\alpha} + N_{\beta}$. Gibbsova voľná energia systému je⁷ $G(T, p, N) = N_{\alpha}\mu_{\alpha}(T, p) + N_{\beta}\mu_{\beta}(T, p)$. V rovnováhe pri danom T, p je G minimálna. Preto pri malej zmene $dN_{\alpha} = -dN_{\beta}$ prerozdelenia častíc medzi fázami musí byť dG = 0. Ale $dG = dN_{\alpha}\mu_{\alpha}(T, p) + dN_{\beta}\mu_{\beta}(T, p) = dN_{\alpha} [\mu_{\alpha}(T, p) - \mu_{\beta}(T, p)]$. Preto v rovnováhe medzi fázami α , β pri teplote T a tlaku p musí platiť

$$\mu_{\alpha}(T,p) = \mu_{\beta}(T,p).$$

Táto rovnica definuje čiaru v rovine T, p. Vysvetlili sme teda experimentálny fakt, že dve rôzne fázy α a β koexistujú iba pozdĺž špeciálnych čiar čiar v rovine T,p, pozri obrázok 1. V trojnom bode musia koexistovať fázy G a L, a tiež fázy G a S. Preto trojný bod musí ležať na priesečnici čiar, čo je (okrem patologických prípadov) možné len pre diskrétny počet bodov.



Obr. 2: Chemický potenciál dvoch rôznych fáz α , β ako funkcia tlaku pri fixovanej teplote T_0 .

Preskúmajme teraz chemické potenciály $\mu_{\alpha}(T_0, p)$ a $\mu_{\beta}(T_0, p)$ ako funkcie tlaku p pri fixovanej teplote T_0 , pozri obrázok 2. Rovnosť chemických potenciálov nech nastáva v bode $p = p_0$, teda bod

⁶Máme tu na mysli nie príliš dlhé časy, pri ktorých netreba uvažovať o vyparovaní alebo sublimácii. Zo striktne termodynamického hľadiska budú aj kondenzované fázy stabilné iba po ich vložení do balóna: proces vyparovania alebo sublimácie spôsobí vznik plynnej fázy okolo študovanej kondenzovanej látky. Tento proces sa zastaví až po dosiahnutí tlaku nasýtených pár v plyne.

 $^{^7}$ V našich úvahách v tejto prednáške pritom zanedbávame energie rozhraní. Máme totiž na mysli tzv. termodynamickú limitu, t.j. limitu veľkých systémov s lineárnymi rozmermi $L \to \infty$ a fixovanou konečnou koncentráciou častíc, kedy povrch systému, ktorý škáluje ako L^2 , možno zanedbať voči objemu, ktorý škáluje ako L^3 .

 (T_0, p_0) nech je bodom fázového prechodu. Všimnime si, že ak skúmanému systému zabránime uskutočniť fázový prechod, teda ak systém pripravíme povedzme vo fáze α pri $p < p_0$ a pri zvyšovaní tlaku ho prinútime zotrvať v tejto fáze,⁸ potom bod fázového prechodu (T_0, p_0) nie je pre fázu α ničím výnimočný. Inými slovami, fáza α je lokálne stabilná, t.j. stabilná voči malým fluktuáciám, aj v oblasti tlakov $p_0 . Pre <math>p > p_0$ je samozrejme globálne stabilnou fáza β ; hovoríme, že v intervale tlakov $p_0 je fáza <math>\alpha$ metastabilná. Podobne v intervale tlakov $p_{\beta} je metastabilnou fáza$ β . Explicitný príklad uvidíme pri diskusii o prechode kvapalina-plyn.

Gibbsovo pravidlo fáz

V tomto odstavci budeme namiesto balónu s argónom skúmať zložitejší systém pozostávajúci z n typov častíc. Predpokladajme, že v rovnováhe môže koexistovať r rôznych fáz. Nech chemický potenciál častíc typu i vo fáze j je μ_i^j a relatívne koncentrácie častíc typu *i* vo fáze *j* sú c_i^j . Koncentrácie c_i^j sú pritom normalizované nasledovne: $c_1^j + c_2^j + \ldots + c_n^j = 1$; teda každá fáza je popísaná n-1 nezávislými koncentráciami. Chemické potenciály μ_i^j zjavne závisia od T, p a od chemického zloženia fáz, preto sú v každej fáze funkciami n+1 (intenzívnych) premenných: $\mu_i^j = \mu_i^j(T, p, c_1^j, c_2^j, \dots, c_{n-1}^j)$. V rovnováhe musia byť chemické potenciály častíc typu i rovnaké vo všetkých fázach, inak by tieto častice prechádzali do fázy, v ktorej je ich chemický potenciál najnižší. Preto pre každý typ častíc i má platiť

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \ldots = \mu_i^r$$

t.j. r-1 rovníc. Celkovo teda máme $n_R = n(r-1)$ rovníc pre $n_P = 2 + r(n-1)$ premenných (teplota, tlak a po n-1relatívnych koncentrácií v r fázach). Nezávislých premenných teda máme $f = n_P - n_B$, čiže

$$f = 2 + n - r.$$

Ak f < 0, potom máme viac rovníc ako premenných a rovnováha r fáz vo všeobecnosti nemôže nastať. Ak f = 0, potom máme práve toľko rovníc, koľko premenných. Rovnováha môže nastať v izolovaných bodoch priestoru premenných. Ak f > 0, potom rovnováha r fáz môže nastať na f-rozmernej ploche v n_P -rozmernom priestore premenných.

Fázové prechody 2. druhu (spojité prechody)

Vo fázovom diagrame argónu sa realizujú iba fázové prechody 1. druhu, ktoré súvisia s globálnou stabilitou lokálne stabilných fáz. V prírode však existujú aj fázové prechody 2. druhu, ktorých podstatou je strata lokálnej stability fáz. Obvykle má vysokoteplotná fáza vyššiu symetriu ako nízkoteplotná fáza.⁹ Ak teplotu prechodu (pri fixovaných ostatných parametroch) označíme T_c , potom fázový prechod 2. druhu možno charakterizovať nasledovne:

- \bullet pri teplotách $T \, < \, T_c$ je symetrická fáza nestabilná voči infinitezimálnym fluktuáciám, ktoré symetriu narúšajú
- \bullet pri teplotách $T>T_c$ je nesymetrická fáza nestabilná voči infinitezimálnym fluktuáciám, ktoré symetriu reštaurujú

Pri štúdiu feromagnetizmu a supravodivosti spoznáme konkrétne realizácie fázových prechodov 2. druhu.

Cvičenia

1. Kvapalné kryštály. Molekuly v tvare dlhých tenkých paličiek môžu vytvárať kvapalnú fázu, v ktorej sú všetky paličky natočené jedným smerom. Takúto fázu nazývame nematickým kvapalným kryštálom. Ukážte, že symetria nematických kvapalných kryštálov je rôzna od symetrie kvapalín aj kryštálov.

2. Skúmajte ideálny plyn častíc so spinom S = 0 a hmotnosťou m pri teplote T a tlaku p.

(a) Ukážte, že štatistická suma plynu s N časticami v škatuli s objemom \mathcal{V} pri teplote T je

$$Z(T, \mathcal{V}, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{\mathcal{V}}{\lambda^3}\right)^N,$$

kde $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mT}}$ je tzv. tepelná vlnová dĺžka (pozri dodatok 30). (b) Pomocou Stirlingovej formuly $N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N$ ukážte, že Helmholtzova voľná energia je

$$F(T, \mathcal{V}, N) = -T \ln Z(T, \mathcal{V}, N) \approx -NT \left[\ln \left(\frac{\mathcal{V}}{N\lambda^3} \right) + 1 \right].$$

⁸V prednáške o nukleácii uvidíme, že tento projekt možno do istej miery realizovať.

⁹Toto tvrdenie sa týka aj fázových prechodov 1. druhu, pozri napríklad obr. 1. Existujú však aj výnimky, napríklad izotop ³He pri tlaku $\approx 3 \times 10^6$ Pa je pri teplotách v blízkosti absolútnej nuly kvapalný a kryštalizuje až po vyhriatí nad ≈ 0.2 K.

$$\mu(T,p) = T \ln\left(\frac{p\lambda^3}{T}\right).$$
⁽²⁾

3. Identickým postupom ako v úlohe 2 ukážte, že v zmesi dvoch ideálnych plynov s koncentráciami $n_1 = (1 - c)n$ a $n_2 = cn$ sú chemické potenciály plynov 1 a 2 pri teplote T a tlaku p dané vzťahmi

$$\mu_1(T, p, c) = \mu_1(T, p) + T \ln(1 - c) \approx \mu_1(T, p) - Tc; \qquad \mu_2(T, p, c) = \mu_2(T, p) + T \ln c,$$

kde $\mu_i(T,p) = T \ln\left(\frac{p\lambda_i^3}{T}\right)$ je chemický potenciál čistého plynu *i* pri teplote *T* a tlaku *p*. Približná rovnosť platí pre riedky roztok $c \ll 1$. Návod: Využite, že pre Gibbsovu voľnú energiu platí $G(T, p, N_1, N_2) = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2$.

4. Osmóza. Skúmajme dva riedke roztoky látky 2 v rozpúšťadle 1. Nech koncentrácie látky 2 v oboch roztokoch sa ustália na hodnotách $c_{\rm I}$ a $c_{\rm II}$. Roztoky nech sú v kontakte sprostredkovanom polopriepustnou membránou, ktorá prepúšťa molekuly rozpúšťadla 1, ale neprepúšťa molekuly látky 2. V rovnováhe budú teploty oboch roztokov rovnaké. Rovnaké budú aj chemické potenciály rozpúšťadla v oboch roztokoch (prečo?), ale tlaky v oboch roztokoch budú iné; označme ich $p_{\rm I}$ a $p_{\rm II}$. Použite odhady chemického potenciálu z predošlého cvičenia a ukážte, že

$$\Delta p = p_{\mathrm{II}} - p_{\mathrm{I}} = \frac{T(c_{\mathrm{II}} - c_{\mathrm{I}})}{v},$$

kde $v = \frac{\partial \mu_1}{\partial p}$ je objem pripadajúci na jednu časticu rozpúšťadla. V roztoku s vyššou koncentráciou látky 2 je teda vyšší tlak. Rozdiel tlakov Δp sa nazýva osmotický tlak.

2 van der Waalsova-Londonova väzba

Existencia kondenzovaných látok, t.j. látok, ktoré netreba uzatvárať do balóna, aby držali objem, si vyžaduje prítomnosť príťažlivých síl medzi základnými štruktúrnymi jednotkami látky, tzv. väzieb. V tejto prednáške najprv kvalitatívne popíšeme rôzne typy väzieb. Potom ozrejmíme, ako možno vo všeobecnosti vypočítať väzbovú energiu danej látky. Nakoniec popíšeme najuniverzálnešiu väzbu v prírode.

Klasifikácia väzieb

Pod väzbou rozumieme existenciu minima potenciálnej energie U(R) pri konečných vzdialenostiach R medzi zvolenými základnými štruktúrnymi jednotkami látky. Obvykle za entity, ktoré sa viažu, považujeme atómy. Ak však chceme pochopiť napr. kondenzované fázy vody, potom za elementárne štruktúrne jednotky je rozumné brať molekuly H₂O a neriešiť otázku, čo drží pokope atómy vodíka a kyslíka, ale aká sila viaže rôzne molekuly vody dokopy.

Všetky známe typy väzby možno chápať ako dôsledok elektrostatických síl a kvantovej mechaniky. Pokiaľ štruktúrne jednotky majú nenulové multipólové momenty, väzbu možno pochopiť aj z čisto klasických úvah, bez použitia kvantovej mechaniky. Špeciálnym prípadom je **iónová väzba** medzi iónmi s nenulovými nábojmi, ako napr. v NaCl. Na väzbu medzi molekulami vody sa možno pozrieť ako na dipól-dipólovú interakciu. Molekuly H₂, O₂, atď. majú nenulový kvadrupólový moment, ktorý tiež implikuje prítomnosť konečných medzimolekulových síl.

Okrem klasických elektrostatických síl však musia existovať aj iné väzbové sily, pretože všetky multipólové momenty rozloženia náboja v atómoch vzácnych plynov He, Ne, Ar, atď. sú nulové, napriek tomu však existujú kondenzované fázy týchto plynov. Príslušnú interakciu označujeme ako van der Waalsovu-Londonovu väzbu. Ako uvidíme neskôr, van der Waalsova-Londonova väzba vzniká v dôsledku kvantovomechanických fluktuácií do excitovaných stavov, ktoré nesú dipólový moment.

Ďalšie dva typy väzby vznikajú radikálnou zmenou kvantovomechanického stavu elektrónov. V prípade **chemickej väzby** dvojica valenčných elektrónov obsadí namiesto atomárnych orbitálov tzv. väzobný orbitál, ktorý je lokalizovaný pozdĺž spojnice atómov, čím sa zníži kinetická energia elektrónov a zároveň zvýši príťažlivá interakcia medzi elektrónmi a jadrami, pozri prednášku 13.

V prípade **kovovej väzby** sa elektrón namiesto toho, aby bol pripútaný k "svojmu" atómu ako do potenciálnej jamy, delokalizuje v celom systéme. Tým sa zníži jeho kinetická energia pri zhruba rovnakej potenciálnej energii. V takomto prípade hovoríme o kovovej väzbe, pozri prednášku 12.

Pri stabilizácii reálnych materiálov obvykle hrá rolu nie iba jeden, ale viacero väzobných mechanizmov.

Bornovo-Oppenheimerovo (adiabatické) priblíženie

Teraz ukážeme, ako možno v princípe počítať väzobnú energiu U(R) medzi základnými štruktúrnymi jednotkami. Máme riešiť mnohočasticovú úlohu pre elektróny a ióny s hamiltoniánom (1), ktorý pozostáva z kinetických energií elektrónov H_e a iónov H_i a zo vzájomného coulombovského pôsobenia medzi elektrónmi H_{ee} , medzi iónmi H_{ii} , a medzi elektrónmi a iónmi H_{ei} :

$$H = H_e + H_i + H_{ee} + H_{ei} + H_{ii}$$

Pri teplote T = 0 systém elektrónov a jadier obsadí základný stav Schrödingerovej rovnice (SchR)

$$H\Psi(r,R) = E\Psi(r,R),$$

kde r označuje sadu súradníc elektrónov a R je sada súradníc i
ónov. Amplitúdu pravdepodobnosti $\Psi(r, R)$ konfigurácie
 (r, R) elektrónov a jadier budeme hľadať ako súčin amplitúdy pravdepodobnosti $\varphi(R)$ konfigurácie i
ónov R a amplitúdy podmienenej pravdepodobnosti $\psi(r; R)$ elektrónov
ej konfigurácie r za predpokladu i
ónovej konfigurácie R. Inými slovami, riešenie Sch
R budeme hľadať v tvare $\Psi(r, R) = \varphi(R)\psi(r; R)$. Pôsobenie celkového hamiltonián
uHna vlnovú funkciu $\Psi(r, R)$ potom možno písať ako

$$H\Psi(r,R) = \varphi(R) \left[H_e + H_{ee} + H_{ei}(R)\right] \psi(r;R) + \left[H_i + H_{ii}\right] \varphi(R)\psi(r;R),$$

kde sme pri zápise prvého člena využili, že operátor kinetickej energie elektrónov nepôsobí na vlnovú funkciu iónov $\varphi(R)$ a že potenciálne energie sú obyčajné čísla, a nie operátory.

Elektrónovú vlnovú funkciu $\psi(r; R)$ pri fixovaných polohách i
ónov R budeme hľadať rozvojom podľa úplného systému vlnových funkci
í $\psi_n(r; R)$, ktoré sú vlastnými stavmi nasledovného čisto elektrónového problému

$$[H_e + H_{ee} + H_{ei}(R)]\psi_n(r;R) = \varepsilon_n(R)\psi_n(r;R).$$
(3)

Všimnime si, že parametrická závislosť od polôh i
ónov R vstupuje cez interakcie medzi elektrón
mi a iónmi $H_{ei}(R)$. Energia $\varepsilon_n(R)$ elektrón
ového podsystému teda závisí od R.

Dosaď me teraz vlnovú funkciu $\Psi(r,R) = \sum_{n} \varphi(R) c_n \psi_n(r;R)$ do úplnej SchR. Tak dostaneme

$$\sum_{n} c_n \left[H_i + H_{ii} + \varepsilon_n(R) \right] \varphi(R) \psi_n(r;R) = E \sum_{n} c_n \varphi(R) \psi_n(r;R).$$

Operátor kinetickej energie iónov H_i pôsobí zároveň na $\varphi(R)$ aj na $\psi_n(r; R)$. Máme teda stále do činenia so zviazaným systémom elektrónov a iónov.

Náš doterajší výklad bol presný. Teraz urobíme kľúčové (tzv. adiabatické) priblíženie. Keďže elektróny sú omnoho ľahšie a teda rýchlejšie ako ióny, budeme predpokladať, že pre každú okamžitú polohu iónov R elektróny zaujmú stav s najnižšou možnou energiou, t.j. základný stav $\psi_0(r; R)$ rovnice (3). Budeme preto predpokladať, že $\psi(r; R) = \psi_0(r; R)$. Inými slovami, za vlnovú funkciu systému elektrónov a jadier v adiabatickom priblížení vezmeme

$$\Psi(r,R) = \varphi(R)\psi_0(r;R).$$

Dá sa ukázať, že vďaka veľkému rozdielu hmotností elektrónov a iónov možno v úplnej SchR pôsobenie operátora kinetickej energie iónov H_i na vlnovú funkciu elektrónov $\psi_0(r; R)$ zanedbať. Úplná SchR sa preto redukuje na nasledovnú efektívnu SchR pre ióny

$$[H_i + U(R)]\varphi(R) = E\varphi(R),$$

ktorá popisuje pohyb iónov v efektívnom potenciáli

$$U(R) = H_{ii}(R) + \varepsilon_0(R).$$
(4)

V adiabatickom priblížení je teda pohyb i
ónov nezávislý od elektrónov. Efektívna potenciálna energia i
ónov U(R) pritom pozostáva z dvoch členov: z príspevku od coulombo
vskej interakcie i
ónov $H_{ii}(R)$ a z príspevku od energie elektrónov
 $\varepsilon_0(R)$. Vďaka prítomnosti člena $\varepsilon_0(R)$ funkci
uU(R)vo všeobecnosti nemožno písať ako súčet párových interakcií medzi atómami.

Klasická limita pre ióny

Jedná sa o hrubšie priblíženie ako adiabatické priblíženie. V tomto priblížení úplne zanedbávame kinetickú energiu iónov a napr. rovnovážny tvar kryštálu pri T = 0 dostaneme minimalizáciou potenciálnej energie iónov U(R). Nech minimum funkcie U(R) sa realizuje pri $R = R_0$. V klasickej limite má energia $U(R_0)$ význam väzbovej energie.

van der Waalsova - Londonova väzba

Ide o väzbu medzi štruktúrnymi jednotkami s nulovými multipólovými momentmi. Tento typ väzby je zakaždým prítomný; prispieva okrem iného k stabilizácii biologickej hmoty.

Fyzikálnou podstatou väzby je, že hoci izolované atómy nenesú v základnom stave dipólový moment, v prítomnosti dipólovo-dipólovej interakcie medzi atómami dochádza ku kvantovomechanickým fluktuáciám do excitovaných stavov, ktoré nesú dipólové momenty a preto navzájom interagujú. Na konci tejto prednášky ukazujeme, že ak je vzdialenosť R medzi atómami omnoho väčšia než rozmer atómov, van der Waalsova - Londonova väzba sa prejavuje ako príťažlivá ďalekodosahová interakcia úmerná R^{-6} .

Pre malé vzdialenosti R porovnateľné s rozmermi atómov naša analýza neplatí. Vtedy očakávame, že atómy sa správajú ako tvrdé gule a pri malých R teda musí byť interakcia medzi atómami silne odpudivá. Analytická forma tohto odpudzovania nie je známa. Často sa potenciál medzi inertnými atómami parametrizuje v tvare (tzv. Lennardov-Jonesov potenciál, alebo 6-12 potenciál)

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right],$$
(5)

kde prvý člen popisuje odpudzovanie na malých vzdialenostiach. Voľ ba tohto tvaru odpudivého potenciálu nie je motivovaná ničím iným, len jeho jednoduchosťou. Potenciál má minimum pri $R = 2^{1/6} \sigma \approx$ 1.12σ a jeho hodnota v minime je $-\varepsilon$, pozri obrázok 3. Potenciál je kladný pre $R < \sigma$. Teda ε meria typickú interakčnú energiu a σ je zhruba priemer atómov. Lennardove-Jonesove parametre pre inertné plyny určené meraním stavovej rovnice reálnych plynov uvádzame v tabuľke 1.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Z	2	10	18	36	54
σ (Å)	2.56	2.74	3.40	3.65	3.98
$\varepsilon \ ({\rm meV})$	0.9	3.11	10.4	10.4	20

Tabuľka 1: Lennardove-Jonesove parametre pre inertné plyny určené meraním stavovej rovnice reálnych plynov. Súvis medzi parametrami ε a σ a stavovou rovnicou reálnych plynov ozrejmíme v prednáške o prechode kvapalina-plyn. Všimnime si, že s počtom elektrónov (t.j. s atómovým číslom Z) rastie parameter σ (v súlade s jeho interpretáciou ako priemer atómov), ako aj sila väzby ε . Interakcie sú pomerne slabé, čo vysvetľuje nízke teploty trojného bodu a kritického bodu v Ar (1. prednáška).



Obr. 3: Vľavo: Lennardov-Jonesov potenciál U(R) ako funkcia vzdialenosti R medzi atómami. Vpravo: fázový diagram izotopu ⁴He pri nízkych teplotách a tlakoch. V oblasti HeII je hélium supratekuté.

Odvodenie príťažlivej časti van der Waalsovej-Londonovej väzby

Teraz ukážeme, že medzi dvomi atómami s nulovými dipólovými momentmi, ktoré sa nachádzajú vo vzdialenosti R omnoho väčšej než je rozmer atómu, existuje príťažlivá interakcia úmerná R^{-6} . Uvažujme pre konkrétnosť dva atómy Ar. Operátory dipólových momentov oboch atómov označme \mathbf{d}_1 a \mathbf{d}_2 .¹⁰ Hamiltoniány izolovaných atómov nech sú H_1 a H_2 . Úplné systémy vlastných stavov oboch atómov $|n_j\rangle$ a im príslušné vlastné energie E_n spĺňajú rovnice

$$H_j|n_j\rangle = E_n|n_j\rangle$$

¹⁰Pre sadu bodových nábojov q_i s polohovými vektormi \mathbf{r}_i je operátor dipólového momentu **d** definovaný vzťahom $\mathbf{d} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$. Ľahko sa presvedčíme, že pre neutrálny systém nábojov $\sum_i q_i = 0$ operátor **d** nezávisí od voľ by počiatku súradnicového systému.

kde j = 1, 2 je index atómu. Dipólovo-dipólová interakčná energia je

$$H' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2}{R^3} - 3 \frac{\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{R} \mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{R}}{R^5} \right]$$

a celkový hamiltonián systému je $H = H_1 + H_2 + H'$. Predpokladajme, že vzdialenosť medzi atómami R je veľká. Potom možno H' chápať ako malú korekciu k hamiltoniánu $H_1 + H_2$ neinteragujúcich atómov a vplyv H' možno započítať pomocou poruchovej teórie.

Predpokladajme, že základné stavy oboch atómov sú nedegenerované a že dipólové momenty atómov v základnom stave sú nulové. Potom korekcia prvého rádu k energii základného stavu je daná strednou hodnotou H' v základnom stave $|0_10_2\rangle$,

$$E_0^{(1)} = \langle 0_1 0_2 | H' | 0_1 0_2 \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\mathbf{d}_{00} \cdot \mathbf{d}_{00}}{R^3} - 3 \frac{\mathbf{d}_{00} \cdot \mathbf{R} \mathbf{d}_{00} \cdot \mathbf{R}}{R^5} \right],$$

kde sme pre maticové elementy operátora dipólového momentu zaviedli označenie $\mathbf{d}_{nm} = \langle n | \mathbf{d} | m \rangle$. Keďže obidva interagujúce atómy sú identické, nepíšeme, ktorého z atómov sa maticový element týka. Podľa predpokladu však dipólové momenty atómov sú nulové, $\mathbf{d}_{00} = 0$, a preto korekcia k energii $E_0^{(1)} = 0$.

Korekcia druhého rádu poruchovej teórie je daná súčtom príspevkov od všetkých excitovaných stavov $|n_1m_2\rangle$ rôznych od stavu $|0_10_2\rangle$,

$$E_0^{(2)} = -\sum_{n,m}' \frac{|\langle n_1 m_2 | H' | 0_1 0_2 \rangle|^2}{E_n + E_m - 2E_0},$$

kde $\langle n_1 m_2 | H' | 0_1 0_2 \rangle$ je maticový element dipólovo-dipólovej interakcie medzi stavmi $\langle n |$ a $| 0 \rangle$ atómu číslo 1 a medzi stavmi $\langle m |$ a $| 0 \rangle$ atómu číslo 2. Pre naše účely si stačí všimnúť, že

$$\langle n_1 m_2 | H' | 0_1 0_2 \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\mathbf{d}_{n0} \cdot \mathbf{d}_{m0}}{R^3} - 3 \frac{\mathbf{d}_{n0} \cdot \mathbf{R} \mathbf{d}_{m0} \cdot \mathbf{R}}{R^5} \right].$$

Vo všeobecnosti sú maticové elementy \mathbf{d}_{n0} rôzne od nuly, ako sa ľahko možno presvedčiť v prípade, kedy $H_{1,2}$ popisujú atóm vodíka. Ak odhadneme ich veľkosť ako $|\mathbf{d}_{n0}| \sim ea_B$, kde -e je náboj elektrónu a a_B je Bohrov polomer, potom máme $\langle n_1 m_2 | H' | 0_1 0_2 \rangle \sim \frac{e^2 a_B^2}{4\pi\epsilon_0 R^3}$, a teda

$$E_0^{(2)} \sim -\frac{1}{E_0} \left(\frac{e^2 a_B^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{R^6},$$

kde sme rozdiel energi
í $E_n+E_m-2E_0$ odhadli ako rádovo totožný s $E_0.$

Zvláštnosti hélia

Nízka hodnota interakčnej energie ε pre He má niekoľko pozoruhodných dôsledkov:

1. sila medzi dvomi atómami He je slabšia než sila medzi héliom a (prakticky) čímkoľvek iným. Preto atómy He uprednostňujú cudzie atómy vo svojom okolí. Dôsledkom je, že hélium zmáča prakticky všetky povrchy.

2. pri atmosférickom tlaku hélium ostáva kvapalné až do najnižších meraných teplôt, pozri obrázok 3. Pri nízkych teplotách hrajú úlohu tepelného pohybu kvantovomechanické fluktuácie polohy častíc, ktoré zabraňujú kryštalizácii. Významnú úlohu tu zohráva okrem slabosti interakcií aj nízka hmotnosť atómov He.

3. pri nízkych teplotách vytvára izotop ⁴He novú kvapalnú termodynamickú fázu. Túto fázu nazývame supratekutou, pretože v nej hélium tečie cez trubice aj pri nulovom aplikovanom rozdieli tlakov na koncoch trubice.¹¹ Inými slovami, hélium nekladie odpor pri tečení, čiže jeho viskozita je nulová. Preto pri tečení hélia nedochádza k stratám v dôsledku trenia o steny nádoby a môžeme hovoriť o bezstratovom (tzv. bezdisipatívnom) transporte hmoty. Supratekutá fáza je analógom supravodivej fázy kovov, o ktorej budeme hovoriť v prednáške 26.

Cvičenia

1. Nech $|1s\rangle$ a $|2p_z\rangle$ sú vlnové funkcie elektrónu v stavoch 1s a $2p_z$ atómu vodíka. Vypočítajte maticové elementy operátora dipólového momentu $\langle 1s|\mathbf{d}|1s\rangle$ a $\langle 2p_z|\mathbf{d}|1s\rangle$.

2. Interakcia medzi argónom a kovovou podložkou. Nech atóm argónu sa nachádza vo vzdialenosti z nad kovovou podložkou. Predpokladajme, že akékoľvek okamžité rozloženie náboja v argóne bude kompenzované zrkadlovými nábojmi v kove. Ukážte, že v takomto prípade je stredná hodnota dipólovo-dipólovej interakcie medzi argónom a zrkadlovými nábojmi nenulová. Nájdite výraz pre potenciálnu energiu argónu U(z) ako funkciu z. Aké je znamienko interakcie? S akou mocninou z sa mení U(z) a prečo?

¹¹Izotop ³He je potrebné schladiť na zhruba o tri rády nižšiu teplotu, aby v ňom vznikol supratekutý stav. Kvalitatívne rozdielne správanie ⁴He a ³He súvisí s rozdielnou štatistikou oboch izotopov: ⁴He je bozón a ³He je fermión.

3. Presne riešiteľný model van der Waalsovej interakcie. Uvažujme dva atómy 1,2. Nech R je vzdialenosť medzi jadrami atómov. Viazané elektróny v atómoch modelujme harmonickými oscilátormi kmitajúcimi pozdĺž spojnice atómov. Nech súradnice elektrónov sú x_1 a x_2 .

(a) Ukážte, že dipól-dipólovú interakciu popisuje hamiltonián $H' = -\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 R^3} x_1 x_2$. (b) Ukážte, že prechodom do systému súradníc $x_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2)$ a $x_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2)$ sa interagujúci systém atómov transformuje na dva neinteragujúce oscilátory.

(c) Nájdite závislosť energie základného stavu od vzdialenosti atómovR.

4.* Multipólové interakcie. V teórii elektromagnetického poľa sa ukazuje, že elektrostatický potenciál lokalizovaného rozloženia nábojov $\rho(\mathbf{x})$ na vzdialenostiach omnoho väčších ako rozmer oblasti s nenulovým nábojom je

$$\varphi(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{q}{r} + \frac{d_i x_i}{r^3} + \frac{1}{2} \frac{Q_{ij} x_i x_j}{r^5} + \dots \right],$$

kde $q = \int d^3 \mathbf{x} \rho(\mathbf{x})$ je celkový náboj, $d_i = \int d^3 \mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) x_i$ je dipólový moment a $Q_{ij} = \int d^3 \mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij})$ je kvadrupólový moment rozloženia náboja. Na druhej strane, energia lokalizovaného rozloženia nábojov $\rho'(\mathbf{x})$ s celkovým nábojom q', dipólovým momentom d'_i a kvadrupólovým momentom Q'_{ij} v elektrostatickom potenciáli $\varphi(\mathbf{x})$ je

$$U = q' \varphi + d'_i \partial_i \varphi + \frac{1}{6} Q'_{ij} \partial_i \partial_j \varphi + \dots$$

Molekuly typu O_2 alebo N_2 modelujte ako paličky s nulovým celkovým nábojom, ktorého kladná časť je sústredená na oboch koncoch paličky a záporná časť je sústredená v strede paličky. Ukážte, že takéto molekuly majú nulový dipólový a nenulový kvadrupólový moment. Nájdite interakčnú energiu dvoch molekúl vo vzdialenosti R. Ako sú molekuly vzájomne orientované v stave s minimálnou energiou pri fixovanom R?

5.*[†] Numericky riešte Schrödingerovu rovnicu pre dva atómy ⁴He, ktoré navzájom interagujú prostredníctvom Lennardovho-Jonesovho potenciálu. Rozhodnite, či existuje viazaný stav. Poznámka. Vlnová funkcia "molekuly" musí byť symetrická pri zámene častíc. Na druhej strane, orbitálna časť vlnovej funkcie "molekuly" pozostávajúcej z dvoch izotopov ³He môže byť pri zámene častíc ako symetrická (v tzv. singletnom prípade), tak aj antisymetrická (v tzv. tripletnom prípade), pozri prednášku 24.

3 Prechod kvapalina-plyn

Stavová rovnica reálnych plynov

Stavová rovnica pre ideálne plyny, $p\mathcal{V} = NT$, platí pre plyny neinteragujúcich klasických častíc. Reálne plyny sa samozrejme skladajú z atómov alebo molekúl, ktoré navzájom interagujú. V dôsledku týchto interakcií sa stavová rovnica reálneho plynu bude líšiť od stavovej rovnice ideálneho plynu. Slabo neideálne plyny možno kvalitatívne popísať nasledovnou stavovou rovnicou (**van der Waals**):

$$p = \frac{NT}{\mathcal{V} - Nb} - a\frac{N^2}{\mathcal{V}^2}.$$
(6)

Túto stavovú rovnicu možno ekvivalentne zapísať iba pomocou intenzívnych veličín p, Ta objemu pripadajúceho na jednu časticu $v = \frac{v}{N}$:

$$p = \frac{T}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Pri konštrukcii stavovej rovnice van der Waals zohľadnil dve korekcie voči stavovej rovnici ideálneho plynu:

Korekcia na konečný objem atómov:

Prvý príspevok k tlaku v rovnici (6) predstavuje modifikovaný výraz pre ideálne plyny a zohľadňuje fakt, že existuje minimálny objem, na ktorý možno reálny plyn stlačiť; tento minimálny objem je Nb, kde N je počet atómov reálneho plynu a parameter $b \sim \sigma^3$ možno rádovo odhadnúť pomocou priemeru atómov σ .

Korekcia na príťažlivé medziatómové sily:

Druhý príspevok k tlaku v rovnici (6) vzniká ako dôsledok príťažlivých medziatómových síl; ak totiž budeme predpokladať existenciu príťažlivých medziatómových potenciálov o veľkosti ε na vzdialenostiach σ , potom potenciálna energia plynu bude zhruba $U_{\text{pot}}(N, \mathcal{V}) \sim -N\varepsilon \left(\frac{\sigma^3 N}{\mathcal{V}}\right)$, pretože priemerný

počet iných atómov v okolí s objemom σ^3 okolo zvoleného atómu je $\frac{\sigma^3 N}{\mathcal{V}}$. Zodpovedajúci dodatočný tlak v plyne potom je $p_{\text{pot}} = -\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial \mathcal{V}} \sim -\frac{\varepsilon \sigma^3}{v^2}$, teda dostávame odhad $a \sim \varepsilon \sigma^3$.¹²

Prechod kvapalina-plyn

Analyzujme teraz závislosť p = p(v) pri konštantnej teplote popísanú rovnicou (6). Za tým účelom skúmajme deriváciu $\frac{\partial p}{\partial v}$ ako funkciu v:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{T}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}.$$

Keďže prvý člen dominuje tak v limite minimálneho atomárneho objemu $v \to b$ ako aj pre veľké atomárne objemy $v \to \infty$, tlak je v týchto oblastiach klesajúcou funkciou v. Ako vidno z grafu funkcií $\frac{T}{(v-b)^2}$ a $\frac{2a}{v^3}$ na obrázku 4, v oblasti stredne veľkých atomárnych objemov bude znamienko $\frac{\partial p}{\partial v}$ závisieť od teploty. V limite vysokých teplôt bude funkcia p = p(v) monotónne klesajúcou, kým pri znižovaní teploty pod kritickú teplotu T_c bude existovať interval objemov (v_1, v_2) , na ktorom $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$.



Obr. 4: Vľavo: grafy príspevkov $\frac{T}{(v-b)^2}$ a $\frac{2a}{v^3}$ k tlaku neideálneho plynu ako funkcie v. Vpravo: závislosť p = p(v) pri teplote $T < T_c$.

Tvar funkcie p = p(v) pre teploty $T < T_c$ je zobrazený na obrázku 4. Všimnime si, že ak chápeme rovnicu (6) ako rovnicu pre objem pri zadanej teplote a tlaku p_0 , potom okrem riešení v_L a v_G má táto rovnica aj riešenie v_0 , ležiace medzi v_1 a v_2 . Teda rovnica p = p(v) má tri reálne korene, ako aj má byť, keď že rovnica (6) je kubickou rovnicou pre objem:

$$v^{3} - \left(b + \frac{T}{p}\right)v^{2} + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0.$$

Všimnime si, že v tzv. kritickom bode sú všetky tri korene totožné, $v_L = v_G = v_0 = v_c$, a teda rovnica (6) musí mať tvar $(v - v_c)^3 = 0$, čiže

$$v^3 - 3v_c v^2 + 3v_c^2 v - v_c^3 = 0.$$

Porovnaním koeficientov pri rovnakých mocninách v tak dostávame vzťahy pre parametre kritického bodu:

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \qquad T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b}, \qquad v_c = 3b.$$

Ako ukážeme v ďalšom výklade, práve popísaný kritický bod možno stotožniť s experimentálne pozorovaným kritickým bodom systému kvapalina-plyn, t.j. s koncom čiary koexistencie kvapaliny a plynu. Pozoruhodnou predpoveďou van der Waalsovej teórie je predpoveď univerzálnej¹³ hodnoty parametra

$$\frac{p_c v_c}{T_c} = \frac{3}{8} = 0.375.$$

¹²Formálnou analýzou sa dá ukázať, že pre atómy interagujúce cez 6-12 potenciál (5) súvisia parametre a = b = vrovnici (6) s parametrami 6-12 potenciálu nasledovne: $a = \frac{16\pi}{9}\varepsilon\sigma^3$ a $b = \frac{2\pi}{3}\sigma^3$, v zhode s naším hrubým kvalitatívnym odhadom. Pozri cvičenie 1. Výraz pre voľnú energiu postulovaný v tomto cvičení možno odvodiť výpočtom štatistickej sumy plynu, pozri napr. Úvod do fyziky materiálov 2007, prednáška 2.

 $^{^{13}}$ T.j. nezávislej od mikroskopických parametrov a a b.

Táto predpoveď van der Waalsovej teórie síce nie je v kvantitatívnej zhode s experimentom, pretože napr. pre hélium $\frac{p_c v_c}{T_c} = 0.31$ a pre vodu $\frac{p_c v_c}{T_c} = 0.23$, ale kvalitatívne správne je popísané potlačenie parametra $\frac{p_c v_c}{T_c}$ oproti jeho hodnote 1 pre ideálne plyny.

Spinodálna dekompozícia

Van der Waalsovu stavovú rovnicu nemožno interpretovať doslovne, pretože oblasti s $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ sú nestabilné. Naozaj, predstavme si, že v nejakej oblasti tekutiny vznikne fluktuácia s vyššou hustotou častíc, t.j. v lokálne klesne. Ak $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$, potom v tejto oblasti klesne tlak, čo povedie k ďalšiemu rastu hustoty v tejto oblasti, pretože v okolitých oblastiach je tlak tekutiny vyšší. Podobne fluktuácie s nižšou hustotou ako priemerná sa budú ďalej vyprázdňovať. Teda systém s $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ sa **spontánne rozpadne na zmes hustých a riedkych oblastí**. Takýto (veľmi rýchly) rozpad nazývame spinodálnou dekompozíciou.

Maxwellova konštrukcia

Oblasť $v > v_2$ na izoterme p = p(v) zodpovedá plynnej fáze a oblasť $v < v_1$ zodpovedá kvapalnej fáze. Nech teplota T je fixovaná. Pýtajme sa, pri ktorom tlaku p_0 nastane fázový prechod medzi plynnou a kvapalnou fázou. V rovnováhe musia byť chemické potenciály oboch fáz rovnaké, $\mu_L(T, p_0) = \mu_G(T, p_0)$. V termodynamike sa ukazuje, že pri zmene teploty a tlaku sa chemický potenciál mení podľa vzťahu

$$d\mu = -sdT + vdp \tag{7}$$

kde $s = \frac{S}{N}$ je entropia na jednu časticu. Predstavme si teraz izotermický proces, pri ktorom študovaný plyn opíše krivku L102G na izoterme p = p(v), pozri obrázok 4. Keď že chemické potenciály oboch fáz sú rovnaké, musí platiť

$$\int_{L102G} \mathcal{V}dp = 0,$$

čiže, ako vidno z obrázku 5, hodnota rovnovážneho tlaku $p_0(T)$ bude daná Maxwellovým pravidlom, podľa ktorého vyšrafované oblasti nad a pod čiarou $p = p_0(T)$ majú rovnakú plochu.



Obr. 5: Vľavo: kladné a záporné príspevky k integrálu $\int_{L102G} \mathcal{V} dp$. Vpravo: to isté ako vľavo, ale po odčítaní rušiacich sa príspevkov.

Čo sa deje pri tlaku $p = p_0(T)$? Pri tomto tlaku kvapalná a pynná fáza koexistujú. Celkový objem systému \mathcal{V} preto môže byť kdekoľvek medzi \mathcal{V}_L a \mathcal{V}_G . Ak označíme podiel kvapalnej zložky ako x, potom bude platiť

$$\mathcal{V} = x\mathcal{V}_L + (1-x)\mathcal{V}_G; \qquad x = rac{\mathcal{V}_G - \mathcal{V}}{\mathcal{V}_G - \mathcal{V}_L}$$

Zmena objemu \mathcal{V} systému sa teda realizuje zmenou zastúpenia kvapalnej a plynnej fázy.

Prehriate kvapaliny a podchladené plyny

Skúmajme teraz závislosť chemického potenciálu oboch fáz ako funkciu tlaku pri fixovanej teplote. Vieme, že pri $p = p_0$ platí $\mu_L(T, p_0) = \mu_G(T, p_0)$. Integrovaním rovnice (7) pri konštantnej teplote ľahko nahliadneme, že pre $p > p_0$ je $\mu_L(T, p) < \mu_G(T, p)$, pretože $v_L < v_G$, a preto je stabilná kvapalná fáza. Podobne pre $p < p_0$ je $\mu_L(T, p) > \mu_G(T, p)$, teda stabilná je plynná fáza.

Všimnime si, že tlak p_0 nie je ničím výnimočný ani pre jednu z fáz osobitne. Jeho výnimočnosť spočíva iba v tom, že pri $p = p_0$ sú chemické potenciály oboch fáz rovnaké. Napríklad plynná fáza je

stabilná voči malým fluktuáciám hustoty pre všetky tlaky $p < p_2$. Takáto stabilita voči malým fluktuáciám sa nazýva lokálnou stabilitou. Oblasť 2G izotermy p = p(v) na obrázku 4 však nie je stabilná voči veľkým fluktuáciám, pretože v tejto oblasti je globálne stabilnou zmes kvapaliny a plynu. Hovoríme preto o **metastabilite** oblasti 2G, ktorú nazývame aj oblasťou podchladeného plynu. Podobne kvapalná fáza je lokálne stabilná pre všetky tlaky $p > p_1$. Metastabilnú oblasť L1 na obrázku 4 nazývame oblasťou prehriatej kvapaliny.

Keďže bod koexistencie fáz nie je výnimočným bodom pre kvapalnú ani pre plynnú fázu, niet dôvodu očakávať, že v bode koexistencie majú jednotlivé fázy singularity. Podobne niet dôvodu očakávať rovnosť termodynamických veličín v bode prechodu, samozrejme okrem μ . Napríklad entropie oboch fáz budú v bode koexistencie rôzne.

Skúmajme teraz proces izotermickej a izobarickej premeny daného množstva látky z bodu L do bodu G. Keďže chemické potenciály v bodoch L a G sú rovnaké, musí platiť $e_G - Ts_G + pv_G = e_L - Ts_L + pv_L$, kde $e_{G,L}$ je vnútorná energia na jednu časticu vo fázach G a L. Túto rovnicu možno písať v tvare

$$e_G = e_L + q - p(v_G - v_L),$$

kde $q = T(s_G - s_L)$. Študujme energetickú bilanciu tohto procesu: počiatočná energia je e_L , systém pri rozpínaní vykoná (stratí) prácu $p(v_G - v_L)$, konečná energia je e_G . Veličinu q musíme interpretovať ako prijaté teplo, potrebné na proces skupenskej premeny a nazývame ju **merným skupenským teplom** (na 1 časticu). Očakávame, že $s_G > s_L$ a preto q > 0: na premenu kvapaliny na plyn je potrebné dodať teplo.

Krivka nasýtených pár

Pomocou Maxwellovej konštrukcie možno pre všetky teploty $T < T_c$ vypočítať tlak $p_0(T)$, pri ktorom kvapalina a plyn koexistujú, tzv. tlak nasýtených pár. Dvojice $(T, p_0(T))$ potom vytvoria čiaru v T, p rovine, tzv. krivku nasýtených pár, pozri obrázok 6. Na krivke nasýtených pár môžu koexistovať kvapaliny a plyny v rovnováhe.





Teraz odvodíme presný výsledok pre krivku nasýtených pár. Najprv si všimnime, že z rovnice (7) pre fázy $\alpha = L, G$ a zo znalosti chemického potenciálu možno odvodiť vzťahy:¹⁴

$$v_{\alpha}(T,p) = \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial p}\right)_{T}, \qquad s_{\alpha}(T,p) = -\left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial T}\right)_{p}.$$

Pri posunutí o dT pozdĺž krivky nasýtených pár sa chemický potenciál fázy α zmení nasledovne:

$$d\mu_{\alpha} = \frac{\partial\mu_{\alpha}}{\partial T}dT + \frac{\partial\mu_{\alpha}}{\partial p}\frac{dp}{dT}dT = \left(-s_{\alpha} + v_{\alpha}\frac{dp}{dT}\right)dT,$$

Ale pozdĺž čiary koexistencie medzi fázami L a G musí platiť $d\mu_L(T,p) = d\mu_G(T,p)$. Preto pre čiaru koexistencie dvoch fáz dostávame nasledovnú rovnicu (**Clausius-Clapeyron**):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L} = \frac{q}{T(v_G - v_L)}.$$

 $^{^{14}}$ Vzťah pre $v_{\alpha}(T,p)$ predstavuje stavovú rovnicu fázy α

Zo známeho merného skupenského tepla q(T) a rozdielu hustôt možno určiť rovnicu p = p(T) čiary koexistencie.

Kritický bod

Pozdĺž krivky nasýtených pár koexistuje kvapalná fáza s koncentráciou $n_L = 1/v_L$ a plynná fáza s koncentráciou $n_G = 1/v_G$. Je experimentálnym faktom, že pri zvyšovaní teploty sa rozdiel $n_L - n_G$ zmenšuje, až napokon tento rozdiel zanikne pri $T = T_c$, kedy koncentrácie oboch fáz sú $n_L = n_G = n_c$. Obrázok 7 ukazuje, že experimentálne dáta pre závislosť n_L a n_G od teploty pre rôzne tekutiny ležia v blízkosti kritického bodu **na jednej univerzálnej krivke**, pokiaľ teplotu meriame v jednotkách kritickej teploty T_c a ak hustoty meriame v jednotkách kritickej hustoty n_c . Tento výsledok je zaujímavý a neočakávaný, pretože sily pôsobiace medzi molekulami rôznych tekutín môžu byť veľmi rozdielne.



Obr. 7: Hustota (meraná v jednotkách n_c) kvapalnej a plynnej fázy pozdĺž čiary koexistencie ako funkcia teploty (meranej v jednotkách T_c). Dáta pre rôzne tekutiny ležia na jedinej univerzálnej krivke.

Existencia kritického bodu vyplýva aj z van der Waalsovej rovnice, ktorá predpovedá závislosť $n_L - n_G \propto (T_c - T)^{\beta}$, kde exponent β má hodnotu $\beta = 1/2$.¹⁵ Na druhej strane, experimentálne dáta možno fitovať tým istým vzorcom, avšak s $\beta \approx 1/3$. Nesúlad medzi van der Waalsovou teóriou a experimentom je spôsobený zanedbaním fluktuačných efektov. Moderná teória fázových prechodov vie uspokojivo vysvetliť pozorovanú univerzalitu ako aj číselnú hodnotu exponentu β .

Cvičenia

1. Ukážte, že van der Waalsovu stavovú rovnicu možno odvodiť z nasledovnej voľnej energie:

$$F(T, \mathcal{V}, N) = -NT \left[\ln \left(\frac{\mathcal{V} - Nb}{N\lambda^3} \right) + 1 \right] - \frac{N^2 a}{\mathcal{V}}.$$

Vypočítajte chemický potenciál van der Waalsovho plynu.

2. Odhadnite merné skupenské teplo vyparovania vody pri $100\,^{\circ}\mathrm{C}.$

3. Nájdite približný tvar fázového rozhrania tuhá látka - plyn v rovine p-T, t.j. krivku p = p(T) tlaku nasýtených pár. Návod: Chemický potenciál v tuhej látke aproximujte konštantou $\mu_S = -|\mu_S|$ a chemický potenciál v plyne aproximujte výrazom (2) pre ideálny plyn. Pomocou rovnice Clausia-Clapeyrona ukážte, že v tomto priblížení je skupenské teplo sublimácie pri nízkych teplotách $q \approx |\mu_S|$.

4.* Ukážte, že z van der Waalsovej rovnice vyplýva, že rozdiel medzi hustotou kvapaliny a plynu je pozdĺž krivky koexistencie kvapalina-plyn v blízkosti kritického bodu popísaný vzťahom $n_L - n_G \propto (T_c - T)^{1/2}$.

4 Kryštály s van der Waalsovou a iónovou väzbou

V tejto prednáške najprv zdôvodníme, prečo inertné plyny pri nízkych teplotách a tlakoch vytvárajú kryštály s najtesnejším usporiadaním. Ukážeme tiež, že experimentálne údaje pre rovnovážnu mriežkovú konštantu, kohéznu energiu a modul objemovej pružnosti sú v dobrej zhode s modelom párových interakcií Lennardovho-Jonesovho typu medzi atómami inertných plynov. V druhej časti prednášky budeme podobným spôsobom analyzovať stabilitu iónových kryštálov.

¹⁵Pozri cvičenie 4.

Kryštály inertných plynov

Budeme študovať veľký počet atómov inertného plynu, povedzme Ar. Budeme predpokladať, že atómy interagujú výlučne v pároch, a síce cez Lennardov-Jonesov potenciál. Obmedzíme sa na prípad T = 0 a okrem tepelných fluktuácií zanedbáme aj kvantovomechanické fluktuácie. Naviac budeme predpokladať, že tlak p = 0. Keďže v takomto prípade sa Gibbsova voľná energia redukuje na energiu, naším cieľom bude nájsť konfiguráciu atómov s minimálnou energiou E. Budeme pritom predpokladať, že optimálnou konfiguráciou je kryštál, t.j. periodické usporiadanie atómov.¹⁶

Lennardov-Jonesov potenciál sa s rastúcou vzdialenosťou medzi atómami rýchlo blíži k nule. Preto sa zdá byť rozumné v prvom priblížení minimalizovať interakčnú energiu blízkych atómov. Tá je minimálna, ak majú blízke atómy vzdialenosť zhruba σ . Ak si atómy predstavíme ako gule s polomerom $\sigma/2$, potom optimálnej konfigurácii zodpovedajú dotýkajúce sa gule. Keď že všetky vzdialenosti medzi guľami sú aspoň σ , čím budú gule tesnejšie usporiadané, tým bude ich energia nižšia. Teda minimalizácia energie súvisí s úlohou o najtesnejšom usporiadaní gúľ.¹⁷

Hľadajme optimálnu konfiguráciu mechanickou analógiou: sypme gule do škatule. Škatuľa nech je dostatočne veľká, aby sme mohli zanedbať vplyv jej okrajov na optimálne usporiadanie gúľ. Gule najprv zaplnia najnižšiu vrstvu a vytvoria trojuholníkové dláždenie dna škatule. Túto vrstvu označme A. Pri sypaní ďalších gúľ začnú gule zapĺňať novú vrstvu v jamkách vytvorených spodnou vrstvou. V optimálnom prípade je nová vrstva opäť trojuholníková. Existujú dve možnosti na výber takejto vrstvy - B alebo C, pozri obrázok 8.



Obr. 8: Vľavo: čiary reprezentujú trojuholníkovú vrstvu A, plusy trojuholníkovú vrstvu B a kolieska trojuholníkovú vrstvu C. Vpravo: modré body zobrazujú fcc mriežku. Červené čiary ukazujú tesne usporiadanú rovinu kolmú na telesovú uhlopriečku elementárnej kocky.

Povedzme, že druhá vrstva bude typu B. Tretia vrstva má opäť na výber z dvoch možností: môže byť typu A alebo C (jedinou podmienkou je, že musí byť rôzna od B). Teda radenie vrstiev môže byť ABA alebo ABC. Vzdialenosti atómov prvej a tretej vrstvy budú zjavne iné v konfiguráciách ABA a ABC, preto ich energie budú vo všeobecnosti iné. Existujú teda dve možnosti:

- Interakcie "obvrstvu" preferujú rovnaké vrstvy. Výsledkom je konfigurácia ABA. Aplikovaním argumentu o rovnakosti pre 4. vrstvu potom dostaneme ABAB a indukciou ...ABABAB...; takýto kryštál označujeme ako hexagonálny tesne usporiadaný kryštál alebo skrátene kryštál typu hcp (z anglického hexagonal close packed)
- Interakcie "obvrstvu" preferujú rôzne vrstvy. Výsledkom je konfigurácia ABC. Aplikovaním argumentu o rôznosti pre 4. vrstvu potom dostaneme ABCA a indukciou ...ABCABCABC...; takýto kryštál označujeme ako plošne centrovaný kubický kryštál alebo skrátene kryštál typu fcc (z anglického face centered cubic). Kryštál fcc patrí medzi kubické kryštály. Všetky jeho body možno dostať z jednoduchej kubickej mriežky pridaním stredov všetkých elementárnych stien. (Najlepšie to vidno pri pohľade na elementárnu kocku v smere jej telesovej uhlopriečky.)¹⁸

¹⁶Dôkaz neexistuje. Obvykle sa iba argumentuje, že v kryštáli sa to isté optimálne lokálne okolie stále opakuje.

¹⁷Neskôr uvidíme, že rôznym konfiguráciám s rovnakou hustotou gúľ zodpovedajú rôzne energie. Úlohy teda nie sú totožné, iba príbuzné.

 $^{^{18}{\}rm Ked}$ že interakcie "obvrstvu" môžu byť veľmi slabé, pomerne často môžu vznikať aj kryštály s úplne náhodným radením vrstiev.

Rovnovážne vlastnosti kryštálov inertných plynov

V tomto odstavci pri teplote T = 0 vypočítame rovnovážnu mriežkovú konštantu, kohéznu energiu a modul objemovej pružnosti kryštálu inertného plynu pre model s párovými interakciami Lennardovho-Jonesovho typu medzi atómami inertných plynov. V tomto modeli je energia kryštálu inertného plynu daná vzťahom

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(R_{ij}) = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} U(|\mathbf{R}|)$$

kde v druhej rovnici sme predpokladali, že všetky body mriežky majú rovnaký potenciál¹⁹ a spojnice zvoleného bodu so všetkými ostatnými bodmi mriežky sme označili \mathbf{R} .

Nech a označuje vzdialenosť najbližších susedov v mriežke. Namiesto sady spojníc **R** zvoleného bodu so všetkými ostatnými bodmi mriežky zaveď me bezrozmerné vektory $\mathbf{x} = \frac{\mathbf{R}}{a}$. Pre konkrétnosť predpokladajme, že párový potenciál U(R) je Lennardovho-Jonesovho typu s parametrami ε a σ . Potom energiu kryštálu možno písať

$$\frac{E(a)}{N} = 2\varepsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{a}\right)^6 \right],$$

kde bezrozmerné mriežkové sumy $A_n = \sum_{\mathbf{x}\neq 0} \frac{1}{|\mathbf{x}|^n}$ sú dané iba geometriou mriežky. Napríklad pre fcc mriežku, ktorej sa týkajú všetky numerické odhady v tomto odstavci, máme $A_6 = 14.45$ a $A_{12} = 12.13$.²⁰ Rovnovážnu mriežkovú konštantu možno nájsť minimalizáciou energie podľa $a, \frac{\partial E}{\partial a} = 0$. Pre optimálnu mriežkovú konštantu tak dostávame

$$a_0 = \left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{1/6} \sigma \approx 1.09\sigma$$

Kohéznu energiu kryštálu definujeme ako energiu, ktorú treba dodať na rozobranie kryštálu na sadu nekonečne vzdialených atómov (energia tohto stavu je nulová). Preto **kohézna energia na 1 časticu** je

$$e = \frac{E(a_0)}{N} = -\frac{A_6^2}{2A_{12}}\varepsilon \approx -8.6\varepsilon.$$

Nakoniec pristúpme k štúdiu mechanických vlastností kryštálov inertných plynov. Obmedzíme sa pritom na modul objemovej pružnosti B, ktorý je definovaný ako podiel prírastku tlaku Δp a ním vyvolanej relatívnej zmeny objemu $\frac{1}{V}\Delta \mathcal{V}$:²¹

$$B = \frac{\Delta p}{-\frac{1}{\mathcal{V}}\Delta\mathcal{V}} = -\mathcal{V}\frac{\partial p}{\partial\mathcal{V}} = \mathcal{V}\frac{\partial^2 E}{\partial\mathcal{V}^2} = v\frac{\partial^2 e}{\partial v^2},$$

kde sme využili vzťah $p = -\frac{\partial E}{\partial \mathcal{V}}$ pre tlak pri nulovej teplote a v poslednej rovnosti sme prešli k intenzívnym veličinám na 1 časticu $e = \frac{E}{N}$ a $v = \frac{\mathcal{V}}{N}$. V fcc mriežke $v = \frac{a^3}{\sqrt{2}}$, a preto závislosť energie kryštálu od v možno písať v tvare

$$e(v) = \varepsilon \left[\frac{A_{12}}{2} \frac{\sigma^{12}}{v^4} - A_6 \frac{\sigma^6}{v^2} \right].$$

Výpočtom druhej derivácie podľa v v minime funkcie e(v), t.j. v bode $v_0 = \frac{a_0^3}{\sqrt{2}}$, potom pre modul objemovej pružnosti dostávame výsledok

$$B = \frac{4A_6^{5/2}}{A_{12}^{3/2}} \frac{\varepsilon}{\sigma^3} \approx 75 \frac{\varepsilon}{\sigma^3}$$

Tabuľka 2 ukazuje, že čím sú prvky ťažšie, tým je súlad teórie a experimentu lepší. Je tomu tak preto, lebo vplyv kvantových fluktuácií, ktoré sme do našich úvah nezahrnuli, je pre ťažké prvky malý. Na druhej strane, v He sú kvantové fluktuácie pri T = 0 tak veľké, že pri atmosférickom tlaku vedú k roztopeniu kryštálu!

¹⁹Ľahko sa presvedčíme, že tento predpoklad je splnený napr. pre fcc a hcp mriežky.

²⁰Pozri cvičenie 2 v kapitole 5.

 $^{^{21}\}mathrm{Veľ}$ ké hodnoty Bteda zodpovedajú málo stlačiteľ nému materiálu.

	Ne	Ar	Kr	Xe
$a/(1.09\sigma)$	1.05	1.01	1.00	1.00
$ e /(8.6\varepsilon)$	0.74	0.90	0.92	0.99
$B/(75\varepsilon/\sigma^3)$	0.61	0.85	1.01	0.95

Tabuľka 2: Porovnanie experimentálnej mriežkovej konštanty a, kohéznej energie na 1 atóm e a modulu objemovej pružnosti B s teoretickými predpoveďami. Parametre Lennardovho-Jonesovho potenciálu σ a ε sme prevzali z tabuľky 1.

Modul pružnosti v šmyku

Konečná hodnota modulu objemovej pružnosti B nie je výsadou tuhých látok, pretože aj v tekutinách je $B \neq 0$. Ak však materiál uzavrieme do pravouhlej krabice, ktorú následne deformujeme tzv. šmykovou deformáciou s uhlom $\theta \ll 1$ v rovine xy tak, aby sa objem krabice nezmenil (pozri obrázok 9), potom budú existovať podstatné rozdiely v správaní tekutín a tuhých látok: Energia tekutín sa pri takejto deformácii nezmení,²² kým energia tuhej látky by mala narásť o $\delta E > 0$, pretože pri takejto deformácii atómy nezaujímajú optimálne polohy. Explicitný výpočet závislosti $\delta E = \delta E(\theta)$ pre náš model inertného kryštálu by bol komplikovaný. Keďže však podľa predpokladu $\theta = 0$ zodpovedá minimu energie $\delta E = 0$, mali by sme očakávať, že pre malé deformácie $\delta E \propto \theta^2$. Vzťah medzi δE a θ^2 sa obvykle parametrizuje v tvare $\delta E = 2C_{44}\theta^2 \mathcal{V}$, kde C_{44} je tzv. **šmykový modul**.²³



Obr. 9: Šmyková deformácia s uhlom θ. Vľavo je nedeformovaná pravouhlá krabica, vpravo je deformovaná krabica.

Všimnime si, že konečná hodnota šmykového modulu vysvetľuje tvarovú stálosť tuhých látok: zmena tvaru stojí energiu! Kľúčovým pozorovaním pritom je, že konečná hodnota šmykového modulu súvisí s narušením translačnej invariancie: atómy zmrzli v určitej optimálnej konfigurácii a *každá* jej deformácia, bez ohľadu na to, či mení objem konfigurácie alebo nie, stojí konečnú energiu.²⁴

Iónové kryštály

Prototypom iónového kryštálu je kryštál NaCl, v ktorom atómy Na a Cl vytvárajú dve navzájom do seba vnorené fcc mriežky, pozri obrázok 10. Každý atóm jedného druhu má 6 najbližších susedov opačného druhu.

Podstata iónovej väzby je nasledovná: kvôli veľkému rozdielu elektrónových afinít sa sodík ionizuje na katión Na⁺, kým chlór viaže dodatočný elektrón a vytvára anión Cl⁻. Nabité ióny sa následne priťahujú elektrostatickými silami, čo vedie ku konečnej kohéznej energii. Elektrostatická energia sa optimalizuje pre minimálne vzdialenosti medzi iónmi. Proces zmršťovania kryštálu sa zastaví, keď sa ióny (ktoré si možno predstaviť ako tuhé gule) začnú dotýkať.

Energetická bilancia tvorby iónov je predmetom kvantovej chémie a tu uvádzame iba empirické dáta:

$$Na + 5.14 eV \rightarrow Na^+ + e;$$
 $Cl + e \rightarrow Cl^- + 3.61 eV,$

t.j. na ionizáciu Na treba dodať $\varepsilon_i = 5.14$ eV, kým pri záchyte voľného elektrónu atómom Cl sa uvoľní

 $^{^{22}}$ Presnejšie by sme mali hovoriť o hustote energie, t.j. o podieli E/\mathcal{V} v limite veľkých objemov \mathcal{V} . Zmenou krabice sa totiž zmení povrchová energia, o ktorej budeme hovoriť v kapitole 6. Tento efekt nás však teraz nezaujíma.

 $^{^{23}}$ Dá sa ukázať, že okrem šmykového modulu C_{44} a modulu objemovej pružnosti B sú elastické vlastnosti kubických kryštálov popísané ešte jedným nezávislým modulom.

 $^{^{24}}$ Všimnime si, že pre platnosť tohto argumentu je striktná periodicita ideálneho kryštálu nepodstatná. Teda aj sklá, t.j. nekryštalické tuhé látky, budú mať konečné šmykové moduly.



Obr. 10: Kryštál NaCl. Centrálny atóm chlóru má 6 susedných atómov sodíka.

 $\varepsilon_a = 3.61 \text{ eV.}^{25}$ Teda na prenesenie elektrónu z atómu Na na nekonečne vzdialený atóm Cl treba dodať $\varepsilon_i - \varepsilon_a = 1.53 \text{ eV.}$ Väzba vzniká až priblížením iónov na konečnú vzdialenosť.

Predpokladajme teraz, že interakčná energia dvoch i
ónov vo vzdialenosti ${\cal R}$ je

$$U(R) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}.$$

Prvý člen popisuje odpudivé sily na malých vzdialenostiach. Zanedbali sme rozdiely v odpudzovaní Na-Na, Cl-Cl a Na-Cl, pretože zjavne dominuje iba jeden z nich, a síce Na-Cl. Druhý člen popisuje coulombovské sily medzi rovnakými (+) a rôznymi (-) iónmi.

Uvažujme o kryštáli sN atómami Na aN atómami Cl. Energia kryštálu je

$$\frac{E}{N} = \varepsilon_i - \varepsilon_a + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} U(R) = \varepsilon_i - \varepsilon_a + 4A_{12}\varepsilon \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} - \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a},$$

kde *a* je vzdialenosť najbližších susedov Na-Cl. V prvej rovnici sme uvážili fakt, že interakčná energia 2N atómov je $N \times$ potenciál jedného iónu Na⁺. V druhej rovnici sme označili najkratšiu vzdialenosť Na-Cl ako *a* a zaviedli sme

$$A_{12} = \sum_{\mathbf{x} \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{x}|^{12}}, \qquad \alpha = \sum_{\mathbf{x} \neq 0} \frac{\pm 1}{|\mathbf{x}|},$$

kde $\mathbf{x} = \mathbf{R}/a$ beží cez spojnice zvoleného i
ónu so všetkými ostatnými i
ónmi (t.j. cez tzv. jednoduchú kubickú mriežku). Pre najbližších susedov Na-Cl
 teda platí $|\mathbf{x}| = 1$. Znamienko v sume pre α sa volí kladné (záporné) pre spojnice s opačne (rovnako) nabitými i
ónmi (vzhľadom k zvolenému i
ónu). Konštanta α sa nazýva Madelungova.²⁶

Podobne ako pre kryštály inertných plynov možno minimalizáciou energie E(a) opäť určiť rovnovážnu vzdialenosť a_0 najbližších susedov Na-Cl, kohéznu energiu kryštálu $E(a_0)$ a modul objemovej pružnosti, pozri cvičenie 5.

Cvičenia

1. Koľko najbližších susedov má atóm v mriežkach f
cc a hcp?

2. V kryštáli NaCl by mal byť rovnaký počet atómov Na a Cl. Na obrázku k prednáške je zobrazených 14 atómov Na a 13 atómov Cl; celý kryštál by sme však mali dostať periodickým opakovaním zobrazeného motívu. Vysvetlite tento paradox.

 $^{^{25}}$ Podotýkame, že schopnosť neutrálneho atómu chlóru viazať elektrón nie je celkom triviálna. Kvalitatívne to možno chápať ako dôsledok rozloženia náboja v atóme Cl: kladný náboj je zhruba bodový, kým kompenzujúci záporný náboj je rozložený v konečnej oblasti. Preto vnútri atómu existuje nenulový potenciál. Naozajstný výpočet však vyžaduje poznatky o mnohoelektrónových systémoch.

²⁶Suma, ktorá definuje Madelungovu konštantu, nekonverguje absolútne, t.j. bez uváženia oscilácií znamienka táto suma diverguje. Takáto suma sa nazýva relatívne konvergentnou. Podľa Riemannovej vety možno sčítance relatívne konvergentnej sumy preskupiť tak, že dajú ľubovoľný vopred zadaný výsledok. Preto je potrebné počítať ju veľmi pozorne.

3. Vypočítajte Madelungovu sumu pre jednorozmernú retiazku atómov, v ktorej sa striedajú kladne a záporne nabité ióny, pričom vzdialenosť susedných atómov je a. Pomôcka: pri výpočte využite vzťah $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$

4. Vypočítajte rovnovážnu mriežkovú konštantu a kohéznu energiu kryštálov inertných plynov s uvážením kvantovomechanických nulových kmitov atómov. Návod:

(a) Predpokladajte fcc štruktúru a nulové kmity modelujte pohybom atómu v kockovej krabici s hranou $2(a-\sigma)$. Ukážte, že

$$\frac{E}{2\epsilon N} = A_{12} \left(\frac{\sigma}{a}\right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{a}\right)^6 + \kappa \left(\frac{a}{\sigma} - 1\right)^{-2}$$

a vypočítajte konštantu $\kappa.$

(b) Vykreslite funkciu E(a) pre He, Ne, Ar, Kr, Xe. Výsledky pre rovnovážnu mriežkovú konštantu a kohéznu energiu porovnajte s experimentálnymi údajmi. Všetky číselné údaje (okrem hmotností atómov) sú uvedené v prednáškach 2 a 4.

(c)* Štúdiom entalpie $H(a, p) = E + p\mathcal{V}$ nájdite kritický tlak p_c , ktorý stabilizuje kryštalické hélium. Poznámka: pri konečnom tlaku sa minimum entalpie bude zakaždým realizovať pri konečnej mriežkovej konštante. Treba vymyslieť kritérium, ktoré umožní rozlíšiť kryštalickú a plynnú fázu.

 $5.^{\dagger}$ Numericky vypočítajte Madelungovu sumu α pre mriežku typu NaCl. Ukážte, že pre energiu iónového kryštálu platí

$$\frac{E(a_0)}{N} = \varepsilon_i - \varepsilon_a - \frac{11}{12}\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}.$$

Za a_0 vezmite experimentálnu hodnotu pre NaCl, $a_0 = 2.82$ Å, a vypočítajte kondenzačnú energiu NaCl. Výsledok porovnajte s experimentálnou hodnotou $E(a_0)/N = -6.37$ eV.

5 Základy kryštalografie

V tejto prednáške ukážeme, ako možno klasifikovať rôzne typy kryštálov z hľadiska ich priestorovej symetrie. Prekvapivým hlavným výsledkom tejto klasifikácie je, že existuje iba konečný počet rôznych symetrií kryštálov.

Operácie symetrie

Pod operáciou priestorovej symetrie kryštálu budeme rozumieť akékoľvek transformácie bodov priestoru, ktoré nemenia rozloženie atómov v priestore, t.j. ktoré prevádzajú každý atóm v kryštáli do s ním ekvivalentného atómu a ktoré zároveň zachovávajú vzdialenosti medzi atómami. Príkladom operácie symetrie je napríklad otočenie fcc kryštálu o 90° okolo niektorej z hrán elementárnej kocky, zrkadlenie voči niektorej zo stien elementárnej kocky, inverzia so stredom v ľubovoľnom mriežkovom bode, alebo posunutie pozdĺž niektorej z hrán elementárnej kocky o mriežkovú konštantu.

V množine operácií symetrie kryštálu môžeme definovať násobenie nasledovným spôsobom. Nech a a b sú operácie symetrie kryštálu. Potom pod súčinom a * b budeme chápať operáciu, ktorá najprv na kryštál zapôsobí pomocou b a na výsledok zapôsobí pomocou a.

Množinu G s operáciou násobenia * nazveme **grupou**, ak dvojica (G, *) má nasledovné vlastnosti:

- 1. uzavretosť: pre všetky $a, b \in G$ platí $a * b \in G$
- 2. asociatívnosť: (a * b) * c = a * (b * c)
- 3. jednotkový prvok: existuje taký prvok e, že pre všetky $a \in G$ platí a * e = e * a = a

4. inverzný prvok: pre každý prvok $a \in G$ existuje taký prvok a^{-1} , že platí $a * a^{-1} = a^{-1} * a = e$

Ľahko nahliadneme, že množina operácií symetrie kryštálu s operáciou skladania symetrií vytvára grupu. Túto grupu nazývame **priestorovou grupou** kryštálu.

Významnou podmnožinou množiny priestorových symetrií je množina tzv. bodových symetrií, t.j. symetrií ponechávajúcich aspoň jeden bod kryštálu na mieste. Medzi takéto operácie patria rotácie, zrkadlenia a priestorová inverzia. Opäť ľahko nahliadneme, že bodové symetrie s operáciou skladania vytvárajú tzv. bodovú grupu. Podobne množina posunutí vytvára tzv. translačnú grupu.

Priestorovú grupu, ktorej každý prvok možno písať ako súčin prvku bodovej grupy a posunutia, nazývame **symorfnou priestorovou grupou**. Ak priestorová grupa obsahuje prvky, ktoré nemožno písať ako súčin prvku bodovej grupy a posunutia, potom ju nazývame **nesymorfnou priestorovou grupou**. Mohlo by sa zdať, že priestorové grupy kryštálov musia byť symorfné. Existujú však kryštály,

ktorých operácie symetrie nie sú súčinom prvku bodovej grupy a posunutia. Príkladmi takýchto symetrií sú **skrutková os** a **sklzová rovina**, pozri obrázky 11 a 12.



Obr. 11: Jednorozmerný "kryštál" stôp. Obrazec má dve symetrie: (1) symetria voči posunutiam o a; (2) sklzová rovina (t.j. zrkadlenie voči m a súčasné posunutie o a/2).



Obr. 12: Vľavo: obrázok ukazuje, že zrkadlenie možno chápať ako súčin otočenia o 180° okolo osi kolmej na rovinu zrkadlenia a následnú inverziu okolo stredu v priesečníku roviny zrkadlenia a osi otáčania. Vpravo: Príklady netriviálnych symetrií kryštálu hcp (pohľad pozdĺž trojnej osi). Plné čiary znázorňujú rovinu A. Plusy znázorňujú rovinu B. Operácia symetrie pozostávajúca z otočenia okolo bodu S o 60° a posunutia v smere osi z (kolmo na obrázok) o polovicu mriežkovej konštanty v smere osi c sa nazýva skrutková os. Sklzová rovina vzniká zložením zrkadlenia vzhľadom na m a posunutia v smere osi z o polovicu mriežkovej konštanty v smere osi z o polovicu mriežkovej konštanty v smere osi z o polovicu mriežkovej konštanty v smere osi c.

Bravaisova mriežka

Definícia 1: Bravaisova mriežka je nekonečný diskrétny súbor bodov s tou vlastnosťou, že pri pohľade z ľubovoľného bodu vyzerá orientácia a usporiadanie ostatných bodov rovnako.

Definícia 2: Nech \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , a \mathbf{a}_3 sú tri nekoplanárne vektory, t.j. $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \neq 0$. Sada bodov $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, kde n_1, n_2, n_3 sú celé čísla, tvorí Bravaisovu mriežku. Vektory \mathbf{a}_i nazývame primitívnymi vektormi mriežky.

Poznámka 1. Definície 1 a 2 sú ekvivalentné. Je totiž očividné, že sada bodov sĺňajúca definíciu 2 spĺňa aj definíciu 1. Na druhej strane, nech sada bodov spĺňa definíciu 1. Skonštruujeme vektory \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , a \mathbf{a}_3 a ukážeme, že sada bodov $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ je totožná s pôvodnou sadou bodov. To bude znamenať, že sada bodov spĺňa definíciu 2.

Konštrukcia \mathbf{a}_1 : uvažujme o ľubovoľnej priamke p prechádzajúcej cez dva body Bravaisovej mriežky. Za \mathbf{a}_1 vezmeme vektor spájajúci najbližšie mriežkové body na tejto priamke.

Konštrukcia \mathbf{a}_2 : uvažujme o ľubovoľnej rovine r prechádzajúcej cez priamku p a bod Bravaisovej mriežky mimo priamky p. Za \mathbf{a}_2 vezmeme vektor spájajúci najbližšie mriežkové body, z ktorých jeden je na priamke p a druhý je mimo priamky p, ale v rovine r.

Konštrukcia \mathbf{a}_3 : za \mathbf{a}_3 vezmeme vektor spájajúci najbližšie mriežkové body, z ktorých jeden je v rovine r a druhý mimo nej.

Keďže všetky body Bravaisovej mriežky majú rovnaké okolie, a keďže vektory \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , a \mathbf{a}_3 spájajú mriežkový bod s mriežkovými bodmi, budú všetky body tvaru $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ ležať v pôvodnej Bravaisovej mriežke. Stačí ukázať, že takto vygenerujeme všetky body, t.j. že mriežka bodov $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ nie je pririedka. Ale v okolí priamky p a roviny r je nová mriežka akurátne

hustá. Tým je dôkaz hotový. Poznámka 2. Výber **a**_i pre danú Bravaisovu mriežku nie je jednoznačný.

Symetria Bravaisových mriežok (BM)

1. Priestorová grupa symetrie BM je symorfná.

Dôkaz. Nech U je akákoľvek operácia symetrie BM. Nech U zobrazí bod **r** mriežky do bodu $\mathbf{r'} = \mathbf{r} + \mathbf{R}$ mriežky. Nech $T_{\mathbf{R}}$ je posunutie o **R**. Zrejme platí $T_{\mathbf{R}} * T_{-\mathbf{R}} = e$ kde *e* je jednotkový prvok, t.j. posunutie tam a zasa naspäť nie je posunutím. Potom tiež musí platiť

$$U = T_{\mathbf{R}} * T_{-\mathbf{R}} * U = T_{\mathbf{R}} * S,$$

kde sme zaviedli novú operáciu symetrie $S = T_{-\mathbf{R}} * U$. Všimnime si, že operácia S zobrazuje bod **r** do seba samého, a teda je bodovou symetriou. Teda každý prvok priestorovej grupy symetrie vieme písať ako súčin posunitia a prvku bodovej grupy. Tým je dôkaz hotový.

2. Bodová grupa symetrie BM obsahuje inverziu so stredom v ľubovoľnom bode mriežky. (očividné)

3. Bodová grupa symetrie BM môže obsahovať nanajvýš 2,3,4 a 6-násobné rotácie.

Dôkaz urobíme pre dvojrozmernú BM pre os prechádzajúcu mriežkovým bodom. Nech **a** je najkratší vektor BM. Nech otočenie o θ je operáciou symetrie mriežky. Nech **b** vznikne otočením **a** o θ . Podobne nech **c** vznikne otočením **a** o $-\theta$ (inverzný prvok). Vektor **b** + **c** musí patriť do Bravaisovej mriežky. Na druhej strane, vektor **b** + **c** je rovnobežný s **a**, preto musí byť jeho násobkom:

$$2a\cos\theta = na$$

Kvôli ohraničenosti kosínusu pripadajú do úvahy len riešenia pre n = -2, -1, 0, 1, 2. Dovolené uhly otočenia potom sú 180°, 120°, 90°, 60°, 0°. Tým je dôkaz hotový.

Klasifikácia Bravaisových mriežok* (Tvrdenia bez dôkazu)

1. Existuje 7 bodových grúp pre BM. Zodpovedá im 7 kryštálových systémov, pozri tabuľku 3.

Bodová grupa kubického kryštálového systému obsahuje 3 navzájom kolmé 4-né osi, 4 trojné osi pozdĺž telesových uhlopriečok a 6 dvojných osí prechádzajúcich cez stredy protiľahlých hrán, spolu 24 čistých rotácií.²⁷ Okrem nich obsahuje 24 súčinov čistej rotácie a inverzie. Teda bodová grupa kubického kryštálového systému obsahuje spolu 48 operácií symetrie, pozri aj cvičenie 2.

Tetragonálny, ortorombický, monoklinický a triklinický systém vznikajú z kubického systému postupným znižovaním symetrie. Trigonálny systém si tiež možno predstaviť ako deformovaný kubický systém. Hexagonálny systém je svojbytný, lebo obsahuje prvok symetrie, ktorý absentuje v kubickom systéme: 6-násobnú os symetrie.

kryštálový systém	Bravaisove mriežky	$\operatorname{geometria}$
kubický	$_{ m sc,bcc,fcc}$	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
${ m tetragon} { m álny}$	$_{ m st,bct}$	$a=b, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$\operatorname{ortorombick}\check{\mathbf{y}}$	$_{ m so,Bco,bco,fco}$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$\operatorname{monoklinick}\check{\mathrm{y}}$	sm,Bcm	$\alpha=\beta=90^\circ$
${ m triklinick}$ ý	1	žiadne symetrie
${ m trigon} { m alny}$	1	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$
${ m hexagon} { m álny}$	1	$a = b, \alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma = 60^{\circ}$
\sum	14	

Tabuľka 3: Klasifikácia Bravaisových mriežok. sc,bcc,fcc=jednoduchá, objemovo centrovaná a plošne centrovaná kubická mriežka; st,bct=jednoduchá a objemovo centrovaná tetragonálna mriežka; so,Bco,bco,fco=jednoduchá, bazálne centrovaná, objemovo centrovaná a plošne centrovaná ortorombická mriežka; sm, Bcm=jednoduchá a bazálne centrovaná monoklinická mriežka

2. Existuje 14 priestorových grúp pre BM. Zodpovedá im 14 Bravaisových mriežok.

Obrázok 13 demonštruje rôznu priestorovú symetriu obdĺžnikovej a centrovanej obdĺžnikovej mriežky,

 $^{^{27}}$ Sú to: identita, 3×3 otočenia okolo 4-ných osí (o 90°, 180°, 270°), 4×2 otočenia okolo 3-ných osí (o 120°, 240°) a 6 otočení okolo 2-ných osí.

napriek zhodnosti ich bodových symetrií. Ako ďalší príklad uvádzame 3 kubické BM:

1. jednoduchá kubická mriežka: $\mathbf{a}_1=(a,0,0),\,\mathbf{a}_2=(0,a,0),\,\mathbf{a}_3=(0,0,a)$

2. objemovo centrovaná kubická mriežka: obsahuje okrem bodov jednoduchej kubickej mriežky aj stredy elementárnych kociek; z definície 1 vidno, že ide o BM; primitívne vektory možno zvoliť takto:

 $\mathbf{a}_1 = (a/2, a/2, -a/2), \, \mathbf{a}_2 = (a/2, -a/2, a/2), \, \mathbf{a}_3 = (-a/2, a/2, a/2)$

3. plošne centrovaná kubická mriežka: obsahuje okrem bodov jednoduchej kubickej mriežky aj stredy stien elementárnych kociek; primitívne vektory možno zvoliť takto:

 $\mathbf{a}_1 = (a/2, a/2, 0), \, \mathbf{a}_2 = (a/2, 0, a/2), \, \mathbf{a}_3 = (0, a/2, a/2)$

Ľahko vidno, že všetky kubické BM majú tú istú bodovú grupu.



Obr. 13: Vľavo: demonštrácia rôznej priestorovej symetrie obdĺžnikovej a centrovanej obdĺžnikovej mriežky, napriek zhodnosti ich bodových symetrií. Centrovaná mriežka je symetrická pri inverzii voči bodu S (bod A sa zobrazí do bodu B), kým necentrovaná mriežka túto symetriu nemá. Treba si všimnúť, že inverzia voči bodu S nie je bodovou symetriou. Vpravo: demonštrácia rôznej symetrie obdĺžnikovej mriežky s bázou. Mriežka s bázou nie je symetrická pri inverzii voči bodu S, kým Bravaisova mriežka túto symetriu má.

Primitívna bunka Bravaisovej mriežky

Primitívnu bunku BM definujeme ako "dlaždicu" asociovanú s každým bodom mriežky, pričom dláždenie vypĺňa celý priestor a dlaždice sa neprekrývajú. Ak koncentrácia bodov BM je n, potom objem primitívnej jednotkovej bunky musí byť $v_0 = 1/n$. Tvar primitívnej bunky však nie je jednoznačne určený.

Primitívnu bunku so všetkými symetriami BM nazývame **Wignerovou-Seitzovou primitívnou** bunkou. Wignerovu-Seitzovu bunku príslušnú k bodu X možno skonštruovať ako množinu tých bodov priestoru, ktorých vzdialenosť od bodu X je menšia než ich vzdialenosť od hociktorého iného bodu BM.

Ideálne kryštály

Ideálne kryštály (t.j. nekonečné kryštály bez porúch) možno "skonštruovať" nasledovným spôsobom: zoberme tzv. bázu,²⁸ t.j. sadu atómov v presne definovaných plohách, pripravme nekonečne veľa jej replík a periodicky ich rozmiestnime v bodoch nejakej Bravaisovej mriežky. Je jasné, že takto dostaneme kryštál. Ukážeme, že takto možno skonštruovať každý kryštál. Naozaj, uvažujme kryštál obsahujúci atóm typu A. Keďže ide o ideálny kryštál, všetky atómy typu A musia mať rovnaké okolie.²⁹ Sada atómov A preto musí vytvoriť Bravaisovu mriežku, lebo súčasťou okolia atómu A sú aj všetky ostatné atómy typu A. Argument možno použiť na akýkoľvek typ atómu, preto každý typ atómu by mal obsadiť nejakú Bravaisovu mriežku. Teraz už stačí iba ukázať, že Bravaisove mriežky pre všetky typy atómov musia byť rovnaké. Ale to je intuitívne zrejmé, lebo keby napr. Bravaisova mriežka pre atómy typu A bola iná ako pre atómy typu B, potom by okolie každého z atómov typu A nemohlo byť rovnaké. Teda rekapitulujme:

ideálny kryštál=Bravaisova mriežka+báza

Príklad 1: Kryštál NaCl možno zostrojiť z fcc Bravaisovej mriežky s mriežkovou konštantou a vložením dvojatómovej bázy: atóm Na v bode (0,0,0) a atóm Cl v bode (a/2,0,0).

²⁸Niektorí autori bázu nazývajú motív. V prípade molekulárnych kryštálov je bázou alebo motívom jedna alebo viac molekúl.

²⁹Nemusela by to byť pravda napríklad pre atómy kyslíka v kryštáli pozostávajúcom z molekúl O_2 . Kyslíky v molekulárnom kryštáli pozostávajúcom z molekúl O_2 by sme však mohli oindexovať. Mali by sme dva typy atómov: atóm O_a a atóm O_b .

Príklad 2: Kryštál CsCl možno zostrojiť z sc Bravaisovej mriežky s mriežkovou konštantou a vložením dvojatómovej bázy: atóm Cs v bode (0,0,0) a atóm Cl v bode (a/2, a/2, a/2).

Stojí za povšimnutie, že rozklad kryštálu na Bravaisovu mriežku a bázu nie je jednoznačný. Naozaj, napríklad bcc kryštál si možno predstaviť alebo ako bcc Bravaisovu mriežku s jednoatómovou bázou, alebo ako jednoduchú kubickú Bravaisovu mriežku s dvojatómovou bázou.

Klasifikácia kryštálov
* (Tvrdenia bez dôkazu)

1. Existuje 32 bodových grúp symetrie pre kryštály

Všimnime si, že bodových grúp pre kryštály je viac, než bodových grúp pre BM (ktorých je 7). Túto skutočnosť možno vysvetliť nasledovne. Po vložení bázy do každého bodu BM môžu niektoré z prvkov symetrie BM vymiznúť, ak symetria bázy je dostatočne nízka. Preto bodová symetria mriežok s bázou môže byť nižšia ako bodová symetria BM (pozri napr. obrázok 13). Medzi bodové grupy symetrie pre kryštály teda patria bodové grupy symetrie Bravaisových mriežok spolu so všetkými ich podgrupami.³⁰

2. Existuje 230 priestorových grúp symetrie pre kryštály (Fedorov, Schönflies 1891-95)

Počet priestorových grúp symetrie pre kryštály je opäť väčší, ako počet priestorových grúp symetrie pre BM (ktorých je 14). Postupným znižovaním priestorovej symetrie BM však možno získať len menšiu časť priestorových grúp symetrie pre kryštály. Väčšina (157) priestorových grúp symetrie pre kryštály je nesymorfných. Je zrejmé, že tieto grupy nemôžu byť podgrupami (symorfných) priestorových grúp symetrie pre BM.

Neumannov princíp

Nasledovné takmer očividné tvrdenie sa nazýva Neumannovým princípom:

Symetria fyzikálnych vlastností kryštálu je aspoň tak vysoká, ako jeho bodová symetria.

Všimnime si, že symetria fyzikálnych vlastností teda môže byť vyššia ako symetria kryštálu. Explicitný príklad uvidíme pri štúdiu elektrickej vodivosti kubických kryštálov: hoci kubické kryštály sú invariantné iba voči 24 otočeniam, ich elektrická vodivosť je izotrópna, t.j. invariantná voči nekonečnému počtu otočení.

Poznámky na záver

1. Náš výklad bol zameraný na nemagnetické materiály. Ak pripustíme, že skúmaná látka je magneticky usporiadaná, počet rôznych (tzv. magnetických) priestorových grúp narastie na 1651.

2. V našom výklade sme predpokladali, že v ideálnom kryštáli atómy obsadzujú deterministicky predurčené polohy, ktoré sú rozmiestnené periodicky. Opakom kryštálu je sklo, t.j. materiál s viac-menej náhodne zamrznutými atómami vo vopred nepredpovedateľných polohách. V prírode sa však realizuje aj tretia cesta: polohy atómov sú predpovedateľné, ale atómy neobsadzujú periodickú mriežku. Takýto typ usporiadania sa nazýva kvázikryštalickým.

Cvičenia

1. Otočenie o 60° okolo skrutkovej osi je operáciou symetrie hcp kryštálu. Má túto symetriu aj mriežka fcc? Môže byť mriežka fcc symetrická voči otočeniam okolo nejakej inej skrutkovej osi? (Využite, že fcc je Bravaisova mriežka.)

2. Kubické Bravaisove mriežky sú zjavne symetrické voči rozličným zrkadleniam. Vysvetlite, prečo sme ich explicitne nespomenuli pri vymenovaní 48 prvkov bodovej symetrie.

3. Ukážte, že body h
cp mriežky netvoria Bravaisovu mriežku. (Použite definíciu 1.) Nájdite primitívne vektor
y $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ a \mathbf{a}_3 a súradnice bázy pre h
cp kryštál gulí s polomerom a/2.

4.[†] Vypočítajte sumy $A_n = \sum_{\mathbf{x}\neq 0} |\mathbf{x}|^{-n}$ pre n = 6 a n = 12 pre fcc, bcc a hcp mriežku. Pripomíname, že veľkosť najmenšieho nenulového vektora je $|\mathbf{x}| = 1$. Pre atómy s Lennardovými-Jonesovými interakciami rozhodnite, ktorá mriežka by mala byť stabilná.

 $^{^{30}}$ Nech H je podmnožina množiny G tvoriacej s operáciou násobenia * grupu (G, *). Hovoríme, že (H, *) je podgrupou grupy (G, *), ak množina H je uzavretá vzhľadom na násobenie.

6 Povrchové napätie a nukleácia

Povrchová energia

V makroskopickej termodynamike prisudzujeme rozhraniam fáz energiu úmernú ploche týchto rozhraní. Plošnú hustotu tejto energie nazývame **povrchové napätie** σ . Prítomnosť takejto energie možno mikroskopicky zdôvodniť nasledovne. Skúmajme pre jednoduchosť kubický kryštál s mriežkovou konštantou a, v ktorom je každá dvojica susedných atómov viazaná väzbovou energiou $-\varepsilon$. Nech teplota T = 0. Rozrežme takýto kryštál rovinou kolmou na jednu z kubických osí a vzniknuté kryštály oddiaľme od seba. Povedzme, že sme rozrezali \mathcal{N} väzieb, teda sme museli dodať energiu $\mathcal{N}\varepsilon$. Vytvorili sme pritom dva nové povrchy, t.j. rozhrania kryštál-vákuum, každý s plochou $S = \mathcal{N}a^2$. Preto povrchové napätie takýchto povrchov je

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{2a^2} = \frac{1}{6}|e|a,$$

kde v druhej rovnici sme povrchovú energiu porovnali s objemovou hustotou väzbovej energie kryštálu $e = -\frac{3\varepsilon}{a^3}$. Povrchové napätie závisí od fáz, ktoré tvoria rozhranie, a ako ukážeme neskôr, v prípade kryštálov aj od orientácie rozhrania. Pri konečnej teplote budeme povrchové napätie definovať ako plošnú hustotu Helmholtzovej voľnej energie.³¹

Silové účinky povrchového napätia

Skúmajme obdĺžnikový rámik s jedným pohyblivým ramenom dĺžky w, na ktorý je natiahnutý film kvapaliny s povrchovým napätím σ . Pri povytiahnutí ramena o dx sa povrchová energia filmu zvýši o $dE = 2\sigma w dx$ (keďže film má dva povrchy: horný a dolný), preto na jednotku dĺžky rámika treba pôsobiť silou

$$f = \frac{\mathcal{F}}{w} = \frac{1}{w}\frac{dE}{dx} = 2\sigma$$

Teda σ má význam sily pôsobiacej na jednotku dĺžky rozhrania, odtiaľ názov povrchové napätie. Povrch si teda možno predstaviť ako elastické médium pod napätím σ .



Obr. 14: Trajektória v *p-v* diagrame pri izotermickom cyklovaní tlaku okolo tlaku nasýtených pár p_0 skúmanej látky. Šrafovaná plocha predstavuje hysterézne straty $\oint pdv < 0$ pripadajúce na 1 časticu pri jednom cykle.

Hysterézia

Skúmajme proces izotermického stláčania plynu pri teplote T, pri ktorom prekročíme tlak nasýtených pár $p_0(T)$. Ak je proces stláčania dostatočne rýchly, kondenzácia plynu nenastane pri tlaku p_0 , ale pri vyššom tlaku p_A v metastabilnej oblasti podchladeného plynu, pozri obrázok 14. Hodnota p_A môže fluktuovať od merania k meraniu, ale vo všeobecnosti platí, že čím je stláčanie rýchlejšie, tým je tlak p_A väčší. Podobne pri rýchlom uvoľňovaní tlaku na kvapalinu fázový prechod nastáva pri tlaku p_B nižšom než p_0 , pričom hodnota p_B opäť fluktuuje, pozri obrázok 14. V dôsledku spomínaných javov makroskopický stav tekutiny nezávisí iba od stavových parametrov T a p, ale aj od histórie. Takúto závislosť nazývame **hysteréziou**. Keďže pre jeden cyklus je $\oint p dv < 0$, hysteréznemu systému treba dodávať prácu na vykonanie cyklu.³²

³¹Povrchové napätie pritom možno, striktne vzaté, definovať iba pozdĺž krivky nasýtených pár. Pre prechod kvapalina - plyn povrchové napätie σ klesá pri zvyšovaní teploty a v kritickom bode $\sigma = 0$.

³²Stojí za zmienku, že k hysteréznym javom dochádza pri akýchkoľvek fázových prechodoch prvého druhu, teda napr.



Obr. 15: K teórii nukleácie. Bodka na obrázku vľavo zobrazuje stavové parametre (teplota, tlak) skúmaného podchladeného plynu. Vpravo je zobrazená závislosť prírastku Gibbsovej energie plynu s kvapkou ΔG od polomeru kvapky R.

Nukleácia

Teraz budeme študovať mechanizmus transformácie podchladeného plynu na kvapalinu. Skúmajme teda plyn pri teplote T a tlaku p blízkom, ale väčšom než tlak nasýtených pár $p_0(T)$, pozri obrázok 15. Označme odchýlku od tlaku nasýtených pár $\Delta p = p - p_0 > 0$. Za týchto podmienok je rozdiel chemických potenciálov plynnej a kvapalnej fázy daný vzťahom

$$\Delta \mu = \mu_G(T, p) - \mu_L(T, p) = \mu_G(T, p_0) - \mu_L(T, p_0) + (v_G - v_L)\Delta p = (v_G - v_L)\Delta p > 0,$$

čiže plynná fáza je globálne nestabilná voči kvapalnej fáze. Zaujímajme sa o osud malej guľôčky kvapaliny s polomerom R. Prírastok Gibbsovej energie systému plyn+kvapka oproti homogénnemu plynu je³³

$$\Delta G(R) = -N_L \Delta \mu + 4\pi R^2 \sigma = -\frac{4\pi}{3} \frac{\Delta \mu}{v_L} R^3 + 4\pi \sigma R^2,$$

kde prvý člen meria zmenu Gibbsovej energie pre $N_L = \frac{4}{3}\pi R^3/v_L$ častíc, ktoré zmenili skupenstvo, a druhý člen je povrchová energia kvapky. Tvar funkcie $\Delta G(R)$ je zobrazený na obrázku 15 a jej maximum sa nachádza pri polomere

$$R_c = \frac{2\sigma v_L}{\Delta \mu} = \frac{2\sigma}{\Delta p} \frac{v_L}{v_G - v_L}.$$

Kvapky s polomerom R_c sú vo vratkej rovnovážnej polohe: menšie kvapky sú nestabilné voči vyparovaniu a väčšie kvapky budú rásť nad všetky medze. Teda aby nastal fázový prechod, musí tepelnou fluktuáciou vzniknúť kritická kvapka s polomerom R_c a voľnou energiou $\Delta G_c = \Delta G(R_c)$, čiže

$$\Delta G_{c} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^{3} v_{L}^{2}}{(\Delta \mu)^{2}} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^{3}}{(\Delta p)^{2}} \left(\frac{v_{L}}{v_{G} - v_{L}}\right)^{2}$$

Pravdepodobnosť takéhoto procesu je podľa štatistickej fyziky úmerná faktoru exp $(-\Delta G_c/T)$. Všimnime si, že s približovaním pracovného bodu ku krivke nasýtených pár, teda pre $\Delta p \rightarrow 0$, rastie rozmer kritických kvapiek a zároveň klesá pravdepodobnosť generácie takýchto kvapiek. Všimnime si tiež úlohu povrchového napätia pri nukleácii novej fázy: konečná hodnota σ spôsobuje konečnú hodnotu ΔG_c , a teda aj stabilitu podchladenej kvapaliny.

V reálnych plynoch uzavretých v nádobách obvykle dochádza ku tvorbe kvapiek na stenách nádob alebo na nečistotách, pretože tam je obvykle povrchová energia kvapiek nižšia.

Smerová závislosť povrchového napätia

Označme normálu k povrchu kryštálu \mathbf{n} a skúmajme závislosť povrchového napätia σ od \mathbf{n} , t.j. vyšetrujme funkciu $\sigma(\mathbf{n})$. Očakávame, že pre povrchy s normálami vo význačných smeroch nadobúda funkcia

aj pri prechodoch kvapalina-kryštál alebo kryštál-plyn. Fázové prechody medzi rôznymi kryštalickými fázami sú tiež obvykle prvého druhu. V prípade, že medzi priestorovými grupami kryštalických fáz je vzťah grupa-podgrupa, môže ísť o fázový prechod druhého druhu.

³³V skutočnosti je tlak vnútri kvapky, ktorá je v mechanickej rovnováhe s okolitým plynom, väčší než tlak plynu. Rozdiel tlakov nazývame Laplaceov tlak, pozri cvičenie 1. V našich úvahách tento rozdiel zanedbávame. Keď v teórii nukleácie zohľadníme Laplaceov tlak, dostaneme iba malé korekcie, pozri cvičenie 4.



Obr. 16: Horný rad. Vľavo: čiarkovaná čiara znázorňuje atomárnu rovinu v kryštáli; plná čiara zobrazuje makrokopické natočenie povrchu kryštálu. Vpravo: mikroskopický pohľad na ten istý povrch. Dolný rad. Typická závislosť povrchového napätia $\sigma(\mathbf{n})$ od orientácie normály \mathbf{n} . Zobrazené sú iba niektoré význačné smery v kubickom kryštáli.

 $\sigma(\mathbf{n})$ lokálne minimá. Ukážeme, že kvôli diskrétnosti atomárnej štruktúry kryštálu bude funkcia $\sigma(\mathbf{n})$ v blízkosti takýchto lokálnych miním neanalytická.³⁴

Naozaj, nech $\theta \ll 1$ je uhlová odchýlka normály **n** od význačného smeru v kryštali. Takáto odchýlka sa musí realizovať ako sada rovnobežných schodíkov s atomárnym rozmerom *a*, pričom vzdialenosť medzi schodíkmi je *L*, pozri obrázok 16. Zjavne musí byť $\theta = a/L$. Plošná hustota energie takéhoto povrchu bude súčtom plošnej hustoty energie povrchu s normálou vo význačnom smere $\sigma(0)$ a energií schodíkov. Nech energia jednotkovej dĺžky schodíka je \mathcal{F} . Plošná hustota energie povrchu v smere θ potom bude

$$\sigma(\theta) = \sigma(0) + \frac{\mathcal{F}}{L} = \sigma(0) + |\theta| \frac{\mathcal{F}}{a}.$$

Pre kubický kryštál preto môže funkcia $\sigma(\mathbf{n})$ vyzerať ako na obrázku 16.

Rovnovážny tvar kryštálov

Skúmajme fixované množstvo látky v krabici s objemom \mathcal{V} a predpokladajme, že v krabici sa nachádza kryštál v rovnováhe s vlastnými parami, pozri obrázok 17.³⁵ Nech objemy tuhej a plynnej fázy sú \mathcal{V}_S a \mathcal{V}_G , pričom $\mathcal{V} = \mathcal{V}_S + \mathcal{V}_G$.



Obr. 17: Vľavo: skúmaná krabica s kryštálom v rovnováhe s vlastnými parami. Vpravo: definícia plôch S_n a k nim príslušných výšok h_n .

Očakávame, že rovnovážny kryštál pozostáva z konečného počtu stien orientovaných vo význačných smeroch s plochami S_n a nízkymi povrchovými energiami σ_n , napr. v modelovom príklade na obrázku 16 v smeroch (100), (110) a (111). Pre fixované \mathcal{V} a T bude v rovnovážnom systéme minimalizovaná Helmholtzova voľná energia F. Pri malom náraste objemu kryštálu $d\mathcal{V}_S = -d\mathcal{V}_G$ sa voľná energia zmení nasledovne

$$dF = -p_s d\mathcal{V}_S - p_G d\mathcal{V}_G + \sum_n \sigma_n dS_n = (p_G - p_S) d\mathcal{V}_S + \sum_n \sigma_n dS_n,$$

kde dS_n je prírastok plochy *n*-tej povrchovej steny pri náraste objemu kryštálu. Keďže voľná energia je pre rovnovážny tvar kryštálu minimálna, musí platiť dF = 0. Pri našich úvahách sa obmedzíme na také tvary kryštálov, pre ktoré

 $^{^{34}}$ Špeciálne smery v kubickej mriežke budeme označovať nasledovne: (100) je smer od stredu elementárnej kocky do stredu jej steny, (110) je smer od stredu elementárnej kocky do stredu hrany takejto kocky a (111) je smer od stredu elementárnej kocky do jej vrcholu.

³⁵Pre jednoduchosť uvažujeme o (chemicky) jednozložkovom systéme.

je možné nájsť taký vnútorný bod S kryštálu, že spojnice tohto bodu so všetkými vrcholmi kryštálu ležia celé vnútri kryštálu. Objem kryštálu potom bude súčtom objemov ihlanov, ktorých podstavami sú jednotlivé steny kryštálu a vrcholom všetkých ihlanov je bod S. Ak výšky týchto ihlanov označíme h_n , bude platiť $\mathcal{V}_S = \frac{1}{3} \sum_n h_n S_n$, a preto

$$d\mathcal{V}_S = \frac{1}{3} \sum_n (S_n dh_n + h_n dS_n)$$

Na druhej strane, prírastok objemu d \mathcal{V}_S možno očividne písať aj v tvare d $\mathcal{V}_S = \sum_n S_n dh_n$. Porovnaním nájdených dvoch výrazov pre d \mathcal{V}_S dostávame d $\mathcal{V}_S = \frac{1}{2} \sum_n h_n dS_n$, preto podmienku dF = 0 môžeme písať v tvare

$$dF = \sum_{n} \left[\frac{1}{2} (p_G - p_S) h_n + \sigma_n \right] dS_n = 0.$$

Keďže táto podmienka má byť splnená pre ľubovoľnú sadu dS_n , musí platiť $\frac{1}{2}(p_G - p_S)h_n + \sigma_n = 0$, čo možno písať v tvare³⁶

$$p_S - p_G = \frac{2\sigma_n}{h_n}.$$

Teda pre známu sadu povrchových napätí vo význačných smeroch σ_n vieme určiť sadu h_n , a tým pádom aj rovnovážny tvar kryštálu.

Teplotná závislosť rovnovážneho tvaru. Pri nízkych teplotách je teda rovnovážnym tvarom kryštálu mnohosten. Na druhej strane, pri teplotách vyšších ako teplota topenia T_m sa kryštál roztopí a rovnovážnym tvarom kvapaliny je guťa. Vzniká preto otázka, či sa rovnovážny tvar kondenzovanej látky pri teplote T_m mení skokom. Ukazuje sa, že tomu tak nie je a že zmena tvaru sa uskutočňuje postupne v intervale medzi teplotami T_r a T_m . Pri teplotách $T < T_r$ je rovnovážnym tvarom kryštálu mnohosten. V intervale teplôt $T_r < T < T_m$ sa kryštál začne zaobľovať, najprv v blízkosti vrcholov, neskôr hrán. Ešte neskôr sa začnú zaobľovať postupne všetky sady stien, až napokon zanikne aj posledná rovinná časť povrchu. Teplotu T_r nazý vame teplotou zdrsňovania (anglicky roughening), pretože oblé časti povrchu vyzerajú na mikroskopickej škále drsné oproti atomárne hladkým rovinným častiam povrchu.

Reálne tvary kryštálov sú zriedka zhodné s rovnovážnymi. Dobrým príkladom sú snehové vločky, ktoré zjavne nemajú minimálnu povrchovú energiu. Dôvody pre vznik bizarného tvaru snehových vločiek sú kinetické: kryštál preferenčne rastie v niektorých smeroch. Ak je rýchlosť rastu dostatočne veľká, kryštál nemá dosť času na nájdenie energeticky optimálneho tvaru.

Mikroštruktúra materiálov

Materiály v tuhej fáze obvykle vznikajú chladnutím z taveniny. Pri tuhnutí sa opäť uplatňuje nukleačný mechanizmus. Oproti kondenzácii kvapalín z pár však existuje jeden podstatný rozdiel: orientácie kryštalických osí v rôznych zárodkoch sú náhodné. Preto po ukončení procesu kryštalizácie materiál obvykle pozostáva zo sady monokryštalických zŕn s náhodnými orientáciami. Takýto materiál nazývame **polykryštalickým**. Rozmer zŕn je daný stupňom podchladenia taveniny, podobne ako v prípade nukleácie kvapiek. Pre veľké podchladenia (t.j. pri rýchlom chladení) sú polykryštalické zrná malé, kým pre malé podchladenia (t.j. pri pomalom chladení) vznikajú veľké zrná. Po ukončení procesu kryštalizácie sa mikroštrukúra materiálu môže meniť pomalými procesmi rastu jedných zŕn na úkor iných. Výsledkom takého procesu je zánik malých zŕn a rast priemerného rozmeru zrna.

Cvičenia

1. Laplace
ov tlak. Ukážte, že tlak p_L v kvapke guľového tvaru s polomero
mRa povrchovovým napätím σ je vyšší ako tlak okolitého plyn
u p_G , pričom $p_L - p_G = \frac{2\sigma}{R}$. Návod: Skúmajte krabicu s objem
om $\mathcal{V} = \mathcal{V}_G + \mathcal{V}_L$ a predpokladajte mechanickú rovnováhu, t.j. zmena Helmholtzovej voľnej energie pri zmene objemu kvapk
y \mathcal{V}_L má byť nulová.

2. Preskúmajte smerovú závislosť povrchového napätia dvojrozmerného štvorcového kryštálu s mriežkovou konštantou a väzbovou energiou $-\epsilon$ medzi najbližšími susedmi. Návod: Vypočítajte povrchovú energiu rozhrania so schodíkmi výšky na a dĺžky ma. Takéto rozhranie zviera uhol θ so smerom (10), pričom tan $\theta = \frac{n}{m}$.

3. Predpokladajte, že povrchové napätie skúmaného kubického kryštálu nadobúda lokálne minimá v smeroch (100), (110) a (111).

(a) Aký bude rovnovážny tvar kryštálu, ak $\sigma_{100} \ll \sigma_{110}, \sigma_{111}$?

(b) Aký bude rovnovážny tvar kryštálu, ak $\sigma_{110} \ll \sigma_{100}, \sigma_{111}$?

(c) Aký bude rovnovážny tvar kryštálu, ak $\sigma_{111}\ll\sigma_{100},\sigma_{110}?$

(d) Nájdite minimálne hodnoty povrchových napätí σ_{110} a σ_{111} , pre ktoré odpoveď v bode (a) ešte platí. Podobne analyzujte aj prípad (c).

 $^{^{36}}$ V špeciálnom prípade, kedy povrchové napätie σ nezávisí od orientácie povrchu, náš postup reprodukuje výsledok pre Laplaceov tlak, pozri cvičenie 1.

4.* Teória nukleácie s uvážením Laplaceovho tlaku. Nájdite kritický polomer kvapky R_c , pri ktorom sa realizuje vratká rovnováha medzi kvapkou a okolitým plynom. Skúmajte Helmholtzovu voľnú energiu krabice s objemom $\mathcal{V} = \mathcal{V}_G + \mathcal{V}_L$ a žiadajte jednak mechanickú rovnováhu (t.j. dF = 0 pri zmene objemu $d\mathcal{V}_L = -d\mathcal{V}_G$), jednak "chemickú" rovnováhu (t.j. dF = 0 pri zmene počtu častíc $dN_L = -dN_G$).

7 Difrakčné experimenty 1

Klasické mikroskopické metódy založené na použití viditeľného svetla neumožňujú štúdium atomárnej štruktúry látok, pretože rozlišovacia schopnosť takýchto mikroskopov je daná vlnovou dĺžkou viditeľného svetla, a teda je omnoho väčšia ako rozmer atómu. Aby sme získali potrebnú rozlišovaciu schopnosť, musíme preto použiť namiesto fotónov viditeľného svetla iné častice, ktorých vlnová dĺžka je porovnateľná s rozmermi atómu. Kvôli porovnateľnej veľkosti mriežkovej konštanty a vlnovej dĺžky testovacích častíc však zákonite dochádza k ohybu (difrakcii) vlnenia. Obraz látky preto nemožno interpretovať pomocou geometrickej optiky, ale musíme zobrať do úvahy vlnový charakter testovacích častíc. Preto hovoríme o difrakčných metódach štruktúrnej analýzy.³⁷

častice	disperzný zákon	energia pri $\lambda=1{\rm \AA}$	interakcia s:	hĺbka vniku
fotóny	$\varepsilon = \hbar c k$	12 keV	elektróny	1 mm
neutróny	$\varepsilon = (\hbar k)^2/(2M)$	$0.1 \mathrm{eV}$	jadrá; spiny elektrónov	$5 \mathrm{cm}$
elektróny	$\varepsilon = (\hbar k)^2/(2m)$	100 eV	elektrostatický potenciál	$1 \ \mu \mathrm{m}$

Tabuľka 4: Prehľad častíc, ktorých difrakciou skúmame štruktúru materiálov.

Klasifikácia difrakčných experimentov

Základnou požiadavkou pri štruktúrnej analýze je, aby analytická metóda nedeštruovala študovaný materiál. Ako testovacie častice v difrakčných experimentoch sa obvykle používajú fotóny, neutróny a elektróny (pozri Tabuľku 4), ktorých deštrukčné účinky možno účinne minimalizovať. Fotóny sa získavajú z tzv. anódového žiarenia alebo zo synchrotrónového žiarenia.³⁸ Zdrojom neutrónov je typicky jadrový reaktor alebo tzv. štiepny zdroj.³⁹ Posledný stĺpec tabuľky je v zhode s predstavou, že najsilnejšie s látkou interagujú elektricky nabité elektróny, ktoré preto prenikajú len cez malú hrúbku materiálu.

Braggova formulácia

Uvažujme o rozptyle vĺn na dokonalom kryštáli. Nech na vzorku dopadá monochromatická rovinná vlna s vlnovým vektorom **k**. Skúmajme intenzitu elasticky rozptýleného žiarenia vo vzdialenom detektore, ku ktorému sa žiarenie musí šíriť s vlnovým vektorom **k**'. Z elasticity pritom plynie požiadavka $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}$, kde λ je vlnová dĺžka žiarenia. Ukážeme, že zmena vlnového vektora žiarenia **k**' – **k** nesie informáciu o geometrii kryštálu.

Kryštál si predstavme ako sadu mriežkových rovín so vzdialenosťou *d* medzi susednými rovinami. Nech dopadajúce žiarenie sa odráža od jednotlivých rovín z danej sady podľa zákona dopadu a odrazu z optiky. Predpokladáme pritom, že k difrakcii dôjde iba raz, t.j. že odrazené žiarenie sa druhýkrát

 $^{^{37}}$ Do tejto schémy však nezapadá moderná technika rastrovacej tunelovej mikroskopie (STM) a príbuzné techniky, pomocou ktorých možno skúmať rozloženie atómov na povrchu kryštálov. Pozri aj cvičenie 15.5.

 $^{^{38}}$ V Röntgenovej lampe vysoko
energetický elektrón naráža na anódu a produkuje fotóny jednak brzdným žiarením a jednak tým, že excituje atómy anódy, ktoré potom relaxujú do základného stavu. V röntgenovskej oblasti pritom ležia tzv. K α čiar
y, ktoré pochádzajú z prechodov medzi najnižšou a prvou excitovanou energetickou šupkou atómov; napr. K α čiara medi má energiu 8.98 keV. Pokiaľ röntgenovskú lampu používame ako zdroj monochromatického žiarenia v blízkosti čiary K
 α , typicky až 99% energie dopadajúcich elektrónov sa v konečnom dôsledku spotrebuje na teplo. Kvôli zníženiu zahrievania sa preto používa tzv. rotujúca anóda. Synchrotróny sú veľké zariadenia, v ktorých sa vysoko
energetické elektróny pohybujú po uzavretých dráhach a v dôsledku nenulového zrýchlenia sa stávajú zdrojom brzdného žiarenia.

 $^{^{39}}$ V štiepnom zdroji (*spallation source*) ostreľ ujeme vysoko
energetickými protónmi terčík z ťažkého kovu, napr. uránu alebo tantalu. Neutróny sú produkované v zrážkach protónov s jadrami v terčíku. Neutróny produkované reaktorom alebo štiepnym zdrojom treba spomaliť na energiu porovnateľ nú s tepelnou energiou - hovoríme o tzv. termálnych neutrónoch.

neodráža. Toto je obvykle dobré priblíženie pre rozptyl fotónov a neutrónov, nie však pre rozptyl elektrónov, ktoré silne interagujú s mriežkou.

Ak označíme uhol, ktorý zviera dopadajúci lúč s mriežkovou rovinou ako θ ,⁴⁰ potom dráhový rozdiel lúčov, ktoré sa odrážajú od susedných mriežkových rovín, je $2d \sin \theta$. Konštruktívna interferencia preto nastane, ak je splnená **Braggova podmienka**

$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

kde n je celé číslo. Pre danú orientáciu kryštálu a pre daný smer a vlnovú dĺžku dopadajúceho žiarenia treba preskúmať všetky mysliteľné sady mriežkových rovín (t.j. všetky mysliteľné hodnoty θ) a zistiť, či pre niektorú z nich nie je splnená Braggova podmienka. Keď je táto podmienka splnená, dochádza k difrakcii dopadajúceho žiarenia o uhol 2θ .



Obr. 18: Vľavo: v typickom rozptylovom experimente poznáme vlnový vektor k dopadajúceho žiarenia a meriame intenzitu žiarenia opúšťajúceho vzorku s vlnový, vektorom k'. Vpravo: obrázok ukazuje dráhový rozdiel pre lúče odrazené od dvoch susedných atomárnych rovín.

von Laueho formulácia

Vlna dopadajúca na študovaný materiál sa v ňom môže rozptýliť na jednotlivých atómoch a difrakciu možno chápať aj ako interferenciu žiarenia od jednotlivých rozptylových centier. Uvidíme, že ide o všeobecnejší prístup než Braggova formulácia, ktorý pre kryštály reprodukuje Braggovu podmienku, ale umožňuje napr. aj analýzu difrakcie na kvapalinách.



Obr. 19: Fázový rozdiel pre lúče rozptýlené na dvoch atómoch v relatívnej vzdialenosti R.

Zaoberajme sa otázkou, aká bude amplitúda pravdepodobnosti difrakcie vlny s vlnovým vektorom **k** do vlny s vlnovým vektorom **k'** pre prípad rozptylu na dvoch rozptylových centrách v bodoch 0 a **R**. Nech amplitúda rozptylu na centre v bode 0 je f. Potom amplitúda rozptylu na centre v bode **R** bude okrem f obsahovať aj fázové faktory zodpovedajúce rozdielnym dráham, ktoré musia rovinné vlny absolvovať k bodom 0 a **R** a súčet oboch amplitúd bude $f + fe^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}}$.

⁴⁰Na rozdiel od optiky, uhol dopadu nemeriame od kolmice.

Zovše
obecnime teraz tento výsledok na prípad rozp
tylu na mnohých rôznych atómoch v polohách \mathbf{R}_n s individuálnymi rozp
tylovými amplitúdami (tzv. atómovými formfaktormi) f_n . Dostaneme

$$\sum_{n} f_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n},\tag{8}$$

kde sme zaviedli tzv. prenesenú hybnosť 41

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'.$$

V experimentoch sa meria intenzita žiarenia na tienidle, ktorá je daná štvorcom amplitúdy pravdepodobnosti:

$$I(\mathbf{q}) = \left| \sum_{n} f_{n} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{n}} \right|^{2}.$$
(9)

Vzťah (9) pre tzv. štruktúrnu funkciu $I(\mathbf{q})$ platí pre difrakciu na akomkoľvek materiáli (tuhá látka, kvapalina, sklo,...).⁴²

Atomárny formfaktor

Teraz preskúmame, ako atomárne formfaktory f_n závisia od prenesenej hybnosti \mathbf{q} a od typu atómov. Pri našej analýze sa obmedzíme na rozptyl röntgenovského žiarenia; v tomto prípade sú primárnym zdrojom rozptylu elektróny. Na atóm typu n sa môžeme pozrieť ako na spojité rozloženie elektrónového náboja $\rho_n(\mathbf{r})$. Ak zovšeobecníme výraz (8) na prípad rozptylu na spojitom rozložení náboja, dostaneme

$$f_n(\mathbf{q}) = f_{\rm el} \int d^3 \mathbf{r} \rho_n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 2\pi f_{\rm el} \int_0^\infty dr r^2 \rho_n(r) \int_{-1}^1 dt e^{iqrt} = 4\pi f_{\rm el} \int_0^\infty dr r^2 \rho_n(r) \frac{\sin qr}{qr},$$

kde $f_{\rm el}$ je amplitúda rozptylu pre jediný elektrón.⁴³ V druhej rovnosti sme predpokladali sféricky symetrické rozloženie náboja v atóme a prešli sme k integrácii vo sférických súradniciach. Namiesto uhla ϑ medzi vektormi **r** a **q** sme pritom zaviedli premennú $t = \cos \vartheta$. Všimnime si, že $f_n(q = 0) = Zf_{\rm el}$, kde Z je počet elektrónov v atóme.⁴⁴ Pre veľké prenesené hybnosti, t.j. ak q je aspoň 1/rozmer atómu, formfaktor klesá, keďže vtedy funkcia sin qr rýchlo osciluje na škále atómu.

Recipročná mriežka

Výraz (9) ukazuje, že difrakciu je prirodzené popisovať v priestore vlnových vektorov, ktorý nazývame tzv. recipročným priestorom. V tomto odstavci preskúmame recipročný priestor pre Bravaisovu mriežku bodov $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ s primitívnymi vektormi \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 a objemom primitívnej bunky $v_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$. Recipročnou mriežkou k danej Bravaisovej mriežke nazývame množinu všetkých bodov \mathbf{K} v priestore vlnových vektorov, pre ktoré platí

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$$
 pre všetky \mathbf{R} . (10)

Tvrdenie: recipročná mriežka je Bravaisovou mriežkou v priestore vlnových vektorov s primitívnymi vektormi

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \qquad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \qquad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}.$$

⁴¹Podľa de Broglieho má častica s vlnovým vektorom **k** hybnosť $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. Preto budeme (v súlade s bežnou praxou) vlnový vektor a hybnosť chápať ako synonymá. V kvantovej teórii si difrakciu môžeme predstaviť ako zrážku fotónu s počiatočnou hybnosťou **p** s materiálom: konečná hybnosť fotónu je **p**' a rozdiel hybností odnesie (masívna) vzorka.

 $^{^{42}}$ Keďže typický difrakčný experiment sa realizuje akumuláciou dát za čas dlhý v porovnaní s typickými fluktuačnými časmi vo vzorke, výraz (9) pre štruktúrnu funkciu treba ustredniť v čase. Pre ideálne kryštály takéto ustrednenie nevedie k žiadnym zmenám, v prípade kvapalín je však ustrednenie kľúčové.

 $^{^{43}}$ Röntgenovské fotóny sa na elektrónoch rozptyľujú tzv. Thomsonovým rozptylom, ktorý možno klasicky popísať nasledovne: dopadajúce žiarenie rozkmitá elektróny, ktoré následne vyžarujú na tej istej frekvencii. Z klasickej analýzy rozptylového procesu pre závislosť f_{el} od rozptylového uhla 2 θ vyplýva $|f_{\rm el}|^2 \propto 1 + \cos^2 2\theta$.

 $^{^{44}}$ Tento výsledok vysvetľuje, prečo atómy vodíka obvykle nie sú pri röntgenovskej difrakcii viditeľné. Všimnime si ďalej, že pre röntgenovské žiarenie budú ióny K⁺ a Cl⁻ takmer nerozlíšiteľné, pretože ich elektrónové oblaky sú takmer rovnaké, keďže oba sú podobné atómu Ar. Na rozlíšenie iónov K⁺ a Cl⁻ bude preto zrejme výhodné použiť napr. rozptyl neutrónov.

Dôkaz. Priamym výpočtom ľahko overíme platnosť vzťahu

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

kde δ_{ij} je Kroneckerova delta. Preto pre každý celočíselný násobok vektorov \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 , \mathbf{b}_3 , t.j. pre každý vektor

$$\mathbf{K} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3,$$

kde m_1, m_2, m_3 sú celé čísla, platí $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = e^{2\pi i(m_1n_1+m_2n_2+m_3n_3)} = 1$. Teda všetky celočíselné násobky $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ patria do recipročnej mriežky. Na druhej strane, ľahko vidno, že ak aspoň jedno z čísel m_1, m_2, m_3 nie je celé, potom možno vybrať \mathbf{R} tak, aby $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \neq 1$. Takto sme ukázali, že recipročná mriežka obsahuje práve všetky celočíselné násobky $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$.

Wignerova-Seitzova bunka recipročnej mriežky okolo bodu $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ sa nazýva **1.Brillouinova zóna**. Explicitné príklady recipročných mriežok, ako aj niektoré všeobecné tvrdenia o nich, preberieme na cvičeniach.

Millerove indexy mriežkových rovín

Teraz ukážeme, že medzi vektormi recipročnej mriežky $\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ a mriežkovými rovinami vystupujúcimi v Braggovej podmienke existuje úzky súvis.

Skúmajme rovinnú vlnu $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ ako funkciu súradnice \mathbf{r} v reálnom (nie recipročnom) priestore. Rovnica $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$ definuje v reálnom priestore sadu rovín, tzv. vlnoplôch, ktoré sú kolmé na \mathbf{K} a ktorých vzdialenosť je $d = \frac{2\pi}{K}$. Predpokladajme, že h, k, l vo výraze pre \mathbf{K} nemajú netriviálneho spoločného deliteľa. Inými slovami, nech \mathbf{K} je najkratší z vektorov recipročnej mriežky v danom smere. Potom systém rovín $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$ má nasledovné vlastnosti:

1. Každý mriežkový bod ${\bf R}$ patrí do jednej z rovín $e^{i{\bf K}\cdot{\bf r}}=1.$

2. Všetky roviny $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$ sú obsadené bodmi **R** rovnako, čiže vzdialenosť susedných mriežkových rovín je $d = \frac{2\pi}{K}$.

Indexy h, k, l sa nazývajú **Millerovými indexami** zodpovedajúceho systému mriežkových rovín. Systém takýchto rovín sa označuje (h, k, l).⁴⁵

Dôkaz. Keďže všetky mriežkové body **R** Bravaisovej mriežky spĺňajú rovnicu $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$, musia sa všetky z nich nachádzať v niektorej z rovín $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$. Ostáva ukázať, že všetky roviny $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$ sú rovnako obsadené. Keďže ide o Bravaisovu mriežku, ak je nejaká rovina obsadená mriežkovými bodmi, musí byť obsadená rovnako ako každá iná rovina. Stále však existuje možnosť, že len každá *n*-tá vydelená rovina je obsadená. Potom však podľa definície (10) spolu s vektorom **K** musí recipročná mriežka obsahovať aj kratší vektor $\frac{\mathbf{K}}{n}$, čo je v spore s predpokladom, že **K** je najkratší vektor recipročnej mriežky v danom smere. Tým je dôkaz ukončený.

Cvičenia

1. Ukážte, že objem primitívnej bunky recipročnej mriežky je $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{v_0}$.

2. K recipročnej mriežke, keďže je Bravaisovou mriežkou, možno definovať jej recipročnú mriežku

$$\mathbf{c}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3}{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)}, \qquad \mathbf{c}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{b}_3 \times \mathbf{b}_1}{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)}, \qquad \mathbf{c}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2}{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)}.$$

Ukážte, že prei=1,2,3 platí $\mathbf{c}_i=\mathbf{a}_i,$ t.j. že recipročná mriežka recipročnej mriežky je totožná s pôvodnou Bravaisovou mriežkou.

3. Dokážte nasledovné tvrdenia:

(a) recipročná mriežka sc mriežky s $\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0), \mathbf{a}_2 = (0, a, 0), \mathbf{a}_3 = (0, 0, a)$ je sc mriežka:

$$\mathbf{b}_1 = (\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$$
 $\mathbf{b}_2 = (0, \frac{2\pi}{a}, 0)$ $\mathbf{b}_3 = (0, 0, \frac{2\pi}{a}),$

(b) recipročná mriežka bcc mriežky s $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(1, 1, -1), \ \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-1, 1, 1), \ \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1, -1, 1)$ je fcc mriežka:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,1,0)$$
 $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1,1)$ $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,0,1),$

⁴⁵V kubických kryštáloch (aj centrovaných) sa Millerove indexy volia vzhľadom na zodpovedajúcu jednoduchú kubickú mriežku.

(c) recipročná mriežka fcc mriežky s $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(1,1,0), \ \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(0,1,1), \ \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1,0,1)$ je bcc mriežka:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,1,-1)$$
 $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,1)$ $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,-1,1).$

4. Vypočítajte atomárny formfaktor $f(\mathbf{q})$ pre atóm s modelovou hustotou elektrónového náboja $\rho(\mathbf{r}) = \frac{Z}{(a\sqrt{\pi})^3} e^{-\mathbf{r}^2/a^2}$. Návod: Použite kartézske súradnice.

5.* Vypočítajte diferenciálny účinný prierez pre rozptyl monochromatickej rovinnej elektromagnetickej vlny na klasickej bodovej častici s nábojom -e a hmotnosťou m.

8 Difrakčné experimenty 2

V tejto prednáške najprv dokážeme ekvivalenciu Braggovho a von Laueho opisu difrakcie. Vo zvyšku prednášky popíšeme, ako možno realizovať difrakčné experimenty.

Struktúrna funkcia pre kryštál

Pre mriežku s bázou možno polohy atómov vyjadriť v tvare $\mathbf{R}_j = \mathbf{R} + \mathbf{r}_j$, kde \mathbf{R} je polohový vektor v Bravaisovej mriežke a \mathbf{r}_j je poloha atómu (s formfaktorom f_j) v báze. Preto môžeme štruktúrnu funkciu kryštálu zapísať nasledovne:⁴⁶

$$I(\mathbf{q}) = \left| \sum_{\mathbf{R}} \sum_{j} f_{j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{r}_{j})} \right|^{2} = \left| \sum_{j} f_{j} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{j}} \right|^{2} \times \left| \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \right|^{2}.$$
 (11)

Teda intenzita žiarenia s prenesenou hybnosťou **q** je daná súčinom dvoch faktorov: faktora súvisiaceho s tvarom bázy a faktora súvisiaceho s typom Bravaisovej mriežky.

Výpočet sumy $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}$

Uvažujme pre jednoduchosť o kryštáli v tvare rovnobežnostena s $\mathcal{N} = \mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 \mathcal{N}_3$ elementárnymi bunkami.⁴⁷ Hrany kryštálu teda sú $\mathcal{N}_1 \mathbf{a}_1$, $\mathcal{N}_2 \mathbf{a}_2$, $\mathcal{N}_3 \mathbf{a}_3$, pričom $\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \mathcal{N}_3 \gg 1$. Predpokladajme najprv, že povolené hodnoty vlnového vektora sú

$$\mathbf{q} = \frac{m_1}{\mathcal{N}_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{\mathcal{N}_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{\mathcal{N}_3} \mathbf{b}_3,\tag{12}$$

kde m_i sú celé čísla. Keďže $\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \mathcal{N}_3 \gg 1$, povolené hodnoty **q** sú potom takmer spojito rozložené. Máme teda, keďže $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$,

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = \sum_{n_1=0}^{\mathcal{N}_1-1} e^{in_1\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1} \sum_{n_2=0}^{\mathcal{N}_2-1} e^{in_2\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_2} \sum_{n_3=0}^{\mathcal{N}_3-1} e^{in_3\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_3} = \frac{1-e^{2\pi im_1}}{1-e^{2\pi im_1/\mathcal{N}_1}} \frac{1-e^{2\pi im_2}}{1-e^{2\pi im_2/\mathcal{N}_2}} \frac{1-e^{2\pi im_3}}{1-e^{2\pi im_3/\mathcal{N}_3}},$$

kde sme v druhej rovnici využili vzorec pre sumu geometrického radu \mathcal{N}_i členov. Ľahko vidno, že ak m_i nie sú násobkami \mathcal{N}_i , potom suma je rovná nule. Ak však m_i sú násobkami \mathcal{N}_i , potom **q** je totožné s nejakým vektorom recipročnej mriežky a preto všetky členy sumy sú rovné 1. Sumárne teda možno písať

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = \mathcal{N}\sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{K}},\tag{13}$$

kde $\delta_{\mathbf{qK}}$ je Kroneckerova delta.

 $^{^{46}}$ Opäť sa obmedzujeme na prípad rozptylu röntgenovského žiarenia. V prípade rozptylu neutrónov existuje dodatočná komplikácia, ktorá súvisí s tým, že obvykle nemáme do činenia s izotopicky čistými materiálmi. Kvôli náhodnému rozdeleniu izotopov vo vzorke preto formfaktor *j*-teho atómu bázy závisí aj od polohy **R** v Bravaisovej mriežke.

⁴⁷Predpokladáme totiž, že pre dostatočne veľké kryštály difrakčný obrazec závisí iba od vnútornej geometrie kryštálu a nie od makroskopického tvaru kryštálu.

Zámena sumy cez q za integrál

Keďže dovolené body (12) vytvárajú pre makroskopické $\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \mathcal{N}_3$ hustú sieť, sumu cez dovolené hodnoty **q** môžeme chápať ako Riemannovu sumu pre nasledovný integrál:

$$\int d^3 \mathbf{q} = \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}v_0} \sum_{\mathbf{q}} = \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q}}.$$
(14)

V prvej rovnici sme si všimli, že v 1. Brillouinovej zóne, ktorej objem je $\frac{(2\pi)^3}{v_0}$ (pozri cvičenie 7.1), leží \mathcal{N} dovolených bodov (12), a preto s každým z nich je asociovaný elementárny Riemannov objem $\frac{(2\pi)^3}{\mathcal{N}v_0}$. V druhej rovnici sme využili, že $\mathcal{V} = \mathcal{N}v_0$ je objem celého kryštálu. Výsledok (14) budeme často používať v ďalšom výklade.

Výpočet sumy $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}$ pre spojito rozložené vektory q

Prepíšme teraz výsledok (13) pre spojito rozložené vektory **q**. Je zrejmé, že Kroneckerovu deltu musí v tomto pripade nahradiť Diracova delta funkcia. Ukážeme, že pre makroskopické kryštály platí

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{K}).$$
(15)

Z porovnania s rovnicou (13) je zrejmé, že stačí ukázať, že multiplikatívny faktor pred Diracovou delta funkciou je zvolený správne. Za tým účelom počítajme sumu $\sum_{\mathbf{q}\in S}$ oboch strán rovnice (15), kde S je oblasť v hybnostnom priestore obsahujúca práve jeden bod recipročnej mriežky a hodnoty **q** bežia cez dovolené hodnoty (12). Suma ľavej strany dá, s využitím (13), výsledok $\sum_{\mathbf{q}\in S} \mathcal{N} \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{qK}} = \mathcal{N}$. Na druhej strane, ak použijeme výsledok (14) na výpočet sumy $\sum_{\mathbf{q}\in S}$ pravej strany, dostaneme

$$\sum_{\mathbf{q}\in S} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{K}) = \frac{\mathcal{V}}{(2\pi)^3} \int_S d^3 \mathbf{q} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{K}) = \frac{\mathcal{V}}{v_0} = \mathcal{N}.$$

Teda normalizácia je správna a dôkaz je hotový.

Ekvivalencia Braggovej a von Laueho formulácie

Zo vzťahu pre štruktúrnu funkciu kryštálu (11) a z výsledkov (13,15) pre mriežkové sumy je zrejmé, že difrakcia na ideálnom kryštáli je možná, iba ak prenesená hybnosť $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ je rovná nejakému vektoru inverznej mriežky **K**. Tak dostávame **von Laueho podmienku** pre difrakciu na kryštáli:

$$\mathbf{q} = \mathbf{K}.$$
 (16)

Teraz ukážeme, že rovnica (16) je ekvivalentná s Braggovou podmienkou. Najprv si uvedomme, že $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}$ a namiesto vektorovej rovnice (16) napíšme iba rovnicu pre komponentu rovnobežnú s \mathbf{K} , t.j. $K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, kde uhol θ je definovaný na obrázku 20. Ak ďalej uvážime, že vektor \mathbf{K} definuje systém k nemu kolmých mriežkových rovín so vzdialenosťami d, pričom $K = 2\pi n/d$ a n je celé číslo, dostaneme napokon Braggovu podmienku $2d \sin \theta = n\lambda$.



Obr. 20: Vľavo: geometria rozptylu podľa von Laueho: $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{K}$. Trojuholník je rovnoramenný, pretože $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$. Vpravo: interpretácia \mathbf{K} pomocou sady mriežkových rovín.

Vyhasínanie reflexií

Vďaka prvému faktoru na pravej strane rovnice (11), ktorý súvisí s tvarom bázy kryštálu, budú intenzity difrakcií povolených von Laueho difrakčnou podmienkou (16) rôzne. Porovnajme napríklad difrakciu na jednoduchej a objemovo centrovanej kubickej mriežke. Obidve mriežky môžeme chápať ako jednoduché kubické mriežky s mriežkovou konštantou *a* a
rôznymi bázami: buď s triviálnou jednoatómovou bázou, alebo s dvojatómovou bázou $\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0)$ a $\mathbf{r}_2 = (a/2, a/2, a/2)$. Vektory recipročnej mriežky sú potom v oboch prípadoch $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}(h, k, l)$, kde h, k, l sú celé čísla. Prenesené hybnosti pre rozptyl na oboch mriežkach prebiehajú cez tie isté hodnoty \mathbf{K} . Váha rozptylu s prenesenou hybnosťou \mathbf{K} je $|f(\mathbf{K})|^2$ pre mriežku sc, kým pre bcc mriežku je to

$$\left|\sum_{j} f_{j}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_{j}}\right|^{2} = |f(\mathbf{K})|^{2} \left|1 + e^{i\pi(h+k+l)}\right|^{2}.$$

Všimnime si, že ak h + k + l je nepárne, potom reflexia s prenesenou hybnosťou $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}(h, k, l)$ vyhasína. Vo všeobecnom prípade prítomnosť netriviálnej bázy vedie k modulácii váhy difrakčných maxím. Úplné vymiznutie niektorých maxím v našom príklade je dôsledkom špeciálnej symetrie bázy.



Obr. 21: Vľavo: Ewaldova guľa ako geometrické miesto počiatkov A vektorov k'. Vpravo: vo všeobecnosti na Ewaldovej guli neleží žiaden bod $\mathbf{K} \neq 0$ recipročnej mriežky.

Experimentálna realizácia rozptylového experimentu

$Ewaldova\ kon \v s trukcia$

Do počiatku **0** recipročnej mriežky umiestnime začiatok vektora **k**. Zostrojme guľu *G* so stredom v koncovom bode vektora **k** a s polomerom $|\mathbf{k}| = k$. Vektor **k'** umiestnime tak, aby jeho koniec bol totožný s koncovým bodom vektora **k**, t.j. so stredom gule *G*. Z elasticity rozptylu $|\mathbf{k}'| = k$ vyplýva, že počiatočný bod *A* vektora **k'** musí ležať na guli *G*. Zároveň musí byť bod *A* kvôli podmienke zachovania hybnosti $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k'}$ bodom recipročnej mriežky. Teda, aby sme pozorovali difrakciu, guľa *G* musí prechádzať aspoň jedným netriviálnym bodom $\mathbf{K} \neq 0$ recipročnej mriežky. Obrázok 21 však ukazuje, že to vo všeobecnosti nie je možné. Teda pre všeobecne natočený kryštál pri danej vlnovej dĺžke žiarenia difrakcia vo všeobecnosti nenastane. Tomuto problému sa dá vyhnúť nasledovnými spôsobmi.



Obr. 22: Pri von Laueho metóde je Ewaldova guľa nahradená sadou gúľ s polomermi v intervale (k_{\min}, k_{\max}) , ktoré vyplnia šrafované medzigulie.

von Laueho metóda

Namiesto monochromatického žiarenia sa použije žiarenie s vlnovými vektormi v intervale (k_{\min}, k_{\max}) .⁴⁸ Ewaldovu konštrukciu potom treba urobiť pre všetky dopadajúce vlnové dĺžky. Guľa G sa tak nahradí šráfovaným medzigulím na obrázku 22. Pre dostatočne široký interval (k_{\min}, k_{\max}) potom medzigulie

⁴⁸Smer dopadajúceho žiarenia sa predpokladá pre všetky vlnové dĺžky rovnaký.

zaručene obsahuje nenulové body recipročnej mriežky a nastáva Braggov rozptyl. Bohužiaľ, pokiaľ nevykonáme dodatočné merania, nevieme, ktorá z vlnových dĺžok bola rozptýlená. Preto metóda nie je kvantitatívna.



Obr. 23: Pri metóde rotujúceho kryštálu rotuje recipročná mriežka spolu s kryštálom (v našom príklade ide o rotáciu okolo osi kolmej k obrázku). Trajektórie bodov recipročnej mriežky sú koncentrické kružnice. V momente, kedy niektorý z bodov recipročnej mriežky pretína Ewaldovu guľu, nastáva difrakcia.

Metóda rotujúceho kryštálu

Používame monochromatické žiarenie, ale kryštál necháme rotovať okolo pevnej osi, ktorá je obvykle kolmá na smer dopadajúceho žiarenia. Keď že recipročná mriežka otočeného kryštálu sa pritom tiež otáča, všetky netriviálne body $\mathbf{K} \neq 0$ recipročnej mriežky pritom krúžia po kruhových dráhach. Niektoré z týchto dráh však zaručene pretnú Ewaldovu guľu. V okamihu, kedy sa tak stane, je však splnená Braggova podmienka a nastáva difrakcia žiarenia. Na tienidle za kryštálom pozorujeme sadu diskrétnych bodov, ktoré vznikajú dopadom žiarenia v smeroch $\mathbf{k'}$ od kryštálu.

Prášková (Debyeova-Scherrerova) metóda

Táto metóda je podobná metóde rotujúceho kryštálu. Ak rozomelieme kryštál na malé kryštáliky s náhodnými orientáciami kryštalických osí alebo ak budeme skúmať difrakciu na polykryštalickej vzorke, potom difrakčný obraz z takejto vzorky bude identický s difrakčným obrazom od nerozomletého kryštálu, ktorý však náhodne rotujeme o ľubovoľné uhly okolo ľubovoľných osí. Pritom zrejme každý netriviálny bod recipročnej mriežky opíše guľu. Ewaldova konštrukcia nám opäť zaručí, že budú existovať priesečníky gule G s guľovými trajektóriami bodov \mathbf{K} . Teda budú existovať netriviálne difrakcie (od vhodne zvolených zrniek). Naviac, keď že priesečnice dvoch gulí sú kružnice, na tienidle za kryštálom budeme pozorovať sadu koncentrických kružníc.

Cvičenia

1. Diamant má Bravaisovu mriežku typu fcc a dvojatómovú bázu. Zistite, ako sú modulované difrakčné maximá diamantu voči maximám mriežky fcc s jednoatómovou bázou.

2. Skúmajte difrakciu na práškovej vzorke NaCl. Nájdite 8 najkratších vektorov recipročnej mriežky, pri ktorých dochádza k difrakcii.

3. Váš kamarát meral difrakčné uhly troch polykryštalických vzoriek A,B,C. Pre každú vzorku zmeral štyri najmenšie uhly a zapísal ich do tabuľky:

Bohužiaľ, údaje o tom, ktorá vzorka je ktorá, sa stratili. Vaše úlohy:

a) Vieme, že vzorky mali tieto kryštalické štruktúry: bcc, fcc a štruktúru diamantu. Pomôžte kamarátovi určiť, aké symetrie mali vzorky A,B,C.

b) Určte mriežkové konštanty vzoriek A,B,C. Kamarát si spomenul, že vlnová dĺžka žiarenia bola $\lambda = 1.5$ Å.

4.[†] Nakreslite grafy funkcie $F(q) = \left| \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{iqna} \right|^2$ pre spojito sa meniace vlnové vektory q z intervalu $q \in \langle -\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a} \rangle$ pre $\mathcal{N} = 10, 20, 30$. Preskúmajte, ako sa mení šírka píkov s \mathcal{N} . Ako možno určiť lineárny rozmer zrniek z difrakcie práš-

A	В	\mathbf{C}
42.2°	28.8°	42.8°
49.2°	41.0°	73.2°
72.0°	50.8°	89.0°
87.3°	59.6°	115.0°

kovou metódou?

9 Klasická teória kmitov mriežky

V tejto a v dvoch nasledujúcich prednáškach budeme skúmať malé kmity kryštálov. V úvodnej prednáške budeme predpokladať, že jadrá sú klasické (nekvantové) objekty a klasifikujeme rôzne kmitavé módy kryštálov. V nasledujúcich dvoch prednáškach budeme skúmať kvantovú teóriu kmitov mriežky.

Harmonická aproximácia

Študujme kryštál, ktorého bunky Bravaisovej mriežky budeme označovať indexom n a typ atómu v bunke budeme označovať indexom s. Predpokladajme, že minimum energie sa realizuje pre polohy iónov \mathbf{R}_{ns}^{0} . Predpokladajme ďalej, že pre každú konfiguráciu iónov $\mathbf{R}_{ns} = \mathbf{R}_{ns}^{0} + \mathbf{u}_{ns}$ vieme v adiabatickom priblížení vypočítať energiu kryštálu $U({\mathbf{R}_{ns}})$. Z predpokladu rovnovážnosti konfigurácie \mathbf{R}_{ns}^{0} vyplýva, že Taylorov rozvoj $U({\mathbf{R}_{ns}})$ okolo rovnovážnej polohy neobsahuje lineárne mocniny výchyliek \mathbf{u}_{ns} :

$$U(\{\mathbf{R}_{ns}\}) = U(\{\mathbf{R}_{ns}^{0}\}) + \frac{1}{2} \sum_{ns\alpha} \sum_{n's'\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial R_{ns}^{\alpha} \partial R_{n's'}^{\beta}} u_{ns}^{\alpha} u_{n's'}^{\beta} + \dots$$
(17)

(indexy α, β označujú kartézske súradnice vektora výchyliek \mathbf{u}_{ns}). Priblíženie, v ktorom sa obmedzíme na členy druhého rádu v \mathbf{u}_{ns} , nazývame **harmonickým priblížením**. Ako uvidíme, v tomto priblížení možno kmity kryštálu rozložiť na sadu nezávislých harmonických oscilátorov.

Kmity jednorozmerného kryštálu

Namiesto všeobecnej analýzy kmitov kryštálu sa v nasledujúcich odstavcoch obmedzíme na štúdium troch jednoduchých modelov. Začneme s najjednoduchším modelom lineárnej retiazky atómov s hmotnosťou M v rovnovážnych vzdialenostiach a. Obmedzíme sa na štúdium výchyliek u_n orientovaných pozdĺž osi retiazky.

Realistické kryštály majú konečné rozmery a očakávame, že spektrum kmitov mriežky je iné v blízkosti povrchov a iné v objeme kryštálu, t.j. ďaleko od povrchov. V tejto prednáške nás zaujímajú objemové vlastnosti, ktoré nezávisia od okrajových podmienok. Preto budeme študovať kmity $\mathcal{N} \gg 1$ atómov, pričom budeme predpokladať, že výchylky atómov spĺňajú najjednoduchšie, tzv. **periodické okrajové podmienky**:

$$u_{n+\mathcal{N}} = u_n.$$

Naviac budeme predpokladať, že sily medzi atómami sú extrémne krátkodosahové:

$$U = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^{N} (u_{n+1} - u_n)^2,$$

t.j. potenciálna energia kryštálu závisí iba od vzdialeností najbližších susedov. Všimnime si, že člen $n = \mathcal{N}$ popisuje vďaka periodickým okrajovým podmienkam interakciu medzi atómami \mathcal{N} a 1. Tento člen možno interpretovať ako výsledok zatočenia retiazky atómov do uzavretého prstenca, pozri obrázok 24.

Sila pôsobiaca na n-tý atóm je $F_n=-\partial U/\partial u_n,$ preto Newtonova pohybová rovnica pre tento atóm má tvar

$$M\ddot{u}_n = K(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n),$$

t.j. zväzuje pohybn-tého atómu s pohybom všetkých ostatných atómov. Stojí za zmienku, že nebyť periodických okrajových podmienok, pohybové rovnice pre atómy pri krajoch kryštálu by mali iný tvar.

Riešenie pohybových rovníc budeme hľadať v tvare $u_n(t) = ue^{ikna-i\omega t}$. Periodická okrajová podmienka je splnená, ak vlnový vektor k spĺňa rovnicu $e^{ik\mathcal{N}a} = 1$, čiže pre

$$k = \frac{2\pi}{\mathcal{N}a}m,$$

kde *m* je celé číslo. Ľahko sa tiež presvedčíme, že pri posunutí vlnového vektora *k* o ľubovoľný násobok $\frac{2\pi}{a}$ sa pole výchyliek $u_n(t)$ nezmení. Preto pri analýze nášho \mathcal{N} -atómového reťazca sa môžeme obmedziť na vektory *k* v intervale s dĺžkou $\frac{2\pi}{a}$. Obvykle sa volí symetrický interval okolo k = 0, t.j. $\langle -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \rangle$. V tomto intervale sa nachádza \mathcal{N} dovolených *k*-bodov, teda počet módov je rovnaký ako počet atómov, ako aj má byť.



Obr. 24: Vľavo: interpretácia periodických okrajových podmienok pomocou retiazky zatočenej do kruhu. Vpravo: disperzný zákon pre kmity jednorozmernej mriežky s jednoatómovou bázou. Vlnové vektory k prebiehajú cez interval $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ s (malým) krokom $\frac{2\pi}{L}$.

Dosadením ansatzu pre $u_n(t)$ do pohybových rovníc sa ľahko presvedčíme, že všetky rovnice sú splnené, ak pre dané k zvolíme frekvenciu kmitov

$$\omega(k) = \Omega \left| \sin \frac{ka}{2} \right|,$$

kde $\Omega = 2\sqrt{\frac{K}{M}}$. V limite dlhých vĺn $k \to 0$ sa tento výsledok redukuje na lineárny disperzný zákon pre zvukové vlny $\omega(k) = v_0|k|$, kde $v_0 = a\sqrt{\frac{K}{M}}$ je **rýchlosť zvuku**. Ak vytvoríme vlnový balík z vĺn okolo vlnového vektora k, potom tento balík sa cez kryštál bude šíriť grupovou rýchlosťou $v(k) = \frac{\partial \omega}{\partial k} = v_0 \frac{k}{|k|} \cos \frac{ka}{2}$. Všimnime si, že rýchlosť je funkciou vlnového vektora a napr. na hranici Brillouinovej zóny, t.j. pri $k = \frac{\pi}{a}$, je rýchlosť vĺn nulová.

Tabuľka 5: Rýchlosť zvuku v rôznych látkach pri $T \sim 300$ K a $p \sim 10^5$ Pa. Uvádzame strednú rýchlosť pozdĺžneho zvuku, spriemerovanú cez smer jeho šírenia. Všimnime si, že rýchlosť zvuku rastie so silou väzby K a klesá s hmotnosťou atómov M.

Kmity jednorozmerného kryštálu s dvojatómovou bázou

Študujme ďalej kmity retiazky atómov typov 1 a 2 s hmotnosťami M_1 a M_2 . Nech mriežková konštanta je opäť a a nech atóm jedného typu má za najbližších susedov atómy opačného typu vo vzdialenostiach a/2. Výchylky atómov typu 1 a 2 v elementárnej bunke n označme ako u_n a v_n . Predpokladajme, že



Obr. 25: Vľavo: disperzné zákony pre dve vetvy kmitov jednorozmernej mriežky s dvojatómovou bázou. Vpravo: výchylky atómov v dlhovlnnej limite $k \rightarrow 0$ pre akustickú vetvu (dole) a optickú vetvu (hore).

potenciálna energia kryštálu opäť závisí iba od vzdialeností najbližších susedov:⁴⁹

$$U = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^{N} \left[(v_n - u_n)^2 + (u_{n+1} - v_n)^2 \right].$$

Sily pôsobiace na atómy typu 1 a 2 v elementárnej bunke $n \le u - \partial U / \partial u_n$ a $-\partial U / \partial v_n$, preto Newtonove pohybové rovnice pre tieto atómy sú

$$M_1 \ddot{u}_n = K(v_n + v_{n-1} - 2u_n), \qquad M_2 \ddot{v}_n = K(u_n + u_{n+1} - 2v_n).$$

Riešenie hľadáme opäť v tvare rovinných vĺn, $u_n = ue^{ikna-i\omega t}$ a $v_n = ve^{ikna-i\omega t}$. Nekonečný systém zviazaných pohybových rovníc sa tak redukuje na systém dvoch lineárnych rovníc pre dve neznáme amplitúdy u, v:

$$\begin{pmatrix} M_1\omega^2 - 2K, & (1 + e^{-ika})K\\ (1 + e^{ika})K, & M_2\omega^2 - 2K \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u\\ v \end{pmatrix} = 0$$

Netriviálne riešenie potom existuje, iba ak determinant matice je nulový, t.j. ak frekvencie ω spĺňajú rovnicu $M_1 M_2 \omega^4 - 2K(M_1 + M_2)\omega^2 + 2K^2(1 - \cos ka) = 0$. Riešenia tejto rovnice sú

$$\frac{\omega^2(k)}{\Omega^2} = 1 \pm \sqrt{1 - \alpha(1 - \cos ka)}, \qquad \text{kde} \qquad \Omega^2 = \frac{K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}, \qquad \alpha = \frac{2M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}.$$

Spektrum kmitov mriežky teda pozostáva z dvoch vetiev. Analyzujme najprv dlhovlnnú limitu. Dolná vetva má charakter zvukových vĺn, $\omega_{-}(k) = v_0 k$, a preto sa nazýva **akustickou vetvou**. V tomto móde sú výchylky oboch podmriežok vo fáze, $v \approx u$, preto vzdialenosti atómov sú málo modulované a frekvencia módu je nízka.⁵⁰ Frekvencia hornej vetvy je $\omega_{+}(k) = \Omega\sqrt{2}$. V tomto móde kmitajú atómy v protifáze, $v \approx -uM_1/M_2$, preto vzdialenosti atómov sú silno modulované a frekvencia módu je vysoká. Ak náboj na atómoch typu 1 a 2 je opačný, potom takéto kmity možno vybudiť elektromagnetickým poľom a preto sa tento mód nazýva **optickým módom**.

Na hranici Brillouinovej zóny, t.j. pre $k = \pi/a$, sú frekvencie oboch módov $\sqrt{2K/M_1}$ a $\sqrt{2K/M_2}$. Zakázaný pás energií teda vymizne pre $M_1 = M_2$.⁵¹

Mechanické vlastnosti dvojrozmerného kryštálu

V jednorozmerných kryštáloch sa môžu homogénne deformácie realizovať jediným spôsobom: zmenou dĺžky kryštálu. Nárast energie deformovaného kryštálu preto možno interpretovať ako dôsledok konečnej objemovej stlačiteľnosti. Prejdime preto k štúdiu viacrozmerných materiálov, v ktorých možno realizovať homogénne deformácie bez zmeny objemu.

 49 Opäť predpokladáme periodické okrajové p
dmienky, t.j. $u_{n+\mathcal{N}}=u_n$ a $v_{n+\mathcal{N}}=v_n.$

 $^{50} \mathrm{Pre}~k=0$ môžeme amplitúdy výchylieku,vv módoch+a - určiť ako vlastné vektory matíc

$$\begin{pmatrix} -2K, & 2K \\ 2K, & -2K \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{-} \\ v_{-} \end{pmatrix} = 0; \qquad \begin{pmatrix} 2KM_{1}/M_{2}, & 2K \\ 2K, & 2KM_{2}/M_{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{+} \\ v_{+} \end{pmatrix} = 0$$

⁵¹Tento výsledok možno vysvetliť nasledovne. V prípade $M_1 = M_2$ je náš problém ekvivalentný s kmitmi jednoduchej mriežky s mriežkovou konštantou $\frac{a}{2}$. Namiesto o dvoch módoch v Brillouinovej zóne $\langle -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \rangle$ teda môžeme hovoriť o jedinej (akustickej) vetve v Brillouinovej zóne $\langle -\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a} \rangle$. V spektre teda neexistujú žiadne zakázané frekvencie.



Obr. 26: Vľavo: definícia tuhostí K_1 a K_2 . Kryštál s $K_2 = 0$ by bol nestabilný voči deformácii štvorcových elementárnych buniek na kosoštvorcové bunky. Vpravo: pole výchyliek $v_{\mathbf{R}}$ pri šmykovej deformácii kryštálu.

Pre jednoduchosť sa obmedzíme na štúdium dvojrozmerných kryštálov, ktoré modelujeme ako štvorcovú mriežku atómov s mriežkovou konštantou *a*. Dvojice atómov vo vzdialenosti *a* nech sú pospájané pružinami s tuhosťami K_1 a dvojice vo vzdialenosti $a\sqrt{2}$ pružinami s tuhosťami K_2 . Výchylka atómu v bode $\mathbf{R} = (x, y)$ mriežky nech je $(u_{\mathbf{R}}, v_{\mathbf{R}})$. Potom energia deformovanej mriežky bude daná natiahnutím pružín:⁵²

$$U = \frac{K_1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \left[\left(u_{\mathbf{R}+\hat{x}} - u_{\mathbf{R}} \right)^2 + \left(v_{\mathbf{R}+\hat{y}} - v_{\mathbf{R}} \right)^2 \right] + \frac{K_2}{2} \sum_{\mathbf{R}} \left[\left(e_{\mathbf{R}+\hat{x}+\hat{y}} - e_{\mathbf{R}} \right)^2 + \left(d_{\mathbf{R}-\hat{x}+\hat{y}} - d_{\mathbf{R}} \right)^2 \right], \quad (18)$$

kde \hat{x} a \hat{y} sú vektory dĺžky a v smeroch x a y. Výchylky atómov v smere $\hat{x} + \hat{y}$ sme označili $e_{\mathbf{R}}$ a v smere $\hat{x} - \hat{y}$ zase $d_{\mathbf{R}}$. Pritom samozrejme platí $e_{\mathbf{R}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_{\mathbf{R}} + v_{\mathbf{R}})$ a $d_{\mathbf{R}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-u_{\mathbf{R}} + v_{\mathbf{R}})$.

Tvarová pamäť

Najprv ukážeme, že náš model vedie k nárastu energie kryštálu pri homogénnej deformácii bez zmeny objemu. Naozaj, skúmajme homogénnu (tzv. šmykovú) deformáciu popísanú poľom výchyliek $u_{\mathbf{R}} = 0$, $v_{\mathbf{R}} = \theta x$. Predpokladajme, že $\theta \ll 1$. Z obrázka vidno, že študovaná deformácia nemení objem (t.j. plochu) kryštálu, ale tvar kryštálu sa mení. Ľahko vidno, že pri takejto deformácii je člen úmerný K_1 nulový. Keď že $e_{\mathbf{R}} = d_{\mathbf{R}} = \theta x/\sqrt{2}$, potenciálna energia kryštálu narastie o $U = \frac{1}{2}K_2Na^2\theta^2$, kde N je počet atómov v kryštáli. Teda kryštál kladie odpor zmenám tvaru; hovoríme, že má **nenulový** šmykový modul pružnosti. Inými slovami, kryštál má tvarovú pamäť. V kvapaline atómy nemajú pevné miesta, preto zmeny tvaru kvapky nemajú na energiu kvapaliny žiaden vplyv.⁵³

Pozdĺžny a priečny zvuk

Dá sa ukázať (pozri cvičenie 2), že pohybové rovnice dvojrozmerného kryštálu možno riešiť pomocou ansatzu v tvare rovinnej vlny $u_{\mathbf{R}}(t) = ue^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-i\omega t}$, $v_{\mathbf{R}}(t) = ve^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-i\omega t}$. Pre fixovaný vlnový vektor \mathbf{k} v kryštáli existujú dva módy s frekvenciami $\omega = \omega_{\pm}(\mathbf{k})$. V dlhovlnnej limite môžeme disperzné vzťahy písať v tvare pre zvukové vlny: $\omega_{\pm}(\mathbf{k}) \approx v_{\pm}(\phi)k$, kde rýchlosť zvuku závisí od smeru šírenia rovinnej vlny $\mathbf{k} = k(\cos\phi, \sin\phi)$:

$$v_{\pm}^{2}(\phi) = \frac{a^{2}}{2M} \left[K_{1} + 2K_{2} \pm \sqrt{K_{1}^{2} \cos^{2} 2\phi + 4K_{2}^{2} \sin^{2} 2\phi} \right].$$
(19)

V smeroch s vysokou symetriou možno zvukové vlny identifikovať ako **pozdĺžne** (t.j. vlny polarizované v smere šírenia vlny) a **priečne** (t.j. vlny polarizované kolmo k smeru šírenia vlny). Smer polarizácie vlny je pritom daný smerom kmitania atómov; v našom príklade smerom vektora (u, v), pozri vzťah (20) v cvičení 2. Napríklad v smere $\phi = 0$ je rýchlosť pozdĺžnych vĺn $a\sqrt{\frac{K_1+K_2}{M}}$, kým rýchlosť priečnych vĺn je $a\sqrt{\frac{K_2}{M}}$. Všimnime si, že rýchlosť pozdĺžnych vĺn je väčšia. To je obvyklý jav, lebo pri pozdĺžnych vlnách dochádza ku zmenám objemu: pozdĺžna vlna predstavuje striedanie zhustených a zriedených oblastí. Rýchlosť pozdĺžnych vĺn je teda dominantne určovaná (obvykle veľkým) modulom objemovej pružnosti. Naopak, priečne vlny menia iba tvar kryštálu, a preto môžu existovať iba v materiáloch s nenulovými šmykovými

 $^{^{52}}$ Pri konštrukcii funkcie U sme využili, že vzdialenosť dvojice atómov s výchylkami \mathbf{u}_1 a \mathbf{u}_2 od rovnovážnych polôh \mathbf{R}_1 a \mathbf{R}_2 s rovnovážnou vzdialenosť u R_{21}^0 je do prvého rádu vo výchylkách daná vzťahom $R_{21} = R_{21}^0 + (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1) \cdot (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1) / R_{21}^0$, t.j. natiahnutie pružiny $R_{21} - R_{21}^0$ závisí iba od priemetu vektora $\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1$ do smeru $\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$.

⁵³Okrem vplyvu povrchového napätia, čo však nie je objemový jav.

modulmi, ktoré sú obvykle menšie než modul objemovej pružnosti. V tekutinách priečny zvuk neexistuje.

Trojrozmerná mriežka s *r* atómami bázy (bez dôkazu)

Teraz budeme prezentovať výsledky pre kmity všeobecného kryštálu. Máme na mysli kryštál s \mathcal{N} Bravaisovými bunkami, teda s $\mathcal{N}r$ atómami a $3\mathcal{N}r$ stupňami voľnosti. V takomto kryštáli potom bude \mathcal{N} vlnových vektorov a preto na každý vlnový vektor musí pripadať 3r rôznych módov.⁵⁴ Preto bude existovať 3r vetiev disperzného zákona. Spomedzi týchto vetiev budú 3 vetvy zodpovedať akustickým módom⁵⁵ (t.j. v dlhovlnnej limite budú totožné so zvukovými vlnami) a zvyšných 3r - 3 vetiev budú optické módy, t.j. módy s konečnou frekvenciou pre $\mathbf{k} = 0$.



Obr. 27: Schematický náčrt disperzných zákonov pre kmity mriežky v kryštáli s r atómami bázy.

Cvičenia

1. Kmity molekulového kryštálu. Nájdite spektrum kmitov lineárneho reťazca atómov s hmotnosťami M a mriežkovou konštantou a. Nech elementárna bunka je tvorená dvomi blízkymi atómami. Potenciálnu energiu modelujte pružinami s tuhosťami K_1 (väzba medzi atómami jednej molekuly) a K_2 (väzba medzi atómami z rôznych molekúl). Predpokladajte $K_1 \gg K_2$.

2. Ukážte, že pohybové rovnice pre atómy dvojrozmerného kryštálu s potenciálnou energiou (18) majú nasledovný tvar:

$$\begin{split} M\ddot{u}_{\mathbf{R}} &= -\frac{\partial U}{\partial u_{\mathbf{R}}} &= -K_{1} \left[2u_{\mathbf{R}} - u_{\mathbf{R}+\hat{x}} - u_{\mathbf{R}-\hat{x}} \right] - \frac{K_{2}}{2} \left(4u_{\mathbf{R}} - u_{\mathbf{R}+\hat{x}+\hat{y}} - u_{\mathbf{R}+\hat{x}-\hat{y}} - u_{\mathbf{R}-\hat{x}+\hat{y}} - u_{\mathbf{R}-\hat{x}-\hat{y}} \right) \\ &+ \frac{K_{2}}{2} (v_{\mathbf{R}+\hat{x}+\hat{y}} - v_{\mathbf{R}+\hat{x}-\hat{y}} - v_{\mathbf{R}-\hat{x}+\hat{y}} + v_{\mathbf{R}-\hat{x}-\hat{y}}) \\ M\ddot{v}_{\mathbf{R}} &= -\frac{\partial U}{\partial v_{\mathbf{R}}} &= -K_{1} \left[2v_{\mathbf{R}} - v_{\mathbf{R}+\hat{y}} - v_{\mathbf{R}-\hat{y}} \right] - \frac{K_{2}}{2} \left(4v_{\mathbf{R}} - v_{\mathbf{R}+\hat{x}+\hat{y}} - v_{\mathbf{R}+\hat{x}-\hat{y}} - v_{\mathbf{R}-\hat{x}+\hat{y}} - v_{\mathbf{R}-\hat{x}-\hat{y}} \right), \\ &+ \frac{K_{2}}{2} (u_{\mathbf{R}+\hat{x}+\hat{y}} - u_{\mathbf{R}+\hat{x}-\hat{y}} - u_{\mathbf{R}-\hat{x}+\hat{y}} + u_{\mathbf{R}-\hat{x}-\hat{y}}). \end{split}$$

Ďalej ukážte, že pomocou ansatzu $u_{\mathbf{R}}(t) = ue^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-i\omega t}, v_{\mathbf{R}}(t) = ve^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-i\omega t}$ sa pohybové rovnice zredukujú na dve rovnice:

$$\begin{pmatrix} \omega_x^2 + \omega_1^2 - \omega^2 & \omega_2^2 \\ \omega_2^2 & \omega_y^2 + \omega_1^2 - \omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0,$$
(20)

kde sme zaviedli označenia

$$\omega_x^2 = \frac{2K_1}{M}(1 - \cos k_x a), \quad \omega_y^2 = \frac{2K_1}{M}(1 - \cos k_y a), \quad \omega_1^2 = \frac{2K_2}{M}(1 - \cos k_x a \cos k_y a), \quad \omega_2^2 = \frac{2K_2}{M}\sin k_x a \sin k_y a.$$

 $\mbox{Pre daný vlnový vektor } {\bf k} \mbox{ teda v kryštáli existujú dva módy s frekvenciami, ktoré vynulujú determinant: }$

$$\omega_{\pm}^{2} = \omega_{1}^{2} + \frac{\omega_{x}^{2} + \omega_{y}^{2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_{x}^{2} - \omega_{y}^{2}}{2}\right)^{2} + \omega_{2}^{4}}.$$

V dlhovlnnej limite overte platnosť vzťahu (19).

3. Koľko vetiev má vibračné spektrum (a) diamantu, (b) NaCl, (c) kryštálu typu hcp? (Bravaisovu mriežku pre kryštály zakaždým zvoľte tak, aby báza obsahovala najmenší možný počet atómov.)

 $^{^{54}}$ Predpokladáme, že $\mathcal{N} \gg 1$ a preto nemusíme brať do úvahy, že medzi $3\mathcal{N}r$ módmi budú aj 3 módy zodpovedajúce čistým transláciám a 3 módy zodpovedajúce čistým rotáciám kryštálu ako celku. Tieto stupne voľnosti by sme nemali klasifikovať ako módy vlnenia.

⁵⁵V smeroch vysokej symetrie možno tri akustické módy klasifikovať ako jeden pozdĺžny a dva priečne.

4. Skúmajme kmity monoatomárneho kryštálu s fcc štruktúrou. Nech potenciálna energia deformácie je

$$E = \frac{K}{2} \sum_{\langle ij \rangle} (r_{ij} - R)^2,$$

kde $\langle ij \rangle$ označuje najbližších susedov na mriežke, r_{ij} je ich aktuálna vzdialenosť a R je ich rovnovážna vzdialenosť. a)* Ukážte, že frekvencia vlastných kmitov $\mathbf{u}_i = \mathbf{u} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i - i\omega t)$ je daná vlastnými číslami problému $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})u_{\beta} = \omega^2 u_{\alpha}$, kde sme zaviedli tzv. dynamickú maticu

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{2K}{M} \begin{pmatrix} 2 - c_x c_y - c_x c_z & s_x s_y & s_x s_z \\ s_x s_y & 2 - c_y c_z - c_y c_x & s_y s_z \\ s_x s_z & s_y s_z & 2 - c_z c_x - c_z c_y \end{pmatrix},$$

v ktorej $c_{\alpha} = \cos(k_{\alpha}a/2)$ a $s_{\alpha} = \sin(k_{\alpha}a/2)$.

b) Nájdite spektrum v smeroch (100), (110) a (111). Módy klasifikujte na pozdĺžne a priečne.

5.* Skúmajte lineárnu retiazku atómov, ktorá je zvislo zavesená v gravitačnom poli. Nech mriežková konštanta bez gravitačného poľa je a a tuhosť pružín je K. Predpokladajte, že výchylka hore fixovaného atómu je $u_0 = 0$ a nájdite výchylky \mathcal{N} pod ním zavesených atómov. Predpokladajte, že retiazka sa roztrhne, ak zmena vzdialenosti susedných atómov dosiahne hodnotu $u_{\rm crit} \sim a$. Odhadnite minimálnu dĺžku retiazky, ktorá sa roztrhne pôsobením vlastnej tiaže.

6.* Skúmajte nekonečnú lineárnu retiazku atómov s hmotnosťami M s jedným prímesným atómom v bode n = 0 s hmotnosťou $M_0 = (1 + \delta)M$.

a) Ukážte, že Newtonove pohybové rovnice možno riešiť pomocou ansatzu $u_n = e^{ikna-i\omega t} + re^{-ikna-i\omega t}$ pre $n \leq 0$ a $u_n = te^{ikna-i\omega t}$ pre $n \geq 0$, pričom disperzný vzťah $\omega = \omega(k)$ popisuje dokonalú retiazku. Nájdite amplitúdu r odrazu na prímesi a amplitúdu t prechodu cez prímes.

b) Ukážte, že ak $M_0 < M$, potom okrem rozptylových riešení popísaných v a) existuje aj lokalizované riešenie. Nájdite frekvenciu lokalizovaného módu. Návod: Newtonove pohybové rovnice riešte pomocou ansatzu $u_n = (-1)^n e^{\kappa n a - i\omega t}$ pre $n \le 0$ a $u_n = (-1)^n e^{-\kappa n a - i\omega t}$ pre $n \ge 0$. V I.19 popíšeme podobné lokalizované stavy v systéme elektrónov.

10 Kvantová teória kmitov mriežky 1

V tejto prednáške ukážeme, že v kvantovej teórii harmonického kryštálu je spektrum kmitov mriežky totožné s klasickým výsledkom, ale amplitúda kmitov je kvantovaná: energia kmitavého stavu v móde λ s vlnovým vektorom **k** môže byť iba celočíselným násobkom $\hbar\omega_{\lambda \mathbf{k}}$. Preto kmitavý stav interpretujeme ako stav obsahujúci daný počet častíc nesúcich energiu $\hbar\omega_{\lambda \mathbf{k}}$, tzv. fonónov.

Hamiltonovská teória kmitov jednorozmerného kryštálu

Pre jednoduchosť budeme opäť skúmať najjednoduchší model, t.j. lineárnu retiazku atómov s hmotnosťou M, s mriežkovou konštantou a a s harmonickým potenciálom s konštantou pružnosti K. Výchylku atómu n budeme označovať u_n . Budeme uvažovať kryštál s \mathcal{N} atómami a opäť budeme žiadať periodické okrajové podmienky $u_{n+\mathcal{N}} = u_n$. Ak hybnosti atómov označíme p_n , potom hamiltonián študovaného systému bude

$$H = \sum_{n} \frac{p_n^2}{2M} + \frac{K}{2} \sum_{n} (u_{n+1} - u_n)^2.$$

V kvantovej teórii treba súradnice u_n a hybnosti p_n nahradiť operátormi, pričom majú byť splnené nasledovné tzv. kánonické komutačné podmienky:

$$[u_n, p_{n'}] = i\hbar\delta_{nn'}; \qquad [u_n, u_{n'}] = [p_n, p_{n'}] = 0.$$
(21)

Ako vieme z kvantovej mechaniky, tieto podmienky možno jednoducho splniť, ak za operátor súradnice vezmeme násobenie číslom u_n a ak zároveň za operátor hybnosti vezmeme $p_n = -i\hbar \frac{\partial}{\partial u_n}$.

Vyjadrenie hamiltoniánu pomocou súradníc normálnych módov

Pri štúdiu klasických kmitov sme videli, že klasické riešenia majú povahu rovinných vĺn. Preto prejdime

od amplitúd výchyliek v bodoch mriežky u_n k amplitúdam rovinných vĺn Q_k s vlnovými vektormi $k = \frac{2\pi}{Na}m$, kde m je celé číslo:

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikna} Q_k, \qquad Q_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ikna} u_n.$$
(22)

Prvú rovnicu možno interpretovať tak, že výchylky u_n vyskladáme z rovinných vĺn e^{ikna} s amplitúdami Q_k . Z formálneho hľadiska prvá rovnica je priamou a druhá rovnica je spätnou Fourierovou transformáciou. Všimnime si, že súbor posunutí u_n je totožný pre vlny s vlnovými vektormi k a $k + \frac{2\pi}{a}$. Preto sa obmedzíme na súbor rovinných vĺn ležiacich v intervale $\langle -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \rangle$, v ktorom, ako sme videli v predchádzajúcej prednáške, sa nachádza práve \mathcal{N} vlnových vektorov k. Konfiguráciu kryštálu teda môžeme opísať pomocou sady \mathcal{N} výchyliek $\{u_n\}$, alebo ekvivalentne pomocou sady \mathcal{N} zovšeobecnených súradníc $\{Q_k\}$.

Hybnosť *n*-tého atómu môžeme po využití pravidla o derivovaní zloženej funkcie vyjadriť nasledovne:

$$p_n = -i\hbar \frac{\partial}{\partial u_n} = \sum_k \frac{\partial Q_k}{\partial u_n} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k} \right) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikna} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k} \right),$$

kde v poslednom kroku sme využili vyjadrenie (22) zovšeobecnených súradníc Q_k pomocou u_n . Ak teraz zavedieme **zovšeobecnené hybnosti** $P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$, ľahko nahliadneme, že hybnosti atómov p_n sú Fourierovými transformáciami zovšeobecnených hybností:

$$p_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikna} P_k, \qquad P_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} p_n, \tag{23}$$

kde sme v druhej rovnici zohľadnili aj spätné Fourierove transformácie.

Naším cieľom teraz bude vyjadriť hamiltonián kryštálu pomocou zovšeobecnených súradníc a hybností. Začnime s potenciálnou energiou mriežky:

$$\frac{K}{2} \sum_{n} (u_{n+1} - u_n)^2 = \frac{K}{2} \sum_{kk'} (e^{ika} - 1)(e^{ik'a} - 1)Q_k Q_{k'} \frac{1}{N} \sum_{n} e^{i(k+k')na}.$$

Pri analýze difrakčných experimentov sme odvodili vzťah $\frac{1}{N}\sum_{n}e^{iqna} = \sum_{K}\delta_{qK}$, kde K je vektor recipročnej mriežky, t.j. $K = \frac{2\pi m}{a}$. Preto sumu cez k' môžeme nahradiť sumou cez vektory recipročnej mriežky:

$$\frac{K}{2} \sum_{n} (u_{n+1} - u_n)^2 = K \sum_{kK} (1 - \cos ka) Q_k Q_{-k+K} = K \sum_{k} (1 - \cos ka) Q_k Q_{-k}.$$

V poslednej rovnici sme využili, že nielen vektor k, ale aj vektor -k + K musí patriť do 1. Brillouinovej zóny. Túto podmienku spĺňa iba vektor K = 0 recipročnej mriežky.⁵⁶

Pre kinetickú energiu podobným postupom dostaneme

$$\frac{1}{2M}\sum_{n}p_{n}^{2} = \frac{1}{2M}\sum_{kk'}P_{k}P_{k'}\frac{1}{\mathcal{N}}\sum_{n}e^{-i(k+k')na} = \frac{1}{2M}\sum_{k}P_{k}P_{-k}.$$

Preto celkový hamiltonián kryštálu je

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{k} P_{k} P_{-k} + \frac{M}{2} \sum_{k} \omega_{k}^{2} Q_{k} Q_{-k},$$

kde sme zaviedli klasickú frekvenciu kmitov $\omega_k = 2\sqrt{\frac{K}{M}} |\sin \frac{ka}{2}|$. Ak teória má byť zmysluplná, potom *H* musí byť hermitovský operátor. Skúmajme, či je tomu tak. Keďže operátor výchylky atómu je hermitovský, t.j. keďže $u_n^{\dagger} = u_n$, z rovnice (22) vyplýva $Q_k^{\dagger} = Q_{-k}$. Podobne z rovnice (23) a z

⁵⁶Veľmi presne hovoriac, naše odvodenie neplatí pre $k = -\pi/a$. Vtedy totiž $-k = \pi/a$, čo je vektor ležiaci mimo 1. Brillouinovej zóny. Ľahko nahliadneme, že v tomto špeciálnom prípade by sme mali za K zobrať vektor $K = -2\pi/a$.

hermitovskosti operátora hybnosti atómu $p_n^{\dagger} = p_n$ vyplýva $P_k^{\dagger} = P_{-k}$.⁵⁷ Preto hamiltonián H možno písať v explicitne hermitovskom tvare

$$H = \sum_{k} \left[\frac{1}{2M} P_k P_k^{\dagger} + \frac{M\omega_k^2}{2} Q_k Q_k^{\dagger} \right].$$
(24)

Vzťah (24) ukazuje, že harmonický kryštál možno chápať ako sadu lineárnych harmonických operátorov. Mód -k však nie je nezávislý od módu k, pretože platí

$$\frac{1}{2M}P_{-k}P_{-k}^{\dagger} + \frac{M\omega_k^2}{2}Q_{-k}Q_{-k}^{\dagger} = \frac{1}{2M}P_k^{\dagger}P_k + \frac{M\omega_k^2}{2}Q_k^{\dagger}Q_k.$$

Hamiltonián v energetickej reprezentácii

Naším ďalším cieľom bude vyriešiť kvantovomechanickú úlohu s hamiltoniánom (24). Keď zavedieme bezrozmerné súradnice $x_k = \sqrt{\frac{M\omega_k}{\hbar}}Q_k$ a uvážime, že $P_k = -i\hbar\frac{\partial}{\partial Q_k} = -i\sqrt{\hbar M\omega_k}\frac{\partial}{\partial x_k}$, potom príspevok módu k k hamiltoniánu (24) môžeme zapísať v tvare

$$\frac{M\omega_k^2}{2}Q_kQ_k^{\dagger} + \frac{1}{2M}P_kP_k^{\dagger} = \frac{\hbar\omega_k}{2}\left[x_kx_{-k} - \frac{\partial^2}{\partial x_k\partial x_{-k}}\right].$$

Výraz v hranatej zátvorke možno zjednodušiť pomocou tej istej procedúry, ktorá sa používa pri kvantovomechanickom riešení harmonického oscilátora. Naším cieľom bude zapísať výraz v hranatej zátvorke, t.j. niečo ako $A^2 - B^2$, v tvare pripomínajúcom (A - B)(A + B). Za operátory A + B vezmime operátory

$$a_{k} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x_{k} + \frac{\partial}{\partial x_{-k}} \right), \qquad a_{-k} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x_{-k} + \frac{\partial}{\partial x_{k}} \right).$$
(25)

Keďže $x_k^{\dagger} = x_{-k}$, operátory hermitovsky združené k operátorom a_k a a_{-k} sú⁵⁸

$$a_{k}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x_{-k} - \frac{\partial}{\partial x_{k}} \right), \qquad a_{-k}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x_{k} - \frac{\partial}{\partial x_{-k}} \right).$$
(26)

Tieto operátory hrajú rolu faktora A - B v rozklade výrazu $A^2 - B^2$. Naozaj, ľahko overíme, že platí nasledovná identita:

$$a_k^{\dagger}a_k + a_{-k}^{\dagger}a_{-k} + 1 = x_k x_{-k} - \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_{-k}}$$

Hamiltonián (24) preto môžeme prepísať pomocou operátorov a_k a a_k^{\dagger} nasledovne:

$$H = \sum_{k} \hbar \omega_k \left(a_k^{\dagger} a_k + \frac{1}{2} \right).$$
(27)

Pomocou definičných vzťahov (25,26) pre operátory a_k a a_k^{\dagger} možno ľahko overiť (pozri cvičenie 2), že platia nasledovné komutačné vzťahy:

$$[a_k, a_{k'}^{\dagger}] = \delta_{kk'}, \qquad [a_k, a_{k'}] = [a_k^{\dagger}, a_{k'}^{\dagger}] = 0.$$
(28)

Pri štúdiu harmonického oscilátora v energetickej reprezentácii sa zavádzajú operátory a a a^{\dagger} s identickými komutačnými vzťahmi. Operátor a má význam **anihilačného operátora**, t.j. operátora, ktorý zo systému vyberá energetické kvantum $\hbar\omega$. Na druhej strane, operátor a^{\dagger} je **kreačný operátor**,

 $^{^{57}}$ Všimnime si, že operátory Q_k a P_k nie sú hermitovské.

⁵⁸Operátor A^{\dagger} nazývame hermitovsky združeným k operátoru A, ak pre všetky stavy ψ a ϕ platí $\langle \phi | A \psi \rangle = \langle A^{\dagger} \phi | \psi \rangle$. Pretože $\int dx \phi^* \frac{d\psi}{dx} = -\int dx \frac{d\phi^*}{dx} \psi = \int dx \left(-\frac{d\phi}{dx^*}\right)^* \psi$, z tejto definície vyplýva vzťah $\left(\frac{d}{dx}\right)^{\dagger} = -\frac{d}{dx^*}$.

t.j. operátor, ktorý do systému vkladá jedno kvantum. Operátor $a^{\dagger}a$ je operátorom počtu kvánt v systéme. 59

Jediným rozdielom komutačných vzťahov (28) oproti výsledku pre jeden oscilátor je, že namiesto dvoch operátorov a a a^{\dagger} máme do činenia s dvojicami operátorov a_k a a_k^{\dagger} pre každý mód k. Operátory a_k a a_k^{\dagger} sú teda anihilačným a kreačným operátorom pre mód s vlnovým vektorom k. Výraz (27) je hlavným výsledkom tejto prednášky:

kmity kryštálu možno reprezentovať ako systém nezávislých harmonických oscilátorov.

Vlastné stavy hamiltoniánu možno charakterizovať počtom n_k excitácií v stave s hybnosťou k. Energia takýchto stavov potom je $E = \sum_k \hbar \omega_k (n_k + 1/2)$. Túto formulu interpretujeme ako energiu n_k častíc k-teho typu. Tieto častice nazývame **fonóny**. Všimnime si tiež, že minimálna energia kmitov mriežky (ktorá sa realizuje keď $n_k = 0$ pre všetky k) je rôzna od nuly. To znamená, že oscilátory vykonávajú tzv. **nulové kmity** aj pri teplote T = 0.⁶⁰

Operátory výchylky a hybnosti atómu nmožno reprezentovať pomocou fonónových kreačných a anihilačných operátorov nasledovne: 61

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_k}} (a_k + a^{\dagger}_{-k}) e^{ikna}, \qquad (29)$$

$$p_n = \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_k \sqrt{\frac{\hbar M \omega_k}{2}} (-a_{-k} + a_k^{\dagger}) e^{-ikna}.$$
(30)

Na základe týchto vzťahov možno všetky pozorovateľné veličiny vyjadriť pomocou fonónových kreačných a anihilačných operátorov.

Vlastnosti fonónov

1. Ku každému vlnovému vektoru k existuje vlastný typ častíc (fonónov).

2. Energia fonónu s vlnovým vektorom k je $\hbar\omega_k$. Vlnový balík z fonónov s vlnovými vektormi blízkymi ku k sa šíri rýchlosťou $v_k = \frac{\partial \omega}{\partial k}$.

3. "Hybnost" fonónu s vlnovým vektorom k je $\hbar k$. Ale keďže vlnový vektor možno definovať iba modulo vektor inverznej mriežky K, aj "hybnost" fonónu je potom definovaná iba modulo $\hbar K$. Aby sme predišli nedorozumeniam, treba si naviac uvedomiť, že "hybnost" fonónu nemožno interpretovať ako súčet mechanických hybností jednotlivých atómov. Naozaj, z rovnice (30) vyplýva, že operátor celkovej mechanickej hybnosti kryštálu je

$$P_{\text{mech}} = \sum_{n} p_{n} = \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{k} \sqrt{\frac{\hbar M \omega_{k}}{2}} (-a_{-k} + a_{k}^{\dagger}) \sum_{n} e^{-ikna}.$$

Pretože suma cez n je nenulová iba pre k = 0, znamená to, že fonóny s $k \neq 0$ neprispievajú k celkovej mechanickej hybnosti kryštálu. K celkovej mechanickej hybnosti kryštálu prispieva iba mód s $k = 0.6^{2}$ Prečo teda hovoríme o hybnosti fonónov? Kittel to formuluje nasledovne: Fonón s vlnovým vektorom k interaguje s časticami ako fotóny, neutróny a elektróny, ako keby mal hybnosť $\hbar k.^{63}$ Avšak fonón nenesie fyzikálnu hybnosť. Preto namiesto o "hybnosti" často hovoríme o kvázihybnosti fonónov.

Fonóny v trojrozmerných kryštáloch (bez dôkazu)

1. Pre každú vetvu vibračného spektra λ (pripomíname, že v kryštáli s bázou pozostávajúcou zr

⁵⁹Pozri cvičenie 3.

 $^{^{60}{\}rm Keby}$ sa oscilátor nachádzal v absolútnom minime potenciálnej energie, jeho hybnosť by musela mať nekonečne veľkú neurčitosť.

⁶¹Tieto vyjadrenia dostaneme z rovníc (22,23), ak zovšeobecnené súradnice a hybnosti vyjadríme pomocou bezrozmernej veličiny x_k : $Q_k = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_k}} x_k$ a $P_k = -\sqrt{\hbar M\omega_k} \frac{\partial}{\partial x_k}$. Napokon treba použiť vzťahy $x_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_k + a_{-k}^{\dagger})$ a $\frac{\partial}{\partial x_k} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{-k} - a_{-k}^{\dagger})$, ktoré dostaneme invertovaním vzťahov (25.26).

 $[\]frac{\partial}{\partial x_k} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{-k} - a_k^{\dagger})$, ktoré dostaneme invertovaním vzťahov (25,26). ⁶²Pre všeobecný trojrozmerný kryštál k celkovej mechanickej hybnosti prispievajú iba tri akustické módy s $\mathbf{k} = 0$, ktoré zodpovedajú posunutiu kryštálu ako celku.

⁶³Toto tvrdenie dokážeme v magisterskej prednáške II.8.

atómov existuje 3r vetiev) a ku každému vlnovému vektoru **k** existuje vlastný typ častíc (fonónov). 2. Energia fonónu s kvantovými číslami λ a **k** je $\hbar\omega_{\lambda \mathbf{k}}$. Vibračný hamiltonián kryštálu je

$$H = \sum_{\lambda \mathbf{k}} \hbar \omega_{\lambda \mathbf{k}} \left(a_{\lambda \mathbf{k}}^{\dagger} a_{\lambda \mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right).$$

Vlnový balík z fonónov s vlnovými vektormi blízkymi ku **k** sa šíri rýchlosťou $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}}$. 3. Kvázihybnosť fonónu s kvantovými číslami λ a **k** je $\hbar \mathbf{k}$. Kvázihybnosť fonónu je definovaná iba modulo $\hbar \mathbf{K}$.

Cvičenia

1. Ukážte, že zovše
obecnené súradnice (22) a im združené hybnosti (23) spĺňajú kánonické komutačné vzťah
y analogické vzťahom (21), t.j. $[Q_k, P_{k'}] = i\hbar \delta_{kk'}$
a $[Q_k, Q_{k'}] = [P_k, P_{k'}] = 0.$

2. Overte platnosť komutačných vzťahov (28).

3. Ukážte, že:

(a) vlastné hodnoty operátora $N_k = a_k^{\dagger} a_k$ sú nezáporné;

(b) ak $N_k|c\rangle = n_k|c\rangle$, t.j. ak $|c\rangle$ je vlastný stav operátora N_k s vlastnou hodnotou n_k , potom $a_k|c\rangle$ je vlastným stavom operátora N_k s vlastnou hodnotou $n_k - 1$, kým $a_k^{\dagger}|c\rangle$ je vlastným stavom s vlastnou hodnotou $n_k + 1$; (c) z (a) a (b) vyplýva, že prípustné vlastné hodnoty n_k sú nezáporné celé čísla.

4. Nulové kmity jednorozmerného kryštálu. Vypočítajte strednú hodnotu $\langle (u_{n+1} - u_n)^2 \rangle$ pre jednorozmerný kryštál pri T = 0. Výsledok porovnajte so strednou kvadratickou výchylkou atómu $\langle u_n^2 \rangle$ a zdôvodnite rozdiel. Odhadnite, aké dlhé reťazce sú ešte stabilné. Návod: Podľa tzv. Lindemannovho kritéria sa tuhá látka topí, ak stredná kvadratická výchylka je porovnateľná s mriežkovou konštantou.

11 Kvantová teória kmitov mriežky 2

Nepružný rozptyl neutrónov na kryštáli

Priamočiary dôkaz časticovej povahy fonónov podávajú experimenty, v ktorých sa študuje nepružný rozptyl monochromatických neutrónov s hybnosťou **p** nalietavajúcich na kryštál. Je experimentálnym faktom, že ak fixujeme smer neutrónov vylietavajúcich zo vzorky, potom energia takýchto neutrónov sa môže líšiť od energie nalietavajúcich neutrónov $\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2M}$ iba o diskrétne hodnoty energie. V rámci klasickej teórie, v ktorej sa amplitúda kmitov mení spojito, takýto výsledok nemožno vysvetliť.⁶⁴

Kvantová interpretácia rozptylových experimentov je nasledovná. Rozptylový proces si možno predstaviť ako zrážku neutrónu s fonónom. Nech hybnosť a energia neutrónu po zrážke sú \mathbf{p}' a $\varepsilon' = \frac{\mathbf{p}'^2}{2M}$ a nech kvázihybnosť fonónu a jeho energia sú $\hbar \mathbf{q}$ a $\hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q})$. Pri zrážke musia platiť zákony zachovania energie a hybnosti:

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} \pm (\hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{K}), \qquad \varepsilon' = \varepsilon \pm \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q})$$

kde sme uvážili, že skutočná hybnosť fonónu je $\hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{K}$, pričom **K** je vektor inverznej mriežky.⁶⁵ Znamienko plus popisuje absorbciu fonónu, znamienko mínus emisiu. Ak zo zákona zachovania hybnosti vyjadríme $\hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{K}$ a využijeme periodicitu disperzie fonónov, $\omega_{\lambda}(\mathbf{q} + \mathbf{K}) = \omega_{\lambda}(\mathbf{q})$, obidva zákony zachovania môžeme zapísať jedinou rovnicou

$$\frac{\mathbf{p}^{\prime 2}}{2M} = \frac{\mathbf{p}^2}{2M} \pm \hbar \omega_\lambda \left(\frac{\mathbf{p}^{\prime} - \mathbf{p}}{\hbar}\right).$$

Pre fixovanú počiatočnú hybnosť neutrónov \mathbf{p} a fixovanú orientáciu kryštálu udávajú riešenia \mathbf{p}' tejto rovnice možné hybnosti vylietavajúcich neutrónov. Máme teda jednu rovnicu pre 3 neznáme zložky

 $^{^{64}}$ V našej úvahe sme neutróny považovali za častice a vyšlo nám, že aj kmity mriežky musia byť častice. Ak by sme však brali neutróny za vlny, diskrétne zmeny ich frekvencií by sme mohli dostať z čisto vlnových úvah, pozri Ashcroft & Mermin, str. 482-485.

⁶⁵Pozri napr. II.8.

vektora \mathbf{p}' , preto riešenia sa budú nachádzať (pre rôzne fonónové vetvy λ) na plochách v hybnostnom priestore. Fixujme teraz smer vylietavajúcich neutrónov. V danom smere bude vo všeobecnosti existovať iba diskrétny počet riešení, t.j. bude možných iba diskrétne veľa dĺžok vektorov \mathbf{p}' v danom smere. To znamená, že neutrón vylietavajúci v danom smere môže stratiť alebo získať len niekoľko hodnôt energie. Výsledkom merania energetického spektra neutrónov vylietavajúcich v danom smere by teda mala byť sada delta funkcií. Z takého spektrálneho merania preto možno určiť energiu a hybnosť fonónu. Zmenou počiatočnej energie neutrónov a ich smeru, ako aj zmenou smeru detekcie vylietavajúcich neutrónov, možno mapovať celé fonónové spektrum.



Obr. 28: Vľavo je zobrazený priestor hybností \mathbf{p}' , ktoré nesú neutróny po rozptyle. Vyšrafovaná je plocha, na ktorej je splnený zákon zachovania energie (pre rozptyl na fonónovom móde λ). Vo zvolenom smere pozorovania ("k detektoru") teda vylietava neutrón s presne definovanou energiou. Vpravo: príklad hustoty fonónových stavov pre hliník. Ostré zlomy sú dôsledkom van Hoveho singularít.

Hustota fonónových stavov

Rôzne vetvy vibračného spektra kryštálov budeme označovať indexom λ , ktorý teda nadobúda hodnoty 1,..., 3r. Zaveď me najprv funkciu $G(\omega)$ merajúcu počet fonónových stavov v jednotkovom objeme, ktorých frekvencia je menšia než ω :

$$G(\omega) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \theta[\omega - \omega_{\lambda}(\mathbf{k})],$$

kde \mathcal{V} je objem kryštálu a $\theta(x)$ je tzv. Heavisideova funkcia: $\theta(x) = 1$ pre x > 0 a ináč $\theta(x) = 0$. Funkcia $N(\omega) = \frac{dG(\omega)}{d\omega}$ potom meria hustotu počtu stavov na jednotkový interval frekvencie v jednotkovom objeme a nazývame ju hustotou (fonónových) stavov. Explicitným derivovaním Heavisideovej funkcie dostávame pre hustotu stavov výraz

$$N(\omega) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda} \delta[\omega - \omega_{\lambda}(\mathbf{k})] = \sum_{\lambda} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta[\omega - \omega_{\lambda}(\mathbf{k})],$$
(31)

kde $\delta(x)$ je Diracova funkcia. V druhej rovnosti sme sumu nahradili integálom. Je zrejmé, že funkcia $N(\omega)$ je nulová pre $\omega < 0$ a pre $\omega > \omega_{\max}$, kde ω_{\max} je maximálna frekvencia fonónov.

Výpočet hustoty fonónových stavov

Trojrozmerný integrál cez vlnové vektory v definičnom vzťahu (31) pre $N(\omega)$ budeme (pre fixovanú vetvu λ spektra) počítať nasledovným spôsobom. Recipročný priestor si predstavíme ako súbor šupiek podobných cibuľovým vrstvám, ktoré sú ohraničené plochami $\omega_{\lambda}(\mathbf{k}) = \nu \ a \ \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) = \nu + d\nu$. Hrúbka dk_{\perp} takejto vrstvy v bode \mathbf{k} je pritom daná vzťahom $d\nu = v_{\lambda}(\mathbf{k})dk_{\perp}$ a jej objem v recipročnom priestore je daný dvojrozmerným integrálom cez povrch šupky

$$\oint_{\omega_{\lambda}(\mathbf{k})=\nu} d^{2}\mathbf{k} dk_{\perp} = d\nu \oint_{\omega_{\lambda}(\mathbf{k})=\nu} \frac{d^{2}\mathbf{k}}{v_{\lambda}(\mathbf{k})}.$$



Obr. 29: Vľavo je zobrazená dvojica ekvienergetických plôch $\omega_{\lambda}(\mathbf{k}) = \nu$ a $\omega_{\lambda}(\mathbf{k}) = \nu + d\nu$ pre dve blízke frekvencie ν a $\nu + d\nu$, ktorá v recipročnom priestore vymedzí "cibuľovú vrstvu". Integrovanie cez trojrozmerný recipročný priestor si podľa vzťahu (32) možno predstaviť ako sčitovanie cez "cibuľové vrstvy" ako na obrázku. Vpravo: dôkaz nutnej existencie sedlových bodov. Čiara, ktorá spája ekvivalentné body \mathbf{q}_0 a $\mathbf{q}_0 + \mathbf{K}$, je geometrickým miestom maxím funkcie $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ pozdĺž zvislých rezov. Minimum funkcie $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ pozdĺž tejto čiary je hľadaným sedlovým bodom \mathbf{p} .

Trojrozmerný integrál cez vlnové vektory napokon dostaneme sčítaním šupiek, t.j. integrovaním cez premennú ν :

$$\int d^3 \mathbf{k} = \int d\nu \oint_{\omega_\lambda(\mathbf{k})=\nu} \frac{d^2 \mathbf{k}}{v_\lambda(\mathbf{k})}.$$
(32)

Ak tento výsledok použijeme vo vzťahu (31) a explicitne preintegrujeme cez premennú ν , pre hustotu stavov napokon dostaneme výraz

$$N(\omega) = \sum_{\lambda} \int d\nu \oint_{\omega_{\lambda}(\mathbf{k})=\nu} \frac{d^{2}\mathbf{k}}{(2\pi)^{3}v_{\lambda}(\mathbf{k})} \delta[\omega-\nu] = \sum_{\lambda} \oint_{\omega_{\lambda}(\mathbf{k})=\omega} \frac{d^{2}\mathbf{k}}{(2\pi)^{3}v_{\lambda}(\mathbf{k})}.$$
 (33)

V limite nízkych frekvencií k hustote fonónových stavov prispievajú iba tri akustické vetvy, ktorých disperzné zákony majú v dlhovlnnej limite tvar $\omega_{\lambda}(\mathbf{k}) = v_{\lambda}(\mathbf{n})k$, kde **n** je jednotkový vektor v smere $\mathbf{k}^{.66}$ Ak teraz nahradíme dvojrozmernú integráciu pozdĺž plochy $\omega_{\lambda}(\mathbf{k}) = \omega$ integráciou cez priestorový uhol, t.j. ak použijeme vzťah $\oint d^2 \mathbf{k} = \oint d^2 \mathbf{n} k^2(\mathbf{n}) = \oint d^2 \mathbf{n} \frac{\omega^2}{v_{\lambda}^2(\mathbf{n})}$, pre fonónovú hustotu stavov v limite nízkych frekvencií dostaneme univerzálny výsledok

$$N(\omega) = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v^3},\tag{34}$$

kde sme zaviedli priemernú rýchlosť zvuku $\frac{1}{v^3} = \frac{1}{3} \sum_{\lambda=1}^{3} \frac{1}{4\pi} \int \frac{d^2 \mathbf{n}}{v_{\lambda}^3(\mathbf{n})}$, stredovanú cez tri akustické vetvy a cez všetky smery v **k**-priestore.

Van Hoveho singularity

Pri vyšších frekvenciách má funkcia $N(\omega)$ obvykle komplikovaný priebeh a vykazuje sadu zlomov. Teraz ukážeme, že prítomnosť týchto zlomov je nevyhnutným dôsledkom periodicity spektra $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$.

Výraz (33) pre hustotu stavov indikuje, že ak pri frekvencii ω na niektorej z 3r plôch s konštantnou hodnotou $\omega_{\lambda}(\mathbf{k}) = \omega$ existuje bod, v ktorom majú fonóny nulovú grupovú rýchlosť $v_{\lambda}(\mathbf{k}) = 0$, potom pre túto hodnotu ω bude existovať singularita funkcie $N(\omega)$. Dá sa ukázať, že tieto singularity sa prejavia ako zlomy funkcie $N(\omega)$, tzv. van **Hoveho singularity**. Pre každú vetvu λ zjavne existujú aspoň dva body, v ktorých $v_{\lambda}(\mathbf{k}) = 0$, a síce minimum a maximum funkcie $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$. Okrem toho však musia existovať aj **sedlové body** funkcie $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$, t.j. také body, v ktorých má funkcia $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ pozdĺž rôznych smerov v **k**-priestore raz minimum a inokedy maximum.

Existencia sedlových bodov **p** vyplýva z nasledujúcej úvahy. Študujme pre jednoduchosť vetvu λ kmitov dvojrozmerného kryštálu. Nech **q**₀ je bod, v ktorom funkcia $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ nadobúda globálne maximum. Zakreslime tie body **k**-priestoru,

⁶⁶Na rozdiel od izotrópneho kontinua, v kryštáli rýchlosť zvuku vo všeobecnosti závisí od smeru šírenia.

v ktorých funkcia $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ na rezoch s fixovanými k_x nadobúda maximum. Tieto body vytvoria čiaru S prechádzajúcu bodmi \mathbf{q}_0 a $\mathbf{q}_0 + \mathbf{K}$, kde \mathbf{K} je vektor recipročnej mriežky. Študujme teraz funkciu $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ na takto skonštruovanej čiare a označme bod, v ktorom sa nachádza jej minimum, ako \mathbf{p} . Z konštrukcie je zrejmé, že bod \mathbf{p} je maximom funkcie $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ v smere k_y a minimom pozdĺž čiary S, teda je sedlovým bodom.

Príspevok kmitov mriežky k mernému teplu kryštálov

Skúmajme merné teplo pri konštantnom objeme $c_V = \frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}}$. Pri teplote T je rovnovážna energia vibračného stavu mriežky daná vzťahom $E(T) = \sum_{\lambda \mathbf{k}} \hbar \omega_{\lambda \mathbf{k}} \left(n_{\lambda \mathbf{k}} + \frac{1}{2}\right)$, kde $n_{\lambda \mathbf{k}}$ je rovnovážny počet fonónov. Ak (od teploty nezávislú) energiu nulových kmitov mriežky označíme $E(0) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda \mathbf{k}} \hbar \omega_{\lambda \mathbf{k}}$, potom pre teplotne závislú časť energie kmitov mriežky dostaneme

$$\frac{E(T) - E(0)}{\mathcal{V}} = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\lambda \mathbf{k}} \hbar \omega_{\lambda \mathbf{k}} n_{\lambda \mathbf{k}} = \int d\omega \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\lambda \mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_{\lambda \mathbf{k}}) \hbar \omega n(\omega) = \int_0^{\omega_{\max}} d\omega N(\omega) \hbar \omega n(\omega),$$

kde v poslednej rovnosti sme využili definíciu (31) fonónovej hustoty stavov $N(\omega)$ a maximálnu fonónovú frekvenciu sme označili ω_{max} . Rovnovážny počet fonónov je daný **Boseho-Einsteinovým** rozdelením $n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/T}-1}$.⁶⁷

V limite vysokých teplôt $T \gg \hbar \omega_{\max}$ môžeme použiť aproximáciu $n(\omega) \approx \frac{T}{\hbar \omega}$ a pre energiu dostaneme

$$\frac{E(T) - E(0)}{\mathcal{V}} = T \int_0^{\omega_{\max}} N(\omega) d\omega = \frac{3\mathcal{N}rT}{\mathcal{V}},$$

pretože celkový počet fonónových módov v kryštáli s \mathcal{N} bunkami a r atómami v bunke je $\int_0^{\omega_{\max}} N(\omega) d\omega = 3\mathcal{N}r$. Ale keď že $n = \frac{\mathcal{N}r}{\mathcal{V}}$ je koncentrácia atómov, vo vysokoteplotnej limite sme teda dostali klasický tzv. **Dulongov-Petitov zákon**⁶⁸

$$c_V = 3n.$$

V limite nízkych teplôt budú k energii prispievať iba malé frekvencie, preto môžeme použiť výsledok (34) a dostávame

$$\frac{E(T) - E(0)}{\mathcal{V}} = \frac{3\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^\infty \frac{d\omega\omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{3T^4}{2\pi^2(\hbar v)^3} \int_0^\infty \frac{dxx^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{10} \frac{T^4}{(\hbar v)^3},$$

kde sme najprv zamenili hornú hranicu integrovania na nekonečno, keďže príspevok veľkých frekvencií je odrezaný Boseho-Einsteinovou funkciou. Okrem toho sme zaviedli bezrozmernú premennú $x = \hbar \omega / T$ a použili sme identitu $\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$. Príspevok mriežky k mernému teplu pri nízkych teplotách je teda úmerný T^3 :

$$c_V = \frac{2\pi^2}{5} \left(\frac{T}{\hbar v}\right)^3 = \frac{12\pi^4}{5} n \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3.$$

Tento výsledok odvodil Debye a je v dobrej zhode s experimentom. V literatúre sa merné teplo obvykle parametrizuje pomocou tzv. **Debyeovej teploty** $\theta_D = \hbar v (6\pi^2 n)^{1/3}$, ktorá je približným meradlom sily väzby, ako ukazuje tabuľka 6.

C
 Si
 Ge
 LiF
 NaCl
 Cu
 Ag
 Au

$$\theta_D$$
 (K)
 2230
 645
 374
 732
 321
 343
 225
 165

Tabuľka 6: Debyeove teploty kryštálov s kovalentnou väzbou (C, Si, Ge), iónovou väzbou (LiF, NaCl) a kovovou väzbou (Cu, Ag, Au). V rámci každej skupiny Debyeova teplota klesá s hmotnosťou atómov.

 $^{^{67}}$ Podobne ako pre fotóny, aj pre fonóny je chemický potenciál všetkých módov $\mu_{\lambda \mathbf{k}} = 0$, pretože počet fonónov nijako nie je ohraničený. Naozaj: na jednej strane je chemický potenciál definovaný vzťahom $\mu_{\lambda \mathbf{k}} = \partial F / \partial n_{\lambda \mathbf{k}}$, kde $n_{\lambda \mathbf{k}}$ je počet fonónov v móde $\lambda \mathbf{k}$. Na druhej strane, počet fonónov sa sám nastaví tak, aby minimalizoval voľnú energiu F, čiže platí $\partial F / \partial n_{\lambda \mathbf{k}} = 0$.

 $^{^{68}}$ V klasickej teórii pripadá na každý stupeň voľnosti (v konvenčných jednotkách) $\frac{k_B}{2}$. Každý atóm má 3 kinetické a 3 potenciálové stupne voľnosti. Preto $c_V = 3nk_B$.

Anharmonické javy

V harmonickom priblížení je tepelná rozťažnosť kryštálov nulová, pretože v akokoľvek excitovanom harmonickom oscilátore je odchýlka strednej polohy atómu od minima potenciálu nulová. Nenulová rozťažnosť reálnych materiálov súvisí s asymetriou potenciálnych jám, v ktorých sedia atómy: čím väčšmi excitovaný je stav oscilátora, tým väčšia je odchýlka strednej polohy atómu od minima potenciálu.



Obr. 30: Vľavo: typická teplotná závislosť príspevku fonónov k mernému teplu c_V tuhých látok. Obrázok v strede ukazuje, že v harmonickom kryštáli sa rovnovážna vzdialenosť susedných atómov pri raste teploty nemení. Obrázok vpravo ukazuje, že anharmonické členy sú pôvodcom teplotnej rozťažnosti kryštálov.

Okrem toho sú v harmonickom priblížení fonóny presnými vlastnými stavmi s nekonečnou dobou života. To by však znamenalo nekonečnú tepelnú vodivosť,⁶⁹ pretože fonón nesie energiu a teda prispieva k transportu tepla. Dá sa ukázať, že anharmonické efekty umožňujú rozptyl fonónov na fonónoch a teda spôsobujú konečnú dobu života fonónov a konečnú tepelnú vodivosť aj v ideálnych kryštáloch.

Cvičenia

1. Neutrón v rozptylovom experimente môže utrpieť aj viacero nepružných zrážok, kým opustí vzorku. Presvedčte sa, že takéto zrážky sa v spektre neutrónov vylietavajúcich v danom smere prejavia ako spojité pozadie.

2. (a) Zdôvodnite, prečo rýchlosť zvuku v tuhých látkach je rádovo 10^3 m/s.

(b) Na základe (a) odhadnite typickú Debyeovu teplotu v tuhej látke.

3. Predpokladajte, že fonónové spektrum nadobúda maximum pre vetvu λ v bode \mathbf{k}_0 vnútri 1. Brillouinovej zóny. Nech v blízkosti maxima platí $\omega_{\lambda}(\mathbf{k}) = \omega_{\max} - A(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2$, kde A je konštanta. Nájdite tvar hustoty stavov $N(\omega)$ v blízkosti ω_{\max} .

4. Preskúmajte neelastický rozptyl neutrónov na vzorke s jedinou vetvou akustických fonónov s modelovým izotrópnym disperzným zákonom $\omega(q) = \frac{2v}{a} \sin \frac{|\mathbf{q}|a}{2}$. Návod: Najprv ukážte, že pri rozptyle neutrónu zo stavu \mathbf{p} do stavu \mathbf{p}' musí platiť

$$(n')^2 - n^2 = \pm C \sin \frac{\sqrt{(n')^2 + n^2 - 2nn' \cos \theta}}{2}; \qquad C = \frac{4Mva}{\hbar}$$

kde $\mathbf{n} = \mathbf{p}a/\hbar$, $\mathbf{n}' = \mathbf{p}'a/\hbar$ a θ je uhol medzi \mathbf{p} a \mathbf{p}' . Fixujte povedzme C = 20 (prečo?) a n = 5 a graficky nájdite prípustné hodnoty n' pre rôzne hodnoty θ .

5.[†] Numericky vypočítajte hustotu stavov pre model fcc mriežky z kapitoly 9. Návod: Skúmajte vzorku tvaru rovnobežnostenu s hranami $\mathcal{N}\mathbf{a}_1$, $\mathcal{N}\mathbf{a}_2$ a $\mathcal{N}\mathbf{a}_3$, kde \mathbf{a}_i sú primitívne vektory fcc mriežky. Predpokladajte periodické okrajové podmienky a definujte počet stavov s energiou menšou než ω ,

$$G(\omega) = \frac{1}{\mathcal{N}^3} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \theta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda}),$$

kde q sú vlnové vektory typu (12). Hustotu stavov $N(\omega)$ počítajte podľa $N(\omega) = \frac{G(\omega + \Delta \omega) - G(\omega)}{\Delta \omega}$ s rozumne zvolenou hodnotou $\Delta \omega$. Ako závisia rozumné hodnoty $\Delta \omega$ od lineárneho rozmeru kryštálu \mathcal{N} ?

6. Skúmajme anharmonický oscilátor s hamiltoniánom $H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}Kx^2 - \frac{1}{3}\frac{K}{L}x^3$ a predpokladajme, že $L \gg l = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}}$, t.j. že anharmonicita je malá ($\omega = \sqrt{K/M}$ je frekvencia harmonického oscilátora). Ukážte, že strednú hodnotu výchylky $\langle x \rangle$ takéhoto oscilátora možno odhadnúť pomocou vzťahu $\langle x \rangle = \frac{\hbar\omega}{2KL} \coth \frac{\hbar\omega}{2T}$. Diskutujte správanie veličiny $\langle x \rangle$ v limite nízkych a vysokých teplôt. Pomôcka: sila pôsobiaca na oscilátor je $F = -Kx + \frac{K}{L}x^2$. Keďže v rovnováha sila nepôsobí, stredovaním tejto rovnice dostaneme rovnicu $0 = -K\langle x \rangle + \frac{K}{L}\langle x^2 \rangle$. Keďže druhý člen je úmerný 1/L, veličinu $\langle x^2 \rangle$ stačí

⁶⁹Tento záver však platí iba pre nekonečný ideálny kryštál.

vypočítať pre harmonický oscilátor. Formálnejší prístup možno nájsť napríklad v knihe Feynman: Statistical Mechanics.

12 Kovová väzba

V prednáškach 12-22 študujeme správanie elektrónov pre zadané polohy jadier. Pracujeme pritom v tzv. jednoelektrónovom priblížení: predpokladáme, že stav mnohoelektrónového systému možno popísať pomocou riešení nejakej efektívnej Schrödingerovej rovnice $H\psi = \varepsilon \psi$ pre jeden elektrón a obsadením jednočasticových stavov podľa Fermiho-Diracovej rozdeľovacej funkcie.⁷⁰

Fermiho plocha

Makroskopický homogénny kus kovu budeme modelovať ako plyn elektrónov s danou hustotou n. Budeme predpokladať, že elektróny navzájom coulombovsky neinteragujú. Jadrá⁷¹ explicitne nezahrnieme do našich úvah a ich prítomnosť opíšeme tak, že vytvárajú potenciálovú jamu konštantnej hĺbky v celom objeme materiálu.

Naším cieľom nie je popisovať okrajové javy pri povrchu vzorky, ale jej objemové vlastnosti. Preto môžeme zvoliť taký tvar vzorky a také okrajové podmienky, s ktorými sa ľahko pracuje. V literatúre sa štandardne volí kubická vzorka s hranou L a **periodické okrajové podmienky**,

$$\psi(x+L,y,z) = \psi(x,y,z); \qquad \psi(x,y+L,z) = \psi(x,y,z); \qquad \psi(x,y,z+L) = \psi(x,y,z).$$

Vlnové funkcie elektrónov vo vzorke musia spĺňať Schrödingerovu rovnicu pre voľné elektróny

$$H\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}),$$

kde $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ je operátor kinetickej energie elektrónov. Úplný ortonormálny systém vlastných stavov Schrödingerovej rovnice pre voľné elektróny je tvorený systémom rovinných vĺn

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}; \qquad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(m, n, l)$$

kde $\mathcal{V} = L^3$ je objem zvolenej kocky a vlnové vektory musia byť (kvôli okrajovým podmienkam) volené v uvedenom tvare, pričom m, n, l sú celé čísla. Kinetická energia elektrónu v stave s hybnosťou $\hbar \mathbf{k}$ pritom je

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}.\tag{35}$$

Skúmajme elektrónový plyn s koncentráciou n pri teplote T = 0. Kvôli Pauliho vylučovaciemu princípu vtedy $N = n\mathcal{V}$ elektrónov zaplní $\frac{N}{2}$ stavov s najnižšou energiou, pričom každý stav bude obsadený elektrónom so spinom hore aj dole. Ak $N \gg 1$, čo predpokladáme, obsadené stavy v **k** priestore zaplnia útvar veľmi podobný guli, tzv. **Fermiho guľu**. Pýtajme sa teraz, aký je polomer Fermiho gule k_F . Objem gule v **k**-priestore je $V = \frac{4}{3}\pi k_F^3$. Dovolené **k**-body vytvárajú kubickú mriežku, v ktorej na jeden bod mriežky pripadá objem $\Delta V = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$. Vnútri gule je preto približne $\frac{V}{\Delta V}$ dovolených **k**-bodov. Na druhej strane, počet obsadených **k**-bodov má byť $\frac{N}{2}$. Porovnaním oboch výrazov nájdeme tzv. **Fermiho vlnový vektor**

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}.$$

Keď že L možno voliť veľmi veľké, sieťku dovolených bodov možno považovať za takmer spojitú (kvázispojitú) a integrály cez **k**-priestor možno podľa (14) aproximovať sumou cez dovolené **k**-body:

$$\int d^3 \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} .$$
(36)

⁷⁰ Jednočasticové priblíženie možno zdôvodniť pomocou priblíženia Hartreeho-Focka, ktoré vyložíme v II.5.

⁷¹Alebo ióny, podľa toho, či chceme hovoriť o všetkých, alebo len o valenčných elektrónoch.

Pre energiu základného stavu elektrónového plynu preto dostávame výsledok

$$E(0) = 2\sum_{k < k_F} \varepsilon_{\mathbf{k}} = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{k < k_F} d^3 \mathbf{k} \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\mathcal{V}}{5\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{2m} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F,\tag{37}$$

kde sme zaviedli tzv. Fermiho energi
u $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$, t.j. najvyššiu energiu spomedzi energií obsadených stavov. V reálnych kovoch má Fermiho energia hodnotu rádovo $\varepsilon_F \sim 1$ eV.

Body v k-priestore, ktoré spĺňajú podmienku $|\mathbf{k}| = k_F$, vytvárajú plochu v k priestore, ktorá sa nazýva **Fermiho plochou**. Ide teda o plochu v k-priestore, ktorá pri T = 0 oddeľuje obsadené a neobsadené stavy. Definíciu Fermiho plochy pomocou obsadenia bodov v recipročnom priestore možno použiť aj pri štúdiu reálnych materiálov. Ako uvidíme neskôr, disperzný zákon $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ elektrónov v kryštáli sa líši od (35). Preto Fermiho plocha v reálnych kovoch môže mať iný tvar ako povrch gule.

Kovová väzba

Teraz ukážeme, že delokalizácia elektrónov znižuje celkovú energiu a teda vedie na príťažlivú interakciu medzi atómami.⁷² Nech každý z N atómov vo vzorke tvaru kocky s hranou L má 1 valenčný elektrón. Pohyb elektrónu v atóme modelujme ako pohyb častice v kockovej potenciálovej jame s hranou $a = \frac{L}{N^{1/3}}$ a nekonečným potenciálom mimo jamy. Vlnová funkcia základného stavu atómu je potom úmerná

$$\psi(x, y, z) \propto \sin \frac{\pi x}{a} \sin \frac{\pi y}{a} \sin \frac{\pi z}{a},$$

a preto energia E_{lok} základného stavu N izolovaných atómov je

$$E_{\rm lok} = \frac{3\pi^2}{2} \frac{\hbar^2}{ma^2} N \approx 14.8 \frac{\hbar^2}{ma^2} N.$$

Na druhej strane energiu delokalizovaných elektrónov (37) s hustotou $n = \frac{1}{a^3}$ možno zapísať v tvare

$$E(0) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2}{a^3}\right)^{2/3} N \approx 2.86 \frac{\hbar^2}{ma^2} N.$$

Všimnime si, že $E(0) < E_{lok}$, teda delokalizácia elektrónov znižuje celkovú energiu systému. Keďže takáto delokalizácia je možná iba pre tesne natlačené atómy, dostávame kovovú väzbu.

Hustota stavov

Hustotu elektrónových stavov definujeme rovnakým spôsobom, ako pre fonóny. Zavedieme najprv funkciu $G(\varepsilon) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \theta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}})$ merajúcu počet stavov s danou projekciou spinu v jednotkovom objeme, ktorých energia je menšia než ε , pričom $\theta(x)$ je Heavisidova funkcia. Derivácia tejto funkcie podľa energie potom meria hustotu počtu stavov na jednotkový interval energie,

$$N(\varepsilon) = \frac{dG(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) = \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{(2\pi)^3 \hbar} \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon} \frac{d^2 \mathbf{k}}{v_{\mathbf{k}}},$$

kde $\delta(x)$ je Diracova funkcia. V jednoduchom modeli s disperzným zákonom (35) pre hustotu stavov dostaneme výsledok

$$N(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}.$$
(38)

Ľahko nahliadneme, že hustota stavov na Fermiho energii je v modeli (35) daná vzťahom

$$N(\varepsilon_F) = \frac{3}{4} \frac{n}{\varepsilon_F}.$$
(39)

⁷²Samozrejme, ide o veľmi zjednodušený argument.

Táto formula explicitne ukazuje, že hustota stavov meria počet stavov na jednotku energie v jednotkovom objeme. Pri skúmaní reálnych materiálov ju budeme často používať na kvalitatívne odhady.

Merné teplo elektrónového plynu

V tomto odstavci budeme študovať príspevok vodivostných elektrónov k mernému teplu pri konštantnom objeme

$$c_V = \frac{1}{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}}.$$

Potrebujeme teda zistiť, ako sa mení energia E elektrónového plynu pri zmene teploty T.

Podľa štatistickej fyziky budú pravdepodobnosti obsadenia elektrónových stavov $\psi_{\mathbf{k}}$ pri konečnej teplote T určené rovnovážnym Fermiho-Diracovým rozdelením

$$f_{\mathbf{k}}^{0} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\mu}{T}\right) + 1},$$

kde μ je chemický potenciál, ktorý treba nastaviť tak, aby vo vzorke bola požadovaná koncentrácia elektrónov n. Musí teda platiť

$$n = \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{0} = 2 \int d\varepsilon \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) f^{0}(\varepsilon) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) f^{0}(\varepsilon), \tag{40}$$

kde faktor 2 zohľadňuje spin elektrónov. V druhej rovnosti sme využili, že Fermiho-Diracova distribučná funkcia je iba funkciou energie, t.j. $f_{\mathbf{k}}^0 = f^0(\varepsilon_{\mathbf{k}})$. V poslednej rovnosti sme využili definíciu hustoty stavov. Naviac, keď že hustota stavov je nulová pre záporné energie, za dolnú medzu integrácie sme zobrali $-\infty$.

Energia systému elektrónov pri konečnej teplote je daná analogickým vzťahom

$$E(T) = 2\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{0} = 2\mathcal{V} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) \varepsilon f^{0}(\varepsilon)$$

V limite nízkych teplôt možno pomocou tzv. Sommerfeldovho rozvoja ukázať,
 73 že Taylorov rozvoj energie do rád
u T^2 má tvar

$$E(T) = E(0) + \frac{\pi^2}{3} T^2 N(\varepsilon_F) \mathcal{V}, \qquad (41)$$

a teda elektrónový príspevok k mernému teplu sa v limite nízkych teplôt $T \rightarrow 0$ blíži k nule:

$$c_V = \frac{2\pi^2}{3} N(\varepsilon_F)T = \gamma T.$$
(42)

Experimentálne určené merné teplo je vo všeobecnosti súčtom príspevkov od všetkých stupňov voľnosti (elektróny, ióny, voľné spiny, atď). V kovoch dominuje pri nízkych teplotách príspevok od elektrónov. To nám umožňuje určiť z merania koeficientu γ hustotu stavov na Fermiho ploche.

Nakoniec budeme interpretovať výsledok (42) pre merné teplo. Ak použijeme vzťah (39) pre hustotu stavov jednoduchého modelu voľných elektrónov, pri nízkych teplotách $T \ll \varepsilon_F$ dostaneme

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{\varepsilon_F} n.$$

Na druhej strane, pri teplotách $T \gg \varepsilon_F$ sa plyn elektrónov správa ako klasický plyn, a preto vtedy merné teplo nezávisí od teploty, $c_V = \frac{3}{2}n$. Pri nízkych teplotách je teda merné teplo zhruba $\frac{T}{\varepsilon_F}$ krát menšie ako pri vysokých teplotách. Je tomu tak preto, lebo tepelné excitácie pri nízkych teplotách menia rozloženie iba tých elektrónov, energia ktorých sa od Fermiho energie líši nanajvýš o T. Podiel takých elektrónov je zhruba $\frac{T}{\varepsilon_F}$.

Neskôr uvidíme, že aj transportné vlastnosti kovov, napr. ich merná elektrická vodivosť, sú určované stavmi v blízkosti Fermiho plochy. Podobne v IV.6 ukážeme, že pri prechode kovu do supravodivého



Obr. 31: Porovnanie príspevkov elektrónov a fonónov k mernému teplu jednoelektrónových kovov (t.j. kovov s rovnakými koncentráciami elektrónov a atómov). Príspevok elektrónov dominuje len pri nízkych teplotách. Teplotná škála nie je nakreslená realisticky, pretože nepomer medzi Debyeovou teplotou θ_D a Fermiho energiou ε_F je obvykle výrazne väčší, typicky $\theta_D/\varepsilon_F \sim 10^{-2}$.

stavu dochádza k zmene elektrónového spektra iba v tesnej blízkosti Fermiho plochy.

Sommerfeldov rozvoj

Pre funkcie $K(\varepsilon)$, ktoré sa menia pomaly v blízkosti $\varepsilon = \mu$, platí tzv. Sommerfeldov rozvoj

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon K(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) = K(\mu) + \frac{\pi^2}{6} T^2 K''(\mu) + O(T^4).$$
(43)

Dôkaz. Integrand je podľa predpokladu súčinom hladkej funkcie $K(\varepsilon)$ a funkcie $\left(-\frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right)$, ktorá má ostrý pík pri energii $\varepsilon = \mu$. Funkciu $K(\varepsilon)$ rozvinieme do Taylorovho radu v bode $\varepsilon = \mu$ a príspevok *n*-tého rádu bude

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n \left(-\frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) = \frac{1}{4T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n}{\cosh^2 \left(\frac{\varepsilon - \mu}{2T}\right)} = (2T)^n I_n; \qquad I_n = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dxx^n}{\cosh^2 x}$$

Vďaka exponenciálnemu poklesu funkcie $\left(-\frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right)$ sú bezrozmerné integrály definujúce I_n konvergentné pre všetky n. Pre nepárne n dostávame $I_n = 0$, pretože vtedy ide o integrál z nepárnej funkcie. Pre párne n sú hodnoty I_n známe; napríklad $I_0 = 1$ a $I_2 = \frac{\pi^2}{12}$.

Alternatívna forma Sommerfeldovho rozvoja

Predpokladajme teraz, že funkciu $K(\varepsilon)$ možno reprezentovať ako $K(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon' H(\varepsilon')$. Alternatívnu formu Sommerfeldovho rozvoja dostaneme, ak budeme počítať integrál na ľavej strane rovnice (43) metódou per partes. Tak dostaneme

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon K(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon H(\varepsilon) f^0(\varepsilon) - \left[K(\varepsilon) f^0(\varepsilon) \right]_{-\infty}^{\infty}$$

Z reprezentácie funkcie $K(\varepsilon)$ pomocou $H(\varepsilon)$ vyplýva, že $\lim_{\varepsilon \to -\infty} K(\varepsilon) = 0$. Ak budeme naviac predpokladať, že $\lim_{\varepsilon \to \infty} K(\varepsilon) f^0(\varepsilon) = 0$, potom Sommerfeldov rozvoj môžeme zapísať v nasledovnej alternatívnej forme:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon H(\varepsilon) f^0(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon H(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} T^2 H'(\mu) + O(T^4).$$
(44)

Odvodenie rovnice (41)

Použime Sommerfeldov rozvoj (44) v rovnici (40). Do rádu T^2 dostaneme

$$n = 2\int_0^\mu d\varepsilon N(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{3}T^2 N'(\mu) = 2\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon N(\varepsilon) + 2\delta\mu N(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{3}T^2 N'(\varepsilon_F).$$

V poslednej rovnici sme využili predpoklad, že chemický potenciál $\mu = \varepsilon_F + \delta \mu$ sa zmení oproti svojej hodnote pri nulovej teplote ε_F o hodnotu $\delta \mu \ll \varepsilon_F$, ktorá je rádu T^2 . Keďže koncentrácia elektrónov pri nulovej teplote je $n = 2 \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon N(\varepsilon)$, dostaneme porovnaním prvého a posledného výrazu

$$\delta\mu = -\frac{\pi^2}{6}T^2\frac{N'(\varepsilon_F)}{N(\varepsilon_F)},$$

čo potvrdzuje náš predpoklad $\delta \mu \propto T^2$. Sommerfeldov rozvoj (44) pre energiu potom do rádu T^2 dáva

$$\frac{E(T)}{\mathcal{V}} = 2\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon N(\varepsilon)\varepsilon + 2\delta\mu N(\varepsilon_F)\varepsilon_F + \frac{\pi^2}{3}T^2N'(\varepsilon_F)\varepsilon_F + \frac{\pi^2}{3}T^2N(\varepsilon_F).$$

⁷³Pod nízkymi teplotami tu rozumieme teploty $T \ll \varepsilon_F$, teda napr. aj izbové teploty. Pozri dodatok na konci prednášky.

Ale súčet druhého a tretieho člena je nula, čím sme dokázali (41).

Cvičenia

1. Nájdite tlak p v degenerovanom plyne elektrónov s koncentráciou n pri nulovej teplote. Návod: energiu základného stavu E vyjadrite ako funkciu počtu elektrónov N a objemu systému \mathcal{V} a použite termodynamickú definíciu $p = -(\partial E/\partial \mathcal{V})_N$.

2. Kvantový drôt. Uvažujme o drôte v tvare hranola s rozmermi $a \times a \times L$, pričom $a \ll L$. Predpokladajme periodické okrajové podmienky pozdĺž drôtu, t.j. v smere L. V priečnych smeroch modelujme elektróny ako častice v štvorcovej škatuli s nekonečnými bariérami. Nájdite maximálnu (jednorozmernú) koncentráciu elektrónov $n = \frac{N}{L}$, pri ktorej sú obsadené iba stavy s najnižšou energiou v priečnych smeroch (tzv. najnižší subpás).

3. Jednorozmený elektrónový plyn (t.j. kvantový drôt s jedným obsadeným subpásom).

- (a) Vypočítajte Fermiho vlnový vektor k_F ako funkciu (jednorozmernej) koncentrácie elektrónov n.
- (b) Vypočítajte priemernú energiu elektrón
u $\bar{\varepsilon}.$
- (c) Vypočítajte hustotu stavov $N(\varepsilon)$.

4. Dvojrozmený elektrónový plyn.

- (a) Vypočítajte Fermiho vlnový vektor k_F ako funkciu (dvojrozmernej) koncentrácie elektrónov n.
- (b) Vypočítajte priemernú energiu elektrónu $\bar{\varepsilon}$.
- (c) Vypočítajte hustotu stavov $N(\varepsilon)$.
- (d) Pomocou Sommerfeldovho rozvoja vypočítajte teplotnú závislosť chemického potenciálu $\mu(T)$.
- (e) Použite výsledok $\int_0^\infty \frac{dx}{be^x+1} = \ln\left(1+\frac{1}{b}\right)$ a ukážte, že presný výpočet dáva

$$\mu(T) = T \ln \left[\exp \left(\frac{\pi n \hbar^2}{mT} \right) - 1 \right].$$

Prečo sme dostali iný výsledok ako v bode (d)?

13 Chemická väzba

V tejto prednáške ukážeme, že chemická (kovalentná) väzba, t.j. sila držiaca pokope molekuly H_2 , O_2 , atď., je dôsledkom kvantovej mechaniky a elektrostatických interakcií medzi elektrónmi a iónmi. Vo všetkých úvahách budeme ióny považovať za klasické nepohyblivé častice.

Molekula H_2^+

Najskôr ukážeme, že hoci sa protóny navzájom coulombovsky odpudzujú, pridaním jedného elektrónu k dvom protónom vznikne viazaný stav protónov! Z chemického hľadiska ide o ionizovanú molekulu vodíka H_2^+ . Náš postup bude nasledovný: Budeme predpokladať, že protóny sa nachádzajú vo vzájomnej vzdialenosti R, a ukážeme, že minimum celkovej energie systému sa realizuje pri konečnej vzdialenosti R.

Vzdialenosti elektrónu od protónov 1 a 2 označme ako r_1 a r_2 . Potom hamiltonián systému protóny + elektrón (po zanedbaní kinetickej energie protónov) je

$$H(R) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{q^2}{r_1} - \frac{q^2}{r_2} + \frac{q^2}{R},$$
(45)

kde $q^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$. Máme riešiť Schrödingerovu rovnicu pre elektrón

$$H(R)\psi(\mathbf{r}) = E(R)\psi(\mathbf{r})$$

v ktorej hamiltonián (a teda aj vlnová funkcia $\psi(\mathbf{r})$ a k nej príslušná vlastná energia E(R)) parametricky závisí od R.

Ulohu budeme riešiť variačnou metódou: Pre každé R navrhneme explicitnú vlnovú funkciu $\psi(\mathbf{r})$. Variačný princíp nám zaručí, že najnižšia vlastná energia elektrónu je zhora ohraničená strednou hodnotou energie vo variačnom stave:

$$E(R) \le \frac{\int d^3 \mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) H \psi(\mathbf{r})}{\int d^3 \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2}$$

Pre veľké vzdialenosti R očakávame, že energia základného stavu elektrónu v H₂⁺ je totožná s energiou základného stavu atómu vodíka $E_0 = -E_B$, kde $E_B = \frac{q^2}{2a_B} = 13.59844$ eV je **atomárna jednotka**

energie a a_B je Bohrov polomer atómu vodíka. Ak pri konečnej vzdialenosti R bude v stave popísanom variačnou vlnovou funkciou energia E(R) nižšia než E_0 , potom budeme mať exaktný dôkaz prítomnosti väzby v H_2^+ .

Metóda LCAO (linear combination of atomic orbitals)

Ide o metódu konštrukcie variačnej vlnovej funkcie. Základným predpokladom metódy je, že elektrón väčšinu času strávi v blízkosti jedného z protónov, keďže práve tam je jeho potenciálna energia najnižšia. Potom bude rozumné vziať namiesto funkcie $\psi(\mathbf{r})$ jednoduchú lineárnu kombináciu atomárnych vlnových funkcií lokalizovaných okolo protónov 1 a 2.

Pripomeňme, že vlnová funkcia pre základný stav atómu vodíka s protónom v počiatku súradníc je

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B}, \qquad \int d^3 \mathbf{r} |\varphi(\mathbf{r})|^2 = 1.$$

Preto za vlnovú funkciu pre elektrón v blízkosti protónu *i* budeme brať $\varphi(r_i) = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$, kde \mathbf{R}_i je polohový vektor protónu *i*. Teda v priblížení LCAO berieme za variačnú vlnovú funkciu $\psi(\mathbf{r})$ nasledovnú lineárnu kombináciu:

$$\psi(\mathbf{r}) = c_1 \varphi(r_1) + c_2 \varphi(r_2).$$

Všimnime si, že potenciál, v ktorom sa elektrón pohybuje, má **zrkadlovú symetriu**. V cvičení 1 ukážeme, že v takomto prípade stačí, ak do úvahy zoberieme iba symetrickú a antisymetrickú lineárnu kombináciu atómových orbitálov:

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}) = \varphi(r_1) \pm \varphi(r_2).$$

Počítajme najprv normy vlnových funkcií $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$:

$$\int d^3 \mathbf{r} |\psi_{\pm}(\mathbf{r})|^2 = \int d^3 \mathbf{r} \left[\varphi(r_1)^2 + \varphi(r_2)^2 \pm 2\varphi(r_1)\varphi(r_2) \right] = 2(1 \pm S),$$

kde sme využili reálnosť a normovanosť vlnových funkcií $\varphi(r_i)$ a zaviedli sme tzv. **prekryvový integrál** $S = \int d^3 \mathbf{r} \varphi(r_1) \varphi(r_2).$

Pre maticové elementy hamiltoniánu v (nenormalizovaných) stavoch $\psi_{\pm}({\bf r})$ dostávame analogickým postupom výraz

$$\begin{split} \int d^3 \mathbf{r} \psi_{\pm}(\mathbf{r}) H \psi_{\pm}(\mathbf{r}) &= \int d^3 \mathbf{r} \left[\varphi(r_1) H \varphi(r_1) + \varphi(r_2) H \varphi(r_2) \pm \varphi(r_1) H \varphi(r_2) \pm \varphi(r_2) H \varphi(r_1) \right] \\ &= 2 \int d^3 \mathbf{r} \left[\varphi(r_1) H \varphi(r_1) \pm \varphi(r_2) H \varphi(r_1) \right], \end{split}$$

kde sme opäť využili pravo-ľavú symetriu systému. Stredná hodnota energie vo variačných stavoch $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$ je preto daná výrazom

$$E_{\pm}(R) = \frac{\Delta \mp t}{1 \pm S},\tag{46}$$

kde sme zaviedli označenia $\Delta = \int d^3 \mathbf{r} \varphi(r_1) H \varphi(r_1)$ a $t = -\int d^3 \mathbf{r} \varphi(r_2) H \varphi(r_1)$. Energia Δ je energiou elektrónu v atomárnom stave $\varphi(r_1)$ po jeho vložení do molekuly. Energia t sa nazýva amplitúdou tunelovania medzi stavmi $\varphi(r_1)$ a $\varphi(r_2)$.

Ďalej si všimnime, že operátor celkovej energie H pôsobí na vlnovú funkciu $arphi(r_1)$ nasledovne:

$$H\varphi(r_1) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{q^2}{r_1} - \frac{q^2}{r_2} + \frac{q^2}{R}\right]\varphi(r_1) = \left[E_0 + \frac{q^2}{R}\right]\varphi(r_1) - \frac{q^2}{r_2}\varphi(r_1),$$

kde sme využili fakt, že vlnová funkcia $\varphi(r_1)$ je vlastným stavom izolovaného atómu č. 1 s vlastnou energiou E_0 . Násobením výrazu pre $H\varphi(r_1)$ zľava funkciami $\varphi(r_{1,2})$ po následnej integrácii dostávame vyjadrenia pre Δ a t:

$$\Delta = \int d^3 \mathbf{r} \varphi(r_1) H\varphi(r_1) = E_0 + \frac{q^2}{R} - P, \quad t = -\int d^3 \mathbf{r} \varphi(r_2) H\varphi(r_1) = Q - \left[E_0 + \frac{q^2}{R}\right] S,$$

kde sme zaviedli dva nové integrály

$$P = \int d^3 \mathbf{r} \varphi(r_1) \frac{q^2}{r_2} \varphi(r_1), \quad Q = \int d^3 \mathbf{r} \varphi(r_2) \frac{q^2}{r_2} \varphi(r_1).$$



Obr. 32: Funkcia $F_{\pm}(\delta)$. Horná krivka zobrazuje F_{-} , dolná krivka zobrazuje F_{+} . Obrázok ukazuje, že ión H_{2}^{+} je stabilný, ak elektrón obsadí symetrickú vlnovú funkciu (**väzobný orbitál**). Elektrón v stave s antisymetrickou vlnovou funkciou (**antiväzobný orbitál**) má energiu vyššiu ako v izolovanom atóme. To znamená, že v antiväzobnom stave sa protóny odpudzujú.



Obr. 33: Vlnové funkcie väzobného orbitálu $\psi_+(\mathbf{r})$ (symetrická funkcia) a antiväzobného orbitálu $\psi_-(\mathbf{r})$ (antisymetrická funkcia) pozdĺž spojnice protónov pre $\delta = 2.5$.

Integrovaním v eliptických súradniciach pritom možno ukázať:⁷⁴

$$\frac{q^2}{R} - P = 2E_B \frac{1+\delta}{\delta} e^{-2\delta}, \quad Q = 2E_B (1+\delta)e^{-\delta}, \quad S = \left(1+\delta+\frac{\delta^2}{3}\right)e^{-\delta}$$

kde sme zaviedli parameter $\delta = R/a_B$, ktorý meria vzdialenosť medzi protónmi v jednotkách Bohrovho polomeru.

Dosadením výrazov pre
$$\Delta$$
 a t do vzťahu (46) dostávame napokon pre energie variačných stavov $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$ výsledok

$$E_{\pm}(R) = E_0 + F_{\pm}(\delta)E_B, \qquad F_{\pm}(\delta) = \frac{2e^{-\delta}\left[\left(1+\delta\right)e^{-\delta}\pm\left(1-\frac{2\delta^2}{3}\right)\right]}{\delta\left[1\pm\left(1+\delta+\frac{\delta^2}{3}\right)e^{-\delta}\right]}$$

kde prvý člen na pravej strane je energia elektrónu v základnom stave atómu vodíka a druhý člen je korekcia zohľadňujúca prítomnosť druhého jadra.

Z grafu funkcie $F_+(\delta)$ vidno, že ak sa elektrón nachádza v stave so symetrickou vlnovou funkciou $\psi_+(\mathbf{r})$, t.j. vo väzobnom orbitáli, potom $E_+(R) < E_0$. To znamená, že elektrón je schopný sprostredkovať väzbu medzi protónmi. Rovnovážna vzdialenosť protónov je pritom daná polohou minima funkcie $E_+(R)$. Fyzikálnu podstatu väzby objasňuje graf funkcie $\psi_+(\mathbf{r})$, ktorý ukazuje, že vo väzobnom orbitáli sa elektrón jednak delokalizuje, čím sa zníži jeho kinetická energia, a zároveň sa prednostne nachádza v priestore medzi protónmi, kde profituje z príťažlivého potenciálu od obidvoch protónov.

Molekula H_2

Očakávame, že v neutrálnej molekule H_2 obidva elektróny obsadia ten istý väzobný orbitál a že podobne ako pre ión H_2^+ existuje stabilný viazaný stav systému. Koniec koncov, ak existuje viazaný

⁷⁴Pozri cvičenie 5.

	LCAO	presné riešenie	experiment
R_0 (Å)	1.32	1.058	1.06
$E (\mathrm{eV})$	1.76	2.654	2.651

Tabuľka 7: Rovnovážna vzdialenosť protónov a disociačná energia iónu H_2^+ (t.j. energia potrebná na jeho rozdelenie na izolovaný protón a atóm vodíka v základnom stave). Problém možno riešiť presne. Presné riešenie je vo výbornej zhode s experimentom.

stav nabitého iónu, neutrálna molekula by mala byť tým skôr stabilná. Na dôkaz stability väzby možno opäť použiť variačnú vlnovú funkciu. Formálne korektný popis by si však vyžadoval diskusiu o symetrii dvojčasticových vlnových funkcií. Tejto téme sa budeme venovať až v prednáške o paramagnetizme. Namiesto toho budeme prezentovať nasledovný kvalitatívny argument pochádzajúci od Weisskopfa.

Celkový hamiltonián molekuly H₂ (opäť predpokladáme statické protóny) je súčtom kinetickej energie elektrónov H_e a energie coulombovského pôsobenia medzi elektrón
mi a iónmi H_{ei} , medzi elektrón
mi navzájom H_{ee} , a medzi iónmi navzájom $H_{ii} = \frac{q^2}{R}$:

$$H = H_e + H_{ei} + H_{ee} + \frac{q^2}{R} = H'(R) + \frac{q^2}{R}.$$

V druhej rovnici sme elektrónovú časť hamiltoniánu označili ako H'(R). Nech E'(R) je energia základného stavu operátora H'(R). Potom celková energia molekuly v základnom stave je

$$E(R) = E'(R) + \frac{q^2}{R}.$$

Trik spočíva v interpolácii funkcie E'(R). Pre vzdialenosti $R \ge 2a_B$ očakávame, že prekryvy vlnových funkcií elektrónov príslušných rôznym protónom sú malé. V tejto oblasti by sme mali očakávať slabú van der Waalsovu interakciu, ale ak ju zanedbáme, bude celková energia systému daná súčtom dvoch izolovaných atómov vodíka, $E(R) = 2E_0$. Pre elektrónovú časť energie tak na intervale $R \ge 2a_B$ dostávame $E'(R) = 2E_0 - \frac{q^2}{R}$. Teda napríklad $E'(2a_B) = -3E_B$.

Ďalej si všimnime, že pre R = 0 je elektrónová úloha totožná s problémom atómu hélia. Ak využijeme poznatok z atómovej fyziky, že atóm He je stabilný s energiou základného stavu E_1 , dostaneme hodnotu $E'(0) = E_1 = -5.7E_B$.

Funkciu E'(R) pre vzdialenosti jadier ležiace v intervale $0 \le R \le 2a_B$ odhadneme pomocou lineárnej interpolácie medzi jej hodnotami pre R = 0 a $R = 2a_B$ a dostávame $E'(R) = [-5.7 + 1.35R/a_B] E_B$. Celkovú energiu E(R) molekuly H₂ napokon dostaneme pripočítaním coulombovskej energie iónov $\frac{q^2}{R} = \frac{2a_B}{R} E_B$ k energii E'(R). Tak dostaneme odhad

$$E(R) = \left[-5.7 + 1.35\frac{R}{a_B} + 2\frac{a_B}{R}\right]E_B,$$

ktorý platí pre na intervale $0 \le R \le 2a_B$. Pre $R \ge 2a_B$ naopak dostávame $E(R) = -2E_B$.

Z grafu funkcie E(R) a z porovnania s experimentom vidno, že Weisskopfov odhad celkovej energie molekuly ako funkcie vzdialenosti medzi protónmi kvalitatívne vysvetľuje existenciu viazaného stavu molekuly H₂.

	odhad	experiment
R_0 (Å)	0.65	0.74
E (eV)	5.58	4.478

Tabuľka 8: Rovnovážna vzdialenosť protónov a disociačná energia molekuly H₂. Náš hrubý odhad je v rozumnej zhode s experimentom.

Cvičenia

1. Definujme operátor P ako operátor, ktorý vlnovej funkci
i $\psi(x,y,z)$ priradí vlnovú funkciu $\chi(x,y,z)$, pričom platí



Obr. 34: Weisskopfov odhad energie E(R) molekuly H₂ v jednotkách E_B ako funkcie vzdialenosti atómov. Použili sme experimentálnu hodnotu väzbovej energie atómu He $E_1 = -5.7E_B$. Energia nadobúda minimum $E_{\min} = -2.41E_B$ pre vzdialenosť $R_0 = 1.22a_B$ medzi protónmi.

 $\chi(x, y, z) = P\psi(x, y, z) = \psi(x, y, -z)$. Operátor P teda vlnovej funkcii priraďuje jej zrkadlový obraz.

(a) Ukážte, že pre hamiltonián (45) a pre ľubovoľnú vlnovú funkciu $\psi(\mathbf{r})$ platí $HP\psi(\mathbf{r}) = PH\psi(\mathbf{r})$. Inými slovami, operátor P komutuje s hamiltoniánom, [H, P] = 0.

(b) Ukážte, že platí $P^2 = 1$. Ďalej ukážte, že vlastné čísla operátora P sú $\lambda = \pm 1$. Týmto vlastným číslam zodpovedajú symetrické ($\lambda = 1$) a antisymetrické ($\lambda = -1$) vlnové funkcie. Bázu Hilbertovho priestoru teda možno skonštruovať tak, že pozostáva iba zo symetrických a antisymetrických vlnových funkcií.

(c) Ukážte, že ak ψ je vlastný stav operátora P s vlastnou hodnotou λ , potom aj $H\psi$ je vlastným stavom operátora P s tou istou vlastnou hodnotou λ . Presvedčte sa, že z tohto dôvodu možno operátor H diagonalizovať zvlášť v podpriestore symetrických a zvlášť v podpriestore antisymetrických vlnových funkcií. Toto pozorovanie sme použili pri voľbe funkcií $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$.

2. Nech X je atóm s čiastočne zaplnenými orbitálmi typu p. Skúmajme dvojatómovú molekulu X₂. Nech spojnica atómov X-X je orientovaná v smere osi z. Označme orbitály typu p prvého atómu ako ψ_{1x} , ψ_{1y} a ψ_{1z} . Podobne orbitály typu p druhého atómu nech sú ψ_{2x} , ψ_{2y} a ψ_{2z} . Ak budeme hľadať molekulové orbitály metódou LCAO, potom všeobecná vlnová funkcia by mala byť lineárnou kombináciou týchto šiestich orbitálov.

(a) Využite symetriu problému voči zrkadleniam $x \to -x$ a $y \to -y$ a ukážte, že

$$\int d^{3}\mathbf{r}\psi_{1y}^{*}(\mathbf{r})H\psi_{1x}(\mathbf{r}) = \int d^{3}\mathbf{r}\psi_{1y}^{*}(\mathbf{r})H\psi_{1z}(\mathbf{r}) = \int d^{3}\mathbf{r}\psi_{1y}^{*}(\mathbf{r})H\psi_{2x}(\mathbf{r}) = \int d^{3}\mathbf{r}\psi_{1y}^{*}(\mathbf{r})H\psi_{2z}(\mathbf{r}) = 0.$$

(b) Ukážte ďalej, že keď naviac uvážime symetriu $z \rightarrow -z$, v metóde LCAO stačí uvážiť nasledovné väzobné a antiväzobné orbitály:

$$\psi_{\sigma\pm} = \psi_{1z} \pm \psi_{2z}; \qquad \psi_{\pi_x\pm} = \psi_{1x} \pm \psi_{2x}; \qquad \psi_{\pi_y\pm} = \psi_{1y} \pm \psi_{2y}.$$

Energie väzobných orbitálov $\psi_{\sigma+}$ (tzv. σ väzba) a ψ_{π_x+} , ψ_{π_y+} (tzv. π väzby) budú nižšie než energie atomárnych porbitálov. Na druhej strane, energie antiväzobných orbitálov $\psi_{\sigma-}$ a ψ_{π_x-} , ψ_{π_y-} budú vyššie než energie atomárnych p-orbitálov. Ako by ste zoradili energie týchto šiestich orbitálov?

(c)* Ukážte, že väzobné a antiväzobné orbitály typu π sú ortogonálne k všetkým väzobným orbitálom vyrobeným kombináciou atomárnych orbitálov typu s. Ako by sme mali z vlnových funkcií ψ_{1z} a ψ_{2z} konštruovať väzobné a antiväzobné orbitály typu σ , aby sme zaručili ich ortogonálnosť ku všetkým väzobným orbitálom vyrobeným kombináciou atomárnych orbitálov typu s?

	N_2	O_2	F_2
elektrónová konfigurácia atómu	$2\mathrm{p}^3$	$2p^4$	$2\mathrm{p}^5$
väzobná energia (eV/molekula) $$	9,80	5,16	$1,\!64$

Tabuľka 9: Tabuľka väzobných energií dvojatómových molekúl.

3. Analýzou obsadenia väzobných a antiväzobných σ a π orbitálov zdôvodnite závislosť väzobných energií dvojatómových molekúl (t.j. energií potrebných na ich roztrhnutie) od počtu p elektrónov v atóme uvedenú v tabuľke 9.

4. (a) Pomocou experimentálnych údajov v tabuľkách 7,8 vypočítajte ionizačnú energiu molekuly H_2 , t.j. energiu potrebnú na vytvorenie iónu H_2^+ presunom elektrónu do nekonečna.

(b) Preskúmajte závislosť amplitúdy tunelovania t od (bezrozmernej) vzdialenosti δ medzi protónmi v ióne H₂⁺. Aké je znamienko t pre fyzikálne relevantnú vzdialenosť $\delta \approx 2.5$?

5.* Vypočítajte integrály P, Q a S vystupujúce v teórii chemickej väzby. Návod: Použite eliptické súradnice $\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}$, $\eta = \frac{r_1 - r_2}{R}$ a φ , kde φ je azimutálny uhol okolo spojnice protónov.

14 Spektrum elektrónov v ideálnom kryštáli: metóda tesnej väzby

Touto prednáškou začíname sériu prednášok o spektre elektrónov v dokonalých kryštáloch. Všetky úvahy vedieme v tzv. **jednoelektrónovom priblížení**. Ide o to, že neštudujeme Schrödingerovu rovnicu pre mnohoelektrónovú funkciu, ale namiesto toho skúmame pohyb jediného elektrónu v efektívnom potenciáli, ktorý je tvorený iónmi a ostatnými elektrónmi.⁷⁵

Spektrum jednorozmerného kryštálu

Skúmajme lineárnu retiazku atómov s mriežkovou konštantou a. Každý atóm je charakterizovaný sadou dovolených hladín. Pre začiatok sa obmedzíme na skúmanie jedinej atomárnej hladiny s energiou Δ . Nech kryštál pozostáva z \mathcal{N} atómov a nech elektrón na atóme v bode R je popísaný vlnovou funkciou $|R\rangle$. Predpokladáme pritom, že $|R\rangle$ je viazaný stav lokalizovaný v blízkosti atómu R. Pre jednoduchosť budeme naviac predpokladať, že sada vlnových funkcií $|R\rangle$ je ortonormálna, t.j. že platí

$$\langle R'|R\rangle = \delta_{RR'}.$$

Na konci tejto prednášky tento predpoklad odstránime.

Klasický pohyb elektrónu z jedného atómu na druhý nie je možný, pretože elektróny sú lokalizované v atomárnych potenciálnych jamách a na ich opustenie nemajú dostatočnú energiu. V kvantovej mechanike sa však elektróny môžu premiestňovať medzi atómami tunelovaním. Ak mriežková konštanta *a* bude omnoho väčšia ako rozmer vlnovej funkcie $|R\rangle$, potom tunelovanie elektrónov medzi atómami možno zanedbať a spektrum kryštálu bude pozostávať z jedinej hladiny Δ , ktorá je \mathcal{N} -krát degenerovaná. Pre konečnú amplitúdu tunelovania medzi atómami však ukážeme, že \mathcal{N} -krát degenerovaná atomárna hladina Δ sa rozštiepi na kvázispojitý pás dovolených energií.⁷⁶



Obr. 35: Vľavo: lineárna retiazka \mathcal{N} atomárnych orbitálov v polohách R = na s amplitúdou tunelovania t medzi susednými orbitálmi. Vpravo: \mathcal{N} -krát degenerovaná atomárna hladina sa pri konečnej amplitúde tunelovania rozštiepi na kvázispojitý pás energií.

Nech H je hamiltonián pre elektrón v kryštáli. Budeme predpokladať, že v prítomnosti tunelovania možno pôsobenie hamiltoniánu H na vlnovú funkciu $|R\rangle$ vyjadriť nasledovne:

$$H|R\rangle = \Delta|R\rangle - t|R-a\rangle - t|R+a\rangle.$$
(47)

Prvý člen znamená, že energia elektrónu v atóme je Δ . Druhý a tretí člen popisujú tunelovanie elektrónu z atómu R do susedných atómov $R \pm a$. Aby sme zaručili platnosť rovnice (47) aj na koncoch kryštálu, opäť požadujeme splnenie periodických okrajových podmienok, t.j. žiadame, aby pre všetky R platila identita

$$|R + \mathcal{N}a\rangle = |R\rangle.$$

Vzťah (47) je vlastne definíciou hamiltoniánu. Definovať operátor totiž znamená definovať predpis, akým tento operátor pôsobí na stavy. Amplitúda tunelovania je definovaná maticovým elementom $t = \langle R + a | H | R \rangle$, rovnako ako v teórii chemickej väzby. V hamiltoniáne (47) sme sa obmedzili na

⁷⁵Jednoelektrónovému priblíženiu sa detailne venujeme v II.5 a III.5.

 $^{^{76}}$ Ide o zovšeobecnenie popisu chemickej väzby. Tam sme skúmali špeciálny prípad s $\mathcal{N}=2$ a dve atomárne hladiny sa rozštiepili na väzobnú a antiväzobnú hladinu.

špeciálny prípad, kedy amplitúda tunelovania je rovnaká pre preskoky doľava aj doprava. V takomto prípade musí byť amplitúda tunelovania reálna, pozri cvičenie 1.

Našou úlohou je riešiť bezčasovú Schrödingerovu rovnicu $H|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle$ pre elektrón. Riešenie hľadáme podobne ako pri diskusii chemickej väzby metódou lineárnej kombinácie atomárnych orbitálov, t.j. predpokladáme, že

$$|\psi\rangle = \sum_{R} c_{R} |R\rangle.$$

Koeficienty c_R majú význam amplitúdy pravdepodobnosti, že elektrón sa nachádza v mriežkovom bode R. Ak tento ansatz dosadíme do Schrödingerovej rovnice, dostaneme rovnicu

$$\sum_{R} c_{R} \left[\Delta |R\rangle - t |R - a\rangle - t |R + a\rangle \right] = \varepsilon \sum_{R} c_{R} |R\rangle.$$

Ak teraz zoberieme skalárny súčin tejto rovnice s $\langle r |$, dostaneme namiesto Schrödingerovej rovnice sadu \mathcal{N} obyčajných algebraických rovníc pre \mathcal{N} neznámych amplitúd c_r :⁷⁷

$$-t(c_{r+a}+c_{r-a})+\Delta c_r=\varepsilon c_r.$$
(48)

Systém rovníc (48) pripomína zviazaný systém pohybových rovníc študovaný v teórii kmitov mriežky. Preto sa ponúka jeho riešenie v tvare rovinnej vlny $c_r = \frac{1}{\sqrt{N}}e^{ikr}$. Ľahko sa presvedčíme, že vlastná energia tohto riešenia je

$$\varepsilon_k = \Delta - 2t \cos ka \tag{49}$$

a príslušná normalizovaná vlnová funkcia elektrónu

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{r} e^{ikr} |r\rangle$$

je charakterizovaná vlnovým vektorom k.

Ak budeme žiadať periodické okrajové podmienky $c_{r+\mathcal{N}a} = c_r$, dostaneme dovolené hodnoty $k = \frac{2\pi}{Ma}n$, kde n je celé číslo. Všimnime si naviac, že ak K je vektor recipročnej mriežky, potom vlnové funkcie $|k\rangle$ a $|k+K\rangle$ sú totožné, pretože vtedy sú koeficienty c_r totožné. To ale znamená, že existuje práve \mathcal{N} nezávislých vlnových funkcií $|k\rangle$. Teda hladina Δ sa v prítomnosti konečného tunelovania rozštiepi na \mathcal{N} hladín v intervale $\langle \Delta - 2t, \Delta + 2t \rangle$. Keď že obvykle skúmame makroskopické vzorky, pre ktoré $\mathcal{N} \gg 1$, zvyčajne zanedbávame zrnitosť k-priestoru a hovoríme o **spojitom páse** dovolených energií. Pre ďalšie úvahy bude dôležité aj pozorovanie, že v páse je práve toľko rôznych stavov, koľko elementárnych buniek sa nachádza v kryštáli.

Jednorozmerný model iónového kryštálu

V tomto odstavci budeme skúmať spektrum jednoduchého jednorozmerného modelu iónového kryštálu, ktorý pozostáva z periodicky rozmiestnených atómov Cl s atomárnou hladinou Δ_1 a atómov Na s atomárnou hladinou Δ_2 , pričom predpokladáme, že $\Delta_1 < \Delta_2$.⁷⁸ Vzdialenosť susedných atómov Na a Cl nech je $\frac{a}{2}$ a mriežková konštanta je a. Ortonormálne vlnové funkcie atómov Cl a Na v bunke Rnazveme $|R,1\rangle$ a $|R,2\rangle$. Pôsobenie elektrónového hamiltoniánu H na tieto stavy postulujeme v tvare

$$\begin{array}{lll} H|R,1\rangle &=& \Delta_1|R,1\rangle - t|R-a,2\rangle - t|R,2\rangle,\\ H|R,2\rangle &=& \Delta_2|R,2\rangle - t|R,1\rangle - t|R+a,1\rangle, \end{array}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2ma^2}\left[\psi(x+a)+\psi(x-a)\right]+\left(U+\frac{\hbar^2}{ma^2}\right)\psi(x)=\varepsilon\psi(x),$$

ktorý je ekvivalentný s (48), ak žiadame $t = \frac{\hbar^2}{2ma^2}$ a $\Delta = U + 2t$. Zdôrazňujeme, že keďže a zostáva konečné, tieto rovnosti nemožno použiť na numerický odhad parametrov t a Δ . Na druhej strane, výraz pretnaznačuje, že je prirodzené žiadať t>0. Iný argument vedúci k hodnotet>0 prezentujeme v cvičení 13.4. 78 Podľa prednášky 4 možno očakávať $\Delta_1=-U-\varepsilon_a$ a $\Delta_2=U-\varepsilon_i,$ kde U je Madelungov potenciál.

⁷⁷Rovnicu (48) možno chápať ako diskretizovanú verziu obyčajnej bezčasovej Schrödingerovej rovnice v jednom rozmere $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U\psi(x) = \varepsilon\psi(x).$ Ak sa totiž vlnová funkcia $\psi(x)$ pomaly mení na škále *a*, jej druhú deriváciu v bode *x* môžeme aproximovať vzťahom $\frac{d^2\psi}{dx^2} = [\psi(x+a) + \psi(x-a) - 2\psi(x)]/a^2$ a Schrödingerova rovnica nadobudne tvar



Obr. 36: Vľavo: v jednorozmernom iónovom kryštáli sa striedajú atómy typu 1 a 2. Zobrazené sú 3 bunky Bravaisovej mriežky. Vpravo: disperzné zákony pre valenčný a vodivostný iónového kryštálu.

kde t je amplitúda tunelovania medzi atómami Cl a Na. Predpokladajme ďalej, že v kryštáli pripadá v priemere 1 elektrón na ión, t.j. 2 elektróny na bunku. V čisto iónovom obraze môže v takomto prípade elektrón opustiť ión Na a spolu s vopred prítomným elektrónom iónu Cl vytvoriť "oktet", t.j. v našom prípade plne zaplnený orbitál Δ_1 .

Riešenie SchR pre elektrón opäť hľadajme v tvare LCAO:

$$|\psi\rangle = \sum_{R} \left[c_R |R,1\rangle + d_R |R,2\rangle \right].$$

Keď v SchR $H|\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle$ použijeme LCAO ansatz a násobíme ju postupne zľava výrazmi $\langle r, 1 |$ a $\langle r, 2 |$, dostaneme nasledovný systém $2\mathcal{N}$ algebraických rovníc pre koeficienty c_r a d_r :

$$\Delta_1 c_r - t(d_r + d_{r-a}) = \varepsilon c_r,$$

$$\Delta_2 d_r - t(c_{r+a} + c_r) = \varepsilon d_r.$$

Riešenie tohto systému rovníc hľadajme v tvare $c_r = ce^{ikr}$, $d_r = de^{ik(r+a/2)}$, čím sa systém $2\mathcal{N}$ rovníc zjednoduší na dve rovnice pre dve neznáme amplitúdy c a d:

$$\begin{pmatrix} \Delta_1 & -2t\cos\frac{ka}{2} \\ -2t\cos\frac{ka}{2} & \Delta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix}.$$

Rovnice majú nenulové riešenie, len ak ε je vlastným číslom matice na ľavej strane, teda ak

$$\varepsilon(k) = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right)^2 + 4t^2 \cos^2 \frac{ka}{2}}.$$

Namiesto dvoch diskrétnych hladín Δ_1 a Δ_2 sme dostali dva pásy dovolených energií, ktoré sú oddelené **zakázaným pásom energií**. Každý z pásov obsahuje \mathcal{N} stavov s dovolenými vlnovými vektormi, pričom každý z týchto stavov môže byť obsadený elektrónmi so spinmi nahor alebo nadol. Preto pri nulovej teplote $2\mathcal{N}$ elektrónov plne obsadí dolný, tzv. **valenčný pás**, kým horný, tzv. **vodivostný pás**, je prázdny. V prednáške 16 ukážeme, že takýto materiál je izolant.

Trojrozmerný kryštál s jedným pásom

Napokon preskúmame, akým spôsobom sa z jednej atómovej hladiny vytvorí pás vo všeobecnom trojrozmernom prípade. Vlnovú funciu elektrónu lokalizovaného pri atóme \mathbf{R} označíme $|\mathbf{R}\rangle$. Budeme študovať realistický prípad, kedy vlnové funkcie lokalizované pri rôznych atómoch nie sú ortogonálne, ale majú nenulový prekryv.

Z translačnej invariancie pritom vyplýva, že prekryvový integrál závisí len od relatívnej vzdialenosti ρ medzi atómami, t.j. $\langle \mathbf{R} + \rho | \mathbf{R} \rangle = S(\rho)$. Opäť pritom predpokladáme, že vlnové funkcie sú normalizované, a preto S(0) = 1. Podobne aj prvky hamiltonovskej matice $\langle \mathbf{R} + \rho | H | \mathbf{R} \rangle$ môžu závisieť iba od relatívnej vzdialenosti ρ , teda môžeme písať $t(\rho) = \langle \mathbf{R} + \rho | H | \mathbf{R} \rangle$. Očakávame pritom, že prekryvový integrál $S(\rho)$ aj amplitúda tunelovania $t(\rho)$ rýchlo klesajú so vzdialenosťou ρ medzi atómami.

61

Vlnovú funkciu elektrónu budeme hľadať v priblížení LCAO, pričom z translačnej invariantnosti problému vyplýva, že stačí uvažovať iba vlnové riešenia

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle.$$
(50)

Ak využijeme explicitný tvar vlnovej funkcie $|\mathbf{k}\rangle$, pre jej normu dostaneme

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cdot \mathbf{k}} \langle \mathbf{R}' | \mathbf{R} \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{R}\rho} e^{-i\mathbf{k} \cdot \rho} \langle \mathbf{R} + \rho | \mathbf{R} \rangle = \sum_{\rho} e^{-i\mathbf{k} \cdot \rho} S(\rho) = 1 + \sum_{\rho \neq 0} e^{-i\mathbf{k} \cdot \rho} S(\rho),$$

kde v druhej rovnici sme použili substitúciu $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \rho$ a namiesto cez \mathbf{R}' sme sumovali cez ρ , kým v tretej rovnici sme si všimli, že sumand nezávisí od \mathbf{R} . Pre konkrétnosť budeme skúmať jednoduchú kubickú mriežku a zanedbáme všetky prekryvové integrály okrem prekryvu najbližších susedov. Ak naviac budeme pre jednoduchosť predpokladať, že atomárna vlnová funkcia $|\mathbf{R}\rangle$ je izotrópna, potom všetkých 6 prekryvových integrálov spájajúcich vybraný bod mriežky s jeho najbližšími susedmi bude rovnakých. Ak ich označíme S_1 , potom dostaneme

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{k} \rangle = 1 + 2S_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a).$$

Podobným spôsobom môžeme počítať strednú hodnotu hamiltoniánu v stave $|\mathbf{k}\rangle$:

$$\langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \cdot \mathbf{k}} \langle \mathbf{R}' | H | \mathbf{R} \rangle = \sum_{\rho} e^{-i\mathbf{k} \cdot \rho} t(\rho).$$

V poslednej sume sa opäť obmedzíme na dva najväčšie členy. Maticový element $t(\rho)$ pre $\rho = 0$ označíme v zhode s výkladom pre jednorozmerný kryštál ako Δ . Za predpokladu izotrópnej vlnovej funkcie $|\mathbf{R}\rangle$ bude všetkých 6 maticových elementov $t(\rho)$ pre najbližších susedov rovnakých. Ak ich označíme $-t_1$, fostaneme

$$\langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k} \rangle = \Delta - 2t_1 (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

Energiu elektrónu v stave $|\mathbf{k}\rangle$ preto možno vyjadriť v tvare analogickom k výrazu (46):

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\langle \mathbf{k} | H | \mathbf{k} \rangle}{\langle \mathbf{k} | \mathbf{k} \rangle} = \frac{\Delta - 2t_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)}{1 + 2S_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)}.$$

Ak teraz uvážime, že pre dostatočne lokalizované vlnové funkcie platí $S_1 \ll 1$ a $|t_1/\Delta| \ll 1$, druhé mocniny malých veličín môžeme zanedbať a dostaneme

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \Delta - 2t(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a),$$

kde $t = t_1 + S_1 \Delta$. Explicitne sme teda ukázali, že v kryštáli s \mathcal{N} primitívnymi bunkami sa každá atómová hladina rozštiepi na pás (s počtom \mathcal{N}) dovolených energií. Veľkosť rozštiepenia hladiny (v našom modeli 12t) je dominantne určená prekryvovými a preskokovými integrálmi medzi najbližšími susedmi. Pre hlboké hladiny bude rozdiel medzi dovolenými atómovými hladinami veľký a naopak t bude malé (lebo hlboké hladiny majú malé prekryvy a preskoky). Preto hlboké hladiny budú rozštiepené omnoho menej, ako vzdialenosť medzi nimi.

Naopak, vysoké hladiny budú už v izolovaných atómoch blízko seba. Keď že pre tieto hladiny očakávame veľké prekryvy a preskoky, šírka týchto hladín bude väčšia než vzdialenosť medzi nimi a preto pri vysokých energiách nebudú existovať zakázané energie, prípadne zakázané pásy budú veľmi úzke. Túto situáciu možno lepšie popísať z úplne opačného štartovacieho bodu: prítomnosť nenulového potenciálu je vtedy výhodné zahrnúť v rámci poruchovej teórie, v ktorej sa za neporušený problém vezme pohyb elektrónu vo vákuu. Ale o tom až nabudúce.

Cvičenia

1. Hamiltonián (47) reprezentujte ako maticu v báze stavov $|R\rangle$, t.j. skonštruujte maticu $\mathcal{N} \times \mathcal{N}$ pozostávajúcu z prvkov $\langle R'|H|R\rangle$. Ukážte, že aby bol hamiltonián hermitovský, musia byť amplitúdy tunelovania t reálne.



Obr. 37: Vľavo: pohľad zhora na rovinu CuO₂. Zobrazené sú orbitály $d_{x^2-y^2}$ atómov medi a relevantné orbitály p_x a p_y atómov kyslíka, ako aj znamienková konvencia pre amplitúdy tunelovania medzi atómami Cu a O. Vpravo je zobrazená Brillouinova zóna pre 2D štvorcovú mriežku a jej špeciálne body.

2. Metódou tesnej väzby vypočítajte spektrum elektrónov jednorozmerného kryštálu atómov s jednou atomárnou hladinou Δ . Predpokladajte, že atomárne orbitály $|R\rangle$ tvoria ortonormálny systém. Predpokladajte, že tunelovanie nemožno zanedbať medzi žiadnymi dvoma atómami a že reálny tunelovací maticový element medzi atómami vo vzdialenosti $\pm ma$ je t_m .

3. Metódou tesnej väzby vypočítajte spektrum elektrónov na štvorcovej mriežke. Predpokladajte, že atomárne orbitály tvoria ortonormálny systém. Načrtnite disperzný zákon pozdĺž čiar ΓM , MX a $X\Gamma$ v 1. Brillouinovej zóne.

4. Metódou tesnej väzby vypočítajte spektrum elektrónov v CuO₂ rovine vysokoteplotných supravodičov. Atómy medi tvoria v CuO₂ rovine štvorcovú mriežku; medzi každou dvojicou susedných atómov medi sedí atóm kyslíka. Uvažujte tri orbitály na jednotkovú bunku: orbitál $d_{x^2-y^2}$ medi s energiou ε_d , orbitál p_x kyslíka na x-ovej spojnici meď-meď a orbitál p_y kyslíka na y-ovej spojnici meď-meď. Predpokladajte, že tunelovanie je nenulové iba medzi najbližšími dvojicami meď-kyslík. Ďalej predpokladajte, že tunelovací maticový element je -t, ak znamienka vlnových funkcií na spojnici atómov, ktorých sa tunelovanie týka, sú rovnaké, a +t, ak znamienka sú rôzne. Napokon predpokladajte, že atomárne orbitály tvoria ortonormálny systém a že $\varepsilon_d > \varepsilon_p$. Načrtnite disperzný zákon pre všetky tri pásy pozdĺž čiar ΓM , MX a $X\Gamma$ v 1. Brillouinovej zóne.

 $5.^{\dagger}$ Numericky vypočítajte hustotu stavov pre tesne viazaný pás na jednoduchej kubickej mriežke.

15 Spektrum elektrónov v ideálnom kryštáli: Blochova veta

V tejto prednáške pokračujeme v skúmaní (v jednoelektrónovom priblížení) spektra elektrónov v dokonalom kryštáli. Najprv odvodíme všeobecný výsledok pre tvar vlnovej funkcie v periodickom potenciáli, tzv. Blochovu vetu. V druhej časti prednášky sa budeme zaoberať explicitným výpočtom spektra elektrónov v opačnej limite ako v predošlej prednáške: budeme sa zaujímať o elektróny s kinetickou energiou väčšou ako potenciálna energia v mriežke. V takom prípade je prirodzené považovať kryštalický potenciál za malú poruchu. Hovoríme o priblížení takmer voľných elektrónov.

Blochova veta

Budeme predpokladať, že hamiltonián popisujúci elektrón v dokonalom kryštáli má nasledovný tvar:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}),$$

kde $V(\mathbf{r})$ je efektívny potenciál, v ktorom sa elektrón pohybuje.⁷⁹ Ďalej budeme predpokladať, že

⁷⁹Nenapísali sme najvšeobecnejší mysliteľný hamiltonián. Okrem iného sme predpokladali, že potenciál je lokálny, zanedbali sme spin-orbitálnu väzbu, atď.

potenciál $V(\mathbf{r})$ je periodickou funkciou s periodicitou kryštálovej mriežky, t.j. že platí

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}),$$

kde $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ sú vektory Bravaisovej mriežky, teda \mathbf{a}_i sú primitívne vektory Bravaisovej mriežky a n_i sú celé čísla. Keď že potenciál $V(\mathbf{r})$ je podľa predpokladu periodický, jeho Fourierov rozvoj má tvar

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad V_{\mathbf{K}} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int d^3 \mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

kde $\mathbf{K} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$ sú vektory recipročnej mriežky, t.j. \mathbf{b}_i sú primitívne vektory recipročnej mriežky a m_i sú celé čísla. Rozvoj potenciálu možno chápať ako zovšeobecnenie Fourierovho rozvoja periodických funkcií na prípad trojrozmerných periodických funkcií. Všimnime si naviac, že keďže $V(\mathbf{r})$ je reálny potenciál, musí platiť $V_{\mathbf{K}}^* = V_{-\mathbf{K}}$.

Skúmaný kryštál nech obsahuje $\mathcal{N} = \mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 \mathcal{N}_3$ primitívnych buniek a vyžadujme, aby vlnová funkcia elektrónu $\psi(\mathbf{r})$ spĺňala periodické okrajové podmienky,

$$\psi(\mathbf{r} + \mathcal{N}_1 \mathbf{a}_1) = \psi(\mathbf{r} + \mathcal{N}_2 \mathbf{a}_2) = \psi(\mathbf{r} + \mathcal{N}_3 \mathbf{a}_3) = \psi(\mathbf{r}).$$

Riešenie Sch
R pre elektrón $H\psi=\varepsilon\psi$ budeme hľadať pomocou rozvoja vlnovej funkcie elektrónu do úplného systému rovinných vĺn

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$
(51)

Ľahko vidno, že periodické okrajové podmienky budú splnené, ak za vlnové vektory vezmeme

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{\mathcal{N}_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{\mathcal{N}_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{\mathcal{N}_3} \mathbf{b}_3,\tag{52}$$

kde n_1, n_2, n_3 sú celé čísla. Keď že $\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \mathcal{N}_3 \gg 1$, dovolené hodnoty vlnových vektorov **k** sú rozložené kvázispojito. Stojí za zmienku, že mriežka bodov **K** je omnoho redšia než kvázispojitá mriežka bodov **k**. Dosadením rozvoja (51) do SchR dostávame

$$\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{0} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{p},\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{p}} e^{i(\mathbf{p}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} = \varepsilon \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

kde sme zaviedli disperzný zákon pre elektróny vo vákuu, $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$. Porovnaním koeficientov pri $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ dostávame nekonečný systém rovníc

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{0}c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}}c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \varepsilon c_{\mathbf{k}}.$$
(53)

Všimnime si, že SchR nezväzuje koeficient $c_{\mathbf{k}}$ v rozvoji vlnovej funkcie so všetkými ostatnými koeficientmi $c_{\mathbf{k}'}$, ako by sme naivne mohli očakávať, ale iba s koeficientmi posunutými o vektor recipročnej mriežky **K**. To však potom znamená, že pre dané **k** je riešením SchR nasledovná funkcia⁸⁰

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

Teraz si všimnime, že $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ je periodická funkcia s periódou mriežky, ktorá parametricky závisí od **k**. Dostali sme tzv. **Blochovu vetu**, podľa ktorej vlastné stavy elektrónov v ideálnom kryštáli možno písať ako súčin rovinnej vlny $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ a modulačnej funkcie $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, ktorá má tú istú periódu, ako kryštál:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$
(54)

⁸⁰Ak sa totiž vlnový vektor k' nedá zapísať v tvare $\mathbf{k} - \mathbf{K}$, kde K je nejaký vektor recipročnej mriežky, potom môžeme v rovnici (53) zvoliť $c_{\mathbf{k}'} = 0$, t.j. rovinná vlna $e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}$ nebude figurovať vo Fourierovom rozvoji vlnovej funkcie $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Vlnová funkcia $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sa nazýva **Blochova vlnová funkcia**.

Takmer voľné elektróny v 1D

Skúmajme v priblížení takmer voľných elektrónov pohyb elektrónov v jednorozmernom kryštáli. Neporušeným problémom teda je SchR $H_0\psi(x) = \varepsilon\psi(x)$, kde $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$. Predpokladáme periodické okrajové podmienky $\psi(x+L) = \psi(x)$, kde $L = \mathcal{N}a$ je dĺžka vzorky, \mathcal{N} je počet Bravaisových buniek a a je mriežková konštanta. Riešením neporušeného problému je systém rovinnných vĺn $|k\rangle$, kde $k = \frac{2\pi}{L}n$ a n je celé číslo. Príslušné vlastné energie sú ε_k^0 a vlnové funkcie sú $\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$. Za poruchu budeme považovať periodický potenciál V(x+a) = V(x). Štandardná poruchová teória dáva korekcie k vlastnej energii stavu $|k\rangle$ do druhého rádu v tvare

$$\varepsilon_k = \varepsilon_k^0 + \langle k | V | k \rangle + \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k' | V | k \rangle|^2}{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k'}^0} = \varepsilon_k^0 + V_0 + \sum_{K \neq 0} \frac{|V_K|^2}{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k+K}^0},$$

kde sme v druhej rovnici využili, že maticový element potenciálnej energie V(x) je rovný Fourierovej transformácii V(x)

$$\langle k'|V|k\rangle = \frac{1}{L} \int dx V(x) e^{i(k-k')x} = V_{k'-k},$$

a preto je nenulový iba pre k' - k = K, kde $K = \frac{2\pi m}{a}$ je vektor recipročnej mriežky. Poruchová formula pre ε_k ukazuje, že v prvom ráde poruchovej teórie sú všetky hladiny posunuté o tú istú konštantu V_0 . Takýto triviálny posuv nemení tvar Fermiho plochy ani dynamické vlastnosti systému elektrónov. Netriviálne zmeny spektra vystupujú až v druhom ráde poruchovej teórie podľa V a preto sú nominálne malé. Jedinou výnimkou sú tie k-body, pre ktoré je splnená podmienka

$$\varepsilon_k^0 = \varepsilon_{k+K}^0$$

pre niektorý vektor inverznej mriežky K. Pripomeňme, že rozptyl zo stavu k do stavu k + K je **Braggovým rozptylom elektrónov**. Teda veľké zmeny spektra možno očakávať pre tie rovinné vlny, ktoré sú Braggovým rozptylom zviazané s rovinnými vlnami s tou istou energiou. V jednorozmernom prípade ide o všetky vektory $\frac{K}{2}$, t.j. celočíselné násobky $\frac{\pi}{a}$, pozri obrázok 38.

Počítajme teda spektrum elektrónov pre $k \approx -\frac{K}{2}$, kde K je ľuboľný, ale fixný vektor recipročnej mriežky. Podľa Blochovej vety možno vlnovú funkciu rozvinúť do radu $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{G} c_{k+G} e^{i(k+G)x}$, kde G sú vektory recipročnej mriežky. Očakávame, že pre $k \approx -\frac{K}{2}$ budú v rozvoji vlnovej funkcie dominantne zastúpené iba dve komponenty: c_k a c_{k+K} , pretože energia všetkých ostatných rovinných vĺn je veľmi odlišná. V takom prípade sa nekonečný systém rovníc (53) redukuje na nasledujúci problém vlastných čísel matice 2×2 :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_k^0 & V_K^* \\ V_K & \varepsilon_{k+K}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_k \\ c_{k+K} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_k \\ c_{k+K} \end{pmatrix},$$

kde sme použili vlastnosť $V_{-K}=V_K^*,$ aby sme explicitne demonštrovali, že matica je hermitovská. Vlastné energie tejto SchR sú

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k+K}^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k+K}^0}{2}\right)^2 + |V_K|^2}.$$

Pre $k = -\frac{K}{2}$, t.j. ak je Braggova podmienka presne splnená, sú energie vlastných stavov $\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_{K/2}^0 \pm |V_K|$. Pre ostatné vlnové vektory k je rozdiel medzi hornou a dolnou vetvou ε_{\pm} ešte väčší. Teda v okolí energie $\varepsilon_{K/2}^0$ vzniká **pás zakázaných energií** s šírkou $2|V_K|$.

Vzorec pre ε_{\pm} možno interpretovať nasledovne: dve hladiny ε_k^0 a ε_{k+K}^0 sa pri zapnutí interakcie posunú do dvoch nových hladín a to tak, že energia nižšej hladiny sa zníži a energia vyššej hladiny sa zvýši. Hovoríme preto o **odpudzovaní hladín**.

Spektrum elektrónov v kryštáli je kvalitatívne zobrazené na obrázku 38. To isté spektrum možno prezentovať dvomi odlišnými spôsobmi: na obrázku vľavo je spektrum zobrazené na celej reálnej osi k.



Obr. 38: Disperzný zákon pre 1D kryštál v rozšírenej zóne (vľavo) a v redukovanej zóne (vpravo).

Takéto zobrazenie nazývame zobrazením v tzv. **rozšírenej zóne**. Pri takomto zobrazení je očividný súvis spektra elektrónov v kryštáli ε_k s parabolickým spektrom elektrónov vo vákuu ε_k^0 : pri vypnutí periodického potenciálu prejde ε_k spojito do ε_k^0 .

Vo fyzike tuhých látok je obvyklé to isté spektrum ε_k zobrazovať iba v 1. Brillouinovej zóne, t.j. v našom jednorozmernom príklade na intervale $k \in \langle -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \rangle$, ale s mnohými vetvami. V takomto prípade hovoríme o reprezentácii spektra v tzv. **redukovanej zóne**. Ide o ekvivalentnú reprezentáciu spektra: všetky vetvy spektra v rozšírenej zóne, ktoré zodpovedajú vlnovým vektorom **k** mimo 1. Brillouinovej zóny, sú pozdĺž osi hybností posunuté o vhodný vektor recipročnej mriežky tak, aby sa nachádzali vnútri 1. Brillouinovej zóny. Pri takomto zobrazení je zrejmé, že každý dovolený pás energií obsahuje práve toľko stavov, koľko dovolených vlnových vektorov **k** sa nachádza v 1. Brillouinovej zóne. Spomínaný počet dovolených vlnových vektorov je však rovný počtu primitívnych buniek v kryštáli.⁸¹ Preto spektrá v redukovanej zóne možno priamo porovnávať so spektrami, aké by sme dostali aplikáciou metódy tesne viazaných elektrónov.

Ako špeciálny príklad predpokladajme na záver, že periodický potenciál má tvar $V(x) = 2U \cos \frac{2\pi x}{a}$, pričom U > 0. V takomto prípade jedinými nenulovými Fourierovými komponentami potenciálu sú $V_{2\pi/a} = V_{-2\pi/a} = U$. Vlnové funkcie a vlastné energie pre $k = -\frac{\pi}{a}$ preto možno vybrať nasledovne:

$$\psi_{+}(x) = \frac{1}{\sqrt{2L}} \left(e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} \right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{\pi x}{a}, \qquad \varepsilon_{+} = \varepsilon_{\pi/a}^{0} + U,$$
$$\psi_{-}(x) = \frac{1}{i\sqrt{2L}} \left(e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} \right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{a}, \qquad \varepsilon_{-} = \varepsilon_{\pi/a}^{0} - U.$$

Teda vlastnými stavmi elektrónu na hrane Brillouinovej zóny sú stojaté vlny. Ľahko zdôvodníme, že energia stavu $\psi_+(x)$ musí byť vyššia ako energia stavu $\psi_-(x)$. Naozaj, keďže pravdepodobnosť výskytu elektrónu $|\psi_+(x)|^2$ je veľká v oblastiach s V(x) > 0, energia stojatej vlny $\psi_+(x)$ bude vyššia v kryštáli než vo vákuu. Naopak, pravdepodobnosť výskytu elektrónu $|\psi_-(x)|^2$ je veľká v oblastiach s V(x) < 0, preto energia stojatej vlny $\psi_-(x)$ bude nižšia v kryštáli než vo vákuu.

Cvičenia

1. Ukážte, že v 1. Brillouinovej zóne kryštálu s \mathcal{N} primitívnymi bunkami sa nachádza \mathcal{N} dovolených vlnových vektorov typu (52).

⁸¹Pozri cvičenie 1. V cvičení 2 ukazujeme, že reprezentácia spektra v redukovanej zóne je prirodzenejšia ako reprezentácia v rozšírenej zóne a že každý vlnový vektor \mathbf{k} z 1. Brillouinovej zóny treba chápať ako vlnový vektor charakterizujúci Blochovu vlnovú funkciu (54).

2. Ukážte, že každú Blochovu funkciu (54) možno zapísať ako blochovskú vlnovú funkciu s vlnovým vektorom ležiacim v 1. Brillouinovej zóne. Keďže všetky vlastné stavy musia byť popísané Blochovými vlnovými funkciami, tento výsledok dokazuje možnosť reprezentovať spektrá elektrónov v redukovanej zóne.

3. V jednorozmernom modeli s periodickým potenciálom $V(x) = 2U \cos \frac{2\pi x}{a}$ s U > 0 vypočítajte energiu najnižších dvoch vetiev pre vlnový vektor $k = -\frac{\pi}{a} + q$, kde $0 < q \ll \frac{\pi}{a}$. Ukážte, že energiu týchto dvoch vetiev možno aproximovať výrazom

$$\varepsilon_{\pm}(q) = \varepsilon_{\pi/a}^0 \pm \left(U + \frac{\hbar^2 q^2}{2m_{\pm}^*} \right).$$

Nájdite výrazy pre tzv. efektívne hmotnosti m_{\pm}^* v blízkosti minima horného a maxima dolného pásu. Aké veľké sú efektívne hmotnosti m_{\pm}^* v limite, kedy šírka zakázaného pásu $2U \to 0$? Zdôvodnite výsledok. Sú vlnové funkcie $\psi_{\pm}(x)$ stojatými vlnami?

4. Skúmajme elektróny s hmotnosťou m, ktoré sa pohybujú v jednorozmernom kryštáli s mriežkovou konštantou a popísanom potenciálom (tzv. model Kroniga-Penneyho)

$$U(x) = \frac{\hbar^2}{2mL} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na).$$

a) Ukážte, že spektrum elektrónov $\varepsilon=\frac{\hbar^2q^2}{2m}$ možno určiť z rovnice

$$\cos ka = \cos qa + \frac{\sin qa}{2qL}.$$
(55)

V úlohách b) a c) definujeme funkciu $F(x) = \cos x + \frac{a}{2L} \frac{\sin x}{x}$ a analyzujeme prípad, kedy $a \gg L$. b) Nájdite spektrum elektrónov v limite nízkych energií $qL \ll 1$. Návod: v tejto limite ležia funkčné hodnoty funkcie F(qa) v intervale $\langle -1,1\rangle$, iba ak $qa = n\pi + \delta$, kde n je celé číslo a $|\delta| \ll 1$. V rovnici (55) použite Taylorov rozvoj funkcie F(qa) a nájdite δ (a teda aj energiu ε) ako funkciu k. Overte, pre aké hodnoty n je splnená podmienka $|\delta| \ll 1$. Výsledok pre $\varepsilon = \varepsilon(k)$ porovnajte s priblížením tesnej väzby.

c) Nájdite veľkosť zakázaného pásu v limite veľkých energií $qL \gg 1$. Návod: ukážte, že na intervaloch $n\pi \leq qa \leq n\pi + \delta$ ležia funkčné hodnoty funkcie F(qa) mimo intervalu $\langle -1,1\rangle$. Hodnotu δ (a teda aj šírku zakázaného pásu) nájdite z rovnice $(-1)^n = F(n\pi + \delta)$ rozvojom funkcie F(x) okolo bodu $x = n\pi$ do druhého rádu v δ .

5.* Rastrovacím tunelovým mikroskopom možno merať tzv. lokálnu hustotu stavov $N(\varepsilon, \mathbf{x})$ pri energii ε v mieste \mathbf{x} na povrchu kryštálu. Lokálna hustota stavov v ideálnom kryštáli je daná vzťahom

$$N(\varepsilon, \mathbf{x}) = \sum_{n\mathbf{k}} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\mathbf{k}}),$$

kde suma sa vedie cez všetky Blochove stavy $n\mathbf{k}$ (t.j. sumáciu cez \mathbf{k} vedieme iba cez jednu Brillouinovu zónu a indexom n číslujeme rôzne zóny-teda rôzne pásy). Všimnime si, že keby všetky Blochove funkcie boli rovinnými vlnami, funkcia $N(\varepsilon, \mathbf{x})$ by nezávisela od \mathbf{x} a bola by rovná už zavedenej hustote stavov. Vypočítajte profil lokálnej hustoty stavov $N(\varepsilon, x)$ ako funkcie x pre model Kroniga-Penneyho pre niekoľko hodnôt energie ε v najnižšom dovolenom páse spektra.

Spektrum elektrónov v ideálnom kryštáli: kovy vs. izolanty 16

V tejto prednáške najprv ukážeme, ako z Blochovej vety vyplýva existencia dovolených a zakázaných pásov energie.⁸² V druhej časti prednášky ukážeme, ako zo znalosti pásovej štruktúry môžeme rozhodnúť, či je skúmaný materiál kov alebo izolant.

Existencia pásov

Dosaď me Blochovu vlnovú funkciu (54) do SchR $[H_0 + V(\mathbf{r})]\psi = \varepsilon\psi$. Po jednoduchej úprave dostaneme⁸³

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(-i\nabla + \mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})\right]u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$
(56)

Ide tu o rovnicu (parametricky závisiacu od **k**) pre vlastné čísla $\varepsilon(\mathbf{k})$ a vlastné funkcie $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, ktoré majú spĺňať okrajovú podmienku $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. Z kvantovej mechaniky vieme, že takáto úloha vedie k diskrétnemu spektru

$$H\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

⁸²Pásovú štruktúru spektra sme zatiaľ zdôvodnili iba v limitných prípadoch tesne viazaných a takmer voľných elektrónov.

⁸³Stačí si uvedomiť, že platí $-i\nabla \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\right] = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}(-i\nabla + \mathbf{k})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$

Teda vlastné stavy a príslušné vlastné energie možno indexovať dvomi indexmi: kvázispojito sa meniacim pseudovlnovým vektorom **k** ležiacim v prvej Brillouinovej zóne recipročnej mriežky a diskrétnym indexom n, pričom vlnovú funkciu $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ možno písať v tvare

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

kde \mathcal{V} je objem kryštálu a $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ je funkcia s periodicitou mriežky, $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Pre daný index *n* zaplnia dovolené hodnoty kvázispojitý pás energií $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. Preto index *n* nazývame **pásovým** indexom.

Analýza Blochovej vety

1. Riešenia SchR pre elektrón sú **periodickými funkciami vlnového vektora k**, t.j. $\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})$ a $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r})$.

Dôkaz. Nech Blochova vlnová funkcia $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\nu}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ je riešením s vlastnou energiou $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. Túto vlnovú funkciu možno písať v tvare $\frac{1}{\sqrt{\nu}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \left[u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \right]$. Periodická funkcia v hranatej zátvorke preto musí byť riešením rovnice (56) pre vlnový vektor $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ s tou istou vlastnou energiou $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. Číslovania (t.j. priradenie indexov n) riešení rovnice (56) však možno zvoliť tak, aby pre \mathbf{k} a $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ platilo $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = u_{n\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r})$. Potom platí $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ a tiež $\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})$.

2. Blochove funkcie s vlnovými vektormi v 1.BZ možno zvoliť tak, aby tvorili ortonormálny systém:

$$\int d^3 \mathbf{r} \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{m\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \delta_{nm} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{p}}$$

Dôkaz. Každý bod priestoru **r** možno charakterizovať pomocou polohového vektora **R** primitívnej bunky, v ktorej sa nachádza, a pomocou polohového vektora ρ v rámci primitívnej bunky: $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \rho$. Preto integrál cez celý kryštál možno chápať ako sumu integrálov cez primitívne bunky s objemom v_0 : $\int d^3\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{R}} \int_{v_0} d^3\rho$. Teda skalárny súčin dvoch Blochových vlnových funkcií môžeme počítať nasledovne:

$$\int d^3 \mathbf{r} \psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{m\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}} \int_{v_0} d^3 \rho e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{k})\cdot\rho} u_{n\mathbf{k}}^*(\rho) u_{m\mathbf{p}}(\rho) = \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{p}}}{v_0} \int_{v_0} d^3 \rho u_{n\mathbf{k}}^*(\rho) u_{m\mathbf{k}}(\rho),$$

kde sme v druhej rovnici využili ortogonalitu rôznych rovinných vĺn, $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = N \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{qK}}$. Keďže obidva vlnové vektory **k** a **p** ležia v 1. Brillouinovej zóne, dostávame odtiaľ to podmienku **k** = **p**. Ortogonalita funkcií $u_{n\mathbf{k}}(\rho)$ pre rovnaké indexy **k** a rôzne pásové indexy plynie z toho, že ide o riešenia toho istého problému vlastných čísel (56).

3. Počet stavov v páse (t.j. počet dovolených **k**-bodov v 1. Brillouinovej zóne) je rovný počtu primitívnych buniek v reálnom priestore, pozri cvičenie 1 k prednáške 15.

4. Každú Blochovu vlnovú funkciu možno reprezentovať ako tesnoväzobnú vlnovú funkciu. Dôkaz. V kryštáli s \mathcal{N} primitívnymi bunkami definujme pre každý pás *n* tzv. **Wannierove funkcie**:

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Očakávame, že Wannierova funkcia $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ je lokalizovaná v primitívnej bunke **R** kryštálu.⁸⁴ Teda v rámci jedného pásu možno namiesto o \mathcal{N} Blochových funkciách hovoriť o \mathcal{N} Wannierových funkciách. Kým však Blochove funkcie sú vlastnými stavmi hamiltoniánu elektrónu v ideálnom kryštáli, Wannierove funkcie nie sú energetickými vlastnými stavmi. Inverznú transformáciu

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

⁸⁴Explicitný príklad je predmetom cvičenia 1. Stojí za zmienku, že k danej sade Blochových funkcií možno skonštruovať nekonečne veľa sád Wannierových funkcií, pozri III.2.

možno interpretovať ako tesnoväzobný rozvoj, pretože takto zapísaná Blochova vlnová funkcia má tvar (50). Inými slovami, Blochovu vlnu sme vytvorili vhodne sfázovanou superpozíciou elektrónov v jednotlivých "atómových" orbitáloch.

Semiklasická dynamika Blochových elektrónov

Pojem Blochových elektrónov je užitočný pri štúdiu základného stavu a rovnovážnej termodynamiky ideálnych kryštálov. Pri štúdiu dynamiky elektrónov, t.j. pri skúmaní premiestňovania elektrónov pod vplyvom vonkajších polí, však tento pojem nie je bezprostredne použiteľný, pretože Blochove vlnové funkcie zodpovedajú elektrónom delokalizovaným v celom objeme kryštálu. Aby sme mali do činenia s viac-menej lokalizovanými elektrónmi, je potrebné vytvoriť tzv. vlnové balíky.

Vytvorme teda **vlnový balík z Blochových funkcií** pásu *n* okolo vlnového vektora **k**. Nech vlnový balík je lokalizovaný v oblasti $\Delta x \gg a$, kde *a* je mriežková konštanta. Potom hybnosť možno určiť s nepresnosťou $\Delta k \sim \frac{1}{\Delta x} \ll \frac{2\pi}{a}$. Inými slovami, v porovnaní s rozmerom Brillouinovej zóny dostaneme veľmi presne určenú hybnosť. Štandardným postupom možno ukázať, že **grupovú rýchlosť balíka** (t.j. rýchlosť premiestňovania ťažiska balíka) udáva výraz

$$\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}.$$
(57)

Pripomíname, že vo všeobecnosti $\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \neq \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}$, ba dokonca $\mathbf{v}_{n\mathbf{k}}$ nemusí mať ani smer zhodný s \mathbf{k} .

Analýzou časovo závislej Schrödingerovej rovnice pre vlnový balík sa dá ukázať, že pre dostatočne slabé aplikované polia možno **dynamiku vlnových balíkov** popísať nasledovnou rovnicou:⁸⁵

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \left(\mathbf{E} + \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \times \mathbf{B} \right),$$
(58)

kde náboj elektrónu sme označili -e. Táto rovnica má tvar Newtonovej pohybovej rovnice. Všeobecná pohybová rovnica obsahuje okrem uvedených členov aj poľom indukované prechody zo študovaného pásu n do iných pásov. V limite slabých polí však medzipásové prechody možno zanedbať.

Rozdiel medzi kovmi a izolantmi

Predpokladajme, že jednoelektrónový hamiltonián je reálny. Podľa cvičenia 3 potom možno pásy očíslovať tak, aby platila identita $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(-\mathbf{k})$, čiže disperzný zákon možno zvoliť ako párnu funkciu vlnového vektora **k**. Prúdová hustota v stave termodynamickej rovnováhy preto vymizne,

$$\mathbf{j} = \frac{-2e}{\mathcal{V}} \sum_{n\mathbf{k}} v_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} = 0,$$

keďže Fermiho-Diracova distribučná funkcia $f_{n\mathbf{k}} = f(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu)$ je párnou funkciou \mathbf{k} , kým grupová rýchlosť $v_{n\mathbf{k}}$ je nepárnou funkciou \mathbf{k} . Teda hoci v materiáli sú prítomné pohybujúce sa elektróny, v termodynamickej rovnováhe je pohyb všetkými smermi vykompenzovaný a celkový elektrický prúd v rovnovážnom stave je nulový.

Odteraz sa v našich úvahách obmedzíme na diskusiu prípadu s teplotou T = 0. Aby sme vytvorili stav s nenulovým prúdom povedzme v smere osi +x, je potrebné premiestniť aspoň jeden z elektrónov z obsadeného stavu **k** so zložkou prúdu $v_{\mathbf{k}}^x$ do neobsadeného stavu **p** so zložkou prúdu $v_{\mathbf{p}}^x > v_{\mathbf{k}}^x$. Teda na vytvorenie stavu s nenulovým prúdom je potrebné dodať do systému energiu $\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} > 0$. Táto energia musí pochádzať od aplikovaného elektrického poľa. Predpokladajme, že aplikované pole má harmonický priebeh s frekvenciou ω . Potom pole dodáva do vzorky energiu po kvantách $\hbar\omega$.

Nech minimálna energia potrebná na vytvorenie stavu s nenulovým prúdom v danom materiáli je 2Δ . Potom pole s frekvenciou $\hbar\omega < 2\Delta$ nemá dostatočnú energiu na vytvorenie takéhoto stavu.⁸⁶ Inými slovami, materiál je pri takýchto frekvenciách nevodivý. Materiály rozdeľujeme na vodiče a izolanty podľa toho, či ich vodivosť je konečne veľká alebo nulová v limite malých frekvencií $\omega \to 0$. Preto ak v danom materiáli $2\Delta > 0$, potom ide o izolant (so zakázaným pásom 2Δ), kým v prípade $2\Delta = 0$ ide o vodič (kov).

⁸⁵Pozri III.2.

⁸⁶Obmedzili sme sa na prípad jednofotónovej absorpcie.
Keďže v rámci jedného pásu sú dovolené hladiny rozmiestnené kvázispojito, ak sa Fermiho energia nachádza vnútri pásu povolených energií, potom $\Delta \rightarrow 0$ a skúmaný materiál je kov. Teda

kovy sú materiály s Fermiho plochou, t.j. s množinou bodov v **k**-priestore, pre ktoré platí $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_F$.

Izolanty vznikajú iba v špeciálnom prípade, kedy v materiáli existujú iba plne obsadené alebo úplne prázdne pásy.⁸⁷ Keďže v každom páse existuje práve jeden **k**-bod na Bravaisovu bunku a keďže každý **k**-bod môže byť obsadený elektrónmi v dvoch spinových stavoch,

pásovým izolantom sa môže stať iba materiál s párnym počtom elektrónov v Bravaisovej bunke.

Vo zvyšku tejto prednášky však ukážeme, že kvôli možnosti tzv. prekryvu pásov kritérium párneho počtu elektrónov nie je postačujúcou podmienkou pre vznik izolujúceho stavu.

Takmer voľné elektróny vo vyšších rozmeroch

Uvažujme pre jednoduchosť dvojrozmerný prípad. Fermiho plocha pre voľné elektróny je potom kružnica. Pýtame sa, ako sa bude Fermiho plocha deformovať v prítomnosti slabého periodického potenciálu. Nech Bravaisova mriežka nášho 2D kryštálu je štvorcová. Potom aj recipročná mriežka je štvorcová. Štvorec na obrázku znázorňuje hranice 1. Brillouinovej zóny (1.BZ). Ľahko vidno, že body na tejto hranici sú spojené Braggovými reflexiami s bodmi s tou istou energiou, preto ich energia sa bude meniť najviac. Podľa pravidla o odpudzovaní hladín sa energia stavov vnútri štvorca zníži voči energii stavov vonku štvorca. Elektróny obsadzujú stavy s najnižsou energiou, preto obsadenosť stavov vnútri 1.BZ musí narásť a obsadenosť mimo 1.BZ musí klesnúť oproti Fermiho ploche pre voľné elektróny. Výsledný tvar Fermiho plochy (v rozšírenej zóne) je zobrazený na obrázku 39.



Obr. 39: 2D Fermiho plocha v rozšírenej zóne. Bod Γ (t.j. bod $\mathbf{k} = 0$) je v strede obrázku.

Podobne ako v 1D prípade, aj v 2D prípade je bežné kresliť disperzné zákony a Fermiho plochy v redukovanej zóne, t.j. na oblasti s plochou $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$. Obrázok 40 ukazuje, že ak je periodický potenciál slabý, potom aj v prípade párneho počtu elektrónov na bod mriežky dostávame kov, pretože 1. Brillouinova zóna nie je úplne plná a 2. Brillouinova zóna nie je úplne prázdna. Systém sa stane izolantom, až keď veľkosť periodického potenciálu prekročí kritickú hodnotu, nad ktorou bude 1. Brillouinova zóna úplne zaplnená elektrónmi.

Obrázok 41 v tzv. opakovanej zóne ukazuje, že uvažovaný materiál má 3 Fermiho plochy: jednu dierovú Fermiho plochu okolo bodu $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ a dve elektrónové Fermiho plochy, jednu okolo $\left(\frac{\pi}{a}, 0\right)$ a druhú okolo $\left(0, \frac{\pi}{a}\right)$. Dierová Fermiho plocha je uzavretá plocha oddeľujúca obsadené stavy najnižšieho pásu od bubliny neobsadených stavov v blízkosti maxima tohto pásu. Elektrónové Fermiho plochy sú uzavreté plochy obopínajúce oblasti obsadených stavov druhého najnižšieho pásu v blízkosti dvoch miním tohto pásu. Viac detailov čitateľ nájde v cvičení 4.

Cvičenia

1. Vypočítajte Wannierove vlnové funkcie pre jednorozmerný kryštál s mriežkovou konštantou a a \mathcal{N} atómami. Blochove vlnové funkcie aproximujte rovinnými vlnami: $\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$, kde $L = \mathcal{N}a$.

⁸⁷Takéto materiály nazývame pásovými izolantmi. V prípade, kedy coulombovské interakcie medzi elektrónmi sú omnoho väčšie než ich kinetická energia, jednoelektrónové priblíženie môže zlyhať a aj materiál s čiastočne obsadenými pásmi sa môže správať ako tzv. Wignerov-Mottov-Hubbardov izolant, pozri II.7. Podobne, veľká neusporiadanosť môže spôsobiť lokalizáciu elektrónov, t.j. izolujúce správanie (tzv. Andersonov izolant, pozri II.4).

1. BRILLOUINOVA TONA - DOLNS PA'S

2. BRILLOUINOVA ZÓNA - HORNÝ PAS



Obr. 40: 2D Fermiho plochy z obrázku 39 zobrazené v **redukovanej zóne**. Obsadené stavy sú zakaždým vyznačené šráfovaním. Ľavý obrázok ukazuje, že dolný pás je takmer plný, okrem štvrťkruhov neobsadených stavov okolo bodov $(\pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{a})$. Pravý obrázok ukazuje štyri obsadené polkruhy v druhej zóne (=v druhom páse), ako aj tvar Fermiho plochy druhého (horného) pásu po jej posunutí o vektory recipročnej mriežky do 1. Brillouinovej zóny.



Obr. 41: 2D Fermiho plochy z obrázku 39 zobrazené tentoraz v tzv. **opakovanej zóne**, t.j. po periodickom predĺžení redukovanej zóny. Obsadené stavy sú opäť vyznačené šráfovaním. Ľavý obrázok ukazuje, že štvrťkruhy neobsadených stavov najnižšieho pásu sú súčasťou jedinej uzavretej dierovej Fermiho plochy. Vyznačený štvorec s vrcholom v bode Γ ukazuje prípustnú elementárnu bunku v recipročnom priestore. Pravý obrázok ukazuje, že v hornom páse existujú dve uzavreté elektrónové Fermiho plochy v prípustnej obdĺžnikovej elementárnej bunke v recipročnom priestore.

2. Ukážte, že Wannierove vlnové funkcie s rôznymi pásovými indexami a/alebo v rôznych bunkách Bravaisovej mriežky sú navzájom ortogonálne.

3. Nech hamiltonián $H = H_0 + V(\mathbf{r})$ elektrónu v kryštáli je reálny, $H^* = H$. Ukážte, že ku každému blochovskému riešeniu $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ SchR $H\psi_{n\mathbf{k}} = \varepsilon_n(\mathbf{k})\psi_{n\mathbf{k}}$ potom existuje riešenie $\psi_{m-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ s energiou $\varepsilon_m(-\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})$. Teda pásy možno očíslovať tak, aby platila rovnosť $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(-\mathbf{k})$.

4. Skúmajme dvojrozmerný kryštál so štvorcovou mriežkou. Nech mriežková konštanta je a a koncentrácia elektrónov je $\frac{2}{a^2}$.

a) Nakreslite najnižšie dve vetvy disperzného zákona pozdĺž špeciálnych čiar 1. Brillouinovej zóny ΓM , MX, $X\Gamma$ v priblížení prázdnej mriežky. Koľko pásov je čiastočne obsadených?

b) Nech mriežkový periodický potenciál pre elektróny je

$$V(x,y) = -U\left[\left(1+2\cos\frac{2\pi x}{a}\right)\left(1+2\cos\frac{2\pi y}{a}\right) - 1\right].$$

Poruchovým výpočtom odhadnite minimálnu amplitúdu U, pri ktorej sa realizuje prechod kov-izolant. Návod: Študujte spektrum pre $\mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{a}, 0\right)$ (problém 2 × 2) a pre $\mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ (problém 4 × 4).

17 Transportné javy: fenomenologický popis

V termodynamike sa ukazuje, že v rovnovážnom systéme musia byť teplota T a chemický potenciál častíc μ rovnaké vo všetkých bodoch priestoru. V tejto prednáške budeme skúmať systémy, v ktorých pôsobením zvonka existujú konečné gradienty teploty a chemického potenciálu.

Nerovnovážna termodynamika

V našom výklade sa pre jednoduchosť obmedzíme na štúdium systémov s jediným typom častíc. Očakávame, že v dôsledku naložených gradientov v systéme potečie prúd častíc s hustotou \mathbf{j}_N a prúd energie s hustotou \mathbf{j}_U . Keďže ako celkový počet častíc, tak aj celková energia sú zachovávajúce sa veličiny, platia pre ne nasledovné rovnice kontinuity:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_U = 0; \qquad \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_N = 0, \tag{59}$$

kde hustotu častíc v študovanom bode sme označili n a hustotu energie sme označili u.⁸⁸

Príčinou existencie nenulových prúdov je druhá termodynamická veta: systém maximalizuje svoju entropiu v stave s priestorovo konštantnými T a μ ; prúdy sú dôsledkom tendencie k zníženiu týchto gradientov. Entropia nie je zachovávajúcou sa veličinou: v procese približovania k rovnováhe je entropia generovaná. Definujeme preto tzv. hustotu produkcie entropie \dot{s} :

$$\dot{s} = \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_S. \tag{60}$$

Všimnime si, že hustota produkcie entropie je vlastne časovou zmenou hustoty entropie, od ktorej odčítavame triviálnu zmenu s v dôsledku prúdov entropie vtekajúcich do a vytekajúcich von zo študovaného objemového elementu.

Ak hustotu tepla dodanú do študovaného objemového elementu označíme dq, potom prvú vetu termodynamickú možno písať v tvare $dq = du - \mu dn$.⁸⁹ Preto je prirodzené očakávať nasledovný vzťah medzi hustotami prúdu tepla, energie a častíc:

$$\mathbf{j}_Q = \mathbf{j}_U - \mu \mathbf{j}_N. \tag{61}$$

Hustotu prúdu entropie \mathbf{j}_S budeme interpretovať pomocou hustoty prúdu tepla \mathbf{j}_Q ako $\mathbf{j}_S = \frac{\mathbf{j}_Q}{T}$. Preto

$$\mathbf{j}_S = \frac{1}{T} \mathbf{j}_U - \frac{\mu}{T} \mathbf{j}_N. \tag{62}$$

Na druhej strane, prvú vetu termodynamickú možno písať v tvare $ds = \frac{1}{T}du - \frac{\mu}{T}dn$, alebo ekvivalentne

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial n}{\partial t}$$

Dosadením výsledku pre $\frac{\partial s}{\partial t}$ do výrazu (60) pre hustotu produkcie entropie dostaneme

$$\dot{s} = \frac{1}{T}\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu}{T}\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_S = -\frac{1}{T}\nabla \cdot \mathbf{j}_U + \frac{\mu}{T}\nabla \cdot \mathbf{j}_N + \nabla \cdot \mathbf{j}_S,$$

kde v druhej rovnosti sme využili rovnice kontinuity pre u a n. Ak ďalej v poslednom člene hustotu prúdu entropie \mathbf{j}_S vyjadríme pomocou (62), pre hustotu produkcie entropie v skúmanom jednozložkovom systéme dostaneme napokon

$$\dot{s} = \mathbf{j}_U \cdot \nabla \left(\frac{1}{T}\right) + \mathbf{j}_N \cdot \nabla \left(-\frac{\mu}{T}\right).$$
(63)

Hustotu produkcie entropie teda možno vyjadriť pomocou súčinov tokov a gradientov funkcií teploty a chemického potenciálu, tzv. **afinít**. Afinity zjavne hrajú úlohu "zovšeobecnených síl", pretože spôsobujú prítomnosť nenulových tokov.

Onsagerove vzťahy

Onsager vypracoval všeobecnú teóriu pre nevratné termodynamické javy. Predpokladal v nej, že na systém môžu pôsobiť rôzne afinity X_i . Výsledkom pôsobenia afinit je existencia nenulových tokov j_i . Onsager ďalej predpokladal, že ku každej afinite X_i prislúcha k nej združený tok j_i , pričom hustotu produkcie entropie možno písať v tvare

$$\dot{s} = \sum_{i} j_i X_i. \tag{64}$$

⁸⁸Na rozdiel od prednášky 3, v tejto prednáške malými písmenami označujeme intenzívne veličiny vztiahnuté na objem a nie na počet častíc v študovanom objeme.

 $^{^{89}}$ Keďže študujeme zmeny energie v objemovom elemente fixovanej veľkosti, člen $pd\mathcal{V}$ do našich úvah nevstupuje.

V príklade (63) sme uvažovali 6 afinít: tri zložky vektora $\nabla(\frac{1}{T})$ a tri zložky vektora $\nabla(-\frac{\mu}{T})$. K nim prislúcha 6 združených tokov: tri zložky vektora \mathbf{j}_U a tri zložky vektora \mathbf{j}_N . Pri riešení konkrétnych úloh je obvykle jasné, aké toky v systéme tečú a našou úlohou je nájsť k nim združené afinity.

Všimnime si nasledovnú zaujímavosť. V našom jednozložkovom systéme by sme namiesto dvojice tokov \mathbf{j}_U a \mathbf{j}_N mohli skúmať povedzme dvojicu tokov \mathbf{j}_Q a \mathbf{j}_N . Pomocou rovnice (61) možno produkciu entropie zapísať v tvare

$$\dot{s} = \mathbf{j}_Q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T}\right) + \mathbf{j}_N \cdot \left(-\frac{1}{T}\nabla \mu\right). \tag{65}$$

V tejto formulácii je teda k toku \mathbf{j}_Q združená afinita $\nabla(\frac{1}{T})$. K toku \mathbf{j}_N je však združená afinita $-\frac{1}{T}\nabla\mu$, ktorá je *odlišná* od afinity združenej k tomu istému toku pri voľbe nezávislých tokov \mathbf{j}_U a \mathbf{j}_N .

Onsager ďalej predpokladal, že (malé) toky sú lineárne závislé od (malých) afinít:

$$j_i = \sum_k L_{ik} X_k, \tag{66}$$

kde koeficienty L_{ik} sú tzv. koeficienty lineárnej odozvy, alebo kinetické koeficienty. Dá sa ukázať, že tieto koeficienty sú dané vlastnosťami rovnovážneho systému; treba ich počítať pomocou mikroskopickej teórie.⁹⁰ Všimnime si, že podľa (66) tok j_i závisí nielen od k nemu združenej afinity X_i , ale aj od ostatných afinít. Ľahko vidno, že tento predpoklad je nevyhnutný. Ak by totiž toky záviseli len od k nim združených afinít, dostali by sme spor. Naozaj, v našom príklade skúmajme prípad, kedy $\nabla \mu = 0$ a $\nabla T \neq 0$. Vo formulácii s nezávislými \mathbf{j}_U a \mathbf{j}_N by sme dostali $\mathbf{j}_N \neq 0$, kým vo formulácii s nezávislými \mathbf{j}_Q a \mathbf{j}_N by sme dostali $\mathbf{j}_N = 0$.

Hlavným výsledkom Onsagerovej teórie je dôkaz nasledovnej **symetrie koeficientov lineárnej odozvy**:

$$L_{ik}(\mathbf{B}) = L_{ki}(-\mathbf{B}).$$
(67)

Dôkaz využíva symetriu pohybových rovníc pri inverzii času. Koeficienty lineárnej odozvy sú vo všeobecnosti aj funkciami externého magnetického poľa **B**. V prítomnosti poľa **B** však pri inverzii času pohybové rovnice nezmenia tvar, len ak zmeníme smer magnetického poľa $\mathbf{B} \to -\mathbf{B}$. Z tohto dôvodu dávajú Onsagerove vzťahy do súvisu koeficient L_{ik} v poli **B** s koeficientom L_{ki} v poli $-\mathbf{B}$.



Obr. 42: Grafy zobrazujú zaplnenie elektrónových stavov ako funkcie energie (vertikálna os) v priestorovo nehomogénnych situáciách: pri nenulovom gradiente elektrostatického potenciálu (vľavo) a pri nenulovom gradiente chemického potenciálu (vpravo). V oboch prípadoch potečie rovnaký tok elektrónov.

Elektrochemický potenciál

V ďalšom výklade budeme aplikovať Onsagerovu teóriu nevratných procesov na termoelektrické javy, t.j. na transport tepla a náboja systémom elektrónov v prítomnosti gradientov teploty a chemického

⁹⁰Pozri napríklad koniec tejto prednášky, prednášku 18, ale aj III.10 a IV.3.

potenciálu elektrónov. Všimnime si najprv, že keďže náboj elektrónu je -e, hustota prúdu náboja je $\mathbf{j} = -e\mathbf{j}_N$.

Všimnime si ďalej, že v prípade nabitých častíc možno tok vyvolať jednak gradientom chemického potenciálu častíc, ale aj gradientom elektrostatického potenciálu, t.j. elektrickým poľom $\mathbf{E} = -\nabla\phi$. Naozaj, študujme dva susedné elementy elektrónovej kvapaliny vzdialené v smere osi x o Δx . Obrázok 42 ukazuje, že gradient chemického potenciálu $\frac{\Delta\mu}{\Delta x}$ vyvolá taký istý tok elektrónov ako gradient elektrostatickej energie elektrónov $\frac{-e\Delta\phi}{\Delta x}$. Teda namiesto $\nabla\mu$ musí v Onsagerovej teórii vystupovať kombinácia $\nabla\mu' = \nabla\mu + e\mathbf{E}$, kde μ' je tzv. **elektrochemický potenciá**l. Ekvivalentne možno $\nabla\mu'$ zapísať pomocou efektívneho elektrického poľa $\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \frac{1}{e}\nabla\mu$ ako $\nabla\mu' = e\mathbf{E}'$. Ale štandardné voltmetre merajú rozdiely elektrochemických potenciálov, t.j. s ich pomocou meriame efektívne elektrické pole \mathbf{E}' . Preto v ďalšom výklade budeme čiarky vynechávať a namiesto μ' a \mathbf{E}' budeme jednoducho písať μ a \mathbf{E} .

Termoelektrické javy

Ak využijeme vzťah $\nabla \mu = e\mathbf{E}$, kde \mathbf{E} je efektívne elektrické pole, potom výraz pre produkciu entropie (65) môžeme písať v tvare

$$T\dot{s} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{j}_Q \cdot \frac{1}{T} \left(-\nabla T \right).$$
(68)

V prvom člene spoznávame joulovské tepelné straty v systéme. Ak teraz aplikujeme Onsagerovu teóriu, pre izotrópny systém dostaneme

$$\mathbf{j} = L_{11} \frac{1}{T} \mathbf{E} + L_{12} \frac{1}{T^2} (-\nabla T),$$

$$\mathbf{j}_Q = L_{12} \frac{1}{T} \mathbf{E} + L_{22} \frac{1}{T^2} (-\nabla T).$$

Všimnime si, že v izotrópnom systéme Onsagerov výsledok redukuje počet nezávislých kinetických koeficientov zo 4 na 3.⁹¹ Skúmajme teraz význam jednotlivých koeficientov.

1. Z rovnice pre **j** vidno, že koeficient L_{11}/T má význam **mernej elektrickej vodivosti** σ meranej za vedľajšej podmienky $\nabla T = 0$, čo je obvyklá experimentálna konfigurácia. Preto $L_{11} = \sigma T$.

2. Skúmajme ďalej izolovaný homogénny drôt v prítomnosti nenulového pozdĺžneho gradientu teploty. Keďže v drôte nemôže tiecť prúd, z rovnice pre **j** dostaneme, aplikujúc podmienku **j** = 0, že v drôte musí existovať nenulové interné elektrické pole $\mathbf{E} = S\nabla T$, kde S je tzv. Seebeckov koeficient. Pre Onsagerov koeficient L_{12} tak dostaneme vzťah $L_{12} = T^2 \sigma S$.

3. Z rovnice pre \mathbf{j}_Q vyplýva, že pri $\mathbf{E} = 0$ v systéme tečie prúd tepla. Z porovnania s rovnicou $\mathbf{j}_Q = \kappa_0(-\nabla T)$ dostávame vzťah $L_{22} = T^2 \kappa_0$. κ_0 je merná tepelná vodivosť elektrónov za vedľajšej podmienky $\mathbf{E} = 0$. Sumarizujúc teda môžeme písať:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} + \sigma S(-\nabla T),$$

$$\mathbf{j}_Q = T\sigma S \mathbf{E} + \kappa_0 (-\nabla T).$$
(69)

4. Obvykle sa merná tepelná vodivosť meria nie za vedľajšej podmienky $\mathbf{E} = 0$, ale $\mathbf{j} = 0$, t.j. bez súčasného toku elektrického prúdu. Prepíšme teda rovnicu pre \mathbf{j}_Q pomocou nezávislých premenných \mathbf{j} a $-\nabla T$:

$$\mathbf{j}_Q = \Pi \mathbf{j} + \kappa (-\nabla T).$$

V tejto rovnici vystupujú dva nové koeficienty: $\kappa = \kappa_0 - T\sigma S^2$ je obvyklá **merná tepelná vodivosť** a $\Pi = TS$ je **Peltierov koeficient** popisujúci nasledovný jav: v drôte bez aplikovaných teplotných gradientov tečie prúd tepla, ak v ňom zároveň tečie elektrický prúd. Koeficienty Π a κ nie sú nezávislé:

 $^{^{91}}$ V prednáške 18 ukážeme, že tento výsledok platí aj pre kubické kryštály. Pre kryštály s nižšou symetriou by sme museli skalárne koeficienty L_{ij} nahradiť tenzormi. V najvšeobecnejšom prípade Onsagerov výsledok dramaticky redukuje počet nezávislých koeficientov: namiesto 36 bude nezávislých iba 21 koeficientov.

možno ich vyjadriť pomocou už zavedených koeficientov σ , κ_0 a S.

Termodynamické nerovnosti

Hustota produkcie entropie musí byť kladná. Ak materiálové vzťahy (69) dosadíme do (68), dostaneme podmienku

$$T\dot{s} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{T} \mathbf{j}_Q \cdot (-\nabla T) = (\mathbf{E}, -\nabla T) \begin{pmatrix} \sigma, & \sigma S \\ \sigma S, & \kappa_0/T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ -\nabla T \end{pmatrix} > 0$$

Keďže táto nerovnosť musí platiť pre ľubovoľné ${\bf E}$ a $\nabla T,$ matica

$$\mathcal{M} = \left(\begin{array}{cc} \sigma, & \sigma S \\ \sigma S, & \kappa_0/T \end{array}\right)$$

musí byť kladne definitná. Odtiaľto dostávame nasledovné termodynamické nerovnosti:

$$\sigma > 0, \qquad \kappa_0 > 0, \qquad \kappa = \kappa_0 - T\sigma S^2 > 0.$$

Všimnime si, že znamienko Seebeckovho koeficientu S nie je termodynamikou predpísané. Vďaka vzťahu $\Pi = TS$ tento výsledok platí aj pre Peltierov koeficient. V prírode sa vyskytujú materiály s kladnými aj zápornými Π .

Driftová rýchlosť

Vo zvyšku tejto prednášky skonštruujeme najjednoduchšiu mikroskopickú teóriu na výpočet kinetických koeficientov. Kľúčovým pojmom bude pojem rýchlosti unášania elektrónov \mathbf{v} (tzv. driftovej rýchlosti), pod ktorou budeme rozumieť strednú efektívnu rýchlosť elektrónov po odčítaní interného pohybu vnútri Fermiho plochy, ktorý je síce veľmi rýchly, ale orientovaný všetkými smermi a preto jeho stredná hodnota v rovnovážnom stave je nulová.⁹²

Počítajme prúdovú hustotu náboja **j** v elektrónovom plyne s hustotou n a driftovou rýchlosťou **v**. Za tým účelom počítajme prúd I, ktorý pretečie cez malú plochu S kolmú na smer **v**. Tento prúd možno vyjadriť ako náboj dQ, ktorý cez plochu pretečie za čas dt. Ale dQ = -edN, kde dN = nSvdt je stredný počet elektrónov, ktoré za čas dt pretnú plochu S. Preto $I = \frac{dQ}{dt} = \frac{-enSvdt}{dt} = -neSv$ a pre prúdovú hustotu $j = \frac{I}{S}$ nakoniec dostaneme vzťah

$$\left|\mathbf{j} = -ne\mathbf{v},\right| \tag{70}$$

kde sme uvážili, že vektory **j** a **v** musia byť rovnobežné.

Elektrická vodivosť

Skúmajme plyn elektrónov v prítomnosti poľa **E**. Zaujímajme sa o pohyb "typického" elektrónu, t.j. elektrónu, ktorého rýchlosť je rovná driftovej rýchlosti. Newtonova pohybová rovnica pre tento elektrón je $m\dot{\mathbf{v}} = -e\mathbf{E}$. Riešením tejto rovnice je rovnomerne zrýchľujúci elektrón, t.j. aj prúdová hustota by musela rásť s plynúcim časom. Takéto správanie je v spore s našou skúsenosťou, že pri konštantnom naloženom napätí tečie cez drôt konštantný prúd. Pohybovú rovnicu treba modifikovať: chýba v nej "trenie" elektrónu o kryštál. Z predchádajúcich kapitol vieme, že elektrón sa cez dokonalý kryštál pohybuje ako *netlmená* Blochova vlna. Preto zdrojom trenia nie je samotný kryštál, ale jeho *nedokonalosti*, t.j. odchýlky od ideálnej periodicity (napr. defekty, kmity mriežky, atď.).

Budeme preto predpokladať, že driftová rýchlosť spĺňa nasledovnú modifikovanú Newtonovu pohybovú rovnicu

$$m\left(\dot{\mathbf{v}} + \frac{\mathbf{v}}{\tau}\right) = -e\mathbf{E},$$

kde τ je tzv. **relaxačný čas**. Jeho význam ozrejmíme analýzou pohybovej rovnice pri nulovom aplikovanom poli, t.j. rovnice $\dot{\mathbf{v}} = -\frac{\mathbf{v}}{\tau}$. Riešením tejto rovnice je $\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0)e^{-t/\tau}$, teda v našom systéme s trením počiatočná rýchlosť $\mathbf{v}(0)$ relaxuje s charakteristickým časom τ .

Hľadajme teraz riešenie pohybovej rovnice pre driftovú rýchlosť. Zaujímame sa len o stacionárne riešenie $\dot{\mathbf{v}} = 0$, ktoré sa ustáli po zapnutí elektrického poľa **E**. Pre driftovú rýchlosť tak dostaneme $\mathbf{v} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}$. Dosadením tohto výsledku do rovnice (70) a porovnaním s definičným vzťahom $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ tak dostaneme tzv. **Drudeho formulu** pre mernú elektrickú vodivosť

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}.$$
(71)

⁹²Stojí za zmienku, že driftová rýchlosť je obvykle iba malým zlomkom Fermiho rýchlosti.

Všimnime si, že pri odvodení Drudeho formuly pre vodivosť nehral žiadnu rolu fakt, že nosičmi náboja sú elektróny. Takú istú formulu by sme dostali pre akýkoľvek systém častíc s koncentráciou n, relaxačným časom τ a nábojom $\pm e$. Namiesto elektrónov môžu byť nosičmi náboja napríklad ióny v iónových vodičoch alebo v plazme, alebo diery v polovodiči. Celková vodivosť systému potom bude súčtom Drudeho príspevkov od všetkých typov nosičov náboja. Povšimnutiahodné pritom je, že σ závisí iba od štvorca elementárneho náboja a (v súlade s termodynamickými požiadavkami) je vždy kladná, preto z merania vodivosti nemožno rozhodnúť, aké je znamienko nosičov náboja v materiáli.

Cvičenia

1. Ako treba zmeniť formuláciu nerovnovážnej termodynamiky v prípade, kedy študovanými časticami sú fonóny? Ktoré transportné koeficienty sú v tomto prípade nulové?

2. Pre elektrónový plyn s vodivosťou σ pri vedľajšej podmienke $\nabla T = 0$ vypočítajte elektrickú vodivosť σ_Q pri vedľajšej podmienke $\mathbf{j}_Q = 0$. Vysvetlite, prečo vo všeobecnosti vodivosti σ a σ_Q nie sú totožné. Rozhodnite, ktorú z týchto dvoch vodivostí obvykle meriame.

3. Ukážte, že zo zákonov zachovania energie a počtu častíc v jednozložkovom systéme nabitých častíc v stacionárnom prípade vyplýva $\nabla \cdot \mathbf{j}_{Q} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}$. Využite materiálové vzťahy (69) a ukážte, že odtiaľ to vyplýva rovnica $\nabla(\kappa \nabla T) + \rho \mathbf{j}^{2} = T \mathbf{j} \cdot \nabla S$, ktorú možno v homogénnych systémoch s teplotne nezávislými koeficientmi S, κ zjednodušiť na tvar $\kappa \Delta T + \rho \mathbf{j}^2 = 0$.

4. Termoelektrický generátor (termočlánok) je súčiastka, ktorá z externe aplikovaného rozdielu teplôt generuje napätie. Termočlánok je vlastne dvojica drôtov $p \neq n$, ktorých konce sú udržiavané pri (nižšej) teplote T_c , pričom druhé konce týchto drôtov sú vodivo spojené pri (vyššej) teplote T_h . Nech Seebeckove koeficienty drôtov sú S_p a S_n a nech odpory drôtov sú R_p a R_n . Nech je termočlánok pripojený na záťaž s odporom R. Ukážte, že v takom prípade je prúd generovaný termočlánkom daný vzťahom

$$I = \frac{(S_p - S_n)(T_h - T_c)}{R + R_p + R_n}$$
(72)

Návod: termočlánok si predstavte ako baterku, ktorá vyrába z rozdielu teplôt napätie U medzi svorkami A a B, pozri obrázok 43. Predpokladajte, že cez termočlánok tečie prúd I a najprv vypočítajte napätie U. Potom žiadajte, aby spád napätia na záťaži bol U = IR.



Obr. 43: Termočlánok ako baterka, ktorá z rozdielu teplôt generuje napätie U medzi svorkami A a B.

5. Skúmajme drôt valcového tvaru s dĺžkou L a prierezom A, ktorého konce udržiavame pri teplotách $T(x=0) = T_h$ a $T(x=L) = T_c$, pričom $T_h > T_c$. Predpokladajme ďalej, že cez drôt tečie z 0 do L konštantný prúd s hustotou j = I/A. Merný odpor drôtu nech je ρ , jeho Peltierov koeficient nech je Π a jeho tepelná vodivosť nech je κ . Aký veľký je v stacionárnom stave tok tepla $I_Q(x=0)$ vstupujúceho do drôtu? Návod:

(a) Predpokladajte, že joulovsky generované teplo je odvádzané iba samotným drôtom, t.j. zanedbajte tepelné vyžarovanie z drôtu do okolia. Použite výsledky cvičenia 3 a ukážte, že priebeh teploty T(x) vnútri drôtu je popísaný vzťahom $\begin{array}{l} T(x)=T_h+(T_c-T_h)\frac{x}{L}+\frac{\rho j^2}{2\kappa}x(L-x).\\ (b) \ Ukážte, že tok tepla vstupujúceho do drôtu je \end{array}$

$$I_Q(x=0) = \Pi I + A\kappa \frac{T_h - T_c}{L} - \frac{1}{2}RI^2,$$
(73)

kde $R = \rho L/A$ je odpor drôtu.

6.* Účinnosť termoelektrického generátora. Na termočlánok sa možno pozerať ako na tepelný stroj pracujúci medzi teplotami $T_h > T_c$. Tento stroj za jednotku času odoberá teplo $I_Q = I_{Qp} + I_{Qn}$ z tepelného rezervoára s teplotou T_h a koná užitočnú prácu za jednotku času $P = RI^2$ na záťažovom odpore R. Účinnosť η takéhoto stroja možno definovať ako obvykle vzťahom $\eta = P/I_Q$. S pomocou vzťahov (73) a (72) vyjadrite účinnosť termoelektrickej generácie v termočlánku ako funkciu záťažového odpora R a parametrov vodičov p a n v termočlánku: Seebeckových koeficientov S_p a S_n , merných odporov ρ_p a ρ_n , merných tepelných vodivostí κ_p a κ_n , prierezov vodičov A_p a A_n a ich dĺžky L. Využite tiež, že pre Peltierove koeficienty pri teplote T_h platí $(\Pi_p - \Pi_n) = T_h(S_p - S_n).$

(a) Ukážte, že koeficient účinnosti η nadobúda maximálnu hodnotu pri optimálnej záťaži

$$R = (R_p + R_n)\sqrt{1 + Z\overline{T}}; \qquad Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{(A_p\kappa_p + A_n\kappa_n)\left(\frac{\rho_p}{A_p} + \frac{\rho_n}{A_n}\right)}; \qquad \overline{T} = \frac{T_h + T_c}{2}$$

pričom optimálna účinnosť je daná vzťahom

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} f; \qquad f = \frac{\sqrt{1 + Z\overline{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\overline{T}} + \frac{T_c}{T_c}}$$

Teda účinnosť η je oproti účinnosti ideálneho tepelného stroja znížená faktorom 0 < f < 1. (b) Pri daných teplotách T_h, T_c nadobúda faktor f maximálnu hodnotu vtedy, keď je maximálny bezrozmerný koeficient $Z\overline{T}$. Pre danú dvojicu materiálov p a n možno koeficient $Z\overline{T}$ maximalizovať vhodným výberom prierezov A_p a A_n . Ukážte, že optimálna hodnota koeficientu $Z\overline{T}$ je

$$Z\overline{T} = \overline{T} \left(\frac{S_p - S_n}{\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n}}\right)^2$$

Úlohou materiálového výskumu je nájsť takú dvojicu materiálov, pre ktorú je koeficient $Z\overline{T}$ čo najväčší.

7. Peltierovské chladenie. Ak budeme termočlánok z predošlých úloh napájať z externého zdroja prúdom I, potom môžeme odoberať teplo z chladnejšieho rezervoáru s teplotou T_c . Takúto súčiastku teda možno použiť ako chladič.

(a) Nájdite optimálnu hodnotu prúdu I, pri ktorej je tok tepla I_Q odoberaný z chladnejšieho telesa maximálny. Návod: Použite výsledok (73).

(b)* Aký maximálny rozdiel teplôt možno dosiahnuť?

18 Transportné javy: Boltzmannova rovnica

Výpočet transportných koeficientov vo formalizme driftovej rýchlosti neberie do úvahy špecifické vlastnosti materiálov: neprihliada na skutočné disperzné zákony pre elektróny, neberie do úvahy rozdielnosti rozptylových procesov, atď. V tejto prednáške zavedieme formalizmus, ktorý všetky spomenuté úlohy rieši, používajúc **kváziklasické priblíženie**.

Boltzmannova rovnica

Ústrednou veličinou kváziklasickej teórie transportných vlastností je tzv. distribučná funkcia $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, ktorá udáva rozloženie vlnových balíkov v 6-rozmernom fázovom priestore.⁹³ Distribučnú funkciu možno definovať pre akýkoľ vek typ častíc, napr. pre elektróny, fonóny, atď. Pre konkrétnosť budeme študovať distribučnú funkciu pre elektróny, pretože naším cieľom je opis transportných vlastností kovov, a v kovoch elektrónový príspevok k transportu tepla a náboja dominuje. Okrem toho elektrická vodivosť je takmer výlučne daná prenosom náboja elektrónmi, dokonca aj v izolantoch.

Skúmajme pohyb elektrónov v 6-rozmernom fázovom priestore. Predpokladajme, že v čase t sa elektrón nachádza v bode **r** a jeho vlnový vektor je **k**. Okamžitá rýchlosť elektrónu je **v**_k a sila, ktorá naň pôsobí, nech je $\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_k \times \mathbf{B})$. Po uplynutí času dt sa elektrón premiestni do bodu $\mathbf{r} + \mathbf{v}_k dt$ a jeho vlnový vektor bude $\mathbf{k} + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} dt$. Preto distribučná funkcia musí spĺňať rovnicu

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} dt, \mathbf{k} + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} dt, t + dt) = f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} dt.$$

Posledný (tzv. zrážkový) člen opisuje zrážkové procesy: elektrón v stave \mathbf{k}, \mathbf{r} sa môže pod vplyvom zrážky s nejakou poruchou (alebo s iným elektrónom) rozptýliť do iného stavu, alebo naopak elektrón z iného stavu môže po zrážke skončiť v stave \mathbf{k}, \mathbf{r} . Ak ľavú stranu rozvinieme do Taylorovho radu, potom

 $^{^{93}}$ Pre jednoduchosť sa obmedzujeme na skúmanie rozdelenia elektrónov v rámci jediného Blochovho pásu. Vo všeobecnom prípade by sme museli študovať funkcie $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, kde n je pásový index. Pracujeme s distribučnou funkciou pre elektróny v kryštáli s objemom \mathcal{V} a periodickými okrajovými podmienkami, vďaka ktorým nadobúdajú hybnosti diskrétne hodnoty. Distribučná funkcia je pritom normalizovaná nasledovne: $\frac{2}{\mathcal{V}}\sum_{\mathbf{k}}\int d^3\mathbf{r}f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = N$, kde N je celkový počet elektrónov v kryštáli a faktor 2 zohľadňuje spin elektrónu. Teda napr. pre distribučnú funkciu nezávislú od priestorovej súradnice **r** a času máme $2\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} = N$. To znamená, že $f_{\mathbf{k}}$ možno interpretovať ako pravdepodobnosť obsadenia stavu \mathbf{k} .

rovnicu časový vývoj distribučnej funkcie možno popísať v diferenciálnom tvare tzv. **Boltzmannovou** rovnicou

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} + \frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}.$$
(74)

276'+hy na defektor:

 $\frac{\mathbf{F}}{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{F}}{\mathbf{k}} \cdot \frac{\mathbf{F}}{\mathbf$

Obr. 44: Príklady zrážkových procesov, ktoré menia rozdelenie elektrónov v k-priestore.

Venujme sa teraz analýze zrážkového člena. Obmedzíme sa pritom na rozptyl elektrónov na prímesných atómoch alebo na kmitoch mriežky.⁹⁴ Budeme predpokladať, že zrážka je lokálna v **r** priestore. Zrážkový člen $\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$ bude obsahovať kladný príspevok od procesov rozptylu zo všetkých možných stavov **k'** do študovaného stavu **k** a záporný príspevok od rozptylov zo študovaného stavu **k** do všetkých možných stavov **k'**:

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \sum_{\mathbf{k}'} \left[W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) \right].$$

Pravdepodobnosť rozptylu z **k** do **k'** za jednotku času sme označili ako $W_{\mathbf{kk'}}$.⁹⁵ Okrem toho sme započítali, že pravdepodobnosť rozptylu z **k** do **k'** je úmerná pravdepodobnosti $f_{\mathbf{k}}$ obsadenia počiatočného stavu **k**, ako aj pravdepodobnosti $1 - f_{\mathbf{k'}}$ toho, že koncový stav **k'** je (kvôli Pauliho vylučovaciemu princípu) voľný.

Linearizovaná Boltzmannova rovnica

Všimnime si, že Boltzmannova rovnica je vo všeobecnosti zložitou nelineárnou integro-diferenciálnou rovnicou pre funkciu $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$. Ale ak sú aplikované polia malé oproti interným poliam, bude distribučná funkcia elektrónov $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ iba málo odlišná od tzv. lokálnej rovnovážnej Fermiho-Diracovej distribučnej funkcie

$$f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = rac{1}{\exp\left[rac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})}
ight] + 1}.$$

Pripustili sme pritom, že teplota $T(\mathbf{r})$ a chemický potenciál $\mu(\mathbf{r})$ môžu byť pomaly sa meniacimi funkciami polohy \mathbf{r} . Odchýlky distribučnej funkcie od lokálnej rovnovážnej Fermiho-Diracovej distribučnej funkcie $f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ označme $g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t).$$

⁹⁴V obidvoch príkladoch totiž možno poruchu popísať ako dodatočný potenciál. K zrážkovému členu prispievajú aj zrážky elektrónov s elektrónmi. V takom prípade má zrážkový člen zložitejší tvar, preto sa elektrón-elektrónovými rozp-tylmi nebudeme zaoberať.

 $^{^{95}}$ Túto pravdepodobnosť možno určiť z mikroskopických úvah. Napríklad pre rozptyl na nečistotách počítame $W_{\mathbf{kk}'}$ pomocou Fermiho zlatého pravidla v II.4.

Odchýlková funkcia $g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ bude aspoň lineárnou funkciou aplikovaných polí $\mathbf{E}, \mathbf{B}, \nabla T, \nabla \mu$. Ak budeme naviac predpokladať, že polia $\mathbf{E}, \mathbf{B}, \nabla T, \nabla \mu$ sú priestorovo homogénne, potom môžeme očakávať, že odchýlková funkcia nebude závisieť od priestorovej súradnice \mathbf{r} , čiže $g = g(\mathbf{k}, t)$.⁹⁶

Naším cieľom bude zjednodušiť Boltzmannovu rovnicu zanedbaním druhej a vyšších mocnín aplikovaných polí. Na ľavej strane Boltzmannovej rovnice využijeme, že s presnosťou do lineárnych členov v aplikovaných poliach možno neznáme funkcie $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ nahradiť rovnovážnymi funkciami $f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$:

$$\frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \approx \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{k}} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{F} \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon},$$

pretože člen $\frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}}$ je druhého rádu v aplikovaných poliach. Podobne, keďže podľa predpokladu je $\frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}} = 0$, dostávame tiež

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f^{0}}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left(\nabla \mu \frac{\partial f^{0}}{\partial \mu} + \nabla T \frac{\partial f^{0}}{\partial T} \right) = -\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left(\nabla \mu + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla T \right) \frac{\partial f^{0}}{\partial \varepsilon}.$$

Preto linearizovanú Boltzmannovu rovnicu možno písať v tvare

$$\frac{\partial g(\mathbf{k},t)}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left(\mathbf{F} - \nabla \mu - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla T\right) \frac{\partial f^{0}}{\partial \varepsilon} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}.$$

V stacionárnom prípade $\frac{\partial g}{\partial t} = 0$ na ľavej strane nevystupuje neznáma funkcia $g(\mathbf{k}, t)$. Úloha sa teda výrazne zjednodušila, ale ešte stále nie je priamočiara.

Priblíženie relaxačného času

V priblížení relaxačného času nahradíme zrážkový člen výrazom

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\rm coll} = -\frac{g({\bf k},t)}{\tau_{\bf k}},$$

kde $\tau_{\mathbf{k}}$ je tzv. relaxačný čas.⁹⁷ Fyzikálny zmysel relaxačného času vidno z nasledovnej úvahy. Predpokladajme, že študovaný systém sa nenachádza v žiadnom externom poli, ale vznikne v ňom odchýlka od rovnováhy $g(\mathbf{k}, 0)$. Potom časový vývoj tejto odchýlky bude daný Boltzmannovou rovnicou $\frac{\partial g}{\partial t} = -\frac{g}{\tau_{\mathbf{k}}}$ s riešením $g(\mathbf{k}, t) = g(\mathbf{k}, 0) \exp(-t/\tau_{\mathbf{k}})$, teda odchýlka zaniká na časovej škále $\tau_{\mathbf{k}}$.⁹⁸

 ${\rm V}$ priblížení relaxačného času možno linearizovanú Boltzmannovu rovnicu explicitne riešiť. V stacionárnom prípade má riešenie tvar

$$g(\mathbf{k}) = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \tau_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left(\mathbf{F} - \nabla \mu - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla T\right).$$
(75)

Odchýlkovú funkciu v linearizovanej teórii a priblížení relaxačného času (75) je poučné zapísať v tvare $g(\mathbf{k}) = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right) \mathbf{v_k} \cdot \hbar \Delta \mathbf{k}$, kde $\hbar \Delta \mathbf{k} = \tau_{\mathbf{k}} \left(\mathbf{F} - \nabla \mu - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla T\right)$, pretože potom možno celkovú distribučnú funkciu vyjadriť ako $f(\mathbf{k}) = f_{\mathbf{k}}^0 + g(\mathbf{k}) \approx f_{\mathbf{k}-\Delta \mathbf{k}}^0$. Inými slovami, nerovnovážnu distribučnú funkciu $f(\mathbf{k})$ dostaneme z rovnovážnej distribučnej funkcie $f_{\mathbf{k}}^0$ posunutím $\mathbf{k} \to \mathbf{k} - \Delta \mathbf{k}$. Stojí za povšimnutie, že v kovoch je vďaka nerovnosti $|\Delta \mathbf{k}| \ll k_F$ nerovnovážne prerozdelenie elektrónov veľké iba v tesnej blízkosti Fermiho plochy.

Termoelektrické javy

Odteraz sa obmedzíme na skúmanie tansportu v nulovom aplikovanom magnetickom poli. V takomto prípade možno písať

⁹⁶V tejto úvahe zanedbávame trenie elektrónov o povrch drôtu, kvôli ktorému by funkcia $g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ pri povrchu drôtu mala byť zmenšená oproti jej hodnote hlboko vnútri vzorky. Očakávame, že v dostatočne masívnych materiáloch možno podobné povrchové efekty zanedbať.

⁹⁷Relaxačný čas môže závisieť od tvaru funkcie $g(\mathbf{k})$. Rôznym transportným procesom (napr. elektrickej vodivosti, tepelnej vodivosti, atď.) zodpovedajú rôzne odchýlky od rovnováhy $g(\mathbf{k})$, preto im treba priradiť rôzne relaxačné časy. Podobný jav skúmame v II.4.

⁹⁸Všimnime si, že nebyť zrážkového člena, odchýlka $g(\mathbf{k}, 0)$ od rovnovážnej distribučnej funkcie by sa v čase nemenila. Teda dokonca aj pri popise ideálneho plynu sme implicitne museli predpokladať, že existujú (infinitezimálne slabé) zrážkové procesy, ktoré sú zodpovedné za ustanovenie rovnováhy.

 $\mathbf{F} - \nabla \mu = -e\mathbf{E} - \nabla \mu = -e\mathbf{E}'$, kde sme opäť zaviedli efektívne elektrické pole, ktoré je gradientom elektrochemického potenciálu. Podobne ako pri fenomenologickom popise budeme namiesto \mathbf{E}' písať jednoducho \mathbf{E} .

Podľa prednášky 17 je elektrická prúdová hustota daná vzťahom (70), t.j. $\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}$, a hustota prúdu tepla je daná vzťahom (61) , t.j. $\mathbf{j}_Q = \mathbf{j}_U - \mu \mathbf{j}_N$, kde $\mathbf{j}_N = n\mathbf{v}$ je hustota prúdu častíc a \mathbf{j}_U je hustota prúdu energie. Ak teraz pripustíme, že každý elektrón sa pohybuje inou rýchlosťou, výrazy pre jednotlivé prúdové hustoty je prirodzené zovšeobecniť nasledovným spôsobom:

$$\mathbf{j}_{N} = \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}}; \qquad \mathbf{j} = \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} (-e) f_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}}; \qquad \mathbf{j}_{U} = \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}}; \qquad \mathbf{j}_{Q} = \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) f_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}},$$

kde sme predpokladali, že objem vzorky je \mathcal{V} a faktory 2 zohľadňujú, že každý stav k je rovnako obsadený elektrónmi so spinmi \uparrow a \downarrow . Využili sme tiež, že elektrón v stave k nesie náboj -e, energiu $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ a "teplo" $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$. Explicitne sme zároveň využili nezávislosť distribučnej funkcie $f_{\mathbf{k}}$ od priestorovej súradnice \mathbf{r} .

Všimnime si teraz, že príspevky od rovnovážnej časti $f^0_{\mathbf{k}}$ k prúdovým hustotám sú nulové, pretože sú integrálmi zo súčinov párnej a nepárnej funkcie **k**. Tak to aj má byť, pretože v rovnováhe by všetky prúdové hustoty mali byť nulové. Preto k prúdovým hustotám prispieva iba odchýlková funkcia:

$$\mathbf{j} = \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} (-e) g_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}}; \qquad \mathbf{j}_Q = \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) g_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}}.$$

Po dosadení explicitného výrazu pre odchýlkovú funkciu (75) tak dostávame

$$\mathbf{j} = \frac{2(-e)^2}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \tau_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} + \frac{2(-e)}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \tau_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (-\nabla T),$$

$$\mathbf{j}_{Q} = \frac{2(-e)}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \tau_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} + \frac{2}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \frac{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2}{T} \tau_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (-\nabla T).$$

Prúdové hustoty j a \mathbf{j}_Q teda môžeme písať v tenzorovej forme konzistentnej s fenomenologickou formulou (69):

$$j_{i} = \sigma_{ij}E_{j} + K_{ij}\left(-\frac{\partial T}{\partial x_{j}}\right),$$

$$j_{Qi} = TK_{ij}E_{j} + \kappa_{0ij}\left(-\frac{\partial T}{\partial x_{j}}\right).$$

Všimnime si, že náš výpočet je konzistentný s Onsagerom predpovedanou symetriou koeficientov medzi šesticou tokov j_i, j_{Qi} a šesticou afinít $\frac{1}{T}E_j, -\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x_j}$.

Transformujme teraz sumu cez \mathbf{k} na trojrozmerný integrál, ktorý premeníme na integrál cez šupky medzi energetickými vrstvami podľa (32):

$$\frac{1}{\mathcal{V}}\sum_{\mathbf{k}} = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \frac{1}{(2\pi)^3\hbar} \int d\varepsilon \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}}=\varepsilon} \frac{d^2\mathbf{k}}{v_{\mathbf{k}}}.$$
(76)

Ak zavedieme pomocnú tenzorovú funkciu $\Sigma_{ij}(\varepsilon)$, ktorá meria pohyblivosť elektrónov s energiou ε ,

$$\Sigma_{ij}(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^3\hbar} \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}}=\varepsilon} \frac{d^2\mathbf{k}}{v_{\mathbf{k}}} \tau_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}i} v_{\mathbf{k}j}$$

potom pre tenzor mernej elektrickej vodivosti σ_{ij} , tenzor $K_{ij} = (\sigma S)_{ij}$ a tenzor mernej tepelnej vodivosti κ_{0ij} dostávame nasledovné vzťahy:⁹⁹

$$\sigma_{ij} = (-e)^2 \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \Sigma_{ij}(\varepsilon),$$

$$K_{ij} = \frac{-e}{T} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) \Sigma_{ij}(\varepsilon),$$

$$\kappa_{0ij} = \frac{1}{T} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 \Sigma_{ij}(\varepsilon).$$
(77)

Symetria tenzora Σ_{ij} je diktovaná symetriou kryštálu. V cvičení 2 ukážeme, že v kubických kryštáloch je tenzor Σ_{ij} izotrópny, $\Sigma_{ij} = \Sigma \delta_{ij}$, ale v kryštáloch s nižšou symetriou Σ_{ij} nie je izotrópny a napríklad prúd vo všeobecnosti nemá smer aplikovaného poľa. Z formuly pre Σ_{ij} však vidno, že tenzor Σ_{ij} je vždy symetrický, $\Sigma_{ij} = \Sigma_{ji}$, v súlade s Onsagerovou teóriou.

Výrazy (77) platia všeobecne pre akýkoľvek materiál. Odteraz sa zameriame na diskusiu transportných vlastností kovov. V kovoch pri teplotách $T \ll \varepsilon_F$ možno integrál podľa ε počítať pomocou Sommerfeldovho rozvoja (43). Ak sa obmedzíme na prvé konečné príspevky k Sommerfeldovmu rozvoju, pre **transportné koeficienty kubických kovov**

⁹⁹Transportné koeficienty sú rôzne váhovanými integrálmi funkcie $\Sigma_{ij}(\varepsilon)$. Váhový faktor je súčinom faktora pre typ prúdu a faktora pre typ pôsobiacej afinity: elektrický prúd a odozva na elektrické pole sú váhované faktorom -e, kým tepelný prúd a odozva na gradient teploty sú váhované faktorom $\varepsilon - \mu$.

potom dostávame¹⁰⁰

$$\sigma = e^2 \Sigma(\mu); \qquad S = \frac{K}{\sigma} = -\frac{\pi^2}{3e} \frac{T \Sigma'(\mu)}{\Sigma(\mu)}; \qquad \kappa_0 = \frac{\pi^2}{3} T \Sigma(\mu).$$

V cvičení 3 ukážeme, že za istých zjednodušujúcich podmienok je merná vodivosť kovov popísaná Drudeho formulou (71). Hoci vo všeobecnom prípade Drudeho formula kvantitatívne neplatí, často sa používa na kvalitatívnu analýzu transportných meraní. Teplotná závislosť vodivosti sa napr. interpretuje teplotnou závislosťou relaxačného času na Fermiho ploche τ : čím je teplota vyššia, tým viac vybudených fonónov je v systéme a tým viac existuje rozptylových procesov. Takto možno jednoducho vysvetliť, prečo merný odpor kovov rastie s teplotou.

Všimnime si, že Seebeckov koeficient S je nenulový iba v systémoch, k vodivosti ktorých prispievajú rozdielnou mierou elektróny nad a pod Fermiho plochou. Ak vodivosť je dominovaná elektrónmi s energiou $\varepsilon > \mu$, t.j. ak $\sigma' > 0$, potom termonapätie je záporné, S < 0. Naopak, ak je vodivosť dominovaná elektrónmi s energiou $\varepsilon < \mu$, t.j. dierami pod Fermiho plochou, potom S > 0. Znamienko termonapätia je teda meradlom znamienka dominantných voľných nosičov náboja. Pretože obvykle $\frac{T\sigma'}{\sigma} \sim \frac{T}{\varepsilon_F} \ll 1$, typická hodnota Seebeckovho koeficientu v kovoch pri izbovej teplote je malá: 1-10 μ V/K, pozri tabuľku 10.

	Cr	Fe	Ti	Cu	Ag	V	$^{\mathrm{Pb}}$	Al	Mn	Ni	Co
$S \; (\mu V/K)$	21.8	15	9.1	1.8	1.5	0.23	-1	-1.7	-9.8	-19.5	-30.8

Tabuľka 10: Seebeckove koeficienty S niektorých kovov pri izbovej teplote. Poznámka: z experimentov v zapojení podľa obrázku 43 možno určiť iba rozdiely Seebeckovýck koeficientov rôznych materiálov, pozri (72). Ak však v jednom z ramien termočlánku použijeme supravodič, potom (pri nízkych teplotách, kedy je supravodič v supravodivom stave a jeho Seebeckov koeficient je identicky nulový) možno priamo určiť absolútnu hodnotu S skúmaného materiálu. Pri vyšších teplotách možno určiť absolútnu hodnotu S meraním derivácie¹⁰¹ $\frac{\partial S}{\partial T}$ a následným integrovaním $S(T)-S(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{\partial S}{\partial T} dT$.

Cvičenia

1. Nakreslite graf odchýlkovej funkcie (75) pre jednorozmerný kov pri teplote $T \ll \varepsilon_F$:

(a) v homogénnom elektrickom poli ${\cal E}$

(b) v homogénnom poli $-\nabla T$

(c) Odhadnite veľkosť prúdových hustô
tja j_Q v prípadoch (a) a (b). V akom prípad
e môže byť Seebeckov koeficient nenulový?

2. Ukážte, že v kubickom kryštáli je tenzor Σ_{ij} izotrópny. Aký tvar tenzora Σ_{ij} treba očakávať v tetragonálnych materiáloch?

3. Ukážte, že pre izotrópny disperzný zákon $\varepsilon = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$ a pre relaxačný čas $\tau(\varepsilon_{\mathbf{k}})$, ktorý závisí iba od energie elektrónu $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, je merná elektrická vodivosť plynu elektrónov s koncentráciou n popísaná Drudeho formulou $\sigma = \frac{ne^2 \tau(\mu)}{m^*}$.

4. Wiedemannov-Franzov zákon.

(a) Ukážte, že pre elektrónový príspevok k mernej tepelnej vodivosti kovov platí $\kappa \approx \kappa_0$.

(b) Predpokladajte, že dominantným príspevkom k mernej tepelnej vodivosti kovu je príspevok od elektrónov. Ukážte, že potom platí tzv. Wiedemannov-Franzov zákon, t.j. že podiel mernej tepelnej a elektrickej vodivosti kovu $\frac{\kappa}{\sigma}$ je daný iba fundamentálnymi konštantami a absolútnou teplotou. Podiel však nezávisí od materiálových parametrov.

5.* Fonónová tepelná vodivosť. Ukážte, že v priblížení relaxačného času prispievajú fonóny k tenzoru mernej tepelnej vodivosti nasledovne:

$$\kappa_{ij}^{\rm phon} = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\lambda \mathbf{k}} \hbar \omega_{\lambda \mathbf{k}} \frac{\partial n_{\lambda \mathbf{k}}}{\partial T} \tau_{\lambda \mathbf{k}} v_{\lambda \mathbf{k}}^i v_{\lambda \mathbf{k}}^j,$$

kde suma beží cez fonónové vetvy λ a vlnové vektory **k** v 1.BZ a $n_{\lambda \mathbf{k}}$ je rovnovážne Boseho-Einsteinovo rozdelenie pre fonóny (s nulovým chemickým potenciálom). Ukážte ďalej, že v izotrópnom systéme možno mernú tepelnú vodivosť fonónov vyjadriť v tvare

$$\kappa^{\rm phon} = \frac{1}{3\mathcal{V}} \sum_{\lambda \mathbf{k}} \hbar \omega_{\lambda \mathbf{k}} \frac{\partial n_{\lambda \mathbf{k}}}{\partial T} l_{\lambda \mathbf{k}} v_{\lambda \mathbf{k}},$$

 100 V obvyklých jednotkách, v ktorých $k_B \neq 1$, pre Seebeckov koeficient a mernú tepelnú vodivosť κ_0 kovov dostávame

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \frac{T\Sigma'(\mu)}{\Sigma(\mu)}; \qquad \kappa_0 = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T\Sigma(\mu).$$

¹⁰¹Pozri cvičenie 17.3, podľa ktorého sa joulovská hustota tepelného výkonu v prítomnosti teplotného gradientu mení z $\rho \mathbf{j}^2$ na $\rho \mathbf{j}^2 - T \frac{\partial S}{\partial T} \mathbf{j} \cdot \nabla T$; pomocou tohto tzv. Thomsonovho javu možno zmerať teplotnú závislosť Seebeckovho koeficientu.

19 Polovodiče

Polovodiče sú izolanty s pomerne malým zakázaným pásom Δ , napríklad v kremíku pri izbovej teplote $\Delta \approx 1.14$ eV. V tejto prednáške preskúmame ich elektrické vlastnosti: Najprv definujeme pojem diery a potom preskúmame, koľko tepelne excitovaných častíc existuje pri izbovej teplote v dokonale čistých polovodičoch. Následne ukážeme, že za normálnych okolností je vodivosť polovodičov určovaná nečistotami v kryštáli.

Pojem diery

Skúmajme takmer plne obsadený pás s malým počtom neobsadených stavov. Pracujme v kváziklasickom priblížení, t.j. pod pojmom elektrón si predstavme vlnový balík ako v prednáške 16. Úplnú informáciu o rozdelení elektrónov možno v takomto prípade efektívne získať vymenovaním neobsadených stavov. S každým neobsadeným stavom možno asociovať novú časticu, tzv. dieru. Prekladový slovník medzi elektrónovým jazykom (dolný index e) a dierovým jazykom (dolný index h) je nasledovný:

Poloha, hybnosť, zrýchlenie: Ak elektrón chýba v bode \mathbf{r}_e , potom diera sa nachádza v bode $\mathbf{r}_h = \mathbf{r}_e$. Keď že toto stotožnenie platí pre všetky časy t, t.j. dierový vlnový balík opisuje tú istú trajektóriu ako elektrónový vlnový balík, pre rýchlosti musí platiť $\mathbf{v}_h = \dot{\mathbf{r}}_e = \mathbf{v}_e$ a podobne pre zrýchlenia musí platiť $\dot{\mathbf{v}}_h = \dot{\mathbf{r}}_e = \mathbf{v}_e$ a podobne pre zrýchlenia musí platiť $\dot{\mathbf{v}}_h = \dot{\mathbf{v}}_e$.

Náboj, spin, kvázihybnosť, energia a prúd nesený dierou zodpovedajúcou absencii elektrónu v stave \mathbf{k}_e s priemetom spinu σ_e :

(i) Diera je absencia elektrónu s nábojom $q_e = -e$, preto náboj diery je $q_h = +e$.

(ii) Keď že celkový spin plne obsadeného pásu je nulový, priemet spinu s neobsadeným stavom je $-\sigma_e$. Preto priemet spinu diery definujeme vzťahom $\sigma_h = -\sigma_e$.

(iii) Keďže celková kvázihybnosť plne obsadeného pásu je nulová, kvázihybnosť pásu s neobsadeným stavom \mathbf{k}_e je $-\hbar \mathbf{k}_e$. Preto kvázihybnosť diery definujeme vzťahom $\hbar \mathbf{k}_h = -\hbar \mathbf{k}_e$.

(iv) Nech disperzia elektrónov je $\varepsilon_e(\mathbf{k}_e)$. Potom energia plného pásu po vybratí jedného elektrónu sa zmení o $-\varepsilon_e(\mathbf{k}_e)$. Energia diery preto je $\varepsilon_h(\mathbf{k}_h) = -\varepsilon_e(\mathbf{k}_e)$.

(v) Z definícií energie a hybnosti možno odvodiť rýchlosť diery

$$\mathbf{v}_{h} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{h}(\mathbf{k}_{h})}{\partial \mathbf{k}_{h}} = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{e}(\mathbf{k}_{e})}{\partial \mathbf{k}_{h}} = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{e}(\mathbf{k}_{e})}{\partial \mathbf{k}_{e}} \frac{\partial \mathbf{k}_{e}}{\partial \mathbf{k}_{h}} = \mathbf{v}_{e}$$

v zhode s predstavou o zhodných trajektóriách elektrónu a diery.

(vi) Prúd nesený plne obsadeným pásom je nulový. Elektrón v stave \mathbf{k}_e by niesol prúd $-e\mathbf{v}_e$. Preto diera nesie prúd $+e\mathbf{v}_e = +e\mathbf{v}_h$. Rovnaký výsledok dostaneme aj z predstavy o diere ako o častici s nábojom +e a rýchlosťou \mathbf{v}_h .

(vii) Medzi tenzormi efektívnej hmotnosti v dierovom a elektrónovom obraze platí vzťah

$$\left(\frac{1}{m_h^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_h(\mathbf{k}_h)}{\partial k_{i,h} \partial k_{j,h}} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_e(\mathbf{k}_e)}{\partial k_{i,e} \partial k_{j,e}} = -\left(\frac{1}{m_e^*}\right)_{ij}.$$

Pohybová rovnica pre elektrón je $\hbar \dot{\mathbf{k}}_e = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_e \times \mathbf{B})$. Ak využijeme vzťahy $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$ a $\mathbf{v}_h = \mathbf{v}_e$, túto pohybovú rovnicu môžeme zapísať v tvare $\hbar \dot{\mathbf{k}}_h = +e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_h \times \mathbf{B})$ a výsledok môžeme interpretovať ako pohybovú rovnicu pre dieru, t.j. časticu s nábojom +e. V systéme s izotrópnou efektívnou hmotnosťou preto pre zrýchlenie diery platí

$$\dot{\mathbf{v}}_{h} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{h}(\mathbf{k}_{h})}{\partial \mathbf{k}_{h}} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^{2} \varepsilon_{h}(k_{h})}{\partial k_{h}^{2}} \dot{\mathbf{k}}_{h} = \frac{e}{m_{h}^{*}} (\mathbf{E} + \mathbf{v}_{h} \times \mathbf{B}).$$

Analogickým postupom možno ukázať, že v elektrónovom obraze platí $\dot{\mathbf{v}}_e = \frac{-e}{m_e^*} (\mathbf{E} + \mathbf{v}_e \times \mathbf{B})$. Ak teraz využijeme vzťahy $m_e^* = -m_h^*$ a $\mathbf{v}_h = \mathbf{v}_e$, ľahko nahliadneme, že $\dot{\mathbf{v}}_h = \dot{\mathbf{v}}_e$. Tento výsledok súhlasí s predstavou o zhodných trajektóriách elektrónu a diery.



Obr. 45: Vľavo: porovnanie popisu (toho istého) chýbajúceho elektrónu v elektrónovom a dierovom obraze. Vpravo: disperzný zákon pre vodivostný a valenčný pás modelového supravodiča (v elektrónovom obraze). Zobrazené sú aj (viazané) donorové a (antiviazané) akceptorové hladiny.

Koncentrácia vlastných nosičov

Skúmajme modelový polovodič s vodivostným pásom s disperziou $\varepsilon_c(\mathbf{k}) = \Delta + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_c^*}$ a s valenčným pásom s disperziou $\varepsilon_v(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_v^*}$.¹⁰² Jednoduchou modifikáciou výsledkov z prednášky 12 pre hustotu stavov vo vodivostnom a valenčnom páse dostaneme

$$N_c(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon - \Delta}; \qquad N_v(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m_v^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{-\varepsilon}.$$

Pri teplote T = 0 v dokonalom polovodiči niet voľných nosičov náboja. Pri konečnej teplote bude časť elektrónov z valenčného pásu tepelne excitovaná do vodivostného pásu. Ak chemický potenciál označíme μ , potom koncentrácia vodivostných elektrónov bude

$$n = 2 \int_{\Delta}^{\infty} d\varepsilon N_c(\varepsilon) f(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{\Delta}^{\infty} \frac{d\varepsilon \sqrt{\varepsilon - \Delta}}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1}.$$

Ak budeme predpokladať, že $\Delta-\mu\gg T,$ potom Fermiho-Diracovu štatistiku možno nahradiť Boltzmannovou a preto

$$n \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{\Delta}^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon - \Delta} e^{(\mu - \varepsilon)/T}$$

Ak ďalej využijeme, že $\int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-x} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$, pre koncentráciu vodivostných elektrónov dostaneme

$$n = n_0(T)e^{(\mu - \Delta)/T}; \qquad n_0(T) = 2\left(\frac{m_c^* T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$
(78)

Podobne počítajme koncentráciu p
 dier vo valenčnom páse, pričom predpokladajme, že $\mu \gg T$:

$$p = 2 \int_{-\infty}^{0} d\varepsilon N_v(\varepsilon) \left[1 - f(\varepsilon)\right] \approx 2e^{-\mu/T} \int_{0}^{\infty} d\varepsilon N_v(-\varepsilon) e^{-\varepsilon/T}.$$

Teda koncentráciu vodivostných dier možno zapísať v analogickom tvare ako pre elektróny:

$$p = p_0(T)e^{-\mu/T}; \quad p_0(T) = 2\left(\frac{m_v^*T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$
(79)

 $^{^{102}}$ Spomínané disperzné vzťahy pre elektróny a diery dostávame ako Taylorove rozvoje v okolí jediného minima vodivostného pásu a jediného maxima valenčného pásu. Predpokladáme pritom, že obidva extrémy ležia v bode $\mathbf{k} = 0$ a že hmotnosť v okolí extrému je izotrópna. Skutočná pásová štruktúra reálnych polovodičov je podstatne komplikovanejšia, napr. pásová štruktúra kremíka je popísaná v III.1.

Dostali sme teda vzorce pre n a p ako funkcie chemického potenciálu μ . Všimnime si, že súčin np nezávisí od chemického potenciálu:

$$np = n_i^2; \qquad n_i = 2\left(\frac{T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (m_c^* m_v^*)^{3/4} e^{-\frac{\Delta}{2T}}.$$
(80)

Tento vzťah platí všeobecne, aj pre dopované kryštály, pokiaľ chemický potenciál leží dostatočne ďaleko od minima vodivostného pásu a od maxima valenčného pásu.

V špeciálnom prípade ideálneho kryštálu z elektrickej neutrality vyplýva $n = p = n_i$, teda n_i má význam koncentrácie vlastných nosičov náboja (tzv. intrinzickej koncentrácie). Napríklad pre Si pri izbovej teplote $n_i \sim 10^{16} \text{ m}^{-3}$. Neskôr ukážeme, že ak nevyvinieme špeciálne úsile na vyčistenie kremíka, potom koncentrácia voľných nosičov náboja bude určovaná koncentráciou nečistôt.

Nakoniec počítajme chemický potenciál nedopovaného polovodiča. Z podmienky $n = n_i$ dostaneme

$$\mu = \frac{\Delta}{2} + \frac{3T}{4} \ln \frac{m_v^*}{m_c^*}.$$

Teda chemický potenciál dokonalej vzorky sa nachádza v blízkosti stredu zakázaného pásu. Podmienky aplikability našej teórie $\Delta - \mu \gg T$ a $\mu \gg T$ sa teda redukujú na podmienku $\Delta \gg 2T$. Pre kremík pri izbovej teplote je táto podmienka dobre splnená.



Obr. 46: Základné typy bodových defektov v kryštáloch.

Bodové defekty

Príkladmi "bodových" defektov kryštálov, t.j. defektov lokalizovaných v malej oblasti, sú vakancia (t.j. absencia atómu v mriežkovom bode), intersticiál (t.j. dodatočný atóm umiestnený v priestore medzi regulárnymi bodmi mriežky) a substitučná prímes (t.j. atóm iného prvku v regulárnej mriežkovej polohe), pozri obrázok 46.

Pri konečnej teplote budú v rovnovážnom kryštáli nevyhnutne existovať bodové defekty. Uvažujme pre jednoduchosť iba jeden typ defektov a označme energiu jedného defektu ε . Skúmajme konečný kryštál s N atómami a predpokladajme, že počet defektov N_d je malý, $N_d \ll N$. Potom prírastok voľnej energie kryštálu spôsobený defektami bude

$$F(N_d) = N_d \varepsilon - TS(N_d), \qquad S(N_d) = \ln \left(\begin{array}{c} N\\ N_d \end{array}\right) = \ln \frac{N!}{(N - N_d)! N_d!} \approx N_d \ln \frac{N}{N_d}$$

kde entropia defektov $S(N_d)$ je odhadnutá ako logaritmus počtu rôznych konfigurácií kryštálu. V poslednej rovnici sme použili Stirlingovu formulu pre logaritmus veľkých čísel, ln $N! \approx N \ln N - N$. Rovnovážnu koncentráciu dostaneme minimalizáciou voľnej energie F, $\partial F/\partial N_d = 0$. Po úprave dostávame

$$n_d = \frac{N_d}{N} = e^{-\varepsilon/T}$$

Všimnime si, že rovnovážna koncentrácia defektov rastie s teplotou. Kryštály obvykle rastú pri vysokých teplotách, kedy sa do nich dostáva vysoká koncentrácia defektov. V kryštalickom stave sú defekty málo pohyblivé, preto pri ochladení typicky v kryštáli ostáva vyšší než rovnovážny počet defektov. Neskôr uvidíme, že ak koncentrácia nabitých defektov je aspoň porovnateľná s intrinzickou koncentráciou nosičov náboja n_i , vodivosť vzorky bude silne závisieť od počtu defektov.

Prímesné stavy

Elektrické vlastnosti polovodičov sú dominantne ovplyvnené prímesami s počtom valenčných elektrónov rôznym od počtu valenčných elektrónov hostiteľských prvkov. Uvažujme pre konkrétnosť prímesi v kremíku. Dá sa očakávať, že obzvlášť jednoducho sa do mriežky Si budú zabudovávať susedné prvky z Mendelejevovej periodickej tabuľky prvkov, fosfor a hliník (počty neutrónov sú pre elektrické vlastnosti viac-menej irelevantné, preto ich neuvádzame):

Donorové stavy

Oproti kremíku má fosfor viac o jeden protón a jeden elektrón. Prebytočný protón vytvára v mieste fosforu dodatočný príťažlivý potenciál. Z výsledkov pre semiklasickú dynamiku Blochových elektrónov vieme, že ak dodatočný potenciál možno považovať za pomaly sa meniaci, potom dodatočný elektrón, ktorý obsadzuje stavy z vodivostného pásu, možno popísať hamiltoniánom

$$H_c = \varepsilon_c(\mathbf{p}/\hbar) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} = \Delta + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_c^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r},$$

kde ϵ_s je (statická) relatívna permitivita kremíka, pozri napr. III.2. Ide teda o problém podobný atómu vodíka. Spektrum hamiltoniánu H_c preto obsahuje rozptylové (neviazané) stavy s energiou $\varepsilon > \Delta$ a viazané stavy s energiou $\varepsilon < \Delta$. Energia základného donorového stavu je¹⁰³

$$\varepsilon_D = \Delta - \frac{m_c^*}{m\epsilon_s^2} \frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2} = \Delta - \frac{m_c^*}{m\epsilon_s^2} \times 13.6 \text{eV} \approx \Delta - 0.045 \text{eV},$$

kde *m* je hmotnosť elektrónu vo vákuu. Väzobná energia donorového stavu fosforu 0.045 eV je omnoho menšia ako 13.6 eV pre atóm vodíka. Je to spôsobené jednak malou efektívnou hmotnosťou vo vodivostnom páse $\frac{m_c^*}{m} \approx 0.2$, ako aj veľkou relatívnou permitivitou $\epsilon_s \approx 11.7$. Polomer základného stavu je $a_B^* = \frac{m\epsilon_s}{m_c^*} a_B \sim 3.1$ nm, teda je omnoho väčší než mriežková konštanta. Stavy s vyššou energiou sú ešte väčšmi delokalizované. Preto kváziklasické priblíženie pre hamiltonián H_c bolo prípustné.

Akceptorové stavy

Hliník má oproti kremíku o jeden protón a jeden elektrón menej. Elektrón chýba vo valenčnom páse. V kváziklasickom priblížení (*v elektrónovom obraze*) je preto hamiltonián pre akceptorové stavy

$$H_v^e = \varepsilon_v(\mathbf{p}/\hbar) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} = -\frac{\mathbf{p}^2}{2m_v^*} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r}.$$

Potenciálna energia zodpovedá odpudzovaniu, pretože v mieste atómu hliníka existuje záporný efektívny jadrový náboj. *V dierovom obraze* preto máme

$$H_v^h = -H_v^e = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_v^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r}$$

teda kladne nabitá diera je priťahovaná k jadru hliníka. V dierovom obraze teda existujú dva typy riešení: rozptylové stavy pri $\varepsilon^h > 0$ a viazané stavy pri $\varepsilon^h < 0$, pričom energia základného stavu je

$$\varepsilon_A^h = -\frac{m_v^*}{m\epsilon_s^2} \frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2} = -\frac{m_v^*}{m\epsilon_s^2} \times 13.6 \text{eV} \approx -0.057 \text{eV}.$$

Pri teplote T = 0 teda diera sedí v základnom stave, ktorý je viazaný k jadru hliníka. Nízkej väzobnej energii opäť zodpovedá veľký polomer základného stavu, čiže kváziklasické priblíženie je opäť zdôvodnené.

V elektrónovom jazyku viazané¹⁰⁴ akceptorové stavy existujú pri energiách $\varepsilon^e > 0$ a rozptylové stavy pri $\varepsilon^e < 0$. Je dôležité si uvedomiť, že celkový počet viazaných a rozptylových akceptorových stavov je taký istý, ako počet stavov vo valenčnom páse ideálneho kryštálu (ktorý má plne obsadený valenčný pás). Keď že však počet elektrónov v kryštáli dopovanom jedným atómom hliníka je o 1 menší než v ideálnom kryštáli, znamená to, že pri nulovej teplote je najvyššia akceptorová hladina s energiou $\varepsilon^e_A = 0.057$ eV obsadená iba jedným elektrónom, t.j. v dierovom jazyku je v nej jedna diera.

Štatistika nosičov náboja v dopovaných polovodičoch

Výnimočnosť polovodičov spočíva v tom, že vzdialenosti medzi energiami prímesných stavov ε_D a ε_A

 $^{^{103}}$ Vzorce pre energiu základného stavu a jeho polomer dostaneme zo vzorcov pre atóm vodíka nahradením hmotnosti elektrónu m efektívnou hmotnosťou m_c^* a nahradením permitivity vákua ϵ_0 permitivitou kryštálu $\epsilon_0 \epsilon_s$.

¹⁰⁴Niekedy sa tieto stavy nazývajú antiviazané, lebo ich energia je vyššia než maximálna dovolená energia stavov valenčného pásu v dokonalom kryštáli.

a energiami hrán pásov Δ a 0 sú porovnateľné s izbovou teplotou.¹⁰⁵ Preto očakávame, že pri izbovej teplote sú prímesné stavy ionizované a do vodivostného a valenčného pásu sa dostanú tzv. voľné nosiče náboja. V tomto odstavci vypočítame ich koncentrácie n a p.

Skúmajme polovodič s koncentráciou donorov N_D a koncentráciou akceptorov N_A . Naším cieľom je určiť koncentráciu n voľných elektrónov, t.j. elektrónov v rozptylových a nie vo viazaných stavoch vo vodivostnom páse, a koncentráciu p voľných dier vo valenčnom páse. Nech N_D^+ je koncentrácia ionizovaných donorov, t.j. tých donorov, ktorých viazané stavy sú prázdne a ktoré sú preto efektívne kladne nabité. Podobne nech koncentrácia ionizovaných akceptorov je N_A^- . Aby bol kryštál elektricky neutrálny, musia byť koncentrácie kladných a záporných objektov rovnaké:

$$n + N_A^- = p + N_D^+.$$
(81)

Odteraz sa obmedzíme na skúmanie teplôt, pri ktorých chemický potenciál leží medzi energiami viazaných stavov ε_D a ε_A , ale dostatočne ďaleko od nich: $\varepsilon_A + T \ll \mu \ll \varepsilon_D - T$. V takom prípade sú všetky prímesi ionizované, čiže $N_D^+ \approx N_D$ a $N_A^- \approx N_A$, pozri cvičenie 3. V skúmanom intervale teplôt možno neznáme n, p určiť riešením systému rovníc $n - p = N_D - N_A$ a univerzálne platnej rovnice (80). Riešením je

$$n = \frac{N_D - N_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_D - N_A}{2}\right)^2 + n_i^2}, \qquad p = -\frac{N_D - N_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_D - N_A}{2}\right)^2 + n_i^2}.$$
 (82)

Intrinzický režim

Pre veľmi vysoké teploty, kedy $n_i(T) \gg |N_D - N_A|$, z rovnice (82) dostaneme $n = p = n_i$, teda koncentrácie voľných elektrónov a dier sú rovnaké ako v intrinzickom prípade.



Obr. 47: Teplotná závislosť koncentrácie voľných elektrónov v kremíku s koncentráciou donorov $N_D = 10^{21} \text{ m}^{-3}$ a bez akceptorov. V intervale teplôt cca 100-500 K sa realizuje saturačný režim. V limite vysokých teplôt sa realizuje intrinzický režim, kým v limite nízkych teplôt prímesné stavy prestávajú byť ionizované.

Saturačný režim

Opačná limita, kedy $n_i(T) \ll |N_D - N_A|$, sa nazýva saturačným režimom, pretože koncentrácia majoritných nosičov náboja je daná koncentráciami prímesí:

(a) Dopovanie typu n: v tomto prípade $N_D > N_A$, preto z rovnice (82) dostávame

$$n \approx N_D - N_A; \qquad p \approx \frac{n_i^2}{N_D - N_A},$$
(83)

teda $n \gg p$ a majoritnými nosičmi náboja sú voľné elektróny.

¹⁰⁵Polovodiče teda možno definovať ako materiály s nízkou väzobnou energiou prímesných stavov, t.j. s nízkou hodnotou renormalizačného faktora $\frac{m^*}{m\epsilon_s^2}$. Keďže však $\frac{m^*}{m} \propto \Delta$ (pozri cvičenie 15.3) a $\epsilon_s \propto \Delta^{-2}$ (pozri prednášku 22), malú hodnotu renormalizačného faktora možno obvykle docieliť malou hodnotou šírky zakázaného pásu Δ .

(b) Dopovanie typu p: v tomto prípade $N_A > N_D$, preto z rovnice (82) dostávame

$$p \approx N_A - N_D; \qquad n \approx \frac{n_i^2}{N_A - N_D},$$
(84)

teda $p \gg n$ a majoritnými nosičmi náboja sú voľné diery.

Treba si uvedomiť, že výsledky (83,84) platia iba v obmedzenom intervale teplôt, pozri obrázok a cvičenie 5.

Cvičenia

1. (a) Porovnajte elektrónový a dierový obraz pohybu jediného absentujúceho elektrónu v kryštáli s inak plne zaplneným pásom. Skúmajte pohyb v homogénnom elektrickom poli a pracujte v priblížení relaxačného času.

(b) Sformulujte kinematické podmienky pre anihiláciu páru elektrón+diera, ktorej jediným výsledkom je emisia fotónu.

2. V termodynamike je chemický potenciál v systéme s fixovaným objemom priT = 0 definovaný vzťahom $\mu = \frac{\partial E}{\partial N}$. Keďže počet častíc sa môže meniť iba diskrétne, dostávame odtiaľto dve prirodzené definície: $\mu_+ = E_{N+1} - E_N$ a $\mu_- = E_N - E_{N-1}$. Vypočítajte μ_+ a μ_- pre nedopovaný kremík. Ukážte, že je prirodzené chemický potenciál definovať vzťahom $\mu = \frac{1}{2}(\mu_+ + \mu_-)$. Výsledky porovnajte s prednáškou. Návod: Preskúmajte dve látky A a B v elektrickej rovnováhe pri malej, ale konečnej teplote. V takom prípade musí transfer elektrónu z A do B spôsobiť rovnaký nárast energie, ako transfer elektrónu z B do A. Ukážte, že potom musí platiť $\mu_+^A + \mu_-^A = \mu_+^B + \mu_-^B$.

3. Vypočítajte chemický potenciál v polovodiči pri nulovej teplote s koncentráciou donorov N_D a s koncentráciou akceptorov N_A .

4. Donorová hladina s energiou ε_D nech sa môže nachádzať iba v troch grandkánonických mikrostavoch j s počtami elektrónov $N_j = 0$ (1 mikrostav) alebo $N_j = 1$ (2 mikrostavy so spinmi \uparrow, \downarrow). Inými slovami, nech donorová hladina nemôže byť (kvôli coulombovskému odpudzovaniu elektrónov) obsadená dvomi elektrónmi. Nech energie dovolených stavov sú E_j . Podobne aj akceptorová hladina s energiou ε_A nech sa môže nachádzať iba v troch grandkánonických mikrostavoch j s $N_j = 2$ (1 mikrostav) alebo $N_j = 1$ (2 mikrostavy \uparrow, \downarrow). Nech koncentrácie donorov a akceptorov sú N_D , N_A a chemický potenciál elektrónov nech je μ . Ukážte, že pre koncentrácie ionizovaných donorov N_D^+ a akceptorov N_A^- platí

$$N_{D}^{+} = \frac{N_{D}}{1 + 2e^{\frac{\mu - \varepsilon_{D}}{T}}}; \qquad N_{A}^{-} = \frac{N_{A}}{1 + 2e^{\frac{\varepsilon_{A} - \mu}{T}}}.$$
(85)

Nájdite podmienky platnosti vzťahov $N_D^+ \approx N_D$ a $N_A^- \approx N_A$. Návod: Pravdepodobnosť realizácie mikrostavu j je $P_j = \frac{1}{Z} e^{\frac{\mu N_j - E_j}{T}}$, kde $\mathcal{Z} = \sum_j e^{\frac{\mu N_j - E_j}{T}}$ je veľká štatistická suma.

5. Vypočítajte príspevok voľných elektrónov s koncentráciou n k vodivosti a k Seebeckovmu koeficientu pre nedegenerovaný polovodič. Použite priblíženie relaxačného času s $\tau_{\mathbf{k}}$ =const a predpokladajte disperzný zákon $\varepsilon_c(\mathbf{k}) = \Delta + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_c^*}$. Pomôcka: $\int_0^\infty dx x^{3/2} e^{-x} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$ a $\int_0^\infty dx x^{5/2} e^{-x} = \frac{15\sqrt{\pi}}{8}$.

6.[†] Numericky vypočítajte teplotnú závislosť koncentrácie vodivostných elektrónov n v kremíku typu n s koncentráciou donorov $N_D = 10^{21} \text{ m}^{-3}$ a bez akceptorov. Nájdite interval teplôt, v ktorom platí $n \approx N_D$ (saturačný režim). Predpokladajte, že $m_c^* = m_v^* = 0.2m$, $\Delta = 1.14$ eV a $\varepsilon_D = 1.09$ eV. Návod: Najprv riešte rovnicu (81) pre chemický potenciál, pričom do nej vstupujúce veličiny n, p a N_D^+ vyjadrite pomocou rovníc (78, 79, 85) ako funkcie μ .

7.* V priblížení tesnej väzby skúmajte nekonečnú lineárnu retiazku atómov s jedným prímesným atómom v bode n = 0, ktorý modelujte atomárnou energiou posunutou oproti zvyšku mriežky o energiu Δ . Podobným postupom ako v úlohe 9.6 preskúmajte rozptylové a viazané (resp. antiviazané) stavy.

20 Polovodičová elektronika

V tejto prednáške vysvetlíme, ako fungujú dve základné polovodičové súčiastky: dióda na báze p-n spoja a FET tranzistor. V celom výklade opäť pracujeme so semiklasickými vlnovými balíkmi.

p-n spoj: rovnovážny stav

Skúmajme makroskopický kus polovodiča s nasledovným profilom dopovania: polpriestor x > 0 je homogénne dopovaný donormi s koncentráciou N_D , kým polpriestor x < 0 je homogénne dopovaný akceptormi s koncentráciou N_A , pozri obrázok 48. Ak by si obidva polpriestory nemohli vymieňať elektróny, podľa výsledkov predchádzajúcej prednášky by chemický potenciál v časti typu n bol blízko dna vodivostného pásu, kým chemický potenciál v časti typu p by bol blízko maxima valenčného pásu.



Obr. 48: Vľavo: pásové štruktúry a chemické potenciály pre izolované kusy toho istého polovodiča s dopovaním typu p alebo n (v elektrónovom obraze). Šípky ukazujú, ktorým smerom potečú difúzne prúdy elektrónov a dier v okamihu po ustanovení vodivého kontaktu medzi polovodičmi. Vpravo: naša konvencia pre znamienko priloženého napätia na diódu.



Obr. 49: P-n spoj ako kondenzátor. Obrázok vľavo (schematicky) zobrazuje rozloženie náboja, v strede je zobrazený očakávaný priebeh elektrostatického potenciálu $\phi(x)$ naprieč spojom a vpravo je elektrostatická energia elektrónov $-e\phi(x)$.

Ak teraz umožníme výmenu elektrónov, elektróny z časti n budú difundovať do časti p,¹⁰⁶ ktorá sa teda nabije záporne a n časť sa nabije kladne. Z elektrostatického hľadiska teda p-n spoj predstavuje elektrickú dvojvrstvu alebo kondenzátor, pozri obrázok 49. Elektrostatický potenciál $\phi(x)$ potom vykazuje schod medzi nižšou hodnotou $\phi_{-\infty}$ pre $x \to -\infty$ a vyššou hodnotou ϕ_{∞} pre $x \to \infty$. Elektrostatická energia elektrónov $-e\phi(x)$ je potom hlboko v oblasti n znížená voči jej hodnote hlboko v oblasti p. Keďže v semiklasickom priblížení má elektrón v Blochovom stave $n\mathbf{k}$ v mieste x energiu $\varepsilon_n(\mathbf{k}) - e\phi(x)$, dochádza k tzv. zakriveniu pásov, pozri obrázok 50.



Obr. 50: Vľavo: závislosť spektra elektrónov od súradnice x naprieč spojom (v elektrónovom obraze). Zakrivenie je približne nulové mimo intervalu $-d_h < x < d_e$. Vpravo: závislosť celkovej nábojovej hustoty od x.

V rovnováhe je chemický potenciál v celej vzorke konštantný. Keďže Fermiho distribučné funkcie v danom bode závisia iba od rozdielu $\varepsilon_n(\mathbf{k}) - e\phi(x) - \mu$ medzi energetickými hladinami v danom bode a (v priestore nemenným) chemickým potenciálom, prítomnosť konečného zakrivenia pásov možno pri výpočte priestorovej závislosti koncentrácie elektrónov a dier zahrnúť tak, že vo výrazoch (78) a (79) chemický potenciál μ formálne nahradíme výrazom $\mu + e\phi(x)$. Tak dostaneme, keďže funkcie $n_0(T)$ a $p_0(T)$ s rozmerom koncentrácia závisia iba od efektívnych hmotností elektrónov a dier v polovodiči, nasledovné profily koncentrácií elektrónov a dier:

$$n(x) = n_0(T)e^{(\mu + e\phi(x) - \Delta)/T}, \qquad p(x) = p_0(T)e^{-(\mu + e\phi(x))/T}$$

Predpokladáme, že ďaleko od rozhrania sa oba polovodiče nachádzajú v saturačnej oblasti a teda má platiť

$$n(x = \infty) = n_0(T)e^{(\mu + e\phi_\infty - \Delta)/T} = N_D, \qquad p(x = -\infty) = p_0(T)e^{-(\mu + e\phi_{-\infty})/T} = N_A.$$

¹⁰⁶Pretože častice difundujú do oblasti s nižším chemickým potenciálom.

Vynásobením oboch rovníc vypadne hodnota μ a pre skok potenciálu na dvojvrstve $\delta \phi = \phi_{\infty} - \phi_{-\infty}$ dostaneme podmienku $e^{(e\delta\phi-\Delta)/T} = \frac{N_D N_A}{n_0(T)p_0(T)}$, ktorú možno zapísať v tvare

$$e\delta\phi = \Delta + T\ln\left(\frac{N_D N_A}{n_0(T)p_0(T)}\right) = T\ln\left(\frac{N_D N_A}{n_i^2}\right)$$

Teda rozdiel potenciálov $\delta \phi$ (t.j. celkové zakrivenie pásov) je daný dopovaním N_D, N_A susediacich oblastí a teplotou. Napríklad pre $N_A = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ a $N_D = 10^{21} \text{ m}^{-3}$ pri T = 300 K dostaneme $\delta \phi = 0.77 \text{ V}.$

V ďalšom výklade budeme predpokladať, že oblasť zakrivenia pásov je obmedzená na konečný interval $\langle -d_h, d_e \rangle$ a že mimo tejto oblasti je elektrostatický potenciál konštantný a rovný ϕ_{∞} pre $x > d_e$, resp. $\phi_{-\infty}$ pre $x < -d_h$, pozri obrázok 50. Ďalej budeme predpokladať, že v oblasti zakrivenia pásov je chemický potenciál dostatočne ďaleko od donorových aj akceptorových hladín. Potom budú v tejto oblasti všetky donorové stavy prázdne a všetky akceptorové stavy plne obsadené (t.j. nebudú obsahovať diery).¹⁰⁷ Pretože oblasť $\langle -d_h, d_e \rangle$ takmer neobsahuje voľné nosiče náboja, budeme ju nazývať **ochudobnenou**. Striktne vzaté, kvôli konečnosti teploty však aj v ochudobnenej oblasti existuje síce malá, ale nenulová koncentrácia voľných nosičov.

Priebeh potenciálu $\phi(x)$ dostaneme riešením Poissonovej rovnice $\phi''(x) = -\frac{\varrho}{\epsilon}$, kde ϱ je celková hustota náboja a $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_s$ je permitivita nedopovaného polovodiča. V intervale $0 < x < d_e$ existuje nevykompenzovaný jadrový náboj donorov s (konštantnou) hustotou $\varrho = eN_D$, pozri obrázok 50. Preto Poissonova rovnica tu nadobudne tvar $\phi'' = -\frac{eN_D}{\epsilon}$. Riešenie spĺňajúce okrajovú podmienku spojitosti potenciálu $\phi(x)$ aj elektrického poľa $E(x) = -\phi'(x)$ v bode $x = d_e$ má tvar

$$\phi(x) = \phi_{\infty} - \frac{eN_D}{2\epsilon}(x - d_e)^2; \qquad 0 < x < d_e.$$

Podobne v oblasti $-d_h < x < 0$ existuje nevykompenzovaný jadrový náboj akceptorov s hustotou $\varrho = -eN_A$, preto Poissonova rovnica tu nadobudne tvar $\phi'' = \frac{eN_A}{\epsilon}$. Riešenie spĺňajúce okrajovú podmienku spojitosti potenciálu $\phi(x)$ aj elektrického poľa $E(x) = -\phi'(x)$ v bode $x = -d_h$ má tvar

$$\phi(x) = \phi_{-\infty} + \frac{eN_A}{2\epsilon}(x+d_h)^2; \qquad -d_h < x < 0.$$

Riešenia v oblastiach $-d_h < x < 0$ a $0 < x < d_e$ teraz musíme zošiť v bode x = 0. Z podmienok spojitosti $\phi(x)$ a $E(x) = -\phi'(x)$ potom dostaneme rovnice

$$\delta\phi = \frac{e}{2\epsilon}(N_D d_e^2 + N_A d_h^2), \qquad N_A d_h = N_D d_e.$$

Keďže objemová hustota nevykompenzovaného jadrového náboja v oboch oblastiach je eN_D a $-eN_A$, druhá rovnica vlastne žiada elektrickú neutralitu vzorky. Systém rovníc pre dve neznáme d_e , d_h možno riešiť a pre hrúbku ochudobnenej oblasti dostaneme

$$d_e = \sqrt{\frac{2\epsilon}{e^2}} \frac{N_A}{N_D} \frac{e\delta\phi}{N_A + N_D}, \qquad d_h = \sqrt{\frac{2\epsilon}{e^2}} \frac{N_D}{N_A} \frac{e\delta\phi}{N_A + N_D}.$$
(86)

Dostali sme kompletný opis p-n spoja. Zo známeho $e\delta\phi \sim 1$ eV, $N_D, N_A \sim 10^{20} - 10^{24}$ m⁻³ a $\epsilon_s \approx 12$ potom dostávame odhad hrúbky p-n spoja $d_e, d_h \sim 10 - 1000$ nm a interné elektrické polia $E \sim 10^5 - 10^7$ V/m. Keďže hrúbka spoja je omnoho väčšia než mriežková konštanta, popis pomocou semiklasickej teórie by mal byť uspokojivý. Dá sa ukázať, že náš popis ostane v platnosti, aj keď idealizovaný predpoklad skokovej zmeny koncentrácie dopantov v rovine x = 0 nahradíme spojitou zmenou N_D, N_A na dĺžkovej škále kratšej ako d_e, d_h .

p-n spoj: elementárna teória usmerňovania

Teraz preskúmame prúd, ktorý potečie cez p-n spoj, ak na tento spoj priložíme napätie V. Znamienková konvencia je pritom nasledovná: V > 0 znamená, že kladný potenciál bol priložený k oblasti typu p.

 $^{^{107}}$ Toto priblíženie nemôže platiť v tesnej blízkosti bodov $x = -d_h$ a $x = d_e$, naše kvalitatívne odhady by však mali zostať platné.

Keďže v ochudobnenej oblasti niet voľných nosičov náboja, odpor p-n spoja bude dominovaný odporom ochudobnenej oblasti a prakticky celý spád napätia V bude lokalizovaný v tejto oblasti. Elektrostatický potenciál medzi bodmi $-d_h$ a d_e teda bude vykazovať skok $\delta \phi - V$. Zo vzťahov (86) potom očakávame, že pre V > 0 sa hrúbka spoja zmenší a teda potečie väčší prúd než pre V < 0, kedy naopak hrúbka izolujúcej ochudobnenej vrstvy vzrastie.

Nasledujúci výklad má za cieľ zostrojiť jednoduchý model pre závislosť prúdovej hustoty j tečúcej cez spoj od zvonka priloženého rozdielu napätia V. Všimnime si najprv, že v nami skúmanom jednorozmernom modeli je v stacionárnom prípade prúdová hustota j vďaka rovnici kontinuity pre náboj nezávislá od x. Pripomíname, že celková prúdová hustota je súčtom príspevkov od prúdu neseného tokom počtu elektrónov J_e a tokom počtu dier J_h , $j = eJ_h - eJ_e$. Pritom počty elektrónov a dier nie sú každá osve zachovávajúcimi sa veličinami, pretože elektrón a diera sa môžu vzájomne anihilovať a uvoľniť kvantum energie napr. vo forme fotónu, alebo naopak, tepelnou excitáciou môže v polovodiči vzniknúť elektrónovo-dierový pár. Zodpovedajúce procesy nazývame rekombinácia a generácia (párov). Preto vo všeobecnosti budú veličiny J_h a J_e funkciami polohy vo vzorke.

V našom výklade však budeme predpokladať, že rekombinačno-generačné procesy sú dostatočne pomalé, a preto prúdové hustoty toku elektrónov a dier J_e, J_h možno v krátkej ochudobnenej oblasti považovať každú osve za konštantnú.



Obr. 51: Príspevky k toku dier v priereze $x = d_e$ (v elektrónovom obraze). Vľavo: rekombinačný (difúzny) prúd dier. Vpravo: generačný (driftový) prúd dier.

Pripad V = 0

Hoci v tomto prípade celková prúdová hustota j = 0, neznamená to, že mikroskopické prúdy vôbec netečú. Absenciu prúdu treba skôr chápať ako stav dynamickej rovnováhy, kedy prúd zľava doprava je rovnako veľký ako prúd sprava doľava.

Prúd dier budeme analyzovať na konci ochudobnenej zóny v n oblasti, t.j. v bode $x = d_e$. Označme $J_{h\rightarrow}$ prúd dier smerujúcich doprava (do n oblasti). Tieto diery prešli cez ochudobnenú zónu a pri prechode museli prekonať bariéru $e\delta\phi$.¹⁰⁸ Nakoniec budú tieto diery rekombinovať v polovodiči typu n. Tento prúd sa preto volá **rekombinačný**. V inžinierskej literatúre sa tento prúd nazýva **difúznym**, pretože diery difundujú z oblasti p s vyššou koncentráciou dier do oblasti n s nižšou koncentráciou dier.

Prúd dier v smere doľava $J_{h\leftarrow}$ pochádza z oblasti typu n. Keďže tam sú dominantnými nosičmi náboja elektróny, tieto diery musia byť generované tepelnými excitáciami a preto sa tento prúd volá **generačný**. V inžinierskej literatúre sa používa názov **driftový prúd**, pretože diery, ktoré sa nachádzajú v oblasti n, sú rozdielom potenciálov unášané do oblasti p. Pri V = 0 tečie nulový celkový prúd dier, preto musí platiť $J_{h\rightarrow}(0) = J_{h\leftarrow}(0) = J_{h0}$.

Prúd elektrónov budeme analyzovať na konci ochudobnenej zóny v p oblasti, t.j. v bode $x = -d_h$. Označme $J_{e\leftarrow}$ prúd elektrónov smerujúcich doľava (do p oblasti). Tieto elektróny prešli cez ochudobnenú zónu a pri prechode museli prekonať bariéru $e\delta\phi$. Nakoniec budú tieto elektróny rekombinovať v polodiči typu p. Tento prúd sa preto volá rekombinačný. Prúd elektrónov v smere doprava $J_{e\rightarrow}$ pochádza z oblasti typu p. Keďže tam sú dominantnými nosičmi náboja diery, elektróny tu treba generovať a preto sa prúd volá generačný. Pri V = 0 tečie nulový výsledný prúd elektrónov, preto musí platiť $J_{e\rightarrow}(0) = J_{e\leftarrow}(0) = J_{e0}$.

 $^{^{108}}$ Táto bariéra by bola explicitne viditeľná, keby sme obrázok 51 kreslili v dierovom obraze. V elektrónovom obraze bariéru predstavuje nutnosť (pri rastúcej súradnici x) vyberať absentujúci elektrón zo stavov s čoraz nižšími energiami.

Prípad $V \neq 0$

Generačné prúdy elektrónov aj dier nezávisia od naloženého napätia V, preto dostávame $J_{h\leftarrow}(V) = J_{h0}$ a $J_{e\rightarrow}(V) = J_{e0}$. Na druhej strane, rekombinačné prúdy elektrónov aj dier musia prekonať potenciálový rozdiel $e(\delta \phi - V)$ namiesto $e\delta \phi$, preto sú exponenciálne zväčšené voči ich hodnotám pri V = 0:

$$\frac{J_{h\rightarrow}(V)}{J_{h\rightarrow}(0)} = \frac{J_{e\leftarrow}(V)}{J_{e\leftarrow}(0)} = \frac{e^{-e(\delta\phi-V)/T}}{e^{-e\delta\phi/T}} = e^{eV/T}$$

Preto celkový dierový a elektrónový príspevok k prúdu náboja je

$$j_h = eJ_h = e(J_{h\to} - J_{h\leftarrow}) = eJ_{h0} \left(e^{eV/T} - 1 \right),$$

$$j_e = -eJ_e = -e(J_{e\to} - J_{e\leftarrow}) = eJ_{e0} \left(e^{eV/T} - 1 \right).$$

Keďže celková nábojová prúdová hustota je $j = j_e + j_h$, dostávame napokon Shockleyho rovnicu pre diódu

$$j = j_0 \left(e^{eV/T} - 1 \right),$$

kde $j_0 = e(J_{e0} + J_{h0})$. Táto rovnica predpovedá veľkú prúdovú hustotu pre V > 0 a takmer izolujúce správanie pre V < 0. Súhlas Shockleyho rovnice s experimentom je obvykle iba kvalitatívny. V presnejšej teórii je potrebné zohľadniť rekombinačno-generačné procesy v ochudobnenej oblasti, zmenu prúdových hustôt J_{h0} a J_{e0} v prítomnosti konečného priloženého napätia V, atď.

Na záver tohto odstavca sa ešte raz pozrime na diódu, na ktorú je priložené napätie v priepustnom smere, a preto cez diódu tečie prúd. V oblasti p ďaleko od rozhrania je prúd nesený dierami smerujúcimi k p-n spoju. Naopak, v oblasti n ďaleko od rozhrania je prúd nesený elektrónmi smerujúcimi k spoju. V blízkosti spoja sa teda diery a elektróny navzájom musia anihilovať. Proces anihilácie môže prebehnúť formou vyžiarenia fotónu a tento jav sa využíva v LED diódach. V polovodičových slnečných článkoch sa zas využíva v čase obrátený proces: tok fotónov možno premeniť na tok dier od spoja do oblasti p a tok elektrónov od spoja do oblasti n. Ak totiž v oblasti spoja dôjde k absorpcii fotónu generáciou páru elektrón+diera, potom interné pole v p-n spoji urýchli diery a elektróny uvedenými smermi.

FET tranzistor

Tranzistor je súčiastka, v ktorej je odpor medzi dvomi kontaktmi nazývanými **vstup** (source, S) a **výstup** (drain, D) kontrolovaný napätím na treťom kontakte, tzv. **hradle** (gate, G), pozri obrázok 52.

Vo FET tranzistore (z anglického field effect transistor) je odpor medzi vstupom a výstupom kontrolovaný veľkosťou priečneho elektrického poľa (odtiaľ názov tohto typu tranzistora). V našom výklade sa pre konkrétnosť obmedzíme na tranzistor tvorený sériovým zapojením polovodičov typu n-p-n. Oblasti typu n sú pritom silno dopované s koncentráciou donorov N_D , kým tzv. **aktívna oblasť** typu p je slabo dopovaná s koncentráciou akceptorov N_A . Náš výklad možno priamočiaro modifikovať aj na popis súčiastok typu p-n-p.

V našej idealizovanej verzii má FET tranzistor tvar hranola. Jedna zo stien hranola je v aktívnej oblasti pokrytá tenkou vrstvou izolantu, na ktorom je pripravená kovová vrstva tvoriaca hradlo. Os x nech je orientovaná v smere vstup-výstup, kým os y nech je kolmá na povrch hradla. Kontrolovať možno napätie V_G priložené v smere osi y medzi hradlo a aktívnu oblasť. V kremíkovej technológii je izolujúca bariéra tvorená oxidom SiO₂. Takéto tranzistory sa potom nazývajú MOSFET, t.j. metal oxide semiconductor field effect transistor.

Pre jednoduchosť skúmajme prípad, kedy pri nulovom napätí $V_G = 0$ nedochádza k zakriveniu pásov na rozhraní aktívnej oblasti a hradla, pozri obrázok 52.¹⁰⁹ V tomto prípade je odpor medzi vstupom a výstupom veľký, pretože pre akúkoľvek polaritu napätia medzi S a D je jeden z p-n spojov (buď spoj S-aktívna oblasť alebo spoj aktívna oblasť-D) zapojený v závernom smere.

Teraz na hradlo priložme kladné napätie $V_G > 0$ voči aktívnej oblasti, pozri obrázok 52. Keďže na štruktúru hradlo-oxid-aktívna oblasť sa možno pozrieť ako na doskový kondenzátor s jednou elektródou

¹⁰⁹Tento prípad nastáva napríklad vtedy, ak rolu kovovej elektródy hrá silno dopovaný materiál typu p. Ak by chemické potenciály hradla a aktívnej oblasti boli rozdielne, aj pri $V_G = 0$ by dochádzalo k zakriveniu pásov, podobne ako v p-n prechode, avšak dominantne na strane aktívnej oblasti, ako vidno z výrazov pre d_e a d_h . Ak je však toto zakrivenie dostatočne malé a vodivostný kanál pri $V_G = 0$ nie je prítomný, náš výklad zostane v platnosti.



Obr. 52: Vľavo: schematický náčrt FET tranzistora. Stredný obrázok znázorňuje energetické spektrum FET tranzistora (v elektrónovom obraze) pozdĺž priečneho rezu tranzistorom pri $V_G = 0$. Obrázok vpravo ukazuje zakrivenie pásov v aktívnej oblasti a vznik vodivostného kanálu pri (dostatočne veľkom) $V_G > 0$.

tvorenou hradlom a druhou elektródou tvorenou aktívnou oblasťou, vnútri kondenzátora (t.j. v oxide) vznikne elektrické pole E_y v smere osi y. Toto pole bude v princípe vnikať do hradla a aj do aktívnej oblasti. Pre integrál poľa pozdĺž čiary vedúcej z bodu G hlboko vnútri hradla do bodu A hlboko vnútri aktívnej oblasti bude platiť $\int_A^K dy E_y = V_G$. Ale keďže hradlo je kovové, pole E_y bude odtienené na atomárnych vzdialenostiach a prenikanie poľa do hradla možno zanedbať. Na druhej strane, v cvičení 2 ukážeme, že pri typickej hrúbke oxidu 3-5 nm sa prakticky celý spád napätia V_G zrealizuje v aktívnej oblasti, čo povedie na zakrivenie pásov v podhradlovej časti aktívnej oblasti, pozri obrázok 52.

Na tomto mieste je dôležité si uvedomiť, že z hradla do aktívnej oblasti tečie (kvôli izolujúcej bariére) zanedbateľ ne malý prúd, preto chemický potenciál v aktívnej oblasti takmer nezávisí od súradnice y a celý spád chemického potenciálu sa zrealizuje vo vrstve oxidu. Preto pri dostatočne veľkom zakrivení pásov (t.j. pri dostatočne veľkom hradlovom napätí V_G) môže v tesnej blízkosti vrstvy oxidu energia vodivostného pásu klesnúť pod hodnotu chemického potenciálu v aktívnej oblasti, pozri obrázok 52. To však znamená, že tesne pod hradlom vznikne **vodivostný kanál** typu n a odpor medzi zdrojom a odtokom výrazne klesne, pretože transport náboja z S do D sa realizuje pozdĺž celej trasy výlučne prostredníctvom vodivostných elektrónov.

Kvantový Hallov jav

Za istých okolností vytvára vodivostný kanál tzv. dvojrozmerný elektrónový plyn, v ktorom boli pozorované dva pozoruhodné javy fundamentálneho významu, obidva ocenené Nobelovými cenami:

(i) celočíselný kvantový Hallov jav, ktorý umožňuje najpresnejšie meranie kombinácie fundamentálnych konštánt $\frac{h}{e^2} = 25.812807572 \text{ k}\Omega \text{ s rozmerom odporu, pozri II.3},$

(ii) zlomkový kvantový Hallov jav, pri ktorom v dvojrozmernom elektrónovom plyne vznikajú častice s nábojom, ktorý je zlomkom náboja elektrónu -e; náboj nesený týmito časticami závisí od hodnoty aplikovaného poľa a najľahšie sa pozoruje prípad zlomkového náboja $-\frac{e}{3}$.

Cvičenia

1. Pri detailnejšom popise p-n spoja sa zvykne predpokladať, že hustoty toku elektrónov a dier \mathbf{J}_e a \mathbf{J}_h sú úmerné jednak elektrickému poľ u \mathbf{E} , jednak (vďaka difúzii) gradientom hustôt n alebo p:

$$\mathbf{J}_e = -\mu_e n \mathbf{E} - D_e \nabla n, \qquad \mathbf{J}_h = \mu_h p \mathbf{E} - D_h \nabla p, \tag{87}$$

kde $\mu_{e,h}$ sú tzv. **pohyblivosti** elektrónov alebo dier a $D_{e,h}$ sú **difúzne koeficienty** pre elektróny alebo diery. Ukážte, že v nedegenerovanom plyne elektrónov a dier platia tzv. **Einsteinove vzťahy** (*e* je elementárny náboj):

$$\mu_e = \frac{eD_e}{T}, \qquad \mu_h = \frac{eD_h}{T}.$$

Dôkaz č.1: Skúmajte prúdy $\mathbf{J}_{e,h}$ v rovnovážnom plyne elektrónov alebo dier v priestorovo premenlivom potenciáli $\phi(\mathbf{x})$; pre hustoty elektrónov alebo dier vtedy platia vzťahy $n(\mathbf{x}) = n_0 \exp\left(\frac{\mu + e\phi(\mathbf{x}) - \Delta}{T}\right)$ a $p(\mathbf{x}) = p_0 \exp\left(-\frac{\mu + e\phi(\mathbf{x})}{T}\right)$, kde μ (bez indexu!) je chemický potenciál elektrónov.

Dôkaz č.2: Pohyblivosti elektrónov a dier definujme pomocou efektívneho elektrického poľa $\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \frac{1}{e} \nabla \mu$ zavedeného v prednáške 17 vzťahmi $\mathbf{J}_e = -\mu_e n \mathbf{E}'$ a $\mathbf{J}_e = \mu_h p \mathbf{E}'$. Ukážte, že tieto výrazy možno prepísať do tvaru (87). Teda elektrické pole \mathbf{E} vystupujúce v (87) je gradientom elektrostatického (a nie elektrochemického) potenciálu a je rôzne od \mathbf{E}' !

2. Vypočítajte maximálne elektrické pole v aktívnej oblasti FET tranzistora, ak napätie na hradle je V_G , koncentrácia akceptorov v kanáli p typu je N_A a relatívna permitivita kanálu je ϵ_s . Spád napätia na izolujúcej bariére zanedbajte.

Overte platnosť tejto aproximácie pre $V_G = 1$ V, $N_A = 10^{22}$ m⁻³, $\epsilon_s = 12$ a hrúbku bariéry 5 nm.

3. Odhadnite rozdiel medzi základnou a prvou excitovanou hladinou vo vodivostnom kanáli FET tranzistora (ide o hladiny pre pohyb v smere kolmom na hradlo). Aká je maximálna plošná hustota elektrónov vo vodivostnom kanáli, pri ktorej sa ešte dá hovoriť o 2D plyne? Predpokladajte, že všetky elektróny majú jednu orientáciu spinu a že efektívna hmotnosť vo vodivostnom páse je $m_c^* = 0.2m$. Pre číselné odhady použite výsledok úlohy 2.

4. Koncentrácie n, p elektrónov a dier v polovodiči sa môžu meniť v čase v dôsledku tzv. generačných a rekombinačných procesov. V generačnom procese vzniká pár elektrón + diera, napríklad ako dôsledok absorbcie fotónu. (Máme tu na mysli tzv. priame procesy.) V rekombinačnom procese pár elektrón + diera zaniká pádom elektrónu do neobsadeného dierového stavu za súčasnej emisie inej častice, napríklad fotónu. Skúmajme polovodič s rovnovážnymi koncentráciami elektrónov \bar{n} a \bar{p} , pričom $\bar{n}\bar{p} = n_i^2$, kde n_i je intrinzická koncentrácia.

a) Zdôvodnite, prečo pohybové rovnice pren(t)ap(t)majú tvar

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = A - Bnp.$$

Vysvetlite fyzikálny význam koeficientov A a B. Analýzou rovnovážneho prípadu ukážte, že medzi koeficientmi A a B musí platiť vzťah $A = Bn_i^2$.

b) Nech časovo závislé koncentrácie elektrónov a dier sú $n(t) = \bar{n} + \rho(t)$ a $p(t) = \bar{p} + \rho(t)$ (prečo?) a nech odchýlka ρ od rovnovážnej hodnoty je malá oproti n_i . Ukážte, že potom pohybová rovnica pre odchýlku má tvar

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{\rho}{\tau_r}.$$

Nájdite výraz pre tzv. rekombinačný relaxačný čas τ_r a vysvetlite jeho fyzikálny význam.

5. Vypočítajte veľkosť difúzneho dierového prúdu J_{h0} v bode $x = d_e$ p-n spoja. Návod: predpokladajte, že v bode $x = d_e$ majú diery koncentráciu p_0 , ktorá je vyššia než rovnovážna koncentrácia dier \bar{p} v oblasti $x > d_e$. Ďalej predpokladajte, že v oblasti $x > d_e$ je elektrické pole zanedbateľné a prúd dier je daný vzťahom $J_h = -D_h \nabla p$. Túto rovnicu skombinujte s rovnicou kontinuity pre diery s uvážením generačno-rekombinačných procesov s rekombinačným časom τ_r :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{p-\bar{p}}{\tau_r} - \nabla J_h = -\frac{p-\bar{p}}{\tau_r} + D_h \Delta p.$$

Ukážte, že v stacionárnom prípade má riešenie tejto rovnice tvar $p(x) = p_0 e^{-\frac{x-d_e}{L_h}} + \bar{p}$, kde $L_h^2 = D_h \tau_r$. Zo známeho priebehu p(x) napokon vypočítajte hustotu difúzneho dierového prúdu $J_{h0} = J_h(x = d_e)$. Analogicky možno počítať hustotu elektrónového prúdu J_{e0} .

6. Hranice zín vo vysokoteplotných supravodičoch si možno predstaviť ako nabité rovinné rozhrania s plošnou hustotou náboja $\sigma > 0$. Vysokoteplotné supravodiče modelujte ako polovodiče typu p s koncentráciou dier *p*. Vypočítajte hrúbku ochudobnenej oblasti a profil zakrivenia pásov v blízkosti hranice zín.

21 Odozva na časovo premenlivé polia

V tejto prednáške budeme študovať všeobecné vlastnosti relatívnej permitivity a jej súvis so spontánnymi osciláciami v materiáloch. Preskúmame tiež najjednoduchší spôsob merania relatívnej permitivity.

Elektrická susceptibilita

V prítomnosti elektromagnetického poľa $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ vzniká v materiáloch nenulová hustota dipólov $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$, tzv. **polarizácia**. Pre dostatočne slabé polia je vzťah medzi oboma veličinami lineárny, ale vo všeobecnosti tento vzťah nie je ani lokálny (t.j. $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ závisí od veľkosti poľa \mathbf{E} v bodoch rôznych od \mathbf{r}), ani okamžitý (t.j. $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ závisí aj od veľkosti poľa \mathbf{E} v minulosti), ani izotrópny (t.j. $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ nemusí byť rovnobežné s \mathbf{E}):¹¹⁰

$$P_i(\mathbf{r},t) = \epsilon_0 \int_0^\infty d\tau \int d^3 \mathbf{R} a_{ij}(\mathbf{R},\tau) E_j(\mathbf{r}-\mathbf{R},t-\tau).$$

Všimnime si, že polarizácia v čase t závisí iba od hodnôt elektrického poľa v časoch skorších ako t. Takúto odozvu nazývame príčinnou alebo **kauzálnou**.

¹¹⁰Na príklade kameňa hodeného do vody vidno, že odozva (okamžitá výchylka hladiny) na vonkajší podnet (hodený kameň) vo všeobecnosti nie je lokálna (hladina kmitá aj mimo miesta dopadu kameňa) ani okamžitá (hladina kmitá aj po páde kameňa). Pri štúdiu elektrickej vodivosti sme okrem toho videli, že odozva (elektrický prúd) nemusí mať rovnaký smer ako podnet (elektrické pole). Teda odozva nemusí byť izotrópna.

V tejto prednáške sa obmedzíme na štúdium opticky izotrópnych médií, v ktorých platí

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \epsilon_0 \int_0^\infty d\tau \int d^3 \mathbf{R} a(\mathbf{R},\tau) \mathbf{E}(\mathbf{r}-\mathbf{R},t-\tau).$$

Funkcia $a(\mathbf{R}, \tau)$ popisuje vplyv elektrického poľa vo vzdialenosti \mathbf{R} a v čase o τ skoršom ako je študovaný priestoročasový bod. V reálnych médiách existuje charakteristická vzdialenosť R_0 a charakteristický čas τ_0 , pri prekročení ktorých je funkcia $a(\mathbf{R}, \tau)$ zanedbateľne malá.¹¹¹ V tejto prednáške sa ďalej obmedzíme na štúdium elektromagnetických vĺn s vlnovou dĺžkou $\lambda \gg R_0$. V takom prípade bude možno elektrické pole $\mathbf{E}(\mathbf{r} - \mathbf{R}, t - \tau)$ nahradiť hodnotou $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t - \tau)$, a preto vzťah medzi \mathbf{P} a \mathbf{E} je lokálny:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \epsilon_0 \int_0^\infty d\tau \alpha(\tau) \mathbf{E}(\mathbf{r},t-\tau).$$

Bezrozmernú funkciu $\alpha(\tau) = \int d^3 \mathbf{R} a(\mathbf{R}, \tau)$ nazývame **elektrickou susceptibilitou** a keďže nemôže dôjsť k jej zámene s magnetickou susceptibilitou, v tejto prednáške budeme jednoducho hovoriť o susceptibilite. Teraz ukážeme, že vzťah medzi elektrickým poľom a polarizáciou, ktorý je z matematického hľadiska konvolúciou, sa zjednoduší Fourierovou transformáciou. Časovú Fourierovu transformáciu a transformáciu k nej inverznú definujme nasledovne:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} x_{\omega} e^{-i\omega t} \qquad x_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} dt x(t) e^{i\omega t}.$$

Počítajme časovú Fourierovu transformáciu polarizácie:

$$\mathbf{P}_{\omega}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int_0^{\infty} d\tau \alpha(\tau) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t-\tau) = \epsilon_0 \int_0^{\infty} d\tau e^{i\omega \tau} \alpha(\tau) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega(t-\tau)} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t-\tau).$$

Ak zaviedieme frekvenčne závislú susceptibilitu 112

$$\alpha_{\omega} = \int_0^\infty d\tau e^{i\omega\tau} \alpha(\tau), \tag{88}$$

potom výsledok pre polarizáciu môžeme zapísať v tvare

$$\mathbf{P}_{\omega}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \alpha_{\omega} \mathbf{E}_{\omega}(\mathbf{r}),$$

t.j. pri harmonickom budení existuje medzi polarizáciou a budiacim poľom namiesto zložitej konvolúcie jednoduchý algebraický vzťah. Tento výsledok je dôsledkom matematickej vety (ktorú sme práve dokázali), že *Fourierova transformácia konvolúcie je súčin Fourierových transformácií*.

Všimnime si, že keďže $e^{i\omega\tau} = \cos\omega\tau + i\sin\omega\tau$, susceptibilita α_{ω} je komplexná veličina, $\alpha_{\omega} = \alpha'_{\omega} + i\alpha''_{\omega}$, pričom reálna zložka je párna, $\alpha'_{-\omega} = \alpha'_{\omega}$, a imaginárna zložka je nepárna, $\alpha''_{-\omega} = -\alpha''_{\omega}$.

Diskusiu v tomto odstavci možno zovšeobecniť na štúdium závislosti medzi ľubovoľným silovým poľom [v našom prípade $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$] a príslušnou odozvou [v našom prípade $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$]. Vo všeobecnom prípade nazývame veličinu, ktorá je analógom susceptibility, **funkciou odozvy**.

Komplexný formalizmus pre popis harmonických polí

Odteraz budeme predpokladať, že všetky polia majú tú istú časovú závislosť $e^{-i\omega t}$. Používame pritom štandardný komplexný formalizmus: fyzikálny zmysel majú iba reálne hodnoty polí. Napr. elektrické pole v komplexnom zápise $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ zodpovedá fyzikálnemu poľu $\mathbf{E}(t) = \operatorname{Re} \left[\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \right] = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$.

Teraz objasníme fyzikálny zmysel reálnej a imaginárnej časti susceptibility. Po aplikovaní poľa $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ v študovanom médiu vznikne pole polarizácie

$$\mathbf{P}(t) = \epsilon_0 \operatorname{Re} \left[\alpha_{\omega} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \right] = \epsilon_0 \left(\alpha'_{\omega} \mathbf{E}_0 \cos \omega t + \alpha''_{\omega} \mathbf{E}_0 \sin \omega t \right),$$

¹¹¹Spomeňte si opäť na kameň hodený do vody.

 $[\]int_{0}^{112} V$ šimnime si, že ak funkciu $\alpha(\tau)$ pre $\tau > 0$ predĺžime o funkciu identicky rovnú nule pre $\tau < 0$, potom všetky integrály $\int_{0}^{\infty} d\tau$ možno nahradiť integrálmi $\int_{-\infty}^{\infty} d\tau$ a definícia α_{ω} je totožná so všeobecnou definíciou x_{ω} .

teda reálna zložka α'_{ω} popisuje polarizáciu kmitajúcu vo fáze s aplikovaným elektrickým poľom, kým imaginárna zložka α''_{ω} popisuje polarizáciu kmitajúcu s fázou posunutou o $\pi/2$ voči aplikovanému elektrickému poľu.

Všimnime si ďalej, že v komplexnom formalizme možno pôsobenie operátora $\partial/\partial t$ nahradiť násobením faktorom $-i\omega$.

Relatívna permitivita

Skúmajme teraz elektromagnetické pole vybudené vo vzorke vonkajšou nábojovou hustotou ρ a vonkajšou prúdovou hustotou **j**. Polarizačné pole vybudené celkovým poľom **E** vo vzorke indukuje dodatočné nábojové a prúdové hustoty:¹¹³

$$\rho_{\rm ind} = -\nabla \cdot \mathbf{P}, \qquad \mathbf{j}_{\rm ind} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}.$$

Pre harmonický priebeh poľa $e^{-i\omega t}$ možno vzťah medzi elektrickou indukciou $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ a intenzitou \mathbf{E} popísať namiesto všeobecného výrazu s retardáciou jednoduchým lokálnym vzťahom

$$\mathbf{D}_{\omega} = \epsilon_0 \epsilon_R(\omega) \mathbf{E}_{\omega},$$

kde sme zaviedli bezrozmernú tzv. **relatívnu permitivitu**, niekedy tiež nazývanú dielektrickou funkciou,

$$\epsilon_R(\omega) = 1 + \alpha_\omega. \tag{89}$$

Pre harmonický časový priebeh je indukovaná prúdová hustota daná vzťahom $\mathbf{j}_{\omega} = -i\omega \mathbf{P}_{\omega} = -i\omega\epsilon_0 \alpha_{\omega} \mathbf{E}_{\omega}$. Keď tento výraz porovnáme s definíciou **optickej vodivosti** $\mathbf{j}_{\omega} = \sigma(\omega)\mathbf{E}_{\omega}$, dostaneme vzťah medzi susceptibilitou a optickou vodivosťou $\alpha_{\omega} = \frac{i\sigma(\omega)}{\omega\epsilon_0}$, ktorý možno prepísať ako vzťah medzi relatívnou permitivitou a optickou vodivosťou

$$\epsilon_R(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\omega\epsilon_0}.$$
(90)

Teda imaginárna časť permitivity ϵ_R'' je daná reálnou časťou vodivosti $\sigma'(\omega)$ a naopak.

Nech elektrické pole v študovanom médiu je $\mathbf{E}(t) = \operatorname{Re} \left[\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}\right] = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$. Potom v médiu tečú prúdy s hustotou $\mathbf{j}(t) = \operatorname{Re} \left[\sigma(\omega)\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}\right] = \sigma'(\omega)\mathbf{E}_0 \cos \omega t + \sigma''(\omega)\mathbf{E}_0 \sin \omega t$ a hustota tepelných strát po stredovaní cez čas je

$$\langle \mathbf{j}(t) \cdot \mathbf{E}(t) \rangle = \sigma'(\omega) \mathbf{E}_0^2 \langle \cos^2 \omega t \rangle + \sigma''(\omega) \mathbf{E}_0^2 \langle \cos \omega t \sin \omega t \rangle = \frac{1}{2} \sigma'(\omega) \mathbf{E}_0^2.$$

Keďže entropia systému musí narastať, musí platiť $\sigma'(\omega) > 0$. Zo vzťahu (90) potom vyplýva, že $\omega \epsilon''_R(\omega) > 0$. Na druhej strane, reálna časť permitivity $\epsilon'_R(\omega)$ môže byť kladná aj záporná. Zo vzťahov (88), (89) ďalej vyplýva, že $\epsilon'_R(-\omega) = \epsilon'_R(\omega)$ a $\epsilon''_R(-\omega) = -\epsilon''_R(\omega)$.

Kolektívne módy

Skúmajme teraz spontánne harmonické kmity v objeme homogénneho kusa materiálu. Ak niet vonkajších budiacich nábojov a prúdov, potom Maxwellove rovnice pre \mathbf{E} a \mathbf{H} možno redukovať na tri rovnice, dve pre pozdĺžne polia a jednu pre priečne polia (pozri dodatok):

$$\epsilon_R(\omega)\nabla \cdot \mathbf{E}_\omega = 0, \qquad \mu_R(\omega)\nabla \cdot \mathbf{H}_\omega = 0, \qquad \left[\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_R(\omega)\mu_R(\omega)\right]\mathbf{H}_\omega = 0.$$

Transverzálnu časť elektrického poľa možno zo známeho \mathbf{H}_{ω} určiť pomocou $\nabla \times \mathbf{H}_{\omega} = -i\epsilon_0\epsilon_R(\omega)\omega\mathbf{E}_{\omega}$.

¹¹³Indukovanú prúdovú hustotu **j**_{ind} je nevyhnutné uvažovať z dôvodu zákona zachovania celkového indukovaného náboja, t.j. musí platiť $\frac{\partial \rho_{\text{ind}}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_{\text{ind}} = 0$. Podľa všeobecných vzťahov v dodatku o Maxwellových rovniciach by k prúdu **j**_{ind} mohli prispievať aj magnetizačné prúdy. Pri optických frekvenciách sú však obvykle tieto prúdy malé a preto magnetizačné prúdy pri analýze optických vlastností nebudeme uvažovať.

Pozdĺžne módy

Z rovnice pre longitudinálne elektrické pole vidno, že nenulové riešenia sú možné len pre frekvencie, ktoré spĺňajú rovnicu

$$\epsilon_R(\omega) = 0. \tag{91}$$

Všetky dlhovlnné spontánne kmity, pri ktorých je modulovaná hustota náboja, sú riešeniami tejto rovnice. Ide o netriviálne módy, ktoré vo vákuu neexistujú. V prípade kolektívnych kmitov elektrónovej kvapaliny príslušné módy nazývame plazmónmi.

Z rovnice pre longitudinálne magnetické pole vidno, že nenulové riešenia sú možné len pre frekvencie, ktoré spĺňajú rovnicu $\mu_R(\omega) = 0$, ale keďže obvykle $\mu_R(\omega) \approx 1$, takéto riešenia obvykle neexistujú. Odteraz budeme všade predpokladať, že $\mu_R(\omega) = 1$.

Priečne módy

Ak v rovnici pre transverzálne polia predpokladáme riešenie pre časový priebeh $e^{-i\omega t}$ v tvare rovinnej vlny $e^{i\tilde{\mathbf{q}}\cdot\mathbf{r}}$ s komplexným vlnovým vektorom $\tilde{\mathbf{q}}$, potom pôsobenie operátora ∇ možno nahradiť násobením výrazom $i\tilde{\mathbf{q}}$ a nenulové riešenia sú možné len pre $c^2\tilde{\mathbf{q}}^2 = \omega^2\epsilon_R(\omega)$, čo možno písať tiež v tvare

$$c\tilde{q} = \omega\tilde{n}(\omega), \tag{92}$$

kde sme zaviedli komplexný index lomu

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon_R(\omega)} = \sqrt{\epsilon'_R(\omega) + i\epsilon''_R(\omega)}$$

V médiu s indexom lomu $n + i\kappa$ je preto komplexný vlnový vektor daný vzťahom $\tilde{q} = q + \frac{i}{\delta}$, kde

$$q = \frac{\omega n(\omega)}{c}; \qquad \delta = \frac{c}{\omega \kappa(\omega)}.$$

Pre časopriestoročasový priebeh vlny, ktorá sa šíri pozdĺž osi x v takomto médiu preto dostaneme výraz $\mathbf{H}(x,t) = \operatorname{Re} \left[\mathbf{H}_{\omega} e^{i(qx-\omega t)} e^{-x/\delta}\right]$. Dostali sme teda riešenie v tvare priečnej elektromagnetickej vlny, aké existuje aj vo vákuu. Elektromagnetická vlna v izotrópnom homogénnom médiu sa od vlny vo vákuu líši jednak konečným tlmením s charakteristickou dĺžkou δ , jednak rýchlosťou šírenia. Grupová rýchlosť fotónu v médiu je totiž

$$v = \frac{d\omega}{dq} = \frac{1}{dq/d\omega} = \frac{c}{n(\omega) + \omega \frac{dn}{d\omega}}$$

Kramersove-Kronigove vzťahy

V tomto odstavci budeme študovať susceptibilitu α_{ω} definovanú vzťahom (88) ako funkciu komplexnej premennej $\omega = \omega_1 + i\omega_2$. Z analýzy v komplexnej rovine napokon získame užitočnú informáciu o vlastnostiach funkcie α_{ω} pre fyzikálne relevantné čisto reálne hodnoty ω .

Najprv si všimnime, že pretože fyzikálne akceptovateľ ná funkcia odozvy $\alpha(\tau)$ pre $\tau \to \infty$ klesá do nuly, pre $\omega_2 > 0$ (t.j. v hornej polrovine komplexnej premennej ω) je integrál $\alpha_{\omega} = \int_0^{\infty} d\tau \alpha(\tau) e^{i\omega_1 \tau} e^{-\omega_2 \tau}$ konvergentný. Naviac ľahko nahliadneme, že *funkcia* α_{ω} *je v hornej polrovine analytická*.¹¹⁴ Stojí za zmienku, že ako konvergencia definičného integrálu pre α_{ω} , tak aj analytičnosť funkcie α_{ω} vyplývajú z toho, že funkcia odozvy $\alpha(\tau)$ je nenulová iba pre $\tau > 0$, t.j. z kauzality.

Uvažujme o uzavretej krivke C v komplexnej rovine, pozostávajúcej z poloblúka v nekonečne v hornej polrovine a z reálnej osi, pričom bod ω reálnej osi sa obchádza infinitezimálnym poloblúčikom v hornej polrovine. Študujme integrál $\oint_C \frac{ds\alpha_s}{s-\omega}$ pozdĺž uzavretej krivky C. Podľa Cauchyho vety je tento integrál nulový, pretože funkcia $\frac{\alpha_s}{s-\omega}$ je na oblasti vnútri krivky C analytická.¹¹⁵ Na druhej strane, integrál $\oint_C \frac{ds\alpha_s}{s-\omega}$ je súčtom troch príspevkov:

¹¹⁴Komplexná funkcia $\alpha'_{\omega} + i\alpha''_{\omega}$ je analytická, ak spĺňa Cauchyho-Riemannove podmienky $\frac{\partial \alpha'_{\omega}}{\partial \omega_1} = \frac{\partial \alpha''_{\omega}}{\partial \omega_2}$ a $\frac{\partial \alpha'_{\omega}}{\partial \omega_2} = -\frac{\partial \alpha''_{\omega}}{\partial \omega_1}$. Platnosť týchto vzťahov ľahko overíme explicitným výpočtom.

 $^{^{115}}$ Súčin analytických funkcií je totiž analytickou funkciou; tvrdenie možno overiť aj explicitne pomocou Cauchyho-Riemannových podmienok. Cauchyho vetu pre analytickú funkciu $f(s) = f'(s_1, s_2) + if''(s_1, s_2)$ ľahko odvodíme, ak



Obr. 53: Uzavretá krivka C v komplexnej rovine premennej s, pozdĺž ktorej študujeme krivkový integrál $\oint_C \frac{ds\alpha_s}{s-\omega}$.

(i) Príspevok poloblúka v nekonečne. Dá sa ukázať (pozri príklady v nasledujúcej prednáške alebo všeobecnú analýzu v III.10), že susceptibilita je pre veľké frekvencie nulová, t.j. $\alpha_s \to 0$ pre $|s| \to \infty$. Potom ľahko overíme, že príspevok poloblúka v nekonečne je nulový.

(ii) Integrál cez reálnu os mínus nekonečne malý interval $\langle \omega - \delta, \omega + \delta \rangle$. V limite $\delta \to 0$ sa takýto integrál nazýva integrálom v zmysle vlastnej hodnoty a označuje sa $P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ds\alpha_s}{s-\omega}$.

(iii) Integrál cez malý oblúčik okolo ω . Explicitná integrácia dáva v limite $\delta \to 0$ výsledok

$$\int \frac{ds\alpha_s}{s-\omega} = \int \frac{dz\alpha_{\omega+z}}{z} = \alpha_\omega \int_{\pi}^0 \frac{i\delta e^{i\phi}d\phi}{\delta e^{i\phi}} = -i\pi\alpha_\omega,$$

kde v 1. kroku sme použili substitúciu $s = \omega + z$ a v 2. kroku sme premennú z nahradili premennou ϕ , $z = \delta e^{i\phi}$ kde δ je infinitezimálny polomer oblúčika. Predpokladali sme tiež, že funkcia α_s sa pomaly mení v blízkosti $s = \omega$.

Po dosadení výsledkov (i)-(iii) do Cauchyho vety $\oint_C \frac{ds\alpha_s}{s-\omega} = 0$ dostaneme vzťah

$$\alpha_{\omega} = \frac{1}{\pi i} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ds\alpha_s}{s - \omega}.$$

Explicitným prepísaním reálnej a imaginárnej dostaneme tzv. **Kramersove-Kronigove vzťahy** (alebo disperzné vzťahy):

$$\alpha'_{\omega} = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ds \alpha''_s}{s - \omega}, \qquad \alpha''_{\omega} = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ds \alpha'_s}{s - \omega}.$$
(93)

Podstatným predpokladom pri odvodení Kramersových-Kronigových vzťahov bola analytičnosť funkcie α_s v hornej polrovine, t.j. kauzalita odozvy. Disperzné vzťahy umožňujú určiť reálnu časť susceptibility (alebo akejkoľvek inej funkcie odozvy) zo znalosti imaginárnej časti na celej reálnej osi, alebo naopak.

Meranie indexu lomu

Medzi základné optické merania patria merania koeficientu odrazu a prechodu svetla danej frekvencie ω . V najjednoduchšej geometrii študujeme svetlo kolmo dopadajúce z vákua na platničku zo skúmaného materiálu. Často je jedinou merateľnou veličinou iba koeficient odrazu, pretože pohlcovanie vo vzorke je veľké a nie je možné vyrobiť dostatočne tenkú platničku, cez ktorú prejde merateľná intenzita žiarenia. Obmedzíme sa preto na štúdium kolmého odrazu od polroviny s komplexným indexom lomu $\tilde{n}(\omega)$. V cvičení 3 ukážeme, že v takejto geometrii pre pravdepodobnosť odrazu platí:

$$\mathcal{R}(\omega) = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}.$$
(94)

Zdalo by sa teda, že z merania odrazivosti \mathcal{R} (1 údaj) nemožno určiť komplexný index lomu \tilde{n} (2 údaje). V cvičení 5 však ukážeme, že ak zmeriame $\mathcal{R}(\omega)$ pre všetky frekvencie ω , potom pomocou

si všimneme, že $\oint_C f(s)ds = \oint_C (f'ds_1 - f''ds_2) + i \oint_C (f''ds_1 + f'ds_2) = \oint_C \mathbf{A}_1 \cdot d\mathbf{s} + i \oint_C \mathbf{A}_2 \cdot d\mathbf{s}$, kde sme zaviedli $d\mathbf{s} = (ds_1, ds_2, 0)$ a vektorové polia $\mathbf{A}_1 = (f', -f'', 0)$, $\mathbf{A}_2 = (f'', f', 0)$. Pomocou Stokesovej vety preto dostaneme $\oint_C f(s)ds = \int_S (\nabla \times \mathbf{A}_1)_z dS + i \int_S (\nabla \times \mathbf{A}_2)_z dS$, kde dS je element plochy S obopnutej krivkou C. Ak teraz využijeme explicitný tvar polí $\mathbf{A}_{1,2}$, dostaneme $\oint_C f(s)ds = -\int_S (\frac{\partial f''}{\partial s_1} + \frac{\partial f'}{\partial s_2}) dS + i \int_S (\frac{\partial f'}{\partial s_1} - \frac{\partial f''}{\partial s_2}) dS$. Ak teraz použijeme Cauchyho-Riemannove podmienky, ľahko nahliadneme, že oba integrandy sú nulové, a preto $\oint_C f(s)ds = 0$.

Kramersových-Kronigových vzťahov dostaneme úplnú informáciu o komplexnom indexe lomu $\tilde{n}(\omega)$.

Cvičenia

1. Komplexný index lomu $\tilde{n} = n + i\kappa$ materiálu s relatívnou permitivitou $\epsilon_R = \epsilon'_R + i\epsilon''_R$ možno určiť riešením rovníc $\epsilon'_R(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega)$ a $\epsilon''_R(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega)$. Ukážte, že zo symetrie funkcií $\epsilon'_R(\omega)$ a $\epsilon''_R(\omega)$ vyplýva, že buď platia vzťahy $n(\omega) = n(-\omega)$ a $\kappa(-\omega) = -\kappa(\omega)$, alebo platia vzťahy $n(\omega) = -n(-\omega)$ a $\kappa(-\omega) = \kappa(\omega)$. Zvoľte obvyklú konvenciu $n(\omega) = n(-\omega)$. Naviac predpokladajte, že $n(\omega) > 0$. Pomocou vzťahu $\omega\epsilon''_R(\omega) > 0$ ukážte, že komplexný index lomu je

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\epsilon_R' + \sqrt{(\epsilon_R')^2 + (\epsilon_R'')^2} \right]}, \qquad \kappa = \operatorname{sgn}(\omega) \sqrt{\frac{1}{2} \left[-\epsilon_R' + \sqrt{(\epsilon_R')^2 + (\epsilon_R'')^2} \right]}.$$

2. Hustota toku energie elektromagnetického poľa je daná Poyntingovým vektorom $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$. Skúmajte časovo ustrednenú hodnotu $\langle \mathbf{S} \rangle$ pre rovinnú vlnu $\mathbf{E}(x,t) = \operatorname{Re}\left[\mathbf{E}_{\omega}e^{i(\tilde{q}x-\omega t)}\right]$ s reálnou amplitúdou \mathbf{E}_{ω} , ktorá sa v skúmanej látke šíri v smere osi x s komplexným vlnovým vektorom $\tilde{q} = q + \frac{i}{\delta}$.

(a) Ukážte, že pre časovo ustrednenú hodnotu Poyntingovho vektora platí $\langle S \rangle = \frac{n(\omega)}{2\mu_0 c} \mathbf{E}_{\omega}^2 e^{-2x/\delta}$. Návod: magnetické pole počítajte z Maxwellovej rovnice $\tilde{\mathbf{q}} \times \mathbf{E} = \mu_0 \omega \mathbf{H}$. Reálna časť vektora $\mathbf{H}(x,t)$ má dva príspevky, jeden úmerný $\cos(qx - \omega t)$ a druhý úmerný $\sin(qx - \omega t)$. Ukážte, že k časovo ustrednenej hodnote $\langle \mathbf{S} \rangle$ prispieva iba člen úmerný $\cos(qx - \omega t)$. (b) Všimnime si, že znamienko reálnej časti indexu lomu *n* určuje smer šírenia energie¹¹⁶ a znamienko δ určuje smer,

(b) V simnime si, že znamienko realnej časti indexu lomu n určuje smer sirenia energie⁻⁻⁻ a znamienko δ určuje smer, v ktorom je vlnenie tlmené. Ukážte, že bez ohľadu na voľbu konvencie sú elektromagnetické vlny zakaždým tlmené v smere šírenia energie. Návod: ukážte, že platí $\delta = \frac{2cn}{\omega \epsilon_{L}''(\omega)}$ a uvážte, že $\omega \epsilon_{R}''(\omega) > 0$.

3. Ukážte, že amplitúdy odrazu $r(\omega)$ a prechodu $t(\omega)$ rovinnej monochromatickej vlny kolmo dopadajúcej z polonekonečného materiálu s komplexným indexom lomu $\widetilde{n_1}(\omega) = n_1(\omega) + \kappa_1(\omega)$ na polonekonečný materiál s komplexným indexom lomu $\widetilde{n_2}(\omega) = n_2(\omega) + \kappa_2(\omega)$ sú dané Fresnelovými vzťahmi

$$r(\omega) = \frac{\widetilde{n_1} - \widetilde{n_2}}{\widetilde{n_1} + \widetilde{n_2}}; \qquad t(\omega) = \frac{2\widetilde{n_1}}{\widetilde{n_1} + \widetilde{n_2}}; \qquad \mathcal{R}(\omega) = |r(\omega)|^2 = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (\kappa_1 - \kappa_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (\kappa_1 + \kappa_2)^2}$$

Pomocou cvičenia 1 ďalej ukážte, že pre odrazivosť platí $\mathcal{R}(\omega) = \mathcal{R}(-\omega)$. Návod. Predpokladajte, že elektrické pole v médiu 1 (t.j. pre x < 0) je superpozíciou dopadajúcej vlny $\mathbf{E}_0 e^{i\omega(\widetilde{n_1}x/c-t)}$ a odrazenej vlny $r\mathbf{E}_0 e^{i\omega(-\widetilde{n_1}x/c-t)}$, kým pole v médiu 2 (t.j. pre x > 0) je popísané vlnou $t\mathbf{E}_0 e^{i\omega(\widetilde{n_2}x/c-t)}$. Na rozhraní žiadajte splnenie štandardných hraničných podmienok pre elektrické a magnetické pole.

4.* Vypočítajte amplitúdy odrazu $r(\omega)$ a prechodu $t(\omega)$ rovinnej monochromatickej vlny kolmo dopadajúcej na doštičku z materiálu s komplexným indexom lomu $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + \kappa(\omega)$ a hrúbkou d umiestnenú vo vákuu. V limite $d \gg \delta$ napíšte zjednodušené vzorce pre pravdepodobnosť odrazu na platničke $\mathcal{R} = |r|^2$ a prechodu cez platničku $\mathcal{T} = |t|^2$.

5. Kramersova-Kronigova analýza odrazivosti rozhrania medzi vákuom a médiom s komplexným indexom lomu $\tilde{n}(\omega)$. Komplexnú amplitúdu odrazu $r(\omega)$ možno pomocou pravdepodobnosti odrazu $\mathcal{R}(\omega)$ zapísať v tvare $r(\omega) = \sqrt{\mathcal{R}(\omega)}e^{i\theta(\omega)}$. Funkcia $r(\omega)$ je funkciou odozvy a ako taká by mala byť analytická v hornej polrovine. Jej logaritmovaním dostaneme

$$\ln r(\omega) = \frac{1}{2} \ln \mathcal{R}(\omega) + i\theta(\omega)$$

(a) Predpokladajte, že funkcia ln $r(\omega)$ je analytická v hornej polrovine, t.j. okrem iného v celej hornej polrovine žiadajme, aby $\mathcal{R}(\omega) \neq 0$. Aplikovaním Kramersových-Kronigových vzťahov na funkciu odozvy ln $r(\omega)$ ukážte, že fázu $\theta(\omega)$ možno z experimentálnych dát určiť nasledovne:¹¹⁷

$$\theta(\omega) = -\frac{1}{2\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ds \ln \mathcal{R}(s)}{s - \omega} = -\frac{\omega}{\pi} P \int_{0}^{\infty} \frac{ds \ln \mathcal{R}(s)}{s^2 - \omega^2} = -\frac{1}{2\pi} P \int_{0}^{\infty} ds \ln \left| \frac{s + \omega}{s - \omega} \right| \frac{d\mathcal{R}(s)/ds}{\mathcal{R}(s)}.$$

V druhej rovnici využite, že $\mathcal{R}(s) = \mathcal{R}(-s)$ a v tretej rovnici integrujte per partes.

(b) Ako možno zo známych $\mathcal{R}(\omega)$ a $\theta(\omega)$ určiť komplexný index lomu $\tilde{n}(\omega)$?

22 Elementárne modely dielektrickej funkcie

V tejto prednáške budeme skúmať elementárne modely pre rôzne príspevky k elektrickej susceptibilite. V závere prednášky naše výsledky aplikujeme na analýzu optických vlastností kovov.

¹¹⁶Predpokladáme totiž, že $\mu > 0$. Tento predpoklad je splnený vo väčšine bežných materiálov, ale v umelo pripravených tzv. ľavotočivých materiáloch môže byť $\mu < 0$ a našu analýzu treba modifikovať.

¹¹⁷V reálnych experimentoch sa meria odrazivosť iba na konečnom intervale frekvencií $\langle \omega_{\min}, \omega_{\max} \rangle$. Aby sme mohli použiť Kramersovu-Kronigovu analýzu, sadu experimentálnych dát je potrebné predĺžiť do oblasti nízkych frekvencií $\langle 0, \omega_{\min} \rangle$ a vysokých frekvencií $\langle \omega_{\min}, \infty \rangle$ vhodnými interpolačnými vzorcami.

Príspevky k susceptibilite

Celkovú susceptibilitu materiálov možno modelovať ako súčet príspevkov nezávislých stupňov voľnosti. V tuhej látke obvykle existujú tri typy príspevkov k susceptibilite: susceptibilita vodivostných elektrónov $\alpha_{\omega}^{\rm el}$ (prítomná iba v kovoch), susceptibilita tesne viazaných elektrónov $\alpha_{\omega}^{\rm core}$ (t.j. posun elektrónov na hlbokých hladinách voči jadru) a iónová susceptibilita $\alpha_{\omega}^{\rm ion}$ (t.j. posun jadier z rovnovážnych polôh). Okrem toho v materiáloch, ktorých základné štruktúrne jednotky nesú nenulový dipólový moment, ktorého orientácia môže fluktuovať, napr. vo vode, existuje tzv. orientačný príspevok k susceptibilite $\alpha_{\omega}^{\rm or}$. Preto celkovú relatívnu permitivitu možno písať v tvare

$$\epsilon_R(\omega) = 1 + \alpha_{\omega}^{\text{el}} + \alpha_{\omega}^{\text{core}} + \alpha_{\omega}^{\text{ion}} + \alpha_{\omega}^{\text{or}}.$$

Susceptibilita vodivostných elektrónov

Najprv sa budeme venovať príspevku vodivostných elektrónov. Skonštruujeme najjednoduchšiu fenomenologickú teóriu, ktorá zhruba popisuje optické vlastnosti kovov. Skúmajme pohyb elektrónovej kvapaliny v časovo premennom poli $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ pomocou časovo závislej driftovej rýchlosti $\mathbf{v}(t)$. Pohybová rovnica pre driftovú rýchlosť má tvar $m^* \dot{\mathbf{v}} + m^* \frac{\mathbf{v}}{\tau} = -e\mathbf{E}(t)$. Ak budeme predpokladať, že driftová rýchlosť kmitá na budiacej frekvencii $\mathbf{v} \propto e^{-i\omega t}$, potom $\mathbf{v}(t) = -\frac{e\tau}{m^*(1-i\omega\tau)}\mathbf{E}(t)$. Ak naviac uvážime, že prúdová hustota je daná vzťahom $\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}$, pre optickú vodivosť napokon dostaneme

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{1 - i\omega\tau} \frac{ne^2\tau}{m^*}.$$

Pre $\omega = 0$ sa tento výsledok redukuje na Drudeho formulu.¹¹⁸ Ak využijeme vzťah $\alpha_{\omega} = \frac{i\sigma(\omega)}{\epsilon_0\omega}$, pre susceptibilitu vodivostných elektrónov dostaneme

$$\label{eq:alphalor} \alpha^{\rm el}_{\omega} = -\frac{\Omega_0^2}{\omega(\omega+i/\tau)},$$

kde $\Omega_0^2 = \frac{ne^2}{m^*\epsilon_0}$. Typické hodnoty energie $\hbar\Omega_0$ v bežných kovoch sú $\hbar\Omega_0 \sim 10$ eV, pozri tabuľku 11.

$$\frac{\hbar\omega \text{ [eV]}}{1} \quad \frac{\nu = \frac{\omega}{2\pi} \text{ [Hz]}}{2.418 \times 10^{14}} \quad \frac{\lambda = \frac{c}{\nu} \text{ [}\mu\text{m]}}{1.2398} \quad \frac{q = \frac{\omega}{c} \text{ [}cm^{-1}\text{]}}{8065.5} \quad \frac{T = \frac{\hbar\omega}{k_B} \text{ [K]}}{1.16 \times 10^4}$$

Tabuľka 11: Prevodová tabuľka medzi rôznymi jednotkami (energia, frekvencia, vlnová dĺžka, vlnové číslo, teplota) používanými pri charakterizácii elektromagnetického žiarenia. V tomto texte obvykle charakterizujeme žiarenie energiou jeho kvánt.

Susceptibilita tesne viazaných elektrónov

Dipólový moment atómu v základnom stave je nulový. V prítomnosti vonkajšieho poľa sa ťažiská kladného (jadrového) a záporného (elektrónového) náboja navzájom posunú, čo vedie k vzniku konečného dipólového momentu. V tejto časti popíšeme jednoduchý klasický model pre susceptibilitu atómov.¹¹⁹

Podľa kvantovej mechaniky sú prechody (spojené s emisiou alebo absorpciou fotónov) medzi rôznymi stavmi atómov možné iba pri frekvenciách fotónov ω_j charakteristických pre daný atóm. Ak atóm budeme modelovať ako sadu klasických oscilátorov s vlastnými frekvenciami ω_j a ak budeme predpokladať, že tieto oscilátory sú budené poľom $E_0 e^{-i\omega t}$, potom atómy budú schopné pohlcovať žiarenie, iba ak je splnená podmienka $\omega \approx \omega_j$ pre niektorú z vlastných frekvencií. Dá sa ukázať, že takýto klasický opis reprodukuje výsledky úplného kvantovomechanického výpočtu, pozri II.10 a III.10,11.

Budeme predpokladať, že v *j*-tom móde sa ťažisko elektrónového náboja q_j vychýli o x_j voči (takmer nehybnému) jadrovému náboju. Výchylka x_j popisujúca kmitavý stav *j*-teho oscilátora potom spĺňa nasledovnú pohybovú rovnicu:

$$m(\ddot{x}_j + \Gamma_j \dot{x}_j + \omega_j^2 x_j) = q_j E_0 e^{-i\omega t},$$

 $^{^{118}}$ Výsledok pre $\sigma(\omega)$ opäť možno odvodiť pre izotrópny systém z linearizovanej Boltzmannovej rovnice v priblížení relaxačného času.

¹¹⁹Treba si uvedomiť, že lokálne pole v mieste atómu $\mathbf{E}_{lok}(\mathbf{r})$ môže byť rôzne od poľa $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, s ktorým pracujeme v makroskopickom popise. V nasledujúcom výklade budeme ignorovať rozdiel medzi $\mathbf{E}_{lok}(\mathbf{r})$ a $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. V II.9 a III.9 ukážeme, že takéto priblíženie je kvantitatívne správne, iba ak $|\alpha| \ll 1$.



Obr. 54: Príspevok atómového prechodu pri frekvencii ω_j k reálnej časti α'_{ω} a imaginárnej časti α''_{ω} elektrónovej susceptibility. Funkcie α'_{ω} a α''_{ω} sú navzájom zviazané Kramersovými-Kronigovými vzťahmi. Funkcia α''_{ω} , ktorá meria joulovské straty, vykazuje (ostré) rezonanančné maximum pri $\omega = \omega_j$. V blízkosti tejto frekvencie je veľká aj odozva kmitajúca vo fáze s budením (pozri graf funkcie α'_{ω}).

kde Γ_j popisuje tlmenie j-teho oscilátora. Keďže energie $\hbar\omega_j$ sú dané elektrónovými energiami, typicky ležia v intervale od 1 eV do 10³ eV.¹²⁰ Na druhej strane, typická hodnota $\hbar\Gamma_j$ je od 10⁻⁷ eV do 10⁻⁶ eV (pozri III.11), preto platí $\Gamma_j \ll \omega_j$ a na atóm sa možno pozrieť ako na oscilátor s vysokou kvalitou.

Riešením pohybovej rovnice je

$$x_j = \frac{q_j}{m} \frac{E_0 e^{-i\omega t}}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j \omega}$$

Ak sa pre jednoduchosť obmedzíme na jeden typ atómov s koncentráciou n_{ion} , potom príspevok tesne viazaných elektrónov k objemovej hustote dipólového momentu (t.j. polarizácii) je $P^{\text{core}} = \sum_j P_j = \sum_j n_{\text{ion}} q_j x_j$. Ak sem dosadíme za x_j a výsledný vzťah porovnáme s definíciou susceptibility $P^{\text{core}} = \epsilon_0 \alpha_{\omega}^{\text{core}} E_0 e^{-i\omega t}$, dostaneme

$$\alpha_{\omega}^{\text{core}} = \sum_{j} \frac{\Omega_{j}^{2}}{\omega_{j}^{2} - \omega(\omega + i\Gamma_{j})},$$

kde $\Omega_j^2 = \frac{n_{\rm ion}q_j^2}{m\epsilon_0}$. Z kvantovomechanického výpočtu pritom vyplýva $\sum_j q_j^2 = Ze^2$, kde Z je počet elektrónov v atóme a energie $\hbar\Omega_j$ sú opäť rádovo 1 eV až 10 eV. Za povšimnutie tiež stojí formálna podobnosť susceptibility $\alpha_{\omega}^{\rm core}$ so susceptibilitou voľných elektrónov: formulu pre $\alpha_{\omega}^{\rm el}$ dostaneme z formuly pre príspevok *j*-teho módu k $\alpha_{\omega}^{\rm core}$, ak položíme $\omega_j = 0$, t.j. ak žiadame, že *j*-ty mód nie je viazaný k atómu.

Iónová susceptibilita

V iónových kryštáloch (napr. NaCl) dáva iónová susceptibilita $\alpha_{\omega}^{\text{ion}}$ relevantný príspevok k relatívnej permitivite. Túto úlohu budeme skúmať v III.9. Tu sa obmedzíme na konštatovanie, že funkcia $\alpha_{\omega}^{\text{ion}}$ má rezonančný tvar podobný ako na obrázku 54, pričom však fonónové energie obvykle ležia pri $\hbar\omega_i \sim 10^{-2}$ eV, t.j. v infračervenej oblasti.

Orientačná susceptibilita

Tento príspevok je relevantný v materiáloch, ktorých stavebné jednotky nesú nenulový dipólový moment, ktorý je však v neprítomnosti aplikovaného poľa neusporiadaný (t.j. nespôsobuje konečnú hodnotu polarizácie \mathbf{P}). Orientačná susceptibilita je zodpovedná napr. za dielektrické vlastnosti vody pri nízkych frekvenciách.

V prítomnosti nenulového poľa $\mathbf{E}(t)$ vznikne v materiáli nenulová polarizácia $\mathbf{P}(t)$ kvôli preferenčnému natočeniu dipólov v smere poľa. Predpokladajme, že rovnovážna hodnota polarizácie \mathbf{P}_0^{or} v poli \mathbf{E} je $\mathbf{P}_0^{\text{or}} = \epsilon_0 \alpha_0^{\text{or}} \mathbf{E}$. Predpokladajme ďalej, že dynamika vektora \mathbf{P}^{or} je dominovaná relaxačnými procesmi, t.j.

$$\dot{\mathbf{P}}^{\mathrm{or}}(t) = -\frac{1}{\tau^{\mathrm{or}}} \left[\mathbf{P}^{\mathrm{or}}(t) - \mathbf{P}_{0}^{\mathrm{or}}(t) \right],$$

kde τ^{or} je orientačný relaxačný čas. Pre harmonický časový priebeh $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ očakávame vynútené kmity polarizácie $\mathbf{P}^{\text{or}}(t) \propto e^{-i\omega t}$, a preto $\mathbf{P}^{\text{or}}(t) = \frac{\mathbf{P}_0^{\text{or}}(t)}{1-i\omega\tau^{\text{or}}}$. Ak ďalej uvážime, že v čase t nadobúda polarizácia rovnovážnu hodnotu danú okamžitou hodnotou poľa, t.j. že platí $\mathbf{P}_0^{\text{or}}(t) = \epsilon_0 \alpha_0^{\text{or}} \mathbf{E}(t)$, napokon môžeme písať $\mathbf{P}^{\text{or}}(t) = \epsilon_0 \alpha_\omega^{\text{or}} \mathbf{E}(t)$, kde sme zaviedli

 $^{^{120}}$ Väzobná energia najtesnejšie viazaných elektrónov v atóme s atómovým číslom Z je totiž ~ $Z^2 \times 13.6$ eV.



Obr. 55: Frekvenčná závislosť reálnej časti $(\alpha_{\omega}^{\text{or}})'$ (vľavo) a imaginárnej časti $(\alpha_{\omega}^{\text{or}})''$ (vpravo) orientačnej susceptibility.

orientačnú susceptibilitu

$$\label{eq:alpha} \boxed{\alpha^{\rm or}_{\omega} = \frac{\alpha^{\rm or}_0}{1 - i\omega\tau^{\rm or}}.}$$

Charakteristická frekvencia orientačnej susceptibility je teda $\frac{1}{\tau^{\text{or}}}$. V porovnaní s iónovou susceptibilitou ide o pomerne pomalú odozvu, napr. vo vode pri izbovej teplote je $\frac{\hbar}{\tau^{\text{or}}} \sim 10^{-4}$ eV, t.j. absorpčné maximum sa nachádza v mikrovlnnej oblasti. Bežné mikrovlnky pracujú na frekvencii 2.45 GHz, t.j. pri frekvencii o niečo nižšej ako je frekvencia v absorpčnom maxime, aby žiarenie nebolo absorbované v tenkej vrstve na povrchu zohrievaných objektov.



Obr. 56: Schematický náčrt frekvenčnej závislosti $\epsilon_R(\omega)$ pre vodu v širokom intervale frekvencií od mikrovlnnej oblasti cez infračervenú až po ultrafialovú oblasť spektra.

	frekvencia $\nu~[{\rm Hz}]$	vlnová dĺžka $\lambda=c/\nu~[{\rm m}]$	energia $E = h\nu$ [eV]
γ žiarenie	$10^{23} - 10^{20}$	$10^{-15} - 10^{-12}$	$10^8 - 10^5$
RTG žiarenie	$10^{19} - 10^{16}$	$10^{-11} - 10^{-8}$	$10^4 - 10^2$
UV žiarenie	$10^{16} - 10^{15}$	$10^{-8} - 10^{-7}$	$10^2 - 10^1$
viditeľné svetlo	$(7-4) \times 10^{14}$	$(4-7) \times 10^{-7}$	1.6 - 2.9
IR žiarenie	$10^{14} - 10^{12}$	$10^{-6} - 10^{-4}$	$10^1 - 10^{-2}$
μ w žiarenie	$10^{11} - 10^9$	$10^{-3} - 10^{-1}$	$10^{-3} - 10^{-5}$
TV, rozhlas	$10^9 - 10^5$	$10^{-1} - 10^3$	$10^{-5} - 10^{-9}$

Tabuľka 12: Typické parametre fotónov v rôznych oblastiach elektromagnetického spektra.

Relatívna permitivita kovov

V kovoch možno obvykle zanedbať príspevok k susceptibilite od i
ónov a orientačný príspevok obvykle absentuje. Preto susceptibilita kovov pozostáva z príspev
ku voľných a tesne viazaných elektrónov. V našom výklade sa obmedzíme na štúdium frekvenci
í ω , ktoré sú menšie než atomárne frekvenci
e ω_j . V tejto oblasti frekvencií možno zanedbať frekvenčnú závislosť susceptibility tesne viazaných elektrónov
 $\alpha_{\omega}^{\rm core}$ a permitivitu kovu $\epsilon_R(\omega) = 1 + \alpha^{\rm core} + \alpha_{\omega}^{\rm el}$ možno písať v tvare

$$\epsilon_R(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})} \right], \qquad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_\infty}.$$
(95)

Zaviedli sme pritom označeni
e $\epsilon_{\infty} = 1 + \alpha^{\text{core}}$, keďže v oblasti vysokých frekvenci
í $\omega_p \ll \omega \ll \omega_j$ sa permitivita kovu redukuje na $\epsilon_R(\omega) = \epsilon_{\infty}$.
¹²¹ Frekvencia ω_p sa nazýva **plazmová**. Jej hodnota závisí od koncentrácie vodivostných elektrónov, ich efektívnej hmotnosti a od polarizovateľnosti vnútorných elektrónov a jej typické hodnoty sú uvedené v tabuľke 13.

Tabuľka 13: Plazmové frekvencie vybraných kovov.

Všimnime si, že plazmová frekvencia alkalických kovov Li, Na a K klesá s rastúcim rozmerom atómov, pretože s atómovým číslom jednak klesá koncentrácia voľných elektrónov n a zároveň rastie počet vnútorných elektrónov, a teda aj ϵ_{∞} . Na druhej strane, porovnanie plazmových frekvencií atómov z jedného riadku periodickej tabuľky Na, Mg a Al ukazuje, že plazmová frekvencia rastie s počtom voľných elektrónov na atóm (1, 2 a 3), čiže s koncentráciou vodivostných elektrónov n.



Obr. 57: Frekvenčné závislosti vybraných optických veličín v idealizovanom kove s $\frac{1}{\tau} = 0$. Vľavo: reálna časť relatívnej permitivity $\epsilon'_R(\omega)$. V strede: disperzný zákon pre priečne elektromagnetické vlnenie. Vpravo: pravdepodobnosť odrazu $\mathcal{R}(\omega)$ pri kolmom dopade. Závislosť $\mathcal{R}(\omega) \propto \omega^{-4}$ sa realizuje v limite veľmi vysokých frekvencií, pozri cvičenie 6.

Kolektívne módy v kovoch

Podľa cvičenia 1 obvykle možno oproti plazmovej frekvencii ω_p zanedbať faktor τ^{-1} . V tomto odstavci skúmame procesy pri frekvenciách $\omega \ge \omega_p$, a preto budeme predpokladať, že v (95) je $\tau^{-1} = 0$.

1. Spontánne *pozdĺžne* kmity vodivostných elektrónov v kove sa podľa (91) realizujú pri frekvenciách spĺňajúcich podmienku $\epsilon_R(\omega) = 0$. Podľa (95) je táto podmienka splnená pre $\omega = \omega_p$. Preto frekvenciu ω_p nazývame plazmovou. Dá sa ukázať, že nabité častice s vysokými energiami pri prechode cez kov strácajú energiu v násobkoch $\hbar \omega_p$. Tento výsledok možno interpretovať pomocou nepružných zrážok, pri ktorých nabité častice v kove generujú kvantá plazmových kmitov, tzv. **plazmóny**.

2. Spontánne *priečne* kmity sa podľa (92) realizujú pre frekvencie a vlnové vektory spĺňajúce podmienku $\omega^2 \epsilon_R(\omega) = c^2 \tilde{q}^2$. Pomocou formuly (95) ľahko nahliadneme, že za \tilde{q} možno zobrať čisto reálny vlnový vektor q a pre disperzný zákon priečneho vlnenia dostávame

$$\omega(q) = \sqrt{\omega_p^2 + v^2 q^2},$$

kde $v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{\infty}}}$. Pre $\omega < \omega_p$ naopak dostávame rýdzo imaginárny vlnový vektor \tilde{q} zodpovedajúci tlmenej vlne. Teda minimálna frekvencia priečneho elektromagnetického žiarenia, ktoré sa môže šíriť v kove, je ω_p . Pre frekvencie $\omega \gg \omega_p$ máme $\omega \approx vq$, kde v je rýchlosť šírenia elektromagnetického žiarenia v médiu s indexom lomu $\sqrt{\epsilon_{\infty}}$, pozri obrázok 57.

Optické vlastnosti kovov

1. Oblasť malých frekvencií $\omega \ll \frac{1}{\tau}$

 $^{^{121}}$ Náš výklad sa týka optických vlastností tých kovov, v ktorých platí $\omega_p \ll \omega_j$, napr. Li, Na, K, Mg a Al. Pokiaľ táto podmienka nie je splnená, nemôžeme v oblasti plazmovej frekvencie zanedbať frekvenčnú závislosť polarizovateľnosti $\alpha_{\omega}^{\text{core}}$.

V tejto oblasti možno vodivosť $\sigma(\omega)$ aproximovať statickou vodivosťou $\sigma(0)$. Podľa cvičenia 1 v typických kovoch $\frac{1}{\tau} \sim 10^{14}$ Hz a pre frekvencie $\omega < \frac{1}{\tau}$ platí $\frac{\sigma(0)}{\epsilon_0 \omega} \gg 1$. Preto relatívnu permitivitu možno podľa (90) aproximovať vzťahom $\epsilon_R(\omega) \approx i \frac{\sigma(0)}{\epsilon_0 \omega}$. Pre komplexný index lomu $n + i\kappa$ preto dostávame:

$$n = \kappa = \sqrt{\frac{\sigma(0)}{2\epsilon_0\omega}} \gg 1$$

a kov sa efektívne správa ako zrkadlo, pretože z Fresnelovho vzťahu (94) dostávame $\mathcal{R} \approx 1$.

Skúmajme drôt, cez ktorý tečie striedavý prúd s frekvenciou ω . Striedavé magnetické pole okolo drôtu, ktoré je generované prúdom, zároveň podľa prednášky 21 vniká do drôtu do hĺbky $\delta = \frac{c}{\omega\kappa}$. Po využití výsledku pre κ a vzťahu $\sigma(0) = \epsilon_0 \epsilon_\infty \omega_p^2 \tau$ možno výraz pre δ zapísať v tvare

$$\delta = \frac{c}{\omega_p} \sqrt{\frac{2}{\epsilon_\infty \omega \tau}}.$$

Prúd s frekvenciou ω teda tečie len pri povrchu drôtu vo vrstve hrúbky δ . Keďže v limite $\omega \to 0$ hĺbka vniku $\delta \to \infty$, statické prúdy tečú v celom objeme vzorky. S rastúcou frekvenciou však hĺbka vniku klesá. Vzhľadom na to, že $\frac{c}{\omega_p} \sim 10^{-7}$ m, hĺbka vniku môže byť veľmi malá, a preto hovoríme o skinovom jave.¹²²

2. Oblasť stredne veľkých frekvencií $\frac{1}{\tau} \ll \omega < \omega_p$

V tejto oblasti možno vo formule (95) zanedbať konečnosť doby života elektrónov a pre komplexný index lomu $n + i\kappa$ preto dostávame

$$n = 0,$$
 $\kappa = \frac{1}{\omega}\sqrt{\epsilon_{\infty}(\omega_p^2 - \omega^2)},$

teda podľa Fresnelovho vzťahu (94) je odrazivosť $\mathcal{R} \approx 1$ a kov sa správa ako zrkadlo.

V tejto oblasti frekvencií mechanizmus odrazu nesúvisí s absorpciou žiarenia kovom, na rozdiel od oblasti $\omega \ll \frac{1}{\tau}$. Naviac, žiarenie nemá propagujúcu zložku a reálna časť vlnového vektora v kove je q = 0. Hĺbka vniku žiarenia $\delta = \frac{c}{\omega\kappa}$ je však konečná a pre jej frekvenčnú závislosť dostávame výsledok

$$\delta = \frac{c}{\omega_p} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{\infty}(1 - \omega^2/\omega_p^2)}}$$

Mechanizmus odrazu je teda iný ako v oblasti $\omega \ll \frac{1}{\tau}$, ako vidno aj z opačnej závislosti hĺbky vniku δ od frekvencie: δ rastie s frekvenciou a diverguje pre $\omega \to \omega_p$.

3. Oblasť veľkých frekvencií $\omega > \omega_p$

Opäť môžeme vo formule (95) zanedbať konečnosť doby života a pre komplexný index lomu dostávame:

$$n = \frac{1}{\omega} \sqrt{\epsilon_{\infty} (\omega^2 - \omega_p^2)}; \qquad \kappa = 0.$$

V tomto režime žiarenie vniká do kovu takmer dokonale (len s malým tlmením). Kov je priezračný a šírenie žiarenia je podobné ako v dielektrikách.

Cvičenia

1. Pomocou výrazu pre relatívnu permitivitu kovu (95) a vzťahu (90) medzi $\epsilon_R(\omega)$ a optickou vodivosťou vyjadrite vodivosť ako súčet príspevkov vodivostných elektrónov a tesne viazaných elektrónov:

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau/m^*}{1-i\omega\tau} - i(\epsilon_{\infty} - 1)\epsilon_0\omega; \qquad \sigma'(\omega) = \frac{ne^2\tau/m^*}{1+\omega^2\tau^2}$$

Reálna časť vodivosti teda závisí len od vodivostných elektrónov. Typická statická vodivosť kovov (t.j. vodivosť pri $\omega = 0$) pri izbovej teplote je $\sigma \sim 10^7 \ \Omega^{-1} \mathrm{m}^{-1}$. Použite odhady $n \sim 10^{29} \ \mathrm{m}^{-3}$ a $m^* \sim m$ a ukážte, že typický relaxačný čas pri

¹²²Pri frekvenciách, pri ktorých δ klesne na hodnoty porovnateľné so strednou voľnou dráhou $l = v_F \tau$, hovoríme o anomálnom skinovom jave. V tomto prípade naša analýza neplatí a treba použiť tzv. nelokálny vzorec pre vzťah medzi prúdovou hustotou a aplikovaným poľom.

izbovej teplote je $\tau \sim 10^{-14}$ s, alebo $\frac{\hbar}{\tau} \sim 0.1$ eV. Ukážte, že pre frekvencie $\omega < \frac{1}{\tau}$ platí $\frac{\sigma(0)}{\epsilon_0 \omega} \gg 1.$

2. Skúmajme materiál s imaginárnou časťou relatívnej permitivity danou pre $\omega > 0$ vzťahom $\epsilon_R''(\omega) = \pi \Omega \delta(\omega - \omega_0)$. Pomocou Kramersových-Kronigových vzťahov vypočítajte $\epsilon_R'(\omega)$ a nakreslite grafy reálnej a imaginárnej časti indexu lomu $n(\omega)$ a $\kappa(\omega)$ a odrazivosti $\mathcal{R}(\omega)$. Akú farbu má tento materiál?

3. To isté ako úloha 2, ale pre materiál s imaginárnou časťou relatívnej permitivity danou vzťahom $\epsilon_R''(\omega) = \pi \alpha$ pre $\omega_1 < \omega < \omega_2$, $\epsilon_R''(\omega) = -\pi \alpha$ pre $-\omega_2 < \omega < -\omega_1$ a ináč $\epsilon_R''(\omega) = 0$. Akému materiálu by mohla zodpovedať takáto permitivita?

4.* Vypočítajte statickú elektrickú susceptibilitu α_0 systému dipólov veľkosti d s koncentráciou n pri teplote T. Interakcie medzi dipólmi zanedbajte.

5.* Dokážte platnosť sumačného pravidla pre vodivosť

$$\int_0^\infty d\omega \sigma'(\omega) = \frac{\pi}{2} \frac{ne^2}{m},$$

kde *n* je koncentrácia všetkých elektrónov a *m* je ich hmotnosť vo vákuu. Návod: Použite Kramersov-Kronigov vzťah pre $\sigma''(\omega)$ pre $\omega \to \infty$. Využite tiež skutočnosť, že v limite veľkých frekvencií je $\sigma''(\omega) = \frac{ne^2}{m\omega}$, rovnako ako v neinteragujúcom systéme, pretože elektróny nestihnú utrpieť zrážky.

6. Aplikácia Kramersových-Kronigových vzťahov pre pravdepodobnosť odrazu $\mathcal{R}(\omega)$ si vyžaduje znalosť funkcie $\mathcal{R}(\omega)$ na celej reálnej osi. Obvykle však máme k dispozícii len obmedzený interval meraných frekvencií a dáta treba predĺžiť v smeroch $\omega \to 0^+$ aj $\omega \to \infty$. Ukážte, že v kove pri malých frekvenciách pravdepodobnosť odrazu popisuje Hagenova-Rubensova formula $\mathcal{R}(\omega) \approx 1-2\sqrt{\frac{2\epsilon_0\omega}{\sigma(0)}}$. V limite veľmi vysokých frekvencií (nad frekvenciami medzipásových prechodov) použite odhad $\sigma(\omega) \approx i \frac{ne^2}{m\omega}$ (cvičenie 5) a ukážte, že $\mathcal{R}(\omega) \approx \left(\frac{ne^2}{m\epsilon_0\omega^2}\right)^2$.

23 Diamagnetizmus^{*}

V nasledujúcich troch prednáškach budeme skúmať magnetické vlastnosti izolantov. V prvej prednáške ukážeme, ako možno vo všeobecnom prípade počítať magnetizáciu systému. Ukážeme tiež, že neexistuje konzistentná klasická teória magnetizmu. Nakoniec vyložíme Langevinovu teóriu diamagnetizmu atómov s plne zaplnenými vnútornými energetickými šupkami.

Magnetizácia

Podobne ako v prípade dielektrických médií, kde rozlišujeme medzi nábojmi ρ na vodičoch a indukovanými nábojmi ρ_{ind} , pri štúdiu magnetizmu je obvyklé rozlišovať medzi prúdmi **j** tečúcimi v cievkach generujúcich magnetické polia a viazanými prúdmi **j**_{ind} v materiáloch. Viazané náboje a prúdy možno vo všeobecnosti reprezentovať ako súčet polarizačných a magnetizačných príspevkov:

$$\rho_{\rm ind} = -\nabla \cdot \mathbf{P}; \qquad \mathbf{j}_{\rm ind} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{M},$$
(96)

kde **P** je polarizácia (t.j. hustota elektrických dipólov) a **M** je magnetizácia, t.j. hustota magnetických dipólov.¹²³ Mikroskopické Maxwellove rovnice umožňujú vypočítať priebeh polí **E** a **B** zo znalosti celkovej nábojovej hustoty $\rho_{tot} = \rho + \rho_{ind}$ a celkovej prúdovej hustoty $\mathbf{j}_{tot} = \mathbf{j} + \mathbf{j}_{ind}$. Z mikroskopických Maxwellových rovníc možno odvodiť zákon zachovania energie v tvare

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{S} = 0,$$

¹²³Prvý člen vo výraze (96) pre **j**_{ind} je diktovaný zákonom zachovania indukovaného náboja $\frac{\partial \rho_{\text{ind}}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_{\text{ind}} = 0$, kým druhý člen tento zákon nepokazí. Fyzikálna interpretácia **P** ako hustoty elektrických dipólov je zrejmá z výpočtu dipólového momentu **p** generovaného lokalizovaným nábojom ρ_{ind} , pretože $\mathbf{p} = \int d^3 \mathbf{r} \mathbf{r} \rho_{\text{ind}} = -\int d^3 \mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{P} = \int d^3 \mathbf{r} \mathbf{P}$, ako sa ľahko presvedčíme integrovaním per partes, keďže povrchový člen pri integrovaní cez objem väčší než objem lokalizovaného náboja je nulový. Fyzikálna interpretácia **M** je zrejmá z výpočtu magnetického dipólu $\vec{\mu}$ vytvoreného statickým lokalizovaným rozložením prúdov **j**_{ind}, pretože podobným výpočtom ako pre **p** dostaneme $\vec{\mu} = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r} \mathbf{r} \times \mathbf{j}_{\text{ind}} = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r} \mathbf{r} \times \mathbf{j}_{\text{ind}} = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r} \mathbf{r} \cdot \mathbf{N}$

kde $\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ je tzv. Poyntingov vektor s významom hustoty toku energie a celková hustota energie *u* pozostáva z príspevku od elektromagnetického poľa a z mechanickej energie nábojov, t.j. $\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial u_{\text{pole}}}{\partial t} + \frac{\partial u_{\text{mech}}}{\partial t}$, kde $u_{\text{pole}} = \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B}^2$ a

$$\frac{\partial u_{\text{mech}}}{\partial t} = \mathbf{j}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{E}.$$

Teraz nájdeme výraz umožňujúci počítať magnetizáciu akéhokoľvek systému. Budeme pritom skúmať závislosť mechanickej energie $U_{\text{mech}} = \int d\mathcal{V} u_{\text{mech}}$ od magnetického poľa **B**. Keďže samotné magnetické pole nekoná prácu na nábojoch, musíme pritom uvážiť dynamické efekty pri zapínaní poľa. Počítajme teda zmenu energie viazaných prúdov pri zmene magnetického poľa o $\delta \mathbf{B}$ za čas δt . V dôsledku takejto zmeny budú indukované elektrické polia **E**, pričom bude platiť $\delta t \nabla \times \mathbf{E} = -\delta \mathbf{B}$. V prítomnosti konečných elektrických polí sa mechanická energia U_{mech} magnetizačných prúdov zmení o $\delta U_{\text{mech}} = \delta t \int d\mathcal{V} \mathbf{j}_{\text{ind}} \cdot \mathbf{E}$, čo možno s uvážením vzťahu (96) zapísať v tvare $\delta U_{\text{mech}} = \delta U_{\text{mech},\text{P}} + \delta U_{\text{mech},\text{M}}$, kde $\delta U_{\text{mech},\text{P}} = \int d\mathcal{V} \delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}$ je zmena mechanickej energie súvisiaca s poľom polarizácie **P**. Zmena mechanickej energie súvisiaca s poľom magnetizácie pritom je

$$\delta U_{\rm mech,M} = \delta t \int d\mathcal{V} (\nabla \times \mathbf{M}) \cdot \mathbf{E} = \delta t \int d\mathcal{V} \left[\nabla \cdot (\mathbf{M} \times \mathbf{E}) + \mathbf{M} \cdot \nabla \times \mathbf{E} \right],$$

kde integrujeme cez objem študovaného magnetického telesa plus vákuum okolo neho a použili sme identitu z vektorovej analýzy. Príspevok prvého člena počítajme pomocou Gaussovej vety. Tak dostaneme $\int d\mathcal{V}\nabla \cdot (\mathbf{M} \times \mathbf{E}) = \oint d\mathbf{S} \cdot \mathbf{M} \times \mathbf{E}$. Ale mimo telesa je $\mathbf{M} = 0$, preto tento príspevok vypadne. Tak dostaneme pre zmenu mechanickej energie súvisiacu s magnetizačnými prúdmi výsledok

$$\delta U_{\rm mech,M} = -\int d\mathcal{V} \mathbf{M} \cdot \delta \mathbf{B}.$$

Pre systém v homogénnom magnetickom poli teda platí $\delta U_{\text{mech,M}} = -\vec{\mu} \cdot \delta \mathbf{B}$, kde $\vec{\mu} = \int d\mathcal{V} \mathbf{M}$ je celkový magnetický moment systému. Preto ak hamiltonián vzorky v homogénnom magnetickom poli označíme $H(\mathbf{B})$, potom operátor magnetického dipólového momentu vzorky môžeme definovať vzťahom

$$\hat{\mu} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{B}}.$$

Magnetická susceptibilita

Nech hamiltonián $H(\mathbf{B})$ má normované vlastné stavy $|n(\mathbf{B})\rangle$ s vlastnými energiami $E_n(\mathbf{B})$. Podľa Feynmanovej-Hellmannovej vety (pozri dodatok 29) magnetický moment v stave $|n(\mathbf{B})\rangle$ možno počítať nasledovne:

$$\langle n(\mathbf{B})|\hat{\mu}|n(\mathbf{B})\rangle = -\frac{\partial E_n(\mathbf{B})}{\partial \mathbf{B}}.$$

Skúmajme teraz magnetizáciu vzorky s objemom V pri konečných teplotách. Nech energia vlastného stavu n vzorky v magnetickom poli **B** je $E_n(\mathbf{B})$. Potom magnetizáciu vzorky v tomto stave môžeme počítať zo vzťahu $\mathbf{M}_n(\mathbf{B}) = -\frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial E_n(\mathbf{B})}{\partial \mathbf{B}}$ a magnetizácia pri teplote T je daná strednou hodnotou

$$\mathbf{M}(\mathbf{B},T) = \frac{\sum_{n} \mathbf{M}_{n}(\mathbf{B}) e^{-E_{n}(\mathbf{B})/T}}{\sum_{n} e^{-E_{n}(\mathbf{B})/T}}$$

Definujme štatistickú sumu $Z(\mathbf{B},T) = \sum_{n} e^{-E_n(\mathbf{B})/T}$ a voľnú energiu $F(\mathbf{B},T) = -T \ln Z$. Potom vzťah pre magnetizáciu možno písať v tvare

$$\mathbf{M}(\mathbf{B},T) = -\frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial F(\mathbf{B},T)}{\partial \mathbf{B}}.$$

V nemagnetických materiáloch je v nulovom magnetickom poli magnetizácia nulová. Pre malé aplikované polia preto očakávame lineárnu závislosť $\mu_0 \mathbf{M} = \alpha_m \mathbf{B}$, kde α_m je tzv. **magnetická suscep**tibilita. Vo všeobecnom prípade je α_m tenzorová veličina. My sa obmedzíme na skúmanie magneticky izotrópnych materiálov, v ktorých α_m je skalár. Susceptibilitu teda môžeme počítať zo vzťahu
$\alpha_m = \mu_0 \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0}$, čo možno písať v tvare

$$\left| \alpha_m = -\frac{\mu_0}{\mathcal{V}} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \right|_{B=0}.$$
(97)

Veta Bohra a van Leeuwenovej

Pre systém klasických nerelativistických elektrónov platí nasledovný výsledok:¹²⁴

Rovnovážna magnetizácia v konečnom magnetickom poli pri konečnej teplote je nulová.

Dôkaz. Hamiltonián systému elektrónov v statickom vonkajšom magnetickom poli má podľa dodatku 28 tvar

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i} \left[\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 + U(\{\mathbf{r}_i\}), \tag{98}$$

kde $U({\mathbf{r}_i})$ je potenciálna energia závislá len od polôh elektrónov. $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ je vektorový potenciál v mieste *i*-teho elektrónu, ktorý môže obsahovať príspevky od vonkajšieho poľa, ako aj od magnetických polí generovaných ostatnými elektrónmi. V klasickej fyzike je štatistická suma daná vzťahom (pozri dodatok 30)

$$Z \propto \int d^3 \mathbf{p}_1 \dots \int d^3 \mathbf{p}_N \int d^3 \mathbf{r}_1 \dots \int d^3 \mathbf{r}_N \exp\left[-\frac{H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{T}\right],$$

v ktorom pre jednoduchosť nepíšeme nepodstatné multiplikatívne faktory. Podstatným bodom je, že od magnetického poľa sú závislé len integrály cez hybnosti častíc $\int d^3 \mathbf{p}_i e^{-\frac{1}{2mT}[\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2}$. Ľahko však nahliadneme, že tieto integrály nezávisia od $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ a teda ani od aplikovaného magnetického poľa. Preto voľná energia nezávisí od magnetického poľa a $\mathbf{M} = 0$. Veta je dokázaná.

Kvantový popis bezspinových častíc v elektromagnetickom poli

Kvantovomechanický hamiltonián nabitých častíc vo vonkajšom elektromagnetickom poli dostaneme z klasického hamiltoniánu (98) nahradením kánonických hybností \mathbf{p}_i a súradníc \mathbf{r}_i operátormi spĺňajúcimi kánonický komutačný vzťah $[r_{\alpha}, p_{\beta}] = i\hbar \delta_{\alpha\beta}$, kde α, β sú indexy popisujúce jednotlivé častice a zároven kartézske zložky vektorov. Obvykle pracujeme v tzv. **r**-reprezentácii, v ktorej operátorom súradnice je násobenie faktorom \mathbf{r}_i , kým operátorom hybnosti je $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}$.

Spin elektrónu

Teraz poukážeme na komplikáciu, ktorá súvisí s tým, že elektrón má vnútorný stupeň voľnosti, ktorým je vlastný moment hybnosti (alebo spin) $S = \frac{1}{2}$. V kvantovej mechanike sa ukazuje, že častica so spinom $S = \frac{1}{2}$ sa môže nachádzať v dvoch lineárne nezávislých stavoch, ktoré obvykle označujeme $\uparrow a \downarrow$. Ide pritom o stavy, v ktorých je priemet momentu hybnosti $\hbar \mathbf{S}$ na zvolenú os rovný $+\frac{\hbar}{2}$ a $-\frac{\hbar}{2}$. Preto stav elektrónu musíme popisovať namiesto jednej vlnovej funkcie $\psi(\mathbf{r})$ dvojicou vlnových funkcií:

- vlnovou funkciou $\psi_{\uparrow}(\mathbf{r})$, ktorá popisuje amplitúdu pravdepodobnosti, že elektrón sa nachádza v mieste \mathbf{r} v spinovom stave \uparrow
- vlnovou funkciou $\psi_{\downarrow}(\mathbf{r})$, ktorá popisuje amplitúdu pravdepodobnosti, že elektrón sa nachádza v mieste \mathbf{r} v spinovom stave \downarrow .

Dvojicu funkcií $\psi_{\uparrow}(\mathbf{r}), \psi_{\downarrow}(\mathbf{r})$ je užitočné považovať za komponenty dvojzložkovej vlnovej funkcie, tzv. spinoru

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(egin{array}{c} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \ \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{array}
ight).$$

 $^{^{124}}$ Tento výsledok znamená, že nemôže existovať klasická teória magnetizmu. Obvykle sa vysvetľuje na príklade magnetickej odozvy dvojrozmerného plynu klasických elektrónov pri teplote T v krabici. Elektróny vnútri krabice sa pohybujú po kruhových trajektóriách, čomu zodpovedá konečný magnetický moment. Tento moment je však presne kompenzovaný opačne orientovaným magnetickým momentom od častíc, ktoré narážajú do stien krabice.

Obvykle sa za kvantovaciu os spinu berie os z. Pri takejto voľbe budú kartézske zložky operátora spinu dané nasledovnými (tzv. Pauliho) maticami 2×2 :

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \qquad S_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \qquad S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$
(99)

Výraz pre S_z možno priamočiaro overiť nasledovnými výpočtami:

$$S_z \left(\begin{array}{c} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ 0 \end{array} \right) = +\frac{1}{2} \left(\begin{array}{c} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ 0 \end{array} \right); \qquad S_z \left(\begin{array}{c} 0 \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{array} \right) = -\frac{1}{2} \left(\begin{array}{c} 0 \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{array} \right);$$

tieto vzťahy sú v zhode s očakávaním, že spinory

0

$$\left(egin{array}{c} \psi_{\uparrow}({f r}) \\ 0 \end{array}
ight) \qquad {
m a} \qquad \left(egin{array}{c} 0 \\ \psi_{\downarrow}({f r}) \end{array}
ight)$$

zodpovedajú stavom elektrónu s ostro definovanými hodnotami S_z rovnými $\pm \frac{1}{2}$. Vzťahy pre S_x a S_y možno dostať z komutačných vzťahov pre rôzne zložky operátorov spinu.

V cvičení 2 ukážeme, že klasická častica s nábojom q = -e, hmotnosťou m a (orbitálnym) momentom hybnosti $\hbar \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ nesie (orbitálny) magnetický moment $\vec{\mu}_L = -\mu_B \mathbf{L}$, kde sme zaviedli tzv. **Bohrov magnetón**

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \approx 9.3 \times 10^{-24} \text{ J/T}.$$

Pauli postuloval, že aj so spinom $\hbar \mathbf{S}$ elektrónu je asociovaný nenulový, tzv. spinový magnetický moment elektrónu $\vec{\mu}_S = -2\mu_B \mathbf{S}$, pričom koeficient úmernosti medzi spinovým momentom hybnosti a spinovým magnetickým momentom je dvakrát väčší než klasický.

Casový vývoj spinora popisujúceho elektrón v elektromagnetickom poli je namiesto Schrödingerovej rovnice popísaný tzv. **Pauliho rovnicou**

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}) = H\psi(\mathbf{r}),$$
(100)

$$H = \left\{ \frac{1}{2m} \left[-i\hbar\nabla + e\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 - e\phi(\mathbf{r}) \right\} \mathbf{1} + 2\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S},$$
(101)

kde 1 je jednotková matica 2×2 , ktorú obvykle explicitne nepíšeme. Maticový Pauliho hamiltonián (101) možno odvodiť z relativistickej Diracovej rovnice pre pomalé (nerelativistické) elektróny. Treba si pritom uvedomiť, že prvkami Pauliho maticového hamiltoniánu sú operátory pôsobiace na jednotlivé komponenty spinoru $\psi(\mathbf{r})$:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{1}{2m} \left[-i\hbar\nabla + e\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 - e\phi(\mathbf{r}) + \mu_B B_z & \mu_B(B_x - iB_y) \\ \mu_B(B_x + iB_y) & \frac{1}{2m} \left[-i\hbar\nabla + e\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 - e\phi(\mathbf{r}) - \mu_B B_z \end{pmatrix}.$$

Inými slovami, Pauliho rovnica (100) predstavuje systém dvoch zviazaných diferenciálnych rovníc pre komponenty spinora.

Magnetický hamiltonián atómu

Skúmajme teraz atóm v homogénnom vonkajšom magnetickom poli **B**, ktoré popíšeme vektorovým potenciálom $\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}$. Potom Pauliho hamiltonián (101) pre *i*-ty elektrón H_i možno zapísať v tvare $H_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - e\phi(\mathbf{r}_i) + H'_i$, kde člen

$$H_i' = \frac{e^2}{8m} \left(\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i \right)^2 + \mu_B \mathbf{B} \cdot \left(\mathbf{L}_i + 2\mathbf{S}_i \right)$$

popisuje interakciu *i*-teho elektrónu s magnetickým poľom a $\hbar \mathbf{L}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$ je jeho orbitálny moment hybnosti. Interakciu H' medzi magnetickým poľom a atómom so Z elektrónmi preto možno písať ako súčet hamiltoniánov H'_i :

$$H' = \frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^{Z} \left(\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i \right)^2 + \mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}),$$
(102)

kde $\mathbf{L} = \sum_{i} \mathbf{L}_{i}$ a $\mathbf{S} = \sum_{i} \mathbf{S}_{i}$ sú operátory celkového orbitálneho momentu hybnosti a celkového spinu elektrónov v atóme. Operátor magnetického momentu atómu teda pozostáva z troch príspevkov,

$$\vec{\mu} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{B}} = \vec{\mu}_{\text{dia}} + \vec{\mu}_{\text{orb}} + \vec{\mu}_{\text{spin}},$$
$$\vec{\mu}_{\text{dia}} = -\frac{e^2}{8m} \sum_{i=1}^{Z} \left[\mathbf{B} r_i^2 - \mathbf{r}_i (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}_i) \right], \quad \vec{\mu}_{\text{orb}} = -\mu_B \mathbf{L}, \quad \vec{\mu}_{\text{spin}} = -2\mu_B \mathbf{S}$$

kde $\vec{\mu}_{dia}$ je operátor pre diamagnetický moment a $\vec{\mu}_{orb}$, $\vec{\mu}_{spin}$ sú operátory orbitálneho a spinového magnetického momentu atómu.

Diamagnetizmus

Skúmajme najprv magnetické vlastnosti atómov s plne obsadenými orbitálmi. Dá sa ukázať, že v základnom stave $|0\rangle$ takýchto atómov sú celkový orbitálny aj celkový spinový moment hybrosti atómu nulové,¹²⁵ t.j. $\mathbf{L}|0\rangle = \mathbf{S}|0\rangle = 0$.

Keďže obvykle je rozdiel medzi energiami (nedegenerovaného) základného a prvého excitovaného stavu atómu omnoho väčší než teplota T, pri aplikácii rovnice (97) pre susceptibilitu možno voľnú energiu atómu nahradiť energiou základného stavu atómu. V aplikovanom poli $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ tak dostaneme¹²⁶

$$\langle 0|H'|0\rangle = \frac{e^2 B^2}{8m} \langle 0|\sum_i (x_i^2 + y_i^2)|0\rangle = \frac{2Z}{3} \frac{e^2 B^2}{8m} \langle r^2\rangle.$$

kde $\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle$ je odchýlka elektrónu od jadra v základnom stave atómu, spriemerovaná cez všetky elektróny. Pri odvodení sme využili, že z rotačnej symetrie atómu vyplýva $\sum_i \langle 0 | x_i^2 | 0 \rangle = \frac{Z}{3} \langle r^2 \rangle$.

Ak budeme predpokladať, že skúmaná látka pozostáva z atómov s plne obsadenými orbitálmi s koncentráciou atómov n, pre magnetickú susceptibilitu dostaneme tzv. Langevinov vzťah

$$\label{eq:amplitude} \boxed{\alpha_m = -\frac{Zne^2 \langle r^2 \rangle}{6m\epsilon_0 c^2}}.$$

Všimnime si najprv, že $\alpha_m < 0$, čo znamená, že magnetizácia má opačný smer ako aplikované pole, v súlade s Le Chatelierovým pravidlom. Takúto odozvu nazývame **diamagnetickou**. Ak polomer atómu označíme *a*, hustotu atómov odhadneme ako $n \sim a^{-3}$ a uvážime, že $\langle r^2 \rangle \sim a^2$, dostaneme odhad susceptibility

$$|\alpha_m| \sim \frac{Ze^2/(\epsilon_0 a)}{mc^2} \sim \frac{10 \text{ eV}}{10^6 \text{ eV}} = 10^{-5} \ll 1,$$

teda diamagnetická odozva je obvykle slabá. Stojí tiež za zmienku, že diamagnetická susceptibilita nezávisí od teploty.

Výsledok pre nezávislé atómy s plne obsadenými orbitálmi možno zovšeobecniť na prípad izolantov s plne obsadeným valenčným pásom. Preto napríklad kremík, ktorý má nezaplnenú atomárnu vrstvu $3s^2 3p^2$ a ako atóm nesie magnetický moment (pozri nasledujúcu prednášku), je v kryštalickej fáze diamagnetický.

Cvičenia

1. Ukážte, že Pauliho matice spĺňajú komutačné vzťahy $[S_i, S_j] = i\epsilon_{ijk}S_k$ pre operátory momentu hybnosti.

2. Ukážte, že klasická častica s nábojom q = -e, hmotnosťou m a momentom hybnosti $\hbar \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ nesie magnetický moment $\vec{\mu}_L = \frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{j} = -\mu_B \mathbf{L}$. Predpokladajte ďalej, že častica sa pohybuje po rovinnej uzavretej dráhe s plochou \mathcal{S} . Časovým stredovaním výrazu $\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2}\mathbf{r} \times \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ cez jednu periódu dĺžky T ukážte, že platí $\vec{\mu}_L = I\vec{\mathcal{S}}$, kde I = -e/T je prúd

 $^{^{125}}$ Tento výsledok je intuitívne zrejmý. Naozaj, skúmajme povedzme atómovú šupku s daným orbitálnym číslom l. V plne zaplnenej šupke sú obsadené stavy so všetkými možnými priemetmi momentu hybnosti od m = -l až po m = +l. Súčet z-zložiek orbitálneho momentu hybnosti je preto 0. Podobne každý orbitál je obsadený dvomi elektrónmi so spinmi hore a dole, preto súčet z-zložiek spinového momentu hybnosti je tiež 0. Ak veríme v rotačnú invariantnosť zaplnených šupiek, potom všetky priemety momentov hybnosti musia byť nulové a teda samotné momenty hybnosti musia byť nulové.

¹²⁶Pri aplikovaní rovnice (97) potrebujeme vypočítať korekciu k energii základného stavu $|0\rangle$ do druhého rádu podľa B. K tomu nám stačí vypočítať príspevok od prvého člena v (102) do prvého rádu poruchovej teórie. Príspevok druhého člena je nulový kvôli $\mathbf{L}|0\rangle = \mathbf{S}|0\rangle = 0$.

nesený nábojom a vektor $\vec{\mathcal{S}}$ má smer kolmý na obežnú dráhu častice.

3. Skúmajme elektrón v magnetickom poli $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ popísaný Pauliho rovnicou bez orbitálneho člena. (Akej fyzikálnej situácii to zodpovedá?) V čase t = 0 nech je elektrón pripravený vo vlastnom stave operátora S_x s vlastnou hodnotou $\pm 1/2$. (Ako možno takýto stav pripraviť?) Vypočítajte časový vývoj spinora $\psi(t)$. Výsledok interpretujte. Návod: Spinor $\psi(t)$ rozložte do bázových vektorov, ktoré sú vlastnými stavmi operátora S_z s vlastnými hodnotami $\pm 1/2$.

24 Paramagnetizmus^{*}

V tejto prednáške preskúmame magnetické vlastnosti atómov s čiastočne obsadenými vnútornými šupkami.¹²⁷ Keďže atómy sú mnohoelektrónovými systémami, najprv popíšeme nové javy v sústavách mnohých elektrónov.

Nerozlíšiteľ nosť elektrónov

V kvantovej mechanike považujeme častice rovnakého druhu za nerozlíšiteľné. Tento predpoklad je jednak v súlade s experimentálnymi pozorovaniami, na druhej strane ho možno zdôvodniť nasledovnou úvahou. Skúmajme systém pozostávajúci povedzme z dvoch elektrónov. V počiatočnom čase zmerajme polohu \mathbf{x}_i a z-zložku spinu σ_i oboch elektrónov, ktoré sme očíslovali i = 1, 2. Keďže v kvantovej mechanike neexistuje pojem trajektórie častíc, ak v neskoršom čase zmeriame polohy \mathbf{y}, \mathbf{y}' a z-zložky spinu τ, τ' elektrónov, potom vo všeobecnosti nevieme povedať, či súradnice \mathbf{y}, τ popisujú elektrón číslo 1 alebo 2. To však znamená, že vlnová funkcia dvojelektrónového systému $\Psi(\mathbf{x}_1, \sigma_1; \mathbf{x}_2, \sigma_2)$ musí po zámene súradníc prvého a druhého elektrónu, $\mathbf{x}_1, \sigma_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2, \sigma_2$ popisovať ten istý stav, t.j. vlnové funkcie s vymenenými súradnicami sa môžu líšiť nanajvýš o fázový faktor:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \sigma_1; \mathbf{x}_2, \sigma_2) = e^{i\alpha} \Psi(\mathbf{x}_2, \sigma_2; \mathbf{x}_1, \sigma_1).$$

Ak teraz použijeme argument o zámene súradníc pre vlnovú funkciu $\Psi(\mathbf{x}_2, \sigma_2; \mathbf{x}_1, \sigma_1)$, dostaneme

$$\Psi(\mathbf{x}_2, \sigma_2; \mathbf{x}_1, \sigma_1) = e^{i\alpha} \Psi(\mathbf{x}_1, \sigma_1; \mathbf{x}_2, \sigma_2) = e^{2i\alpha} \Psi(\mathbf{x}_2, \sigma_2; \mathbf{x}_1, \sigma_1).$$

V druhej rovnosti sme použili argument o zámene súradníc pre vlnovú funkciu $\Psi(\mathbf{x}_1, \sigma_1; \mathbf{x}_2, \sigma_2)$. Ak však porovnáme začiatok a koniec, vidíme, že musí byť splnená podmienka $e^{2i\alpha} = 1$. Táto rovnica má dve riešenia: $e^{i\alpha} = +1$ alebo $e^{i\alpha} = -1$.

Alternatíva s $e^{i\alpha} = -1$ sa v prírode realizuje pre častice s poločíselným spinom, $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$, tzv. **fermióny**. Typickými príkladmi fermiónov sú elektróny a kvarky, ako aj viazané stavy nepárneho počtu fermiónov, napríklad protóny a neutróny pozostávajúce z trojíc kvarkov. Izotop hélia ³He, pozostávajúci z dvoch protónov, dvoch elektrónov a jedného neutrónu je tiež fermión.

Alternatíva s $e^{i\alpha} = +1$ sa v prírode realizuje pre častice s celočíselným spinom, S = 0, 1, 2, ..., tzv.**bozóny**. Typickými príkladmi bozónov sú fotóny a iné častice prenášajúce interakcie. V tuhých látkach sú bozónmi napríklad fonóny. Okrem toho viazané stavy párneho počtu fermiónov sú tiež bozónmi, napríklad izotop hélia ⁴He, pozostávajúci z dvoch protónov, dvoch elektrónov a dvoch neutrónov.

Dvojelektrónový systém

Skúmajme dvojelektrónový systém, v ktorom jeden elektrón obsadzuje orbitál $\varphi(\mathbf{x})$ a druhý elektrón obsadzuje orbitál $\chi(\mathbf{x})$, pričom tieto orbitály sú navzájom ortogonálne. Preskúmajme 4 dvojelektrónové stavy, v ktorých sú obsadené nasledovné orbitály: $\varphi \uparrow \chi \uparrow$, $\varphi \uparrow \chi \downarrow$, $\varphi \downarrow \chi \uparrow$ a $\varphi \downarrow \chi \downarrow$. Budeme predpokladať, že elektróny interagujú coulombovskými interakciami a ukážeme netriviálny výsledok, že energia systému závisí od spinového stavu systému.

Prvým krokom bude zostrojiť vlnové funkcie, ktoré menia znamienko pri zámene súradníc elektrónov.¹²⁸ Začnime s prípadom, kedy sú obsadené orbitály $\varphi \uparrow \chi \uparrow$. Vtedy antisymetrická vlnová funkcia

¹²⁷Náš výklad možno aplikovať aj na magnetické vlastnosti paramagnetických izolantov. Stojí za to pripomenúť, že z hľadiska štandardnej pásovej teórie nemôžu žiadne magnetické izolanty existovať. Naozaj, ak je daný materiál izolantom, potom musia byť jeho pásy plne zaplnené, ale v takom prípade tieto pásy nemôžu niesť nenulový magnetický moment. V magnetických izolantoch teda štandardná pásová teória zlyháva. Dôvody tohto zlyhania vysvetlíme v prednáške II.7.

¹²⁸ Hovoríme o antisymetrických vlnových funkciách. Dvojelektrónové vlnové funkcie budeme označovať $\Psi_{ij}(\mathbf{x}_1, \sigma_1; \mathbf{x}_2, \sigma_2)$, pričom význam indexov i, j ozrejmíme neskôr.

má tvar

$$\Psi_{11}(\mathbf{x}_1, \sigma_1; \mathbf{x}_2, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi(\mathbf{x}_1) \chi(\mathbf{x}_2) - \varphi(\mathbf{x}_2) \chi(\mathbf{x}_1) \right] \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2.$$

Spinová časť vlnovej funkcie je symetrická pri zámene $1 \leftrightarrow 2$, kým orbitálna časť vlnovej funkcie je antisymetrická. Všimnime si, že vlnová funkcia Ψ_{11} by bola identicky nulová, keby orbitály φ a χ boli totožné. Ukázali sme teda, že z antisymetrie vlnovej funkcie vyplýva **Pauliho vylučovací princíp**: dva elektróny nemôžu obsadzovať ten istý stav.

V prípade obsadených orbitálov $\varphi \downarrow \chi \downarrow$ možno antisymetrickú vlnovú funkciu skonštruovať analogicky:

$$\Psi_{1-1}(\mathbf{x}_1, \sigma_1; \mathbf{x}_2, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi(\mathbf{x}_1) \chi(\mathbf{x}_2) - \varphi(\mathbf{x}_2) \chi(\mathbf{x}_1) \right] \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}_2$$

Napokon máme uvážiť konfigurácie, kedy jeden elektrón má spin nahor a druhý spin nadol. Ľahko sa presvedčíme, že nasledovné kombinácie sú antisymetrické pri zámene $1 \leftrightarrow 2$:

$$\begin{split} \Psi_{10}(\mathbf{x}_{1},\sigma_{1};\mathbf{x}_{2},\sigma_{2}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi(\mathbf{x}_{1})\chi(\mathbf{x}_{2}) - \varphi(\mathbf{x}_{2})\chi(\mathbf{x}_{1}) \right] \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\begin{array}{c} 1\\0 \end{array} \right)_{1} \left(\begin{array}{c} 0\\1 \end{array} \right)_{2} + \left(\begin{array}{c} 1\\0 \end{array} \right)_{2} \left(\begin{array}{c} 0\\1 \end{array} \right)_{1} \right], \\ \Psi_{00}(\mathbf{x}_{1},\sigma_{1};\mathbf{x}_{2},\sigma_{2}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi(\mathbf{x}_{1})\chi(\mathbf{x}_{2}) + \varphi(\mathbf{x}_{2})\chi(\mathbf{x}_{1}) \right] \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\begin{array}{c} 1\\0 \end{array} \right)_{1} \left(\begin{array}{c} 0\\1 \end{array} \right)_{2} - \left(\begin{array}{c} 1\\0 \end{array} \right)_{2} \left(\begin{array}{c} 0\\1 \end{array} \right)_{1} \right], \end{split}$$

Teraz definujme operátor celkového spinu sústavy $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ ako súčet operátorov spinov jednotlivých elektrónov \mathbf{S}_1 a \mathbf{S}_2 . Ľahko sa presvedčíme, že všetky štyri dvojelektrónové vlnové funkcie sú vlastnými stavmi operátora z-tovej zložky celkového spinu S^z s nasledovnými vlastnými hodnotami:

$$S^{z}\Psi_{11} = \Psi_{11};$$
 $S^{z}\Psi_{10} = 0;$ $S^{z}\Psi_{1-1} = -\Psi_{1-1};$ $S^{z}\Psi_{00} = 0.$

Teda druhý index v zápise vlnovej funkcie Ψ_{ij} je zvolený ako vlastné číslo operátora S^z . V cvičení 1 okrem toho ukážeme, že stavy Ψ_{00} a Ψ_{1i} sú zároveň vlastnými stavmi operátora veľkosti celkového spinu $\mathbf{S}^2 = (S^x)^2 + (S^y)^2 + (S^z)^2$:

$$\mathbf{S}^2 \Psi_{00} = 0; \qquad \mathbf{S}^2 \Psi_{1i} = 2\Psi_{1i}. \tag{103}$$

Keď že v kvantovej mechanike sa vlastné čísla operátora veľkosti celkového spinu parametrizujú vzťahom

$$\mathbf{S}^2 \Psi = S(S+1)\Psi,$$

v ktorom S sa nazýva celkovým spinom, vyplýva odtiaľto, že celkový spin stavu Ψ_{00} je S = 0, kým celkový spin troch stavov Ψ_{1i} je S = 1. Teda prvý index v zápise vlnovej funkcie Ψ_{ij} je zvolený ako vlastné číslo operátora veľkosti celkového spinu. Vlnovú funkciu Ψ_{00} nazývame singletnou, kým vlnové funkcie Ψ_{ij} nazývame tripletnými. Všimnime si, že v singletnom prípade je orbitálna vlnová funkcia symetrická a spinová vlnová funkcia antisymetrická. V tripletnom prípade je naopak orbitálna vlnová funkcia antisymetrická.

Výmenná interakcia

Teraz ukážeme paradoxný výsledok, že napriek tomu, že vo všetkých dvojelektrónových stavoch Ψ_{ij} obsadzujú elektróny tie isté orbitály $\varphi(\mathbf{x})$ a $\chi(\mathbf{x})$, energie E_{ij} coulombovského odpudzovania elektrónov v stavoch Ψ_{ij} sú rôzne. Pre energie E_{ij} totiž platí

$$E_{ij} = \int d^3 \mathbf{x}_1 \int d^3 \mathbf{x}_2 \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \Psi_{ij}^*(\mathbf{x}_1, \sigma_1; \mathbf{x}_2, \sigma_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \Psi_{ij}(\mathbf{x}_1, \sigma_1; \mathbf{x}_2, \sigma_2).$$

Keď že spinové časti vlnových funkcií Ψ_{ij} sú normované na jednotku, sumáciu cez spinové indexy možno triviálne vykonať. Tak dostaneme nasledovný výraz pre energiu singletného a tripletných stavov:

$$E_{\pm} = \int d^3 \mathbf{x}_1 \int d^3 \mathbf{x}_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi^*(\mathbf{x}_1) \chi^*(\mathbf{x}_2) \pm \varphi^*(\mathbf{x}_2) \chi^*(\mathbf{x}_1) \right] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi(\mathbf{x}_1) \chi(\mathbf{x}_2) \pm \varphi(\mathbf{x}_2) \chi(\mathbf{x}_1) \right],$$

kde znamienko plus platí pre singletný stav a znamienko mínus pre tripletný stav. S využitím symetrie $1 \leftrightarrow 2$ coulombovskej interakcie dostávame výsledok $E_{\pm} = V \pm A$, kde

$$V = \int d^3 \mathbf{x}_1 \int d^3 \mathbf{x}_2 |\varphi(\mathbf{x}_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} |\chi(\mathbf{x}_2)|^2,$$

$$A = \int d^3 \mathbf{x}_1 \int d^3 \mathbf{x}_2 \varphi^*(\mathbf{x}_1) \chi(\mathbf{x}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \chi^*(\mathbf{x}_2) \varphi(\mathbf{x}_2)$$

Ľahko vidno, že V aj A sú reálne čísla, pričom naviac V > 0 a A > 0.¹²⁹ Integrál V popisuje coulombovské odpudzovanie elektrónov, ktoré je prítomné aj medzi klasickými rozloženiami náboja. Na druhej strane, tzv. **výmenný integrál** A je podmienený kvantovomechanickou nerozlíšiteľ nosťou elektrónov a nemá klasický analóg. Všimnime si, že vďaka nerovnosti A > 0 je energia singletného stavu vyššia než energia tripletného stavu. Takýto výsledok sme mohli očakávať na základe nasledovnej úvahy: tripletná orbitálna vlnová funkcia je antisymetrická, t.j. elektróny sa v tripletnom stave nemôžu navzájom priblížiť príliš blízko a absolútna hodnota vlnovej funkcie je malá pre \mathbf{x}_1 blízke k \mathbf{x}_2 , kedy coulombovská interakcia medzi elektrónmi je maximálna. Táto skutočnosť znižuje energiu tripletného stavu oproti singletnému stavu.

Ukázali sme teda, že coulombovská energia páru spinov závisí od hodnoty celkového spinu Spáru. Ak využijeme vzťahy (103), hamiltonián coulombovskej interakcie pre dva elektróny v daných orbitálnych stavoch φ a χ môžeme nahradiť efektívnym hamiltoniánom $H_{\text{eff}} = V + A - A\mathbf{S}^{2,130}$ Ak si ďalej uvedomíme, že operátor celkového spinu je súčtom operátorov spinov oboch elektrónov, $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$, a ak naviac uvážime, že pre spin $\frac{1}{2}$ je $\mathbf{S}_1^2 = \mathbf{S}_2^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) = \frac{3}{4}$, efektívny hamiltonián môžeme zapísať v tvare

$$H_{\text{eff}} = E_0 - 2A\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2,\tag{104}$$

kde $E_0 = V - \frac{1}{2}A$. Spinový hamiltonián (104) explicitne ukazuje, že energia dvojice elektrónov v orbitáloch φ a χ závisí od spinového stavu.

Hundove pravidlá

Teraz skúmajme základný stav atómov s čiastočne zaplnenými orbitálmi.¹³¹ Najprv sa zaoberajme atómom v nulovom aplikovanom magnetickom poli. Ak je orbitál s kvantovým číslom l obsadený n elektrónmi, potom jednotlivé mikrostavy možno obsadiť $C_n^{2(2l+1)} = \begin{pmatrix} 2(2l+1) \\ n \end{pmatrix}$ rôznymi spôsobmi. Ak by elektróny interagovali iba s jadrom, potom by základný stav atómu musel byť $C_n^{2(2l+1)}$ krát

Ak by elektrony intelagovan iba s jadroni, potom by zakladný stav atomu indser být C_n – krat degenerovaný. Napríklad pre n = 3 elektróny v atomárnej hladine d (t.j. l = 2) máme $C_3^{10} = 120$. Coulombovské odpudzovanie elektrónov však vedie k čiastočnému rozštiepeniu týchto hladín a teda knižšej degenerácii základného stavu. Hund sformuloval nasledovné (empirické) **pravidlá** pre základný stav atómu s čiastočne zaplnenými orbitálmi:

- 1. základný stav má maximálny možný celkový spin ${\cal S}$
- 2. pri danom S sa energia minimalizuje pre maximálny celkový orbitálny moment hybrosti L
- 3. celkový moment hybnosti J príslušný k operátoru $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ je fixovaný spinovo-orbitálnou väzbou takto: J = |L S| pre $n \leq 2l + 1$, kým J = L + S pre $n \geq 2l + 1$.

¹²⁹Naozaj, ak zavedieme funkcie $f(\mathbf{x}) = \chi^*(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x})$ a $V(\mathbf{x}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}|}$, potom A môžeme zapísať v tvare konvolúcie

$$A = \int d^3 \mathbf{x}_1 \int d^3 \mathbf{x}_2 f^*(\mathbf{x}_1) V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) f(\mathbf{x}_2).$$

Ak ďalej zavedieme Fourierov obraz $f(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} f_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}$, potom ľahko nahliadneme, že platí $A = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} |f_{\mathbf{q}}|^2 V_{\mathbf{q}}$, kde $V_{\mathbf{q}} = \int d^3\mathbf{x} V(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}$. Avšak $V_{\mathbf{q}} = \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2}$, pozri III.7. Preto A > 0. ¹³⁰Máme tu na mysli, že pre maticové elementy medzi dvojelektrónovými vlnovými funkciami platia rovnosti

¹³⁰Máme tu na mysli, že pre maticové elementy medzi dvojelektrónovými vlnovými funkciami platia rovnosti $\langle \Psi_{ij}|H_{\text{eff}}|\Psi_{kl}\rangle = \langle \Psi_{ij}|H_{\text{Coulomb}}|\Psi_{kl}\rangle$. Pre diagonálne elementy je táto rovnosť zaručená konštrukciou a nediagonálne elementy sú v oboch prípadoch nulové.

 131 Máme na mysli nezaplnenosť iných ako valenčných orbitálov. Typickým príkladom magnetického atómu je železo s konfiguráciou 3d⁶ 4s². Teda nezaplnený je 3d orbitál, ktorý nemusí vytvárať väzobné orbitály. Prvé Hundovo pravidlo možno chápať ako tvrdenie, že výmenný integrál A medzi atomárnymi vlnovými funkciami je kladný. Druhé Hundovo pravidlo možno tiež zdôvodniť minimalizáciou coulombovskej odpudivej energie. Tretie Hundovo pravidlo má pôvod v malých, ale konečných relativistických korekciách, ktoré zväzujú orbitálny a spinový pohyb elektrónov. Toto pravidlo hovorí, akým spôsobom sa skladá spinový moment hybnosti S (ktorý je optimalizovaný prvým pravidlom) s orbitálnym momentom hybnosti L (ktorý je optimalizovaný druhým pravidlom).

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
S	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2
L	2	3	3	2	0	2	3	3	2
J	3/2	2	3/2	0	5/2	4	9/2	4	5/2

Tabuľka 14: Hundove pravidlá pre hodnoty S, L, J v základnom stave atómu s n elektrónmi v orbitáli l = 2.

Podľa Hundových pravidiel je teda základný stav atómu v nulovom magnetickom poli 2J + 1 krát degenerovaný a jednotlivé vlnové funkcie $|Jm\rangle$ možno rozlíšiť napríklad vlastnou hodnotou m zložky celkového momentu hybnosti J_z :

$$J_z|Jm\rangle = m|Jm\rangle; \qquad m = -J, -J+1, \dots, J-1, J.$$

Tabuľka 14 ukazuje, že v spomínanom príklade s tromi elektrón
mi v atomárnej hladine d má základný stav celkový moment hybnost
i $J = \frac{3}{2}$ a preto degenerácia základného stavu je ib
a2J + 1 = 4namiesto naivnej degeneráci
e $C_3^{10} = 120$.

Paramagnetizmus

Teraz preskúmame, ako sa zmenia energie 2J + 1 degenerovaných základných stavov $|Jm\rangle$ po vložení atómu s čiastočne zaplnenými orbitálmi do magnetického poľa, t.j. v prítomnosti poruchy (102). Podľa poruchovej teórie v degenerovanom prípade tieto energie dostaneme (do 1. rádu v magnetickom poli) diagonalizáciou poruchovej matice $\langle Jm'|\mu_B B(L_z + 2S_z)|Jm\rangle$, kde sme smer osi z stotožnili so smerom magnetického poľa. Dá sa ukázať, že poruchová matica je diagonálna a pre jej elementy platí $\langle Jm'|\mu_B B(L_z + 2S_z)|Jm\rangle = g\mu_B B\delta_{m'm}$, kde

$$g = \frac{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

je tzv. Landého g-faktor.¹³² To znamená, že aplikovaním magnetického poľa sa degenerácia základného stavu úplne sníme a energia stavu $|Jm\rangle$ nadobudne (do 1. rádu v magnetickom poli) hodnotu $mg\mu_B B$.

Striktne vzaté, na výpočet magnetickej susceptibility potrebujeme poznať voľnú energiu, a teda aj energie stavov $|Jm\rangle$, do 2. rádu v magnetickom poli. Existujú dva príspevky k energii stavu $|Jm\rangle$, ktoré sú 2. rádu v magnetickom poli. Prvý z nich (Langevinov) dostaneme aplikovaním 1. rádu poruchovej teórie na prvý člen v hamiltoniáne (102). Druhý (van Vleckov) zas dostaneme aplikovaním 2. rádu poruchovej teórie na druhý člen v (102). Explicitný výpočet týchto príspevkov je však komplikovaný, keďže musíme použiť poruchovú teóriu v degenerovanom prípade.

Po zanedbaní Langevinovho a van Vleckovho príspevku je voľná energia atómu v magnetickom poli

¹³²Pomocou teórie grúp sa dá ukázať, že maticové elementy operátora $\mathbf{L} + 2\mathbf{S}$ medzi rôznymi stavmi $|Jm\rangle$, $|Jm'\rangle$ sú úmerné maticovým elementom operátora \mathbf{J} , teda že platí $\langle Jm'|(\mathbf{L}+2\mathbf{S})|Jm\rangle = g\langle Jm'|\mathbf{J}|Jm\rangle$. Ak sa v tejto vektorovej rovnosti obmedzíme na zložku z a ak uvážime, že stavy $|Jm\rangle$ sú vlastnými stavmi operátora J_z , dostaneme odtiaľto výsledok z hlavného textu, že poruchová matica má diagonálny tvar.

Landého g-faktor možno nájsť nasledovne. Pokiaľ sa obmedzíme iba na podpriestor nízkoenergetických stavov $|Jm\rangle$, môžeme priamo písať operátorovú identitu $\mathbf{L} + 2\mathbf{S} = g\mathbf{J}$ namiesto rovnosti maticových elementov. Násobením tejto identity identitou $\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}$ dostaneme pomocný vzťah pre Landého faktor $\mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 3\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = g\mathbf{J}^2$. Výraz $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ na ľavej strane teraz nahradíme pomocou vzťahu $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$, ktorý dostaneme z druhej mocniny identity $\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}$. V podpriestore nízkoenergetických stavov $|Jm\rangle$ však môžeme operátory \mathbf{J}^2 , \mathbf{L}^2 a \mathbf{S}^2 nahradiť ich vlastnými hodnotami J(J+1), L(L+1) a S(S+1) - nezabúdajme, že stavy $|Jm\rangle$ vznikli zo stavov s pevnými veľkosťami L a S. Dosadením týchto výsledkov do pomocného vzťahu pre Landého faktor dostaneme výsledok z hlavného textu.



Obr. 58: Vľavo: rozštiepenie 2J+1 krát degenerovanej základnej hladiny v magnetickom poli. Vpravo: teplotná závislosť Curieho magnetickej susceptibility.

(do druhého rádu v B) daná vzťahom

$$F(T,B) = -T \ln \sum_{m=-J}^{J} e^{-g\mu_B Bm/T} \approx -T \ln \left[(2J+1) + \frac{g^2 \mu_B^2 B^2}{T^2} \sum_{m>0}^{J} m^2 \right],$$

kde v druhej rovnici sme použili rozvoj podľa mocnín B funkcie $e^{-g\mu_B Bm/T}$. Ak využijeme vzťah $\sum_{m>0}^{J} m^2 = \frac{1}{6}J(J+1)(2J+1)$, potom (stále s presnosťou do rádu B^2) dostaneme

$$F(T,B) \approx -T\ln(2J+1) - \frac{g^2\mu_B^2 B^2 J(J+1)}{6T}$$

Preto tzv. Curieho magnetická susceptibilita systému atómov s nenulovým magnetickým momentom a s koncentráciou n je

$$\alpha_m = \mu_0 n \frac{\mu_B^2 p^2}{3T},$$

kde $p = g\sqrt{J(J+1)}$ je veľkosť magnetického momentu atómu v jednotkách μ_B . Všimnime si:

1. $\alpha_m > 0$, teda magnetizácia má smer aplikovaného poľa. Tento výsledok sme dostali preto, lebo magnetické pole iba natáča už existujúce, ale tepelným pohybom rozusporiadané magnetky.

2. susceptibilita rastie pri znižovaní teploty ako $\frac{1}{T}$. Z merania teplotnej závislosti možno určiť veľkosť magnetiek p. Experiment ukazuje nasledovné výsledky:

A) pre lantanoidy (Ce, Pr, Nd, ...) je p v zhode s teoretickou predpoveďou $p = g\sqrt{J(J+1)}$

B) pre prvky skupiny železa (Fe, Co, Ni) experiment dáva hodnoty $p = 2\sqrt{S(S+1)}$, ktoré by sme očakávali pre $\mathbf{L} = 0$. Teda po vložení Fe, Co alebo Ni do kryštálu druhé a tretie Hundovo pravidlo neplatia. V tejto súvislosti sa hovorí aj o zamŕzaní orbitálneho momentu v kryštáli.

3. rádový odhad: označme polomer atómu ako a; hustotou atómov odhadnime ako $n \sim a^{-3}$ a teplota nech je $T \sim 10^{-2}$ eV. Potom

$$\alpha_m \sim \frac{e^2 \hbar^2}{\epsilon_0 m^2 c^2 T a^3} \sim \frac{(e^2/\epsilon_0 a) \times (\hbar^2/ma^2)}{mc^2 \times T} \sim \frac{10 \text{ eV} \times 10 \text{ eV}}{10^6 \text{ eV} \times 10^{-2} \text{ eV}} = 10^{-2},$$

čiže paramagnetická susceptibilita je typicky rádovo väčšia než diamagnetická.

4. divergencia susceptibility pre $T \rightarrow 0$ naznačuje, že pri nízkych teplotách sú magnetky veľmi citlivé na polia, v ktorých sa nachádzajú. Treba preto očakávať, že paramagnety sa pri nízkych teplotách budú spontánne usporiadavať.

Cvičenia

1. Dokážte vzťahy (103).

4. Merné teplo skiel. Uvažujme o sústave nezávislých dvojhladinových systémov s energiami $\pm \Delta$.

(a) Vypočítajte príspevok jedného dvojhladinového systému k mernému teplu sústavy.

(b) Predpokladajte, že veličiny Δ sú náhodné, ale rovnomerne rozložené v intervale $\langle 0, \Delta_0 \rangle$. Vypočítajte závislosť merného tepla sústavy od teploty pre $T \ll \Delta_0$. Poznámka: takto sa modeluje merné teplo skiel.

 $5.^{\ast}$ Pri skúmaní chemickej väzby v molekule ${\rm H}_2$ sme zaviedli väzobné a antiväzobné orbitály.

(a) Vypočítajte energiu stavu, v ktorom je väzobný orbitál obsadený elektrónmi s obomi projekciami spinu. Aký je celkový elektrónový spin molekuly v tomto stave?

(b) Vypočítajte energiu tripletného stavu, v ktorom sú väzobný a antiväzobný orbitál obsadené po jednom elektróne.

(c) Výsledky úloh (a,b) porovnajte a nájdite kritérium stability stavu typu (a).

25 Feromagnetizmus

V tejto prednáške skonštruujeme najjednoduchšiu teóriu popisujúcu feromagnetizmus izolantov. Ukážeme tiež, že v magnetoch existuje analóg ku kmitom mriežky: tzv. spinové vlny.

Heisenbergov model

Pre jednoduchosť budeme skúmať systém magnetiek lokalizovaných v bodoch *i* Bravaisovej mriežky. Magnetky budeme reprezentovať spinmi \mathbf{S}_i o veľkosti $\frac{1}{2}$. Pre každú dvojicu susedných spinov budeme predpokladať, že ich coulombovská energia závisí od ich spinového stavu podľa (104), kde namiesto výmenného integrálu A zavedieme Heisenbergovu výmennú interakciu J = 2A > 0. Teda každý spin interaguje s z okolitými spinmi¹³⁴ a hamiltonián systému je

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \qquad (105)$$

kde $\langle i, j \rangle$ označuje dvojice najbližších susedov na mriežke (pričom každý pár je započítaný iba raz). Heisenbergovým modelom sa v literatúre nazývajú aj rôzne modifikácie modelu (105), napríklad modely s inou veľkosťou spinu, inou mriežkou, rôznymi znamienkami J, atď.

Stojí za zmienku, že keďže Heisenbergova výmenná interakcia J pochádza zo silných coulombovských interakcií, jej veľkosť je obvykle rádovo väčšia než magnetostatická dipól-dipólová interakcia medzi spinmi.¹³⁵

a) izotermicky zapnime pole B_1 pri počiatočnej teplote T_1

ŀ

iii) ak namiesto elektrónových spinov použijeme jadrové spiny, hovoríme o jadrovej demagnetizácii; takto možno dosiahnuť podstatne menšie polia B_2 ; pri voľbe $T_1 \sim 10^{-2}$ K a $B_1 \sim 5$ T možno docieliť $T_2 \sim 10^{-6}$ K.

 ^{134}z sa nazýva koordinačné číslo mriežky. Napríklad pre jednoduchú kubickú mriežku z = 6a pre fcc mriežku z = 12. 135 Dipól-dipólová interakcia medzi dvomi magnetkami $\vec{\mu_1}$ a $\vec{\mu_2}$ vo vzdialenosti r je

$$H = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3(\mathbf{n} \cdot \vec{\mu}_1)(\mathbf{n} \cdot \vec{\mu}_2) \right]$$

kde n je jednotkový vektor v smere spojnice magnetiek. Pre magnetky veľkosti Bohrovho magnetónu vo vzdialenosti Bohrovho polomeru dostaneme typickú interakčnú energiu 10^{-4} eV, čo je omnoho menej, ako pozorované teploty prechodu do magnetického stavu. Napríklad v La₂CuO₄ sa spiny iónov Cu²⁺ usporiadajú do tzv. antiferomagnetického stavu pri teplote $T_c \approx 320$ K. Tento materiál je izolant, ktorého dopovaním vzniká vysokoteplotná supravodivosť. Heisenbergova výmenná interakcia v La₂CuO₄ je $J \approx -0.13$ eV.

¹³³Chladenie adiabatickou demagnetizáciou možno realizovať nasledovnými dvomi krokmi:

b) adiabaticky znižujme pole na hodnotu $B_2 \ll B_1$; keďže entropia sa pri adiabatickom demagnetizovaní nemení, bude konečná teplota $T_2 = T_1 B_2 / B_1 \ll T_1$.

Poznámky k použiteľnosti metódy:

i) entropia systému má byť dominovaná entropiou spinov; preto treba obvykle voliť $T_1 \sim 1 \ {\rm K};$

ii) magnetické pole B_2 nemôže byť úplne nulové kvôli spin-spinovým interakciám; možno dosiahnuť $T_2 \sim 10^{-3}$ K;

Fázový prechod feromagnet-paramagnet

V tomto odstavci preskúmame fázový diagram Heisenbergovho modelu. V limite vysokých teplôt $T \gg J$ očakávame, že voľná energia systému spinov F = E - TS je minimalizovaná stavom s maximálnou entropiou, t.j. paramagnetickým stavom s náhodne orientovanými spinmi. V tomto stave je preto stredná hodnota spinu *i* rovná nule, $\langle \mathbf{S}_i \rangle = 0$. V limite T = 0 je naopak jasné, že základným stavom magnetu je sada identicky orientovaných spinov $\mathbf{S}_i = \mathbf{m}$, kde \mathbf{m} je ľubovoľný, ale pevne daný vektor dĺžky $\frac{1}{2}$. Teda v limite T = 0 máme $\langle \mathbf{S}_i \rangle = \mathbf{m} \neq 0$. Skúmajme teraz teplotnú závislosť strednej hodnoty $\langle \mathbf{S}_i \rangle = \mathbf{m}$ (tzv. magnetizácie). Existujú dve prirodzené možnosti:

(i) vektor m sa pri raste teploty postupne skracuje, ale pri každej konečne veľkej teplote je konečný.
 V tejto alternatíve existuje pri zmene teploty iba jediná termodynamická fáza, a síce feromagnet.

(ii) vektor **m** je identicky nulový pre všetky teploty väčšie než tzv. kritická teplota T_c ; teploty $T > T_c$ potom zodpovedajú paramagnetickej fáze a $T < T_c$ feromagnetickej fáze.

Z experimentu vieme, že príroda sa správa podľa (ii), teda existuje fázový prechod feromagnetparamagnet.

Priblíženie stredného poľa

V nasledujúcom výklade vypracujeme najjednoduchšiu teóriu pre fázový prechod medzi paramagnetom a feromagnetom. Budeme pritom predpokladať, že každý spin \mathbf{S}_i vykonáva iba malé fluktuácie $\mathbf{S}_i - \mathbf{m}$ okolo strednej hodnoty $\mathbf{m} = \frac{1}{N} \sum_i \langle \mathbf{S}_i \rangle$, kde \mathcal{N} je počet spinov mriežke. Inými slovami, predpokladáme, že $\mathbf{S}_i = \mathbf{m} + (\mathbf{S}_i - \mathbf{m})$, pričom $|\mathbf{S}_i - \mathbf{m}| \ll |\mathbf{m}|$. Potom môžeme Heisenbergov model písať nasledovne:

$$H = -J\sum_{\langle i,j\rangle} \left[\mathbf{m} + (\mathbf{S}_i - \mathbf{m})\right] \cdot \left[\mathbf{m} + (\mathbf{S}_j - \mathbf{m})\right] \approx -J\sum_{\langle i,j\rangle} \left[\mathbf{m}^2 + (\mathbf{S}_i - \mathbf{m}) \cdot \mathbf{m} + \mathbf{m} \cdot (\mathbf{S}_j - \mathbf{m})\right]$$

Približnú rovnosť sme dostali roznásobením hranatých zátvoriek a zanedbaním druhých mocnín fluktuácií. V priblížení stredného poľa teda hamiltonián interagujúceho systému nahradíme výrazom $H \approx J \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\mathbf{m}^2 - \mathbf{m} \cdot (\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j) \right]$, ktorý možno prepísať ako sadu nezávislých spinov $H = \sum_i H_i$ s hamiltoniánmi

$$H_i = \frac{z}{2} J \mathbf{m}^2 - z J \mathbf{m} \cdot \mathbf{S}_i.$$

Všimnime si, že v Heisenbergovom modeli (105) má interakcia zvolenej magnetky *i* s jej susedmi tvar $-J\mathbf{S}_i \cdot \sum_{j(i)} \mathbf{S}_j$, kde symbol $\sum_{j(i)}$ označuje sumáciu cez najbližších susedov spinu *i*. V priblížení stredného poľa sme teda sumu fluktuujúcich veličín $\sum_{j(i)} \mathbf{S}_j$ nahradili jej strednou hodnotou $z\mathbf{m}$. Toto priblíženie by teda malo byť dobré pre veľké koordinačné čísla *z*.

Optimálnu veľkosť magnetizácie m určíme minimalizáciou voľnej energie F. Keďže v priblížení stredného poľa sú jednotlivé spiny nezávislé a popísané identickými hamiltoniánmi, potom $F = \mathcal{N}f$, kde f je voľná energia jedného spinu $S = \frac{1}{2}$ s hamiltoniánom H_i . Tento spin sa môže nachádzať v dvoch stavoch s energiami $E_{\pm} = \frac{zJm^2}{2} \pm \frac{zJm}{2}$, teda štatistická suma pre jeden spin má tvar $Z = \sum_{\pm} e^{-E_{\pm}/T}$. Preto voľná energia jedného spinu je

$$f(m,T) = -T \ln Z = \frac{1}{2}zJm^2 - T \ln \left[2\cosh\frac{zJm}{2T}\right]$$

Minimalizáciou funkcie f(m,T) podľa m dostávame rovnicu pre teplotnú závislosť magnetizácie:

$$m = \frac{1}{2} \tanh \frac{zmJ}{2T}.$$
(106)

Z grafického riešenia rovnice pre m vidno, že pre teploty $T > T_c = \frac{zJ}{4}$ existuje jediné riešenie m = 0. Toto riešenie popisuje paramagnetickú fázu spinov. Pri teplotách $T < T_c$ však okrem riešenia m = 0 existuje aj riešenie s $m \neq 0$. V cvičení 1 ukážeme, že termodynamicky stabilné je netriviálne riešenie $m \neq 0$, ktoré popisuje feromagnetickú fázu.

Spontánne narušenie symetrie a parameter usporiadania

Všimnime si, že Heisenbergov model (105) má nasledovnú symetriu: pri otočení všetkých spinov okolo danej spoločnej osi sa energia ľubovoľnej konfigurácie spinov nezmení, pretože energia konfigurácie



Obr. 59: Vľavo: grafické riešenie rovnice (106) pri teplotách $T > T_c$ a $T < T_c$. Vpravo: teplotná závislosť magnetizácie m = m(T) v priblížení stredného poľa.

závisí len od uhlov *medzi* spinmi. Inými slovami, hamiltonián (105) je izotrópny v spinovom priestore. Všimnime si ďalej, že symetria parametrickej fázy je identická so symetriou hamiltoniánu. Na druhej strane, feromagnetický stav s $\mathbf{m} \neq 0$ má v spinovom priestore význačný smer (a síce smer, v ktorom sú magnetky "zamrznuté"). Pri otočení okolo osi, ktorá nie je rovnobežná s \mathbf{m} , sa preto daný feromagnetický stav transformuje na iný, rozdielny feromagnetický stav. Ide o príklad spontánneho narušenia symetrie, ktoré sme v prípade prechodu tekutina-kryštál popísali v prednáške 1.

Veličina $\mathbf{m} = \frac{1}{N} \sum_{i} \langle \mathbf{S}_{i} \rangle$ je nulová vo vysokoteplotnej fáze a konečná v nízkoteplotnej fáze s narušenou symetriou. Takéto veličiny nazývame **parametrom usporiadania** pre fázový prechod, lebo ich hodnota umožňuje určiť, či sa nachádzame v usporiadanej (nízkoteplotnej) alebo v neusporiadanej (vysokoteplotnej) fáze.

Fázové prechody 2. druhu

Analýzou rovnice (106) sa dá ukázať, že v teplotnom intervale medzi 0 a T_c je spontánna magnetizácia m monotónne klesajúcou funkciou, ktorá pri raste teploty spojito klesá z hodnoty $m = \frac{1}{2}$ pri T = 0 na hodnotu $m \to 0$ pri $T \to T_c$.

Fázový prechod paramagnet-feromagnet je fázovým prechodom 2. druhu. Naozaj, podľa cvičenia 1 má voľná energia f(m,T) ako funkcia m pri teplotách $T > T_c$ jediné lokálne minimum (t.j. jediný metastabilný stav), ktorý je paramagnetický, t.j. m = 0. Pri týchto teplotách nie je feromagnetický stav ani len lokálnym minimom. Naopak, pri teplotách $T < T_c$ je paramagnetický stav sm = 0 lokálnym maximom, t.j. stáva sa nestabilným pri infinitezimálnych fluktuáciách m. Voľná energia nadobúda minimá pre sadu feromagnetických riešení s fixovanou veľkosťou magnetizácie m a s ľubovoľnou, ale v celej mriežke rovnakou orientáciou. Teda bod fázového prechodu oddeľuje oblasti stability feromagnetickej a paramagnetickej fázy a nemôže dochádzať k javom prehriatia a podchladenia ako pri fázových prechodoch 1. druhu. Ďalšou dôležitou vlastnosťou fázového prechodu 2. druhu je rovnosť entropií vysokoteplotnej a nízkoteplotnej fázy pri T_c a z nej vyplývajúca absencia skupenského tepla pri fázovom prechode.

V ďalšom výklade stručne popíšeme vlastnosti skutočných fázových prechodov 2. druhu, t.j. nezjednodušíme si život priblížením stredného poľa. Výsledky iba vymenujeme bez akejkoľvek snahy o vysvetlenie. Začnime s tým, že pojmy spontánneho narušenia symetrie a parametra usporiadania ostávajú nezmenené, podobne ako závery o neexistencii metastabilných fáz a absencii skupenského tepla, ako aj o spojitosti parametra usporiadania ako funkcie teploty pri T_c .

Hlavným problémom priblíženia stredného poľa je popis jemnejších detailov. Napríklad podľa cvičenia 2 teória stredného poľa predpovedá pre parameter usporiadania závislosť $m \propto (T_c - T)^{\beta}$, kde exponent β má hodnotu $\beta = \frac{1}{2}$ bez ohľadu na rozmernosť parametra usporiadania a počet priestorových rozmerov systému.¹³⁶ Experimentálne hodnoty exponentu β však od spomínaných parametrov závisia.

Hlavnou chybou priblíženia stredného poľa je zanedbanie vplyvu priestorových fluktuácií. Moderný pohľad na fázový prechod 2. druhu medzi vysokoteplotnou a nízkoteplotnou fázou je nasledovný: Za-

¹³⁶V štatistickej fyzike často študujeme okrem trojrozmerných systémov napr. aj dvojrozmerné systémy, ktoré možno realizovať napr. na povrchoch kryštálov. Pod rozmernosťou parametra rozumieme počet jeho zložiek. Napr. v nami študovanom prípade je **m** trojrozmerným vektorom.

čnime magnet skúmať povedzme pri vysokých teplotách. Vtedy je $J \ll T$ a interakcie medzi magnetkami možno zanedbať. Preto každá magnetka fluktuuje nezávisle od ostatných magnetiek. Pri znižovaní teploty vznikajú v nemagnetickej fáze ostrovčeky, vnútri ktorých sú spiny orientované rovnobežne. Smer zmagnetizovania však fluktuuje od ostrovčeka k ostrovčeku, pričom rozmer a doba života takýchto ostrovčekov narastá s približovaním k bodu prechodu. Presne v bode prechodu rozmer aj doba života ostrovčekov diverguje a pri ďalšom znižovaní teploty sa symetrická nemagnetická fáza sa stáva lokálne nestabilnou voči spontánnemu narušeniu symetrie.

Preskúmajme teraz, čo sa deje pri približovaní k bodu prechodu od nízkych teplôt. V tomto prípade začíname v dokonale zmagnetizovanom stave a zvyšovanie teploty spôsobuje vznik ostrovčekov s "nesprávnou" orientáciou magnetizácie. Pri približovaní k bodu prechodu rastú rozmery a doba života fluktuujúcich ostrovčekov a podiel "správne" orientovaných ostrovčekov klesá. V bode prechodu sú fluktuácie orientácie úplne náhodné a usporiadanie (magnetizácia) zaniká.

Spinové vlny

Vo zvyšku tejto prednášky preskúmame excitácie, ktoré vznikajú pri deformovaní základného stavu feromagnetu. Podobne ako v prípade kmitov mriežky, začnime s riešením klasického problému.

Nech okamžitá konfigurácia spinov je $\{\mathbf{S}_i\}$. Potom interakciu spinu \mathbf{S}_i s jeho susedmi $-J\mathbf{S}_i \cdot \sum_{j(i)} \mathbf{S}_j$ môžeme interpretovať ako interakciu $-\vec{\mu}_i \cdot \mathbf{B}_i$ elementárnej magnetky $\vec{\mu}_i = -2\mu_B \mathbf{S}_i$ s interným magnetickým poľom $\mathbf{B}_i = -\frac{J}{2\mu_B} \sum_{j(i)} \mathbf{S}_j$. Časová zmena momentu hybnosti magnetky $\hbar \mathbf{S}_i$ musí byť rovná momentu sily pôsobiacemu na magnetku, $\hbar \frac{d\mathbf{S}_i}{dt} = \vec{\mu}_i \times \mathbf{B}_i$. Po dosadení za interné pole dostaneme nekonečný systém rovníc pre časový vývoj spinov:

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_i}{dt} = J\mathbf{S}_i \times \sum_{j(i)} \mathbf{S}_j.$$

Tento systém rovníc je nelineárny. Pre malé kmity, t.j. ak $\mathbf{S}_i = \mathbf{m} + \mathbf{s}_i$, kde $\mathbf{m} = (0, 0, \frac{1}{2})$ je magnetizácia základného stavu a $|\mathbf{s}_i| \ll 1$ je výchylka od základného stavu, možno systém pohybových rovníc pre \mathbf{s}_i linearizovať:

$$\hbar \frac{d\mathbf{s}_i}{dt} = J(\mathbf{m} + \mathbf{s}_i) \times \sum_{j(i)} (\mathbf{m} + \mathbf{s}_j) \approx J\left(z\mathbf{s}_i - \sum_{j(i)} \mathbf{s}_j\right) \times \mathbf{m}.$$

Tento systém vektorových rovníc možno písať v kartézskych súradniciach:

$$\hbar \frac{ds_i^x}{dt} = \frac{J}{2} \left(zs_i^y - \sum_{j(i)} s_j^y \right); \qquad \hbar \frac{ds_i^y}{dt} = -\frac{J}{2} \left(zs_i^x - \sum_{j(i)} s_j^x \right); \qquad \hbar \frac{ds_i^z}{dt} = 0.$$

Dostali sme systém rovníc, ktorý je podobný rovniciam pre klasické kmity kryštálu. Preto riešenie opäť hľadáme v tvare rovinných vĺn, $\mathbf{s}_i = \mathbf{s}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i - i\omega t}$. Nekonečný systém rovníc sa potom redukuje na hľadanie riešenia trojrozmerného problému pre amplitúdu \mathbf{s} :

$$\begin{pmatrix} i\hbar\omega & J\gamma_{\mathbf{k}} & 0\\ -J\gamma_{\mathbf{k}} & i\hbar\omega & 0\\ 0 & 0 & i\hbar\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s^{x}\\ s^{y}\\ s^{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0\\ 0\\ 0 \end{pmatrix},$$

kde sme zaviedli označenie $\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left(z - \sum_{\vec{\tau}} e^{i\mathbf{k}\cdot\vec{\tau}} \right)$, pričom spojnice zvoleného spinu s jeho najbližšími susedmi sme označili vektormi $\vec{\tau}$. Ak predpokladáme, že spiny ležia v bodoch jednoduchej kubickej mriežky s mriežkovou konštantou a, potom $\gamma_{\mathbf{k}} = 3 - \cos k_x a - \cos k_y a - \cos k_z a$.

Všimnime si, že riešenia spĺňajú rovnicu $s^z = 0$, t.j. odchýlka od rovnovážnej konfigurácie mení iba lokálny smer magnetizácie, ktorý precesuje okolo smeru magnetizácie v základnom stave. Netriviálne riešenia pre s^x, s^y sa nazývajú spinové vlny. Ich disperzný zákon dostaneme z podmienky nulovosti determinantu:

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = J\gamma_{\mathbf{k}}.$$

V dlhovlnnej limite sa disperzný zákon redukuje na tvar $\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}Ja^2\mathbf{k}^2$, teda v limite $\mathbf{k} \to 0$ majú spinové vlny nekonečne malú energiu. Tento výsledok platí aj v presnej teórii a možno ho zdôvodniť na



Obr. 60: Okamžitá konfigurácia spinov pre spinovú vlnu s vlnovou dĺžkou $\lambda = 4a$.

základe nasledovnej úvahy: Feromagnetizmus v Heisenbergovom modeli sa realizuje spontánnym narušením spojitej symetrie. Preto očakávame, že ak sa smer magnetizácie bude infinitezimálne pomaly meniť v priestore, energia takto deformovaného stavu bude infinitezimálne blízko k energii dokonalého feromagnetu.

Kvantová teória spinových vĺn: magnóny

V kvantovomechanickej formulácii je \mathbf{S}_i operátorom. Hlavná komplikácia spočíva v tom, že jednotlivé zložky vektorového operátora \mathbf{S}_i navzájom nekomutujú. Možno však ukázať, že malé odchýlky od základného stavu feromagnetu majú charakter spinových vĺn a disperzný zákon je totožný s klasickým výsledkom. Naviac vieme, že energia kmitov v móde s daným \mathbf{k} nie je spojito premenlivá, ale pribúda v násobkoch $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$. Kvantum spinových vĺn sa nazýva magnón. Magnón sa správa ako reálna častica s kvázihybnosťou $\hbar\mathbf{k}$, energiou $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ a spinom S = 1. Disperzný zákon magnónov možno merať analogicky ako pre fonóny pomocou rozptylu neutrónov, pretože neutróny majú nenulový spin, ktorý interaguje so spinom magnónov.

Cvičenia

1. Termodynamika Heisenbergovho modelu. Analyzujte voľnú energiu Heisenbergovho modelu v rámci teórie stredného poľa, t.j. funkciu f(m,T), ako funkciu magnetizácie m v blízkosti kritickej teploty T_c . Ukážte, že pre $T < T_c$ je voľná energia minimalizovaná magnetizáciou $m \neq 0$. Pre $T > T_c$ ukážte, že minimum sa realizuje pre m = 0. Nájdite priebeh entropie v blízkosti T_c a veľkosť skoku merného tepla pri T_c .

2. Analýzou rovnice (106) ukážte, že:

(a) v blízkosti T_c je magnetizácia m malá a ak využijeme Taylorov rozvoj funkcie tanh, pre m dostaneme

$$m \approx \frac{1}{2} \left[\frac{zmJ}{2T} - \frac{1}{3} \left(\frac{zmJ}{2T} \right)^3 \right]; \qquad m \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3(T_c - T)}{T_c}}$$

(b) pre $T \ll T_c$ ukážte, že teória stredného poľa predpovedá výsledok $m \approx \frac{1}{2} - e^{-\frac{zJ}{2T}}$. Návod: Argument funkcie tanh je v tomto prípade veľký.

3. Ukážte, že riešenie rovníc pre spinové vlny má tvar $\mathbf{s}_i(t) = s(\cos \varphi_i(t), \sin \varphi_i(t), 0)$, kde $\varphi_i(t) = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \omega t$. Pomocou tohto výsledku zdôvodnite obrázok 60. Načrtnite analogické obrázky pre $\lambda = 2a$ a $\lambda \gg a$.

4. Vypočítajte disperzný zákon pre spinové vlny okolo feromagnetického stavu pre spiny $S = \frac{1}{2}$ na fcc mriežke.

5.* Vypočítajte závislosť magnetizácie m od teploty v limite nízkych teplôt pre feromagnetický Heisenbergov model spinov $S = \frac{1}{2}$ na jednoduchej kubickej mriežke. Návod: Predpokladajte, že každá spinová vlna zníži celkový spin vzorky o S = 1. Predpokladajte ďalej, že počet spinových vĺn v systéme pri teplote T je daný Boseho-Einsteinovým rozdelením s chemickým potenciálom $\mu = 0$. Vysvetlite, prečo sme dostali iný výsledok ako v úlohe 2b a rozhodnite, ktorý z týchto výsledkov je správny.

26 Supravodivosť

V tejto prednáške podáme úvodnú informáciu o supravodivosti a načrtneme najjednoduchší popis magnetických vlastností supravodičov.

Supravodivosť ako nová termodynamická fáza

Vo väčšine kovov existuje pri nízkych teplotách nová termodynamická fáza, ktorú nazývame supravodivou. Teplota prechodu medzi normálnym kovom a nízkoteplotnou fázou sa nazýva kritická teplota T_c . Jej typické hodnoty sú uvedené v tabuľke 15.

	Al	Nb	Nb_3Ge	MgB_2	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$
T_c (K)	1.1	9.5	23	39	135
$\frac{2\Delta}{T_c}$	3.5	3.7	4.2	4	5 až 10
λ (nm)	50	44	90	120^{*}	130^{*}
$\xi \ (\mathrm{nm})$	1600	38	3	6.5^{*}	1.3^{*}

Tabuľka 15: Kritická teplota T_c , podiel $\frac{2\Delta}{T_c}$, hĺbka vniku λ a rozmer Cooperovho páru ξ vybraných supravodičov. V hexagonálnom materiáli MgB₂ a v tetragonálnych vysokoteplotných supravodičoch vniká magnetické pole rovnobežné s kryštalografickou osou c inak ako pole kolmé na os c. Hviezdičkou sú označené dáta pre pole rovnobežné s osou c. Podobne vlnové funkcie Cooperových párov nemajú tvar gule, ale disku. Hviezdičkou sú označené polomery (a nie hrúbky) disku. Dáta pre vysokoteplotné supravodiče sa týkajú tzv. optimálne dopovaných materiálov.

Rekordná teplota prechodu sa realizuje v tzv. vysokoteplotných supravodičoch, ktorých vlastnosti sa v mnohom odlišujú od nízkoteplotných supravodičov. Náš výklad bude zameraný na nízkoteplotné supravodiče, ktorých správanie je v hrubých rysoch pochopené.



Obr. 61: Vľavo: teplotná závislosť (v limite nízkych teplôt) príspevku elektrónov c_V k mernému teplu supravodiča. Bodkovaná čiara znázorňuje dáta pre c_V v normálnom stave. Takéto dáta možno získať buď extrapoláciou dát pre $T > T_c$, alebo rozrušením supravodivosti - napríklad silným magnetickým poľom. V strede: teplotná závislosť entropie S = S(T) určená integrovaním dát pre c_V . Vpravo: teplotná závislosť voľnej energie F = F(T) určená integrovaním dát pre entropiu.

V nulovom aplikovanom magnetickom poli je fázový prechod do supravodivého stavu druhého druhu, t.j. nie je spojený s existenciou skupenského tepla premeny. To znamená, že pri T_c je entropia supravodivej fázy S rovnaká ako entropia normálnej fázy S_N . V bode prechodu sa však líši merné teplo pri konštantnom objeme c_V oboch fáz.¹³⁷ V normálnom kove je merné teplo c_V lineárnou funkciou teploty. V supravodiči je merné teplo c_V pri $T \ll T_c$ omnoho menšie. Integrovaním experimentálnych dát pre $c_V(T)$ možno určiť entropiu supravodivej fázy:¹³⁸

$$S(T) = \int_0^T dT' \frac{c_V(T')}{T'}.$$

Porovnaním s entropiou S_N vypočítanou analogickým postupom, ale z dát pre merné teplo extrapolovaných z normálnej fázy, vidno, že $S < S_N$, t.j. nová fáza je usporiadanejšia ako normálny kov. Keďže pri T_c sú voľné energie oboch fáz rovnaké, ďalšou integráciou výrazu dF = -SdT možno určiť rozdiel

¹³⁷V tomto odstavci pre jednoduchosť zanedbávame malú teplotnú rozťažnosť kovov a experimentálne dáta pre merné teplo, ktoré sú obvykle získavané pri konštantnom tlaku, interpretujeme ako dáta pri konštantnom objeme. Okrem toho máme na mysli iba príspevok elektrónov k mernému teplu. Naviac predpokladáme, že študovaný kov sa nachádza v nulovom magnetickom poli.

¹³⁸Použili sme vzťah $c_V = T \frac{dS}{dT}$ a tiež tretiu termodynamickú vetu, podľa ktorej je entropia pri nulovej teplote S(0) = 0.

voľných energií oboch fáz:

$$F(T) - F_N(T) = \int_T^{T_c} dT' \left[S(T') - S_N(T') \right].$$

Takáto analýza experimentálnych dát ukazuje, že voľná energia v supravodivej fáze je nižšia než v normálnej fáze a ich rozdiel pri nízkych teplotách prepočítaný na jeden elektrón je rádu $\frac{T_c^2}{\varepsilon_F}$. Tento výsledok interpretujeme tak, že v novej fáze nastala reorganizácia elektrónového spektra v blízkosti Fermiho plochy, pri ktorej zlomok ~ $\frac{T_c}{\varepsilon_F}$ zo všetkých elektrónov znížil svoju energiu zhruba o T_c .

Nekonečná vodivosť

V obyčajných kovoch je spád napätia V na drôte priamo úmerný prúdu I tečúcemu cez drôt, V = RI, kde R je konečný odpor drôtu. So znižovaním teploty odpor klesá a pri prechode do supravodivého stavu, t.j. pri teplote T_c , sa odpor drôtu mení skokom z konečnej hodnoty na nemerateľ ne malú hodnotu. Supravodivý stav je teda stavom s *nulovým odporom*.

Najpresnejšie možno odpor supravodiča určiť pomocou merania tzv. perzistentných prúdov. Skúmajme masívny supravodivý prstenec, cez ktorý preteká magnetický tok Φ_e budený vonkajšími cievkami. V čase t = 0 vypnime Φ_e . Podľa Faradaya sa v prstenci indukuje napätie $U(t) = -\frac{d\Phi}{dt} = \Phi_e \delta(t)$. Ak odpor prstenca označíme R a jeho indukčnosť L, potom prúdy v prstenci budú spĺňať rovnicu

$$U(t) = RI + L\frac{dI}{dt},\tag{107}$$

ktorá má pre uvažovaný delta-funkčný napäťový pulz riešenie $I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$ s časovou konštantou $\tau = \frac{L}{R}$ a počiatočnou hodnotou prúdu $I_0 = \frac{\Phi_e}{L}$. Teda z merania časovej závislosti prúdu možno určiť odpor supravodiča. Ako však možno merať prúd v uzavretej slučke? Rovnicu (107) pre prúd v uzavretej slučke možno po uvážení Faradayovho zákona pre U(t) zapísať v tvare

$$\frac{d}{dt}(\Phi_e + LI) = -RI.$$

To znamená, že v materiáloch s R = 0 musí byť celkový magnetický tok cez prstenec $\Phi = \Phi_e + LI$ konštantný. Experimenty ukazujú, že v masívnych prstencoch je pokles toku Φ nemerateľne malý.



Obr. 62: Vľavo: Supravodivý prúd tečie po povrchu drôtu a odtieňuje vnútro supravodiča od magnetického poľa B. Možno naň teda nazerať ako na rovnovážny Meissnerov prúd. Vpravo: rozloženie prúdu v priereze drôtu.

Meissnerov jav

Supravodič sa v slabých externých magnetických poliach správa ako **ideálny diamagnet**, t.j. vnútri masívneho supravodiča je magnetické pole nulové. Inými slovami, po povrchu masívneho supravodiča vloženého do externého magnetického poľa tečú povrchové prúdy, ktoré odtienia externé pole tak, aby vnútri supravodiča bola splnená podmienka $\mathbf{B} = 0$. Tieniace prúdy pritom tečú vo vrstve s hrúbkou λ , ktorú nazývame **hĺbkou vniku** magnetického poľa. Jej typické hodnoty sú uvedené v tabuľke 15.

Meissnerov jav považujeme za základnú vlastnosť supravodiča. Napríklad transport náboja bez energetických strát možno chápať ako dôsledok (rovnovážneho!) Meissnerovho javu. Naozaj: obvykle nazeráme na drôt, ktorým preteká prúd I, ako na zdroj magnetického poľa. Ak sa však na ten istý drôt pozrieme ako na vložený do magnetického poľa, potom transportný prúd I bude tiecť kvôli Meissnerovmu javu: vďaka tomu, že vo vrstve hrúbky λ tečie prúd pozdĺž drôtu, je vnútro drôtu odtienené od magnetického poľa (pozri obrázok 62).

Excitačné spektrum

V nesupravodivom plyne elektrónov možno vytvoriť excitáciu s ľubovoľne nízkou excitačnou energiou vytvorením časticovo-dierového páru, v ktorom sa diera nachádza tesne pod Fermiho plochou a častica tesne nad ňou, ako vidno napríklad z nenulovej hodnoty $\sigma'(\omega)$ v limite nízkych frekvencií. V supravodivom stave možno napríklad optickými metódami ukázať, že v excitačnom spektre existuje zakázaný pás okolo chemického potenciálu so šírkou 2Δ . Tento výsledok interpretujeme ako dôsledok vzniku viazaných stavov tých elektrónov, ktoré sa nachádzajú v blízkosti Fermiho plochy. Elektróny pritom vytvárajú dvojelektrónové "molekuly" (tzv. **Cooperove páry**) s väzbovou energiou 2Δ , pričom $2\Delta \sim T_c$, pozri tabuľku 15.¹³⁹ Vznik Cooperových párov pritom ovplyvňuje iba rozloženie tých elektrónov, ktorých energia sa nachádza v intervale šírky $\sim T_c$ okolo Fermiho plochy, t.j. zlomku $\sim \frac{T_c}{\varepsilon_F}$ zo všetkých elektrónov, v súlade s analýzou termodynamických veličín. Typické veľkosti ξ Cooperových párov sú uvedené v tabuľke 15.

Podľa kvantovej mechaniky môže celkový spin Cooperovho páru (t.j. sústavy dvoch spinov $S = \frac{1}{2}$) nadobúdať hodnoty S = 0 alebo S = 1, pozri napr. prednášku 24. Experimenty ukazujú, že spinová magnetická susceptibilita väčšiny supravodičov pri teplotách menších než T_c klesá a pri nulovej teplote vymizne. Tento výsledok vysvetľujeme tým, že celkový spin Cooperových párov je obvykle S = 0 a Cooperove páry sú nemagnetické.¹⁴⁰



Obr. 63: Teplotná závislosť podielu n_S/n elektrónov v kondenzáte. Často pre ňu zhruba platí Gorterova-Casimirova empirická formula $n_S/n = 1 - (T/T_c)^4$.

Dvojkvapalinový model

Cooperove páry nesú celočíselný spin. Ide teda o bozóny a na rozdiel od elektrónov s poločíselným spinom pre ne neplatí Pauliho vylučovací princíp. V nasledujúcom odstavci ukážeme, že Meissnerov jav možno vysvetliť predpokladom, že v supravodivom stave obsadí makroskopické množstvo Cooperových párov ten istý kvantovomechanický stav (tzv. **kondenzát**).

Dá sa očakávať, že pri nulovej teplote alebo pri nulových aplikovaných poliach sú všetky elektróny v blízkosti Fermiho plochy viazané v pároch, ale pri nenulovej teplote a/alebo nenulových aplikovaných poliach bude časť párov rozbitá. Elektróny z rozbitých párov vytvárajú tzv. **normálnu zložku**.

Kondenzát (supravodivá zložka) a normálna zložka teda tvoria dve "kvapaliny", ktoré sú prítomné v supravodiči. Súčet koncentrácie elektrónov v normálnej zložke n_N a koncentrácie elektrónov v kondenzáte n_S je samozrejme konštantný a rovný koncentrácii všetkých elektrónov n.¹⁴¹ S rastúcou teplotou pritom koncentrácia elektrónov v kondenzáte klesá a pri kritickej teplote bude ich koncentrácia nulová,

 $^{^{139}}$ Jednou z kľúčových otázok teórie supravodivosti je otázka o pôvode síl, ktoré viažu elektróny do Cooperových párov. Tejto otázke sa tu nebudeme venovať a budeme jednoducho predpokladať, že Cooperove páry existujú.

 $^{^{140}}$ Prípad S = 1 sa realizuje iba v malom počte supravodičov, napr. v UPt₃ alebo v Sr₂RuO₄.

 $^{^{141}}$ Striktne vzaté, rovnosť $n = n_S + n_N$ neplatí pre koncentrácie všetkých elektrónov, ale iba pre koncentrácie elektrónov v blízkosti Fermiho plochy. Ale pretože transportné vlastnosti kovov sú určované iba stavmi v blízkosti Fermiho plochy (pozri prednášku 18), pri ich popise nič nepokazíme, ak podiel n_S/n_N pre všetky elektróny stotožníme s jeho hodnotou pre elektróny v blízkosti Fermiho plochy.

pozri obrázok 63. Supravodivosť teda možno definovať ako fázu s nenulovou koncentráciou elektrónov v kondenzáte.

Makroskopická vlnová funkcia

Budeme predpokladať, že kondenzát je popísaný (tzv. makroskopickou) vlnovou funkciou $\psi(\mathbf{r})$ popisujúcou pohyb ťažiska Cooperovho páru \mathbf{r} . Funkcia $\psi(\mathbf{r})$ je pritom normovaná tak, aby $|\psi(\mathbf{r})|^2$ bola koncentrácia Cooperových párov v bode \mathbf{r} . Vlnová funkcia $\psi(\mathbf{r})$ hrá úlohu parametra usporiadania, podobne ako napr. vektor magnetizácie \mathbf{m} je parametrom usporiadania v prípade feromagnetu. Keď že každý Cooperov pár v kondenzáte obsadzuje ten istý kvantovomechanický stav úmerný $\psi(\mathbf{r})$, očakávame, že $\psi(\mathbf{r})$ spĺňa obyčajnú Schrödingerovu rovnicu pre jednu časticu

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{2m^{**}}(-i\hbar\nabla + 2e\mathbf{A})^2\psi + U\psi,$$
(108)

kde $m^{**} = 2m^*$ je hmotnosť Cooperovho páru, -2e je jeho náboj a U je jeho potenciálna energia.¹⁴² Ak sa obmedzíme na skúmanie homogénneho supravodiča s chemickým potenciálom pre elektróny μ , potom pri vložení Cooperovho páru sa energia supravodiča zväčší o 2μ a preto v tomto prípade treba voliť $U = 2\mu$.

Supravodivý prúd kondenzátu s vlnovou funkciou $\psi(\mathbf{r})$. Rovnica komplexne združená k rovnici (108) má tvar

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = \frac{1}{2m^{**}}(i\hbar\nabla + 2e\mathbf{A})^2\psi^* + U\psi^*.$$

Vynásobme teraz rovnicu (108) vlnovou funkciou ψ^* a komplexne združenú rovnicu vynásobme vlnovou funkciou ψ . Rovnice odčítajme a po úprave dostaneme

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi|^2 + \nabla \cdot \left[-\frac{i\hbar}{4m^*}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) + \frac{e\mathbf{A}}{m^*}|\psi|^2\right] = 0.$$

Keďže nábojová hustota kondenzátu je daná vzťahom $\rho = -2e|\psi|^2$, túto rovnicu možno chápať ako rovnicu kontinuity pre náboj $\partial \rho/\partial t + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ s prúdovou hustotou

$$\mathbf{j} = \frac{ie\hbar}{2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{2e^2 \mathbf{A}}{m^*} |\psi|^2.$$
(109)

Ak vlnovú funkciu parametrizujeme v tvare $\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|e^{i\theta(\mathbf{r})}$, potom výraz pre prúdovú hustotu možno ekvivalentne zapísať ako

$$\mathbf{j} = -\frac{2e^2}{m^*} |\psi|^2 \left(\mathbf{A} + \frac{\hbar}{2e} \nabla \theta \right).$$
(110)

Teda supravodivý prúd tečie ako odozva na vektorový potenciál ${\bf A}$ a/alebo gradient fázy makroskopickej vlnovej funkcie. 143

Okrajová podmienka pre makroskopickú vlnovú funkciu. Pre izolovaný supravodič je potrebné Schrödingerovu rovnicu pre vlnovú funkciu riešiť s okrajovou podmienkou žiadajúcou, aby normálová zložka supravodivého prúdu na povrchu vzorky bola nulová. Supravodivý prúd zapíšme v tvare

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{2m^*} \left[\psi^* (-i\hbar\nabla + 2e\mathbf{A})\psi + \psi(i\hbar\nabla + 2e\mathbf{A})\psi^* \right] = -\frac{e}{m^*} \operatorname{Re} \left[\psi^* (-i\hbar\nabla + 2e\mathbf{A})\psi \right]$$

Okrajovú podmienku $\mathbf{n}\cdot\mathbf{j}=0,$ kde \mathbf{n} je vektor normály k povrchu, preto možno písať v tvare

$$\mathbf{n} \cdot (-i\hbar \nabla + 2e\mathbf{A})\psi = \frac{i\hbar}{b}\psi,\tag{111}$$

 $^{^{142}}$ V rovnici (108) sme predpokladali, že Cooperov pár v mieste **r** interaguje s vektorovým potenciálom **A**(**r**). Ale Cooperov pár je nelokálny objekt s typickým rozmerom ξ . Preto rovnica (108) môže popisovať elektromagnetické vlastnosti supravodičov iba ak hodnota **A**(**r**) je v celom objeme Cooperovho páru konštantná, t.j. ak $\lambda > \xi$. Pre $\lambda < \xi$ musíme elektromagnetické vlastnosti supravodičov popisovať tzv. nelokálnou teóriou: silové pôsobenie na Cooperov pár v mieste **r** závisí od vektorového potenciálu v objeme $\sim \xi^3$ okolo **r**.

¹⁴³Keďže prúd je fyzikálne pozorovateľná veličina, jeho veľkosť nemôže závisieť od výberu kalibrácie pre vektorový potenciál. Preto kalibračnú transformáciu elektromagnetického poľa $\mathbf{A} \to \mathbf{A} + \nabla \chi$ treba kompenzovať kalibračnou transformáciou makroskopickej vlnovej funkcie podľa predpisu $\theta \to \theta - \frac{2e}{\hbar} \chi$.

kde b je reálna konštanta s rozmerom dĺžka. Hodnota b závisí od typu rozhrania a možno ju určiť pomocou mikroskopickej teórie. Dá sa ukázať, že pre rozhranie supravodič-izolant (napr. vákuum) je $b \to \infty$ a pre rozhranie supravodič-magnet je $b \to 0$. Napokon pre rozhranie supravodič-normálny kov nadobúda b konečnú hodnotu.

Slabé polia. V slabých poliach môžeme v prvom priblížení zanedbať závislosť $|\psi|^2$ od magnetického poľa a koncentráciu Cooperových párov môžeme brať ako priestorovo konštantnú a závisiacu len od teploty. Za tohto predpokladu namiesto (110) dostaneme tzv. Londonovu rovnicu

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \left(\mathbf{A} + \frac{\hbar}{2e} \nabla \theta \right), \tag{112}$$

kde sme zaviedli označenie $\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2\mu_0 e^2}{m^*} |\psi|^2$. Teraz ukážeme, že Londonova rovnica vysvetľuje Meissnerov jav a že λ je hĺbka vniku. Naozaj, rotácia Londonovej rovnice má tvar $\lambda^2 \nabla \times \mu_0 \mathbf{j} = -\mathbf{B}$ a s uvážením Maxwellovej rovnice v statickom prípade $\mu_0 \mathbf{j} = \nabla \times \mathbf{B}$ ju preto možno písať v tvare $\lambda^2 \nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} = 0$. Ak teraz použijeme vzťah z vektorovej analýzy $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B}$ a uvážime, že $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$, dostaneme rovnicu

$$abla^2 \mathbf{B} = rac{1}{\lambda^2} \mathbf{B}.$$

Táto rovnica popisuje Meissnerov jav s hĺbkou vniku λ : napríklad do polonekonečného supravodiča v polpriestore x > 0 totiž vniká magnetické pole B_0 rovnobežné s povrchom supravodiča¹⁴⁴ podľa vzťahu $B(x) = B_0 e^{-x/\lambda}$.

Napokon preskúmame teplotnú závislosť Londonovej hĺbky vniku λ . Pri nulovej teplote tvoria všetky elektróny kondenzát, preto v tejto limite $|\psi|^2 = \frac{n}{2}$ a $\frac{1}{\lambda^2} = \frac{\mu_0 n e^2}{m^*}$. Tento odhad je v rádovom súlade s experimentálnymi hodnotami hĺbky vniku. S rastúcou teplotou koncentrácia elektrónov v kondenzáte $n_S = 2|\psi|^2$ klesá. Preto hĺbka vniku rastie a napokon pri T_c diverguje: supravodič prestáva vykazovať Meissnerov jav.

Kvantovanie magnetického toku

Skúmajme masívny supravodivý prstenec a v ňom dráhu C, ktorá obopína dieru v prstenci a leží dostatočne ďaleko od povrchu prstenca. V takom prípade možno pozdĺž C meissnerovské tieniace prúdy zanedbať. Z Londonovej rovnice (112) vyplýva, že integrál $-\oint_C \mu_0 \lambda^2 \mathbf{j} \cdot d\mathbf{r}$ pozdĺž čiary C možno počítať nasledovne:

$$-\oint_{C}\mu_{0}\lambda^{2}\mathbf{j}\cdot d\mathbf{r} = \oint_{C}\mathbf{A}\cdot d\mathbf{r} + \frac{\hbar}{2e}\oint_{C}\nabla\theta\cdot d\mathbf{r} = \Phi - \frac{\hbar}{2e}2\pi k,$$

kde Φ je magnetický tok prechádzajúci cez (akúkoľvek) plochu s okrajom v čiare C a k je celé číslo. Pri odvodení sme použili predpoklad, že vlnová funkcia supravodiča je jednoznačná, a preto sa jeho fáza pri obehnutí čiary C môže zmeniť iba o násobok 2π . Avšak pretože podľa predpokladu pozdĺž C tečie prúd $\mathbf{j} = 0$, zároveň musí platiť $-\oint_C \mu_0 \lambda^2 \mathbf{j} \cdot d\mathbf{r} = 0$. Preto magnetický tok Φ musí spĺňať podmienku

$$\Phi = k\Phi_0,$$

kde sme zaviedli tzv. **kvantum magnetického toku** ako kombináciu fundamentálnych konštánt s rozmerom magnetického toku:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.0678 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2.$$

Ukázali sme teda, že magnetický tok uväznený v masívnom supravodivom prstenci musí byť násobkom Φ_0 . Tento výsledok nám pomôže vysvetliť stabilitu perzistentných prúdov. Stavy s rôznymi hodnotami k totiž nesú rôzne perzistentné prúdy. Stavy s nenulovými prúdmi sú síce metastabilné, ale zníženie prúdu vyžaduje zmenu celej makroskopickej vlnovej funkcie. To je ale obvykle spojené s nutnosťou prekonať obrovskú energetickú bariéru, a preto pokles prúdu je na laboratórnej časovej škále



Obr. 64: Magnetický tok $\Phi = \int_{\Sigma} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S}$ prechádzajúci cez ľubovoľnú plochu Σ s okrajom na čiare C hlboko vnútri masívneho supravodivého prstenca nadobúda kvantované hodnoty.

extrémne nepravdepodobný.

Cvičenia

1. Nájdite časový vývoj vlnovej funkcie izolovaného homogénneho supravodiča s chemickým potenciálom μ . Predpokladajte, že supravodič sa nachádza vo vákuu a v nulovom magnetickom poli.

2. Vypočítajte tlak, ktorým pôsobí konštantné magnetické pole B_0 na polonekonečný supravodič s hĺbkou vniku λ . Pole nech je rovnobežné s povrchom supravodiča. Návod: Objemová hustota sily pôsobiaca na prúd s prúdovou hustotou **j** je $\mathbf{f} = \mathbf{j} \times \mathbf{B}$.

3. Skúmajte supravodivú platničku s hĺbkou vniku λ a hrúbkou 2L v magnetickom poli B_0 rovnobežnom s povrchom platničky. Nájdite priebeh magnetického poľa v platničke a vypočítajte priemerné magnetické pole \overline{B} v platničke. Vypočítajte magnetizáciu platničky definovanú vzťahom $M = \frac{1}{\mu_0}(\overline{B} - B_0)$. Vypočítajte susceptibilitu definovanú vzťahom $\chi = \mu_0 M/B_0$.

4.* Skúmajte dva masívne homogénne supravodiče s chemickými potenciálmi μ_1 a μ_2 , ktoré sú spojené tenkým supravodivým drôtikom s prierezom S a dĺžkou L. Predpokladajte, že v čase t = 0 sú masívne supravodiče popísané vlnovými funkciami s rozdielom fáz θ a vypočítajte časovú závislosť prúdu I(t) tečúceho medzi supravodičmi. Ukážte, že:

(a) v prípade $\mu_1 = \mu_2$ v drôtiku tečie jednosmerný prúd úmerný sin θ (tzv. jednosmerný Josephsonov jav)

(b) v prípade $\mu_1 \neq \mu_2$ v drôtiku tečie striedavý prúd s frekvenciou $\hbar \omega = 2(\mu_2 - \mu_1)$ (tzv. striedavý Josephsonov jav) Návod. Zanedbajte magnetické polia generované prúdmi, ako aj prípadné nabíjanie oboch supravodičov. Jednorozmernú Schrödingerovu rovnicu (108) riešte pomocou Ansatzu $\psi(x,t) = \varphi(x)e^{-iU(x)t/\hbar}$ a ukážte, že vlnová funkcia $\varphi(x)$ v drôtiku lineárne interpoluje medzi vlnovými funkciami oboch masívnych supravodičov. Prúd počítajte zo známej vlnovej funkcie $\psi(x,t)$ pomocou (109).

 $^{^{144}}$ Predpokladáme, že v oblasti x < 0 je vákuum. V tomto prípade možno zvoliť konštantnú amplitúdu vlnovej funkcie $|\psi|$, pozri cvičenia.

27 Dodatok: Klasický elektromagnetizmus

Maxwellove rovnice vo vákuu

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}_{\text{tot}} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}; \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho_{\text{tot}} \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0; \qquad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$
(113)

reprezentácia polí pomocou potenciálov $\phi(\mathbf{r}, t)$ a $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}; \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$
(114)

celková nábojová hustota ρ_{tot} je súčtom externej hustoty ρ a indukovanej hustoty v materiáli ρ_{ind} celková prúdová hustota \mathbf{j}_{tot} je súčtom externej hustoty \mathbf{j} a indukovanej hustoty v materiáli \mathbf{j}_{ind} , teda

$$\rho_{\text{tot}} = \rho + \rho_{\text{ind}}; \quad \mathbf{j}_{\text{tot}} = \mathbf{j} + \mathbf{j}_{\text{ind}}$$
(115)

materiálové vzťahy pre indukované náboje a prúdy

$$\rho_{\rm ind} = -\nabla \cdot \mathbf{P}; \quad \mathbf{j}_{\rm ind} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{M}$$
(116)

elektrická indukcia \mathbf{D} , magnetická intenzita \mathbf{H}

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}; \quad \mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}$$
(117)

materiálové vzťahy izotrópnych materiálov pre elektrickú indukciu **D** a magnetickú intenzitu **H** pre slabé polia pri harmonickom časovom priebehu $\propto e^{-i\omega t}$ a pre dlhé vlnové dĺžky

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_R(\omega) \mathbf{E}; \quad \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 \mu_R(\omega) \mathbf{H}$$
(118)

Maxwellove rovnice v hmotnom prostredí pre harmonický časový priebe
h $\propto e^{-i\omega t}$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} - i\omega \mathbf{D}; \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$$

$$\nabla \times \mathbf{E} - i\omega \mathbf{B} = 0; \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$
(119)

Maxwellove rovnice v hmotnom prostredí pre harmonický časový priebeh $\propto e^{-i\omega t}$ a bez externých nábojov a prúdov

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega \mathbf{D}; \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} - i\omega \mathbf{B} = 0; \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$
(120)

Maxwellove rovnice pre **E** a **H** v hmotnom prostredí pre harmonický časový priebeh $\propto e^{-i\omega t}$ a bez externých nábojov a prúdov pri uvážení materiálových vzťahov

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\epsilon_0 \epsilon_R(\omega) \omega \mathbf{E}; \qquad \epsilon_R(\omega) \nabla \cdot \mathbf{E} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} - i\mu_0 \mu_R(\omega) \omega \mathbf{H} = 0; \qquad \mu_R(\omega) \nabla \cdot \mathbf{H} = 0$$
(121)

uvažujme ľubovoľné vektorové pole $\mathbf{X}(\mathbf{r})$ uvažujme nasledovný rozklad tohto poľa: $\mathbf{X} = \mathbf{X}_{\parallel} + \mathbf{X}_{\perp}$ pole \mathbf{X}_{\parallel} nazveme pozdĺžnou zložkou poľa, ak $\nabla \times \mathbf{X}_{\parallel} = 0$

pole \mathbf{X}_{\perp} nazveme priečnou zložkou poľa, ak $\nabla\cdot\mathbf{X}_{\perp}=0$

Maxwellove rovnice pre pozdĺžne \mathbf{E} a \mathbf{H} :

$$\epsilon_R(\omega)\omega\mathbf{E}_{\parallel} = 0; \quad \epsilon_R(\omega)\nabla\cdot\mathbf{E}_{\parallel} = 0 \mu_R(\omega)\omega\mathbf{H}_{\parallel} = 0; \quad \mu_R(\omega)\nabla\cdot\mathbf{H}_{\parallel} = 0$$
(122)

netriviálne riešenia existujú iba ak $\epsilon_R(\omega) = 0$ alebo $\mu_R(\omega) = 0$

Maxwellove rovnice pre priečne **E** a **H**: rotácia rovnice pre $\nabla \times \mathbf{H}_{\perp}$:

 $\nabla\times\nabla\times\mathbf{H}_{\perp}=-i\epsilon_{0}\epsilon_{R}(\omega)\omega\nabla\times\mathbf{E}_{\perp}$

využime na pravej strane rovnicu pre $\nabla \times \mathbf{E}_{\perp}$; po úprave dostaneme vlnovú rovnicu

$$\left[\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_R(\omega) \mu_R(\omega)\right] \mathbf{H}_{\perp} = 0$$
(123)

28 Dodatok: Teoretická mechanika

Lagrangeov formalizmus

V rôznych teoretických úvahách, ale aj pri štúdiu praktických problémov s väzbami, je užitočné pracovať namiesto Newtonových pohybových rovníc v Lagrangeovom formalizme. Lagrange popisuje klasické systémy s s stupňami voľnosti tzv. zovšeobecnenými súradnicami q_1, \ldots, q_s a k nim príslušnými rýchlosťami $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_s$. Centrálnym objektom teórie je tzv. lagranžián, ktorý je funkciou súradníc aj rýchlostí: $L = L(q_1, \ldots, q_s, \dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_s)$. V teórii sa vyžaduje, aby tzv. účinok $S = \int L dt$ bol minimálny, odkiaľ možno odvodiť pohybové rovnice systému s lagranžiánom L:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

Pre systémy, v ktorých poznáme Newtonovu pohybovú rovnicu, ju Lagrangeova pohybová rovnica musí reprodukovať. To nám umožňuje v týchto systémoch konštruovať lagranžián.

Príklad: lagranžián nabitej častice v elektromagnetickom poli

Skúmajme pohyb klasickej bezspinovej častice s nábojom q v elektromagnetickom poli popísanom skalárnym potenciálom $\phi(\mathbf{r}, t)$ a vektorovým potenciálom $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$. Pohyb častice má byť riešením Newtonovej pohybovej rovnice s Lorentzovou silou

$$m\ddot{\mathbf{r}} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

Ľahko nahliadneme, že túto pohybovú rovnicu možno odvodiť z lagranžovskej formulácie mechaniky s lagranžiánom

$$L(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + q\left[\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{v} - \phi(\mathbf{r}, t)\right]$$

Platí totiž

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} = \frac{d}{dt}(m\mathbf{v} + q\mathbf{A}) = m\ddot{\mathbf{r}} + q\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + q(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{A}; \qquad \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} = qv_{\alpha}\frac{\partial A_{\alpha}}{\partial \mathbf{r}} - q\nabla\phi$$

kde sme použili výsledok pre totálnu deriváciu podľa času $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla$. Preto lagranžovskú pohybovú rovnicu $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}}$ možno písať v tvare¹⁴⁵

$$m\ddot{\mathbf{r}} = q\left[-\nabla\phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}\right] + q\left[v_{\alpha}\frac{\partial A_{\alpha}}{\partial\mathbf{r}} - v_{\alpha}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial r_{\alpha}}\right] = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{A}) = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

zhodnom s Newtonovou pohybovou rovnicou.

Hamiltonov formalizmus

Ak veci zvulgarizujeme, môžeme sa na Hamiltonov formalizmus pozrieť ako na takú modifikáciu Lagrangeovho formalizmu, ktorá prepíše *s* rovníc s druhými deriváciami podľa času na 2*s* rovníc s prvými deriváciami podľa času.

Recept na prechod od Lagrangeovho formalizmu k Hamiltonovmu formalizmu je nasledovný:

1. skonštruuj s zovše
obecnených hybností p_s kánonicky združených k súradnicia
m q_s pomocou nasledovného predpisu: $p_s=\partial L/\partial \dot{q}_s.$

2. skonštruuj tzv. hamiltonián pomocou nasledovného predpisu: $H = \sum_s p_s \dot{q}_s - L$. Rýchlosti \dot{q}_s vyjadri pomocou q_s, p_s . Tak dostaneš hamiltonián ako funkciu zovšeobecnených súradníc a im združených hybností, $H = H(q_1, \ldots, q_s, p_1, \ldots, p_s)$.

3. Hamiltonove pohybové rovnice majú tvar

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

 $^{^{145}}$ Využijeme pritom identitu $[\mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{A})]_{\beta} = \epsilon_{\beta\alpha\gamma} v_{\alpha} (\nabla \times \mathbf{A})_{\gamma} = \epsilon_{\beta\alpha\gamma} v_{\alpha} \epsilon_{\gamma\delta\omega} \partial_{\delta} A_{\omega} = v_{\alpha} \partial_{\beta} A_{\alpha} - v_{\alpha} \partial_{\alpha} A_{\beta}$, ktorá vyplýva zo vzťahu $\epsilon_{\beta\alpha\gamma} \epsilon_{\gamma\delta\omega} = \epsilon_{\gamma\beta\alpha} \epsilon_{\gamma\delta\omega} = \delta_{\alpha\omega} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\omega}$ pre antisymetrický tenzor ϵ .

Príklad: hamiltonián nabitej častice v elektromagnetickom poli

Lagranžián nabitej častice v elektromagnetickom poli je už známy. Kánonická hybnosť je definovaná vzťahom $\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}$. Všimnime si, že kánonická hybnosť nie je rovná mechanickej hybnosti $m\mathbf{v}$. Hamiltonián sa podľa všeobecných pravidiel konštruuje podľa predpisu $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} - L(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Ak hamiltonián vyjadríme ako funkciu \mathbf{r} a \mathbf{p} , dostaneme napokon

$$H = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right]^2 + q\phi(\mathbf{r}, t).$$
(124)

Všimnime si, že energia častice súvisí s mechanickou rýchlosťou **v** cez známy vzťah $E = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + q\phi$, v ktorom magnetické pole explicitne nefiguruje.

29 Dodatok: Kvantová mechanika

Stavy kvantového systému

Množina všetkých stavov kvantového systému vytvára tzv. Hilbertov priestor: Stavy systému voláme vektormi v Hilbertovom priestore a označujeme ich v Diracovej notácii nasledovne: $|\psi\rangle$. Vektory vieme sčitovať a násobiť komplexnými číslami. Tieto vlastnosti potrebujeme na to, aby sme mohli popísať tzv. lineárne superpozície stavov, v ktorých sa kvantové systémy môžu nachádzať. Naviac, pre každé dva vektory $|\psi\rangle$ a $|\chi\rangle$ vieme definovať skalárny súčin $\langle \chi | \psi \rangle$ s obvyklými vlastnosťami. Normou stavu $|\psi\rangle$ nazývame skalárny súčin $\langle \psi | \psi \rangle$. Stavy, pre ktoré $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, nazývame normované.

Fyzikálne veličiny

Fyzikálnym veličinám sú priradené hermitovské lineárne operátory pôsobiace v Hilbertovom priestore. Nech \hat{M} je operátor veličiny M a nech stavy $|n\rangle$ sú vlastnými stavmi operátora \hat{M} príslušnými k vlastnými hodnotám M_n , t.j. nech $\hat{M}|n\rangle = M_n|n\rangle$. Stavy $|n\rangle$ vytvárajú úplnú bázu Hilbertovho priestoru. Výsledkom merania veličiny M v normovanom stave $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ môže byť iba jedna z hodnôt M_n . Výsledok je pritom náhodný a hodnotu M_n nadobudne s pravdepodobnosťou $|c_n|^2$. Po takomto meraní sa skúmaný systém ocitne v stave $|n\rangle$.¹⁴⁶

Kánonické kvantovanie

Ide o recept, podľa ktorého vieme priradiť všetkým fyzikálnym veličinám operátory. Skúmajme systém, ktorý na klasickej úrovni možno popísať s zovšeobecnenými súradnicami q_1, \ldots, q_s a s k nim združenými hybnosťami p_1, \ldots, p_s . K týmto 2s klasickým premenným v kvantovom opise priradíme 2s operátorov $\hat{q}_1, \ldots, \hat{q}_s$ a $\hat{p}_1, \ldots, \hat{p}_s$, pričom žiadame splnenie tzv. kánonických komutačných vzťahov:

$$[\hat{q}_i, \hat{q}_j] = 0;$$
 $[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0;$ $[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = \delta_{ij}.$

Schrödingerova rovnica

Nech klasický hamiltonián študovaného systému je $H(q_1, \ldots, q_s, p_1, \ldots, p_s)$. Po nahradení súradníc a hybností operátormi dostaneme z klasického hamiltoniánu operátor \hat{H} , ktorý by sme mali volať hamiltonovský operátor, ale pre jednoduchosť ho voláme hamiltonián. Časový vývoj stavov (medzi meraniami) popisuje Schrödingerova rovnica (SchR):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle.$$

Ak použijeme rozvoj vlnovej funkcie $|\psi(t)\rangle$ do úplnej (časovo nezávislej) bázy $|n\rangle$, $|\psi(t)\rangle = \sum_{n} c_n(t)|n\rangle$, potom SchR možno písať ako systém rovníc pre koeficienty $c_n(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}c_n(t) = \sum_m H_{nm}c_m,$$

kde $H_{nm} = \langle n | \hat{H} | m \rangle.$

 $^{^{146}}$ Hovoríme o redukcii stavu po meraní: z lineárnej kombinácie stavov $|n\rangle$ sme meraním vybrali jediný z nich.

Špeciálny prípad SchR pre jednu časticu dostaneme v tzv. x-reprezentácii, kedy za úplnú bázu stavov berieme vlastné stavy $|\mathbf{y}\rangle$ operátora polohy $\hat{\mathbf{x}}$ príslušné vlastnej hodnote \mathbf{y} , t.j. $\hat{\mathbf{x}}|\mathbf{y}\rangle = \mathbf{y}|\mathbf{y}\rangle$. Sumy cez n potom musíme nahradiť integrálmi $\int d^3 \mathbf{x}$ a rozvoj vlnovej funkcie má tvar $|\psi(t)\rangle = \int d^3 \mathbf{x} \psi(\mathbf{x}, t) |\mathbf{x}\rangle$ kde $\psi(\mathbf{x}, t)$ je tzv. vlnová funkcia v x-reprezentácii. V Zelenej knihe¹⁴⁷ sa ukazuje, že v x-reprezentácii $\langle \mathbf{x} | \hat{H} | \mathbf{y} \rangle = H_{\mathbf{x}} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})$, kde $H_{\mathbf{x}}$ je hamiltonián v x-reprezentácii: operátor súradnice je nahradený násobením \mathbf{x} a operátor hybnosti je nahradený pôsobením operátora $-i\hbar\nabla$. Preto SchR môžeme písať v tvare

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x},t) = \int d^3\mathbf{y} \langle \mathbf{x} | \hat{H} | \mathbf{y} \rangle \psi(\mathbf{y},t) = H_{\mathbf{x}}\psi(\mathbf{x},t)$$

Namiesto $H_{\mathbf{x}}$ v texte prednášok jednoducho píšeme H.

Bezčasová Schrödingerova rovnica

Obvykle riešime namiesto SchR tzv. bezčasovú SchR, t.j. rovnicu pre vlastné čísla a vlastné vektory hamiltoniánu $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$. Časový vývoj vlastných stavov hamiltoniánu $|n\rangle$ je triviálny, ako sa ľahko presvedčíme dosadením do časovej SchR:

$$|n(t)\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle.$$

Ak v čase t = 0 rozložíme ľubovoľný stav do bázy vlastných stavov hamiltoniánu $|n\rangle$, t.j. ak napíšeme $|\psi(0)\rangle = \sum_{n} c_{n} |n\rangle$, potom poznáme stav systému v ľubovoľnom neskoršom čase: $|\psi(t)\rangle = \sum_{n} c_{n} e^{-iE_{n}t/\hbar} |n\rangle$.

Schrödingerova rovnica pre bezspinovú časticu v elektromagnetickom poli

Klasický hamiltonián bezspinovej častice s nábojom q = -e v poli popísanom skalárnym potenciálom $\phi(\mathbf{x})$ a vektorovým potenciálom $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ sme odvodili v časti 28. Uplatnením kánonického kvantovania v **x**-reprezentácii dostávame

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x},t) = H\psi(\mathbf{x},t), \qquad H = \frac{1}{2m}\left[-i\hbar\nabla + e\mathbf{A}(\mathbf{x},t)\right]^2 - e\phi(\mathbf{x},t).$$

Poruchová teória

Často máme do činenia s prípadmi, kedy hamiltonián H systému možno rozložiť na súčet dvoch členov, $H = H_0 + H'$, pričom člen H_0 je "veľký" a člen H' je "malý". Ak poznáme úplný systém vlastných stavov $|n\rangle$ a k nim príslušných vlastných energií E_n pre hamiltonián H_0 , môžeme vlastné stavy a vlastné energie počítať tzv. poruchovou metódou, t.j. rozvojom podľa mocnín H'. Očakávame pritom, že prítomnosť malej poruchy H' zmení $|n\rangle$ a E_n len málo.

Označme korekciu k energi
i E_n nedegenerovanej hladiny $|n\rangle$ úmernú prvej moc
nine H'ako $E_n^{(1)}$ a korekciu úmernú druhej moc
nine H'ako $E_n^{(2)}$. Potom platí:

$$E_n^{(1)} = H'_{nn};$$
 $E_n^{(2)} = -\sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_m - E_n};$ $H'_{mn} = \langle m|H'|n \rangle.$

Korekcie prvého a druhého rádu poruchovej teórie sú prvými netriviálnymi členmi nekonečného rozvoja energie hladiny n podľa mocnín H'. Poruchová teória bude zrejme zmysluplná, ak $E_n^{(2)} \ll E_n^{(1)}$. Táto podmienka je kritériom, ktoré nám umožňuje povedať, kedy je H' naozaj "malé".

Feynmanova-Hellmannova veta

Nech hermitovský operátor \hat{F} parametricky závisí od čísla λ . Nech $|\psi\rangle$ je normovaný vlastný stav operátora \hat{F} príslušný k vlastnej hodnote f, t.j. $\hat{F}|\psi\rangle = f|\psi\rangle$. Potom platí

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda} = \left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{F}}{\partial \lambda} \right| \psi \right\rangle.$$

Dôkaz. Pri výpočte závislosti f od λ najprv využijeme, že od λ závisia $|\psi\rangle$ aj \hat{F} :

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}\left\langle\psi\left|\hat{F}\right|\psi\right\rangle = \left\langle\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\left|\hat{F}\right|\psi\right\rangle + \left\langle\psi\left|\frac{\partial\hat{F}}{\partial\lambda}\right|\psi\right\rangle + \left\langle\psi\left|\hat{F}\right|\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\right\rangle = \left\langle\psi\left|\frac{\partial\hat{F}}{\partial\lambda}\right|\psi\right\rangle + f\frac{\partial}{\partial\lambda}\langle\psi|\psi\rangle = \left\langle\psi\left|\frac{\partial\hat{F}}{\partial\lambda}\right|\psi\right\rangle.$$

. . . .

¹⁴⁷Kapitola 10.6

V druhom kroku sme využili, že $|\psi\rangle$ je vlastným stavom operátora \hat{F} . V poslednom kroku sme využili, že $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.

Atómové jednotky dĺžka: $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529$ Å energia: $\varepsilon_B = \frac{1}{2}\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} = \frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0a_B} = 13.6$ eV

30 Dodatok: Termodynamika a štatistická fyzika

Intenzívne a extenzívne veličiny

V termodynamike obvykle študujeme veľké systémy, v ktorých vplyv povrchu možno zanedbať. Fyzikálne veličiny úmerné objemu systému, napr. samotný objem, celková energia, celkový počet častíc a pod., nazývame extenzívnymi veličinami. Fyzikálne veličiny nezávislé od veľkosti systému, napr. teplota, tlak, hustota častíc a pod., nazývame intenzívnymi veličinami.

Entropia

V termodynamike sa postuluje existencia novej stavovej veličiny, t.j. veličiny definovanej iba aktuálnymi parametrami systému a nezávislej od histórie. Táto veličina sa nazýva entropia S. V jednozložkovom systéme s energiou E a objemom \mathcal{V} je entropia daná funkciou $S = S(E, \mathcal{V})$. Predpokladáme, že funkciu S vieme definovať pre rôzne lokálne rovnovážne stavy s danými E a \mathcal{V} a postulujeme, že skutočný rovnovážny stav maximalizuje funkciu S. Ďalej postulujeme, že S je extenzívna veličina. Porovnaním diferenciálu funkcie S a prvej termodynamickej vety pre vratné deje $TdS = dE + pd\mathcal{V}$ dostaneme

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\mathcal{V}} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{V}}\right)_{E} d\mathcal{V}; \qquad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\mathcal{V}}; \qquad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{V}}\right)_{E}$$

Skúmajme rovnovážny systém s energiou 2E a objemom $2\mathcal{V}$. Rozdeľme tento systém na dve časti, každá z nich nech má energiu E a objem \mathcal{V} . Rovnovážnosť systému znamená, že musí byť stabilný voči všetkým fluktuáciám, t.j. aj voči fluktuáciám, pri ktorých energia a objem jednej časti sa zmenia o ΔE a $\Delta \mathcal{V}$ a energia a objem druhej časti sa zmenia o $-\Delta E$ a $-\Delta \mathcal{V}$. Teda musí platiť

$$S(E + \Delta E, \mathcal{V} + \Delta \mathcal{V}) + S(E - \Delta E, \mathcal{V} - \Delta \mathcal{V}) \le 2S(E, \mathcal{V})$$

Taylorovým rozvojom ľavej strany do druhého rádu podľa $\Delta E, \Delta \mathcal{V}$ dostaneme podmienku stability

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{\mathcal{V}} \Delta E^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{V}^2}\right)_E \Delta \mathcal{V}^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial \mathcal{V}}\right) \Delta E \Delta \mathcal{V} \le 0$$

Keďže podmienka stability musí byť splnená pre ľubovoľné $\Delta E, \Delta \mathcal{V}$, dostávame odtiaľto nasledovné termodynamické nerovnosti:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{\mathcal{V}} \le 0; \qquad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{V}^2}\right)_E \le 0; \qquad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{V}^2}\right)_E \ge \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial \mathcal{V}}\right)^2$$

Teda funkcia $S = S(E, \mathcal{V})$ musí byť konkávna.

Helmholtzova voľná energia

Skúmajme entropiu jednozložkového systému ako funkciu energie pri fixovanom objeme. Z tretej vety termodynamickej vieme, že krivka S = S(E) sa začína v bode $E = E_{\min}$ a S = 0, kde T = 0. Z konkávnosti funkcie S = S(E) vyplýva, že s rastúcou energiou E monotónne klesá smernica krivky S = S(E) a teda monotónne rastie teplota T. Teda každej energii E môžeme zo známej funkcie S = S(E) jednoznačne priradiť teplotu T. Ak si teraz položíme otázku, aká je entropia a energia systému pri teplote T^* , túto úlohu môžeme geometricky riešiť tak, že budeme hľadať na krivke S = S(E) taký bod E^* , S^* , v ktorom má dotyčnica ku krivke S = S(E) smernicu $\frac{1}{T^*}$.



Teraz ukážeme, že úlohu o hľadaní bodu E^* , S^* možno riešiť ako štandardnú minimalizačnú úlohu. Pre akýkoľvek bod E, S na krivke S = S(E) študovaného systému, t.j. pre akýkoľvek lokálne rovnovážny stav nášho systému, študujme veličinu $\mathcal{S} = S(E) - E/T^*$, ktorá parametricky závisí od T^* . Geometrický význam tejto veličiny je zrejmý z obrázku: je to priesečnica priamky so smernicou $\frac{1}{T^*}$ prechádzajúcej cez bod E, S s priamkou E = 0. Z konkávnosti funkcie S = S(E) vyplýva, že najväčšiu hodnotu nadobúda veličina $\mathcal{S} = \mathcal{S}(T^*, E)$ pre $E = E^*$. Teda úlohu o hľadaní bodu E^* sme previedli na štandardnú úlohu o maximalizácii funkcie $\mathcal{S} = \mathcal{S}(T^*, E)$. Obvykle namiesto maximalizovania funkcie \mathcal{S} hovoríme o minimalizovaní (vzhľadom na E) funkcie $F = -T^*\mathcal{S} = E - T^*S(E)$. Túto veličinu s rozmerom energie nazývame Helmholtzovou voľnou energiou.

Ukázali sme teda, že v jednozložkovom systéme s fixovanou teplotou a objemom minimalizuje rovnovážny stav tzv. Helmholtzovu voľnú energiu F = E - TS, ktorá je (po minimalizácii) funkciou teploty a objemu, $F = F(T, \mathcal{V})$. Pomocou prvej termodynamickej vety ľahko nahliadneme, že pre vratné deje platí $dF = -SdT - pd\mathcal{V}$.

Entalpia a Gibbsova voľná energia

Analogicky sa ukáže, že entalpia $H = E + p\mathcal{V}$ je funkciou entropie a tlaku, $dH = TdS + \mathcal{V}dp$. V systémoch s predpísanou entropiou a tlakom rovnovážny stav minimalizuje entalpiu.

Gibbsova voľná energia $G = E - TS + p\mathcal{V}$ je funkciou teploty a tlaku, $dG = -SdT + \mathcal{V}dp$. V systémoch s predpísaným objemom a tlakom rovnovážny stav minimalizuje Gibbsovu voľnú energiu.

Štatistická suma

Skúmajme kánonický systém, t.j. systém, ktorý je v tepelnom kontakte s rezervoárom s teplotou T. Kánonický systém si môže s rezervoárom vymieňať energiu, kým nedosiahne stav tepelnej rovnováhy, ale má fixovaný počet častíc N. Predpokladajme naviac, že objem \mathcal{V} systému je tiež fixovaný.

Kľúčovým objektom pri skúmaní kánonického systému s hamiltoniánom H je tzv. štatistická suma Z. V prípade kvantového systému je Z_{QM} stopou operátora $e^{-H/T}$, t.j. sumou diagonálnych prvkov tohto operátora vyjadereného v akejkoľvek báze:

$$Z_{\text{QM}}(T, \mathcal{V}, N) = \text{Tr}e^{-H/T};$$

Pre klasické častice je štatistická suma Z_{klas} systému N identických častíc daná váhovaným integrálom cez celý 6N-rozmerný fázový priestor častíc so súradnicami \mathbf{r}_i a hybnosťami \mathbf{p}_i :

$$Z_{\text{klas}}(T, \mathcal{V}, N) = \frac{1}{N!} \int \frac{d^3 \mathbf{p}_1 d^3 \mathbf{r}_1}{(2\pi\hbar)^3} \dots \int \frac{d^3 \mathbf{p}_N d^3 \mathbf{r}_N}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left[-\frac{H(\mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)}{T}\right]$$

V štatistickej fyzike sa ukazuje, že Helmholtzovu voľnú energiu dostaneme zo známej štatistickej sumy nasledovne:

$$F(T, \mathcal{V}, N) = -T \ln Z(T, \mathcal{V}, N)$$

31 Literatúra

- 1. J. F. Annett, Superconductivity, Superfluids and Condensates, Oxford, 2004
- 2. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Thomson, 1976
- 3. S. J. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford, 2001
- 4. H. B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatics, Wiley, 1985
- 5. P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge, 1995
- 6. M. T. Dove, Structure and Dynamics, Oxford, 2003
- 7. M. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford, 2001
- 8. D. L. Goodstein, States of Matter, Dover, 1985
- 9. H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics, Springer, 2003
- 10. R. A. L. Jones, Soft Condensed Matter, Oxford, 2002
- 11. C. Kittel, Úvod do fyziky pevných látek, Academia, 1985
- 12. C. Kittel, Kvantová teória tuhých látok, Alfa, 1977
- 13. M. P. Marder, Condensed Matter Physics, Wiley, 2000
- 14. J. P. Sethna, Statistical mechanics: entropy, order parameters, and complexity, Oxford, 2006
- 15. J. Singleton, Band Theory and Electronic Properties of Solids, Oxford, 2001
- 16. S. M. Sze and K. H. Ng, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, 2007
- 17. P. Y. Yu and M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Springer, 2010
- 18. "Zelená kniha": J. Pišút, L. Gomolčák a V. Černý, Úvod do kvantovej mechaniky, Alfa, 1983
- 19. J. M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge, 1965
- 20. Množstvo ďalších kníh s heslom "condensed matter physics" alebo "solid state physics" v názve.