

# Elektrické a optické vlastnosti tuhých látok

verzia 22.3.2018

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

## Predhovor

V tomto kurze predpokladáme, že základné poznatky o elektrických a optických vlastnostiach látok (v rozsahu bakalárskeho kurzu *Úvod do fyziky tuhých látok*) sú známe. Text bakalárskeho kurzu je dostupný na stránke <http://www.st.fmph.uniba.sk/~hlubina1> v časti *študijné materiály* a ďalej *Úvod do fyziky tuhých látok*.

Prvých 16 prednášok sa zaoberá elektrickými vlastnosťami tuhých látok. V bakalárskom kurze sme študovali elektrónovú štruktúru ideálnych kryštálov bez porúch. Naviac sme skúmali iba pohyb jedného elektrónu a nie systému mnohých interagujúcich elektrónov. V prvých troch prednáškach tohto kurzu si v novom kontexte zopakujeme základné pojmy pásovej štruktúry a Fermiho plochy z bakalárskeho kurzu. V ďalších prednáškach sa budeme venovať javom súvisiacim s nedokonalosťou kryštálov a preskúmame transport v silnom magnetickom poli. V nasledujúcich ôsmich prednáškach budeme študovať mnohočasticové efekty.

V posledných 8 prednáškach sa venujeme skúmaniu optických vlastností tuhých látok. Najprv zovšeobecníme a upresníme popis pomocou relatívnej permitivity. Vo zvyšných prednáškach sa budeme venovať komplikovanejším optickým javom, ktoré neboli skúmané v bakalárskom kurze.

### Odkazy na iné texty

V prednáškach sa odvolávam na nasledovné texty z kurzov fyziky tuhých látok na FMFI UK:

“Úvod do fyziky tuhých látok”: prednáška číslo  $n$  citovaná ako I.n

“Fyzika mnohých častíc”: prednáška číslo  $n$  citovaná ako III.n

“Kvantová teória mnohočasticových systémov”: prednáška číslo  $n$  citovaná ako IV.n

### 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.
2. Náboj elektrónu označujeme  $-e$ , t.j. predpokladáme, že  $e > 0$ .
3. Pod frekvenciou rozumieme kruhovú frekvenciu.

### Podmienky na udelenie kreditov

#### *Hodnotenie cvičení*

séria 11 domácich úloh; za každú sériu možno získať maximálne 2 body;

za každé vyriešené cvičenie označené \* alebo † možno získať dodatočné 2 body

#### *Hodnotenie ústnej skúšky*

za ústnu skúšku môže študent získať maximálne 18 bodov, z toho:

za otázku k prednáškam 1-8: maximum 6 bodov

za otázku k prednáškam 9-16: maximum 6 bodov

za otázku k prednáškam 17-24: maximum 6 bodov

texty označené hviezdíčkou sa neskúšajú

#### *Udeľovanie kreditov*

celkové bodové hodnotenie je súčtom hodnotení cvičení a ústnej skúšky;

kredity sa udeľujú podľa celkového bodového hodnotenia nasledovne:

A:  $\geq 36$  bodov

B:  $\geq 32$  bodov

C:  $\geq 28$  bodov

D:  $\geq 24$  bodov

E:  $\geq 20$  bodov

FX:  $< 20$  bodov

## Obsah

1 Úvod	4
2 Pásová štruktúra kremíka	6
3 Semiklasická dynamika elektrónov	11
4 Vplyv neusporiadanosti na elektrónové stavy	15
5 Andersonova lokalizácia v jednorozmerných drôtoch	21
6 Hallov jav a cyklotrónová rezonancia	26
7 Kvantový Hallov jav	30
8 de Haasov- van Alphenov jav	35
9 Mnohočasticový problém	40
10 Priblíženie Hartreeho-Focka	44
11 Druhé kvantovanie	48
12 Hustý coulombovský plyn elektrónov	53
13 Wignerov prechod kov-izolant	59
14 Mottov a Hubbardov prechod kov-izolant	64
15 Interakcia elektrónov s fonónmi 1	69
16 Interakcia elektrónov s fonónmi 2	74
17 Dielektrická funkcia kryštálov	80
18 Polarizačná katastrofa	85
19 Optické vlastnosti iónových kryštálov	89
20 Medzipásové prechody v izolantoch	92
21 Absorpcia na excitónoch a prímiesných stavoch	97
22 Luminiscencia 1	102
23 Luminiscencia 2	106
24 Rozptyl svetla a fotoemisía	111
25 Dodatok	117
26 Literatúra	118

## 1 Úvod

V tejto prednáške stručne zopakujeme tie základné pojmy používané pri štúdiu elektrických vlastností kryštálov, ktoré sme zaviedli a podrobnejšie opísali v bakalárskych prednáškach.

### Adiabatické a klasické priblíženie

Tuhé látky sú súbormi veľkého počtu elektrónov a jadier. Keďže jadrá sú omnoho ťažšie ako elektróny, elektróny stíhajú sledovať pohyby jadier a pre akúkoľvek okamžitú konfiguráciu jadier sa elektróny nachádzajú blízko základného stavu. V **adiabatickom priblížení** predpokladáme, že elektróny sú zakaždým presne v základnom stave. Navyše, jadrá obvykle vykonávajú iba malé kmity okolo rovnovážnych polôh. V **klasickom priblížení** môžeme tieto kmity celkom zanedbať a obmedziť sa na skúmanie pohybu elektrónov predpokladajúc, že jadrá obsadzujú rovnovážne polohy. V prednáškach 15,16 tohto kurzu budeme skúmať vplyv kmitov mriežky na elektrónové stupne voľnosti.

### Ideálny kryštál

Je to nekonečný kryštál bez porúch, t.j. jedná sa o dokonale periodické rozmiestnenie atómov. Ideálny kryštál je teda definovaný pomocou klasického priblíženia. Reálne kryštály sa od ideálnych kryštálov líšia prítomnosťou bodových, čiarových a plošných defektov, ako aj kmitov mriežky. Typickými bodovými poruchami sú prímiesne atómy, vakencie a intersticiálne atómy. V prednáške 4 preskúmame vplyv takýchto defektov na elektrickú vodivosť. Typickými čiarovými poruchami sú dislokácie a medzi plošné poruchy patria povrchy a rozhrania, ako aj hranice zŕn polykryštalických materiálov.

### Jednoelektrónové priblíženie

Úloha o spektre elektrónov v ideálnych kryštáloch je zložitou úlohou, pretože elektróny navzájom interagujú coulombovskými silami, a preto pohyb študovaného elektrónu závisí od pohybov (v princípe všetkých) ostatných elektrónov. V jednoelektrónovom priblížení namiesto Schrödingerovej rovnice pre makroskopický počet elektrónov skúmame iba jednoelektrónové úlohy. V bakalárskom kurze sme neriešili otázku o tom, ako možno jednoelektrónové priblíženie zdôvodniť. Tejto otázke sa budeme venovať v prednáškach 9-11 tohto kurzu. V prednáškach 12-14 preskúmame, ako prítomnosť coulombovských interakcií medzi elektrónmi zmení predpovede jednoelektrónovej teórie.

### Pásová štruktúra

Hlavným výsledkom teórie elektrónových vlastností ideálnych kryštálov v jednoelektrónovom priblížení je tzv. Blochova veta, podľa ktorej vlnová funkcia elektrónu má tvar

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

kde  $\mathcal{V}$  je objem študovaného kryštálu a  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  je periodická funkcia s periódou mriežky, t.j. pre ľubovoľný translačný vektor  $\mathbf{R}$  mriežky platí  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Blochova vlnová funkcia závisí od dvoch indexov: od tzv. **pásového indexu**  $n$  a od **vlnového vektora**  $\mathbf{k}$ . Pásový index pritom hrá rolu analogickú diskretným indexom rozlišujúcim jednotlivé viazané stavy atómov. Pokiaľ sa nezaujímame o stavy elektrónov v blízkosti povrchov, obvykle pracujeme s tzv. periodickými okrajovými podmienkami. V kryštáli s  $\mathcal{N}$  elementárnymi bunkami a tzv. periodickými okrajovými podmienkami pritom vlnový vektor  $\mathbf{k}$  nadobúda  $\mathcal{N}$  hodnôt v 1. Brillouinovej zóne. Keďže  $\mathcal{N} \gg 1$ , dovolené vlnové vektory sú takmer spojitito (kvázispojito) rozložené v recipročnom priestore.

Energiu elektrónu v stave  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  budeme označovať  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  alebo  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ . Pre fixovanú hodnotu  $n$  energie  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  kvázispojito zaplňajú intervaly hodnôt, tzv. **dovolené pásy energií** oddelené **zakázanými pásmi energií**. Takýmto spôsobom sa čiarové spektrá atómov menia na pásové spektrá tuhých látok.

### Kváziklasická dynamika elektrónov

Základným pojmom kváziklasického popisu je pojem vlnového balíka, t.j. superpozície Blochových vln z intervalu  $\Delta k$  omnoho užšieho než veľkosť Brillouinovej zóny. Takýto balík popisuje časticu lokalizovanú v oblasti zhruba  $\Delta x \sim 1/\Delta k$ . Vlnové balíky z pásu  $n$  s priemernou hybnosťou  $\mathbf{k}$  sa premiestňujú

grupovou rýchlosťou

$$\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}.$$

V prednáške 3 ukážeme, že pre dostatočne slabé aplikované polia možno dynamiku vlnových balíkov popísať klasickou pohybovou rovnicou

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \times \mathbf{B}).$$

### Kovy vs. izolanty

Materiály, ktoré pri teplote  $T = 0$  majú všetky jedoelektrónové pásy energií alebo celkom zaplnené (t.j. obsahujú  $2\mathcal{N}$  elektrónov - dodatočný faktor 2 zohľadňuje spinový stupeň voľnosti elektrónov), alebo celkom prázdne, nazývame izolantmi. Materiály, ktoré obsahujú aspoň jeden čiastočne obsadený pás, nazývame kovmi. Množinu bodov v  $\mathbf{k}$ -priestore, pre ktoré platí  $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \mu$ , kde  $\mu$  je chemický potenciál, nazývame **Fermiho plochou**. Objem obsadenej časti recipročného priestoru  $\Lambda$ , t.j. objem ohraničený Fermiho plochou, závisí od hustoty elektrónov  $n$  nasledovne:

$$\int_{\Lambda} d^3\mathbf{k} = 4\pi^3 n.$$

### Boltzmannova rovnica

Hlavnou úlohou pri štúdiu transportných javov je nájsť **rozdeľovaciu funkciu**  $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ , ktorá popisuje hustotu vlnových balíkov v páse  $n$  s hybnosťou  $\mathbf{k}$  v blízkosti bodu  $\mathbf{r}$ . Funkcia  $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  je normalizovaná vzťahom

$$\frac{2}{V} \sum_{kn} \int d^3\mathbf{r} f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = N,$$

kde  $N$  je celkový počet elektrónov. Funkciu  $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  možno určiť z riešenia Boltzmannovej rovnice

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} + \frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}},$$

kde  $\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \times \mathbf{B})$  je Lorentzova sila pôsobiaca na elektróny. Na pravej strane vystupuje tzv. **zrážkový člen**, ktorý popisuje interakcie elektrónov s odchýlkami od modelu nezávislých elektrónov v ideálnom kryštáli, napr. rozptyl elektrónov na poruchách kryštálov, kmitoch mriežky, alebo zrážky elektrónov. Pre najjednoduchší prípad rozptylu na poruchách má zrážkový člen tvar

$$\left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \sum_{\mathbf{k}'} [W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'})],$$

kde  $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  je pravdepodobnosť rozptylu za jednotku času zo stavu  $\mathbf{k}$  do stavu  $\mathbf{k}'$  pod vplyvom porúch.

Pri skúmaní materiálových vlastností obvykle skúmame priestorovo homogénne úlohy v malých aplikovaných poliach, t.j. hľadáme (malú) odchýlku distribučnej funkcie  $f(\mathbf{k}, t)$  od lokálne rovnovážnej distribučnej funkcie  $f_{\mathbf{k}}^0$ . Zložitý zrážkový člen obvykle aproximujeme tzv. **priblížením relaxačného času**, podľa ktorého

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = -\frac{f(\mathbf{k}, t) - f_{\mathbf{k}}^0}{\tau_{\mathbf{k}}},$$

kde  $\tau_{\mathbf{k}}$  je tzv. relaxačný čas. Za súčasnej prítomnosti niekoľkých rozptylových mechanizmov možno obvykle relaxačný čas odhadnúť podľa tzv. **Matthiessenovho pravidla**:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{el-imp}}} + \frac{1}{\tau_{\text{el-el}}} + \frac{1}{\tau_{\text{el-ion}}} + \dots$$

V našom príklade sme zohľadnili rozptyl elektrónov na nečistotách s frekvenciou  $\frac{1}{\tau_{\text{el-imp}}}$ , rozptyl elektrónov na elektrónoch s frekvenciou  $\frac{1}{\tau_{\text{el-el}}}$  a rozptyl elektrónov na fonónoch s frekvenciou  $\frac{1}{\tau_{\text{el-ion}}}$ . Matthiessenovo pravidlo predpokladá, že jednotlivé rozptylové procesy (tzv. **rozptylové kanály**) sa vzájomne neovplyvňujú, a preto pravdepodobnosť rozptylu je súčtom pravdepodobností rozptylu v jednotlivých

kanáloch.<sup>1</sup>

### Elektrická vodivosť materiálov

Merná elektrická vodivosť materiálu je súčtom príspevkov od jednotlivých pásov.<sup>2</sup> Príspevok pásu s izotropným parabolickým disperzným zákonom s efektívnou hmotnosťou  $m^*$  k mernej elektrickej vodivosti  $\sigma$  možno popísať tzv. **Drudeho formulou**

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}.$$

Pri skúmaní teplotnej závislosti mernej elektrickej vodivosti je užitočné skúmať zvlášť kovy a zvlášť izolanty.

*Teplotná závislosť mernej elektrickej vodivosti kovov.* V tomto prípade k vodivosti obvykle prispievajú iba stavy v tesnej blízkosti Fermiho plochy (alebo viacerých Fermiho plôch). Závislosť koncentrácie elektrónov v jednotlivých pásoch od teploty možno zanedbať a do Drudeho formuly vstúpajú relaxačné časy pre elektróny presne na Fermiho ploche. V prednáške 4 explicitne vypočítame  $\frac{1}{\tau_{el-imp}}$  a ukážeme, že v tomto prípade relaxačný čas nezávisí od teploty. V prednáške 12 naopak ukážeme, že  $\frac{1}{\tau_{el-el}} \propto T^2$ . Napokon v prednáške 16 naznačíme, prečo pri teplotách nižších než charakteristická energia fonónov platí  $\frac{1}{\tau_{el-ion}} \propto T^5$ . Spomenieme tiež, že pre teploty väčšie než charakteristická energia fonónov platí  $\frac{1}{\tau_{el-ion}} \propto T$ . V bežných kovoch preto pri nízkych teplotách dominuje rozptyl elektrónov na nečistotách, kým pri vysokých teplotách dominuje rozptyl elektrónov na kmitoch mriežky.<sup>3</sup>

*Teplotná závislosť mernej elektrickej vodivosti izolantov.* V izolantoch sú v limite  $T = 0$  všetky pásy alebo celkom plné, alebo celkom prázdne, teda pre všetky pásy je koncentrácia nosičov náboja  $n = 0$  a preto  $\sigma = 0$ . Pri konečnej teplote vznikne tepelnými excitáciami konečná koncentrácia elektrónov vo vodivostnom páse a konečná koncentrácia dier vo valenčnom páse. Teplotná závislosť mernej elektrickej vodivosti preto zhruba kopíruje teplotné závislosti týchto koncentrácií.

### Cvičenia

1. Ukážte, že pre ľubovoľný mriežkový vektor  $\mathbf{R}$  Blochove vlnové funkcie spĺňajú identitu  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ .
2. Načrtnite závislosť veľkosti povrchu  $A$  Fermiho plochy od koncentrácie  $n$  elektrónov. Predpokladajte, že je obsadený iba jeden pás.
3. Ako možno zmerať efektívnu hmotnosť elektrónov v kove so známou koncentráciou vodivostných elektrónov?
4. a) Rozhodnite, za akých okolností treba pri výpočte elektrickej vodivosti zohľadniť aj rozptyly na povrchoch vzorky.  
b\*) Naštudujte Fuchsovu teóriu vodivosti tenkých vrstiev.

## 2 Pásová štruktúra kremíka

Cieľom tejto prednášky je ilustrovať pojem pásovej štruktúry na prípade technologicky veľmi dôležitého materiálu - kremíka. Najprv vysvetlíme pojem  $sp^3$  hybridizácie, zopakujeme poznatky o chemickej väzbe z bakalárskej prednášky I.13 a zdôvodníme štruktúru kryštálu kremíka. Vo zvyšku prednášky vyložíme najjednoduchšiu teóriu disperzie elektrónov vo valenčnom páse. Výsledky pre vodivostný pás spomenieme bez dôkazu.

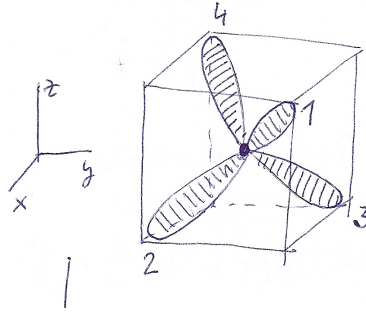
### $sp^3$ hybridizácia

Elektrónová konfigurácia kremíka je  $\text{Si}=[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ . Naivne by sme mohli očakávať, že kremík je iba dvojmocný, pretože má nezaplnenú atomárnu šupku  $3p$  s dvomi elektrónmi. Experimentálnym faktom ale je, že kremík je obvykle štvormocný. V tomto a nasledujúcom odstavci ukážeme, prečo je tomu tak.

<sup>1</sup>Obvykle toto pravidlo zhruba platí, ale existujú prípady, kedy je vážne narušené.

<sup>2</sup>Často sa potom hovorí o vodivostných kanáloch. Tu si treba uvedomiť rôzne významy slova kanál. V elektrotechnickej analógii sú **vodivostné** kanály paralelným zapojením odporov. Na druhej strane, rôzne **rozptylové** kanály pre daný vodivostný kanál sú zapojené do série.

<sup>3</sup>Nízokoteplotná dominancia rozptylu na poruchách vyplýva priamo z mocninných zákonov pre  $\tau$ . Na druhej strane, vysokoteplotná dominancia rozptylu na kmitoch mriežky je spôsobená väčším prefaktorom pre rozptyl na fonónoch než pre rozptyl na elektrónoch.



Obr. 1: Hybridizované orbitály okolo kremíkoveho jadra v strede štvorstenu. Obrázok možno interpretovať aj ako väzobné orbitály vložené do bodu Bravaisovej mriežky typu fcc v ľavom prednom dolnom bode elementárnej kocky (t.j. do bodu označeného 2), pozri ďalší výklad.

Označme atomárny orbitál kremíka  $3s$  ako  $|s\rangle$ . Jeho energia v izolovanom atóme nech je  $\varepsilon_s$ . Podobne nech  $|p_x\rangle$ ,  $|p_y\rangle$ ,  $|p_z\rangle$  sú (degenerované) atomárne orbitály kremíka typu  $3p$ . Ich energia v izolovanom atóme nech je  $\varepsilon_p$ . Namiesto toho, aby dva elektróny obsadzovali orbitál  $|s\rangle$  a ďalšie dva elektróny niektoré z  $3p$  orbitálov, elektróny v chemicky naviazanom kremíku obsadzujú nasledovné lineárne kombinácie orbitálov  $|s\rangle$ ,  $|p_x\rangle$ ,  $|p_y\rangle$  a  $|p_z\rangle$ , tzv. **hybridizované orbitály**, pozri obrázok 1:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \frac{1}{2} (|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle), \\ |2\rangle &= \frac{1}{2} (|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle), \\ |3\rangle &= \frac{1}{2} (|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle), \\ |4\rangle &= \frac{1}{2} (|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle). \end{aligned}$$

Vlnová funkcia  $\varphi_s(\mathbf{r}) = \varphi_s(r)$  v stave  $3s$  je sféricky symetrická, kým vlnové funkcie v stavoch  $|p_x\rangle$ ,  $|p_y\rangle$  a  $|p_z\rangle$  možno zapísať ako  $\frac{x}{r}\varphi_p(r)$ ,  $\frac{y}{r}\varphi_p(r)$  a  $\frac{z}{r}\varphi_p(r)$ , kde  $\varphi_p(r)$  je sféricky symetrická funkcia. Preto napríklad vlnová funkcia v hybridizovanom orbitáli  $|1\rangle$  je

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left[ \varphi_s(r) + \frac{x+y+z}{r} \varphi_p(r) \right].$$

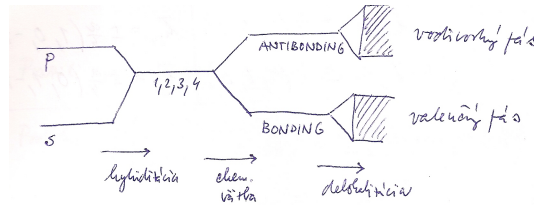
Pre jednoduchosť fixujme takú vzdialenosť  $r$  od jadra, pre ktorú funkcie  $\varphi_s(r)$  aj  $\varphi_p(r)$  majú rovnaké znamienka. Pýtajme sa, v ktorom smere je pravdepodobnosť  $|\psi_1(\mathbf{r})|^2$  výskytu elektrónu v hybridizovanom orbitáli 1 najväčšia (pre danú vzdialenosť  $r$ ). Je zrejmé, že maximum sa realizuje v smere  $x = y = z$ . Podobne by sme ukázali, že pravdepodobnosť výskytu elektrónu v hybridizovanom orbitáli 2 je maximálna v smere  $x = -y = -z$ , atď. Preto elektróny v orbitáloch 1,2,3,4 sa prednostne nachádzajú v oblastiach pozdĺž ťažníc pravidelného štvorstenu so stredom v jadre atómu, pozri obrázok 1.

Keďže atomárne orbitály  $|s\rangle$ ,  $|p_x\rangle$ ,  $|p_y\rangle$  a  $|p_z\rangle$  sú navzájom ortogonálne, ľahko možno overiť, že aj hybridizované orbitály sú navzájom ortogonálne, t.j. platí  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ . Navyše, keďže  $H_{\text{atom}}|s\rangle = \varepsilon_s|s\rangle$  a podobne  $H_{\text{atom}}|p_i\rangle = \varepsilon_p|p_i\rangle$ , potom energia elektrónu v hybridizovanom orbitáli je  $\langle i|H_{\text{atom}}|i\rangle = \frac{1}{4}(\varepsilon_s + 3\varepsilon_p)$ . Energia štyroch elektrónov v hybridizovaných orbitáloch potom je  $\varepsilon_s + 3\varepsilon_p$ , čo je viac ako energia nehybridizovaného atómu  $2\varepsilon_s + 2\varepsilon_p$ , keďže samozrejme  $\varepsilon_s < \varepsilon_p$ . Prečo je teda hybridizácia výhodná?

### Chemická väzba

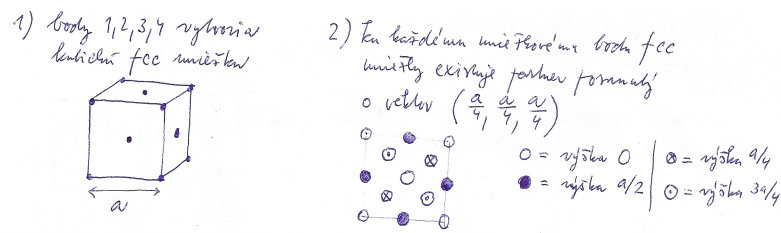
V I.13 sme ukázali, že chemická väzba medzi atómami A a B, ktoré majú po jednom voľnom elektróne, vzniká nasledovne. Ak elektróny môžu obsadzovať orbitál  $\varphi_A$  atómu A a orbitál  $\varphi_B$  atómu B, potom obsadením obidvoma väzobnými elektrónmi vhodnej lineárnej kombinácie  $\varphi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$ , tzv. väzobného orbitálu, dôjde k vytvoreniu chemickej väzby medzi A a B. Sila väzby je pritom úmerná prekryvu vlnových funkcií  $\varphi_A$  a  $\varphi_B$ .

Kremík s elektrónmi v hybridizovaných orbitáloch 1,2,3 a 4 môže vytvoriť štyri chemické väzby, oproti maximálne dvom väzbám v nehybridizovanom stave. Ak je väzobná energia dostatočne veľká, hybridizácia a formovanie štyroch väzieb sa preto stanú energeticky výhodnými, pozri obrázok 2.



Obr. 2: Zľava doprava: energetické hladiny atomárneho kremíka, hybridizované hladiny, väzobné a antiväzobné hladiny. Pri dostatočne veľkej energii väzby sa oplatí maximalizovať počet väzieb pomocou hybridizácie. Celkom vpravo sú znázornené valenčné a vodivostné pásy, ktoré vznikajú delokalizáciou elektrónov vo väzobných alebo antiväzobných orbitáloch.

Z uvedeného je zrejmé, že v optimálnej kryštalickej mriežke musí mať každý atóm kremíka práve štyroch najbližších susedov. Títo susedia musia vytvárať pravidelný štvorsten so stredom v študovanom atóme. Experimentálne pozorovaná štruktúra kremíka spĺňa toto kritérium: Bravaisova mriežka kremíka je fcc s mriežkovou konštantou  $a$  a s dvomi atómami bázy v bodoch  $(0, 0, 0)$  a  $\vec{r} = (\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ , pozri obrázok 3.



Obr. 3: Vľavo je obrázok fcc štruktúry, vpravo pohľad zhora na jednotkovú bunku kremíka. Atómy v rôznych výškach sú označené rôznymi symbolmi.

### Disperzné zákony pre valenčné pásy

V tomto odstavci preskúmame delokalizáciu väzobných orbitálov. Skúmame kryštál kremíka s  $\mathcal{N}$  Bravaisovými bunkami, t.j. s  $2\mathcal{N}$  atómami. Nech  $\mathbf{R}$  sú body Bravaisovej mriežky. Ak do každého bodu  $\mathbf{R}$  vložíme štvoricu väzobných orbitálov ako na obrázku 1, ľahko vidno, že takto vyplníme všetky väzby väzobnými orbitálmi.<sup>4</sup> Preto každý väzobný orbitál môžeme identifikovať dvojicou  $\mathbf{R}, i$ , kde  $i = 1, 2, 3, 4$ . Polohy stredov väzobných orbitálov označme ako  $\mathbf{R}_i$  a samotné orbitály označme  $|\mathbf{R}_i\rangle$ . Predpokladajme naviac, že stavy  $|\mathbf{R}_i\rangle$  tvoria ortonormálny systém, t.j. že  $\langle \mathbf{R}_i | \mathbf{R}_j \rangle = \delta_{ij}$ .

Vo zvyšku tohto odstavca metódou tesnej väzby nájdeme disperzné zákony pre 4 valenčné pásy, ktoré vzniknú delokalizáciou štyroch typov orbitálov  $|\mathbf{R}_i\rangle$ . Naivný prístup k tejto úlohe by si vyžadoval diagonalizáciu matice  $4\mathcal{N} \times 4\mathcal{N}$ . My však využijeme Blochovu vetu, podľa ktorej vlnovú funkciu  $|\psi(\mathbf{k})\rangle$  môžeme hľadať ako lineárnu kombináciu  $|\psi(\mathbf{k})\rangle = \sum_{i=1}^4 c_i |\mathbf{k}i\rangle$  blochovských vlnových funkcií  $|\mathbf{k}i\rangle$  (pozri I.14):

$$|\mathbf{k}i\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} |\mathbf{R}_i\rangle.$$

Schrödingerovu rovnicu  $H|\psi(\mathbf{k})\rangle = \varepsilon(\mathbf{k})|\psi(\mathbf{k})\rangle$  po násobení zľava vektorom  $\langle \mathbf{k}i |$  môžeme písať v tvare

$$H_{ij}(\mathbf{k})c_j = \varepsilon(\mathbf{k})c_i,$$

<sup>4</sup>V našom výklade sme za body Bravaisovej mriežky zvolili body vo výške  $a/4$  a  $3a/4$  na obrázku 3. Pri alternatívnej voľbe bodov vo výškach  $a$  a  $a/2$  by sme na obrázku 1 museli zvoliť inak natočené väzobné orbitály.



kde sme zaviedli maticové elementy závislé od vlnového vektora  $\mathbf{k}$ :

$$H_{ij}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k}i | H | \mathbf{k}j \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{R}_i} \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \langle \mathbf{R}_i | H | \mathbf{R}_j \rangle.$$

Teda namiesto diagonalizácie matice  $4\mathcal{N} \times 4\mathcal{N}$  nám stačí diagonalizovať matice  $H_{ij}(\mathbf{k})$ , ktorých rozmer je  $4 \times 4$  (ale ich počet je rovnaký, ako počet  $\mathbf{k}$ -bodov, t.j.  $\mathcal{N}$ ). Ďalší postup vyžaduje znalosť maticových elementov  $\langle \mathbf{R}_i | H | \mathbf{R}_j \rangle$ . V našich úvahách použijeme štandardný ansatz pre model tesnej väzby:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}_i | H | \mathbf{R}_i \rangle &= \varepsilon_B, \\ \langle \mathbf{R}_i | H | \mathbf{R}_j \rangle &= -\frac{t}{2}, & \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j &= \text{najbl. susedia}, \\ \langle \mathbf{R}_i | H | \mathbf{R}_j \rangle &= 0, & \mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j &\neq \text{najbl. susedia}, \end{aligned}$$

t.j. predpokladáme, že energia väzobného orbitálu je  $\varepsilon_B$  a že elektrón môže tunelovať s amplitúdou pravdepodobnosti  $-t/2$  medzi najbližšími susedmi na mriežke. Týmto najbližšími susedmi sú v našom prípade dvojice väzobných orbitálov s jedným spoločným atómom kremíka. Pre takýto ansatz dostaneme  $H_{ii}(\mathbf{k}) = \varepsilon_B$  pre diagonálne maticové elementy a

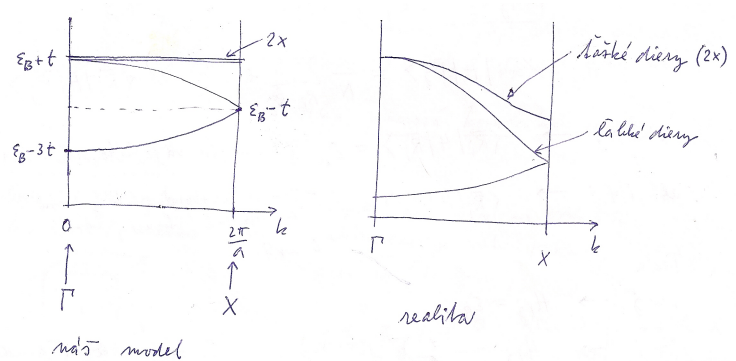
$$H_{ij}(\mathbf{k}) = -\frac{t}{2} \sum_{\mathbf{h}_{ij}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{h}_{ij}}$$

pre nediagonálne maticové elementy, kde suma beží cez spojnice  $\mathbf{h}_{ij}$  stredov takých orbitálov typu  $i$  a  $j$ , ktoré zdieľajú spoločný atóm kremíka. Z obrázkov 1,3 po dlhšom zapozieraní vidno, že pre každú dvojicu  $i$  a  $j$  existujú práve dve prípustné hodnoty  $\mathbf{h}_{ij}$ , ktoré sa líšia iba znamienkom:

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_{12} &= \pm \frac{a}{4}(0, 1, 1), & \mathbf{h}_{13} &= \pm \frac{a}{4}(1, 0, 1), & \mathbf{h}_{14} &= \pm \frac{a}{4}(1, 1, 0), \\ \mathbf{h}_{23} &= \pm \frac{a}{4}(1, -1, 0), & \mathbf{h}_{24} &= \pm \frac{a}{4}(1, 0, -1), & \mathbf{h}_{34} &= \pm \frac{a}{4}(0, 1, -1). \end{aligned}$$

Preto disperzné vzťahy pre 4 valenčné pásy, ktoré vznikajú delokalizáciou väzobných orbitálov, sú riešeniami problému pre vlastné čísla nasledovnej matice  $4 \times 4$ :

$$H_{ij}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_B & -t \cos \frac{k_y a + k_z a}{4} & -t \cos \frac{k_x a + k_z a}{4} & -t \cos \frac{k_x a + k_y a}{4} \\ -t \cos \frac{k_y a + k_z a}{4} & \varepsilon_B & -t \cos \frac{k_x a - k_y a}{4} & -t \cos \frac{k_x a - k_z a}{4} \\ -t \cos \frac{k_x a + k_z a}{4} & -t \cos \frac{k_x a - k_y a}{4} & \varepsilon_B & -t \cos \frac{k_y a - k_z a}{4} \\ -t \cos \frac{k_x a + k_y a}{4} & -t \cos \frac{k_x a - k_z a}{4} & -t \cos \frac{k_y a - k_z a}{4} & \varepsilon_B \end{pmatrix}.$$



Obr. 4: Disperzné zákony pre 4 valenčné pásy v kremíku pozdĺž čiar  $\Gamma X$ . Vľavo: náš model. Vpravo: experiment.

### Spektrum na čiare $\Gamma X$

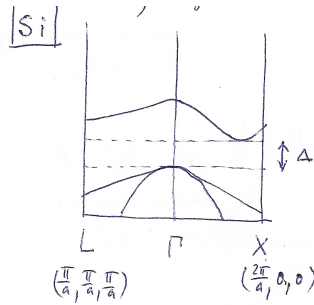
Pozdĺž čiar vysokej symetrie  $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$  je matica  $H_{ij}(\mathbf{k})$  vysoko symetrická. Vlastné vektory  $\mathbf{c}$  vtedy možno uhádnuť:

$$\mathbf{c}_s = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c}_{h1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c}_{h2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c}_l = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Ľahko možno overiť, že vlastné energie príslušné k spomínaným vlastným vektorom sú

$$\varepsilon_s(k) = \varepsilon_B - t - 2t \cos \frac{ka}{4}, \quad \varepsilon_{h1}(k) = \varepsilon_{h2}(k) = \varepsilon_B + t, \quad \varepsilon_l(k) = \varepsilon_B - t + 2t \cos \frac{ka}{4}.$$

Disperzné zákony pre valenčné pásy  $s$ ,  $l$ ,  $h1$  a  $h2$  sú ukázané na obrázku 4. Porovnanie s experimentálnymi dátami ukazuje, že náš popis je kvalitatívne správny. Tri valenčné pásy s vysokými energiami nazývame dierové, pretože dopované diery budú prednostne obsadzovať tieto pásy. Najvyššiu energiu majú dva degenerované pásy  $h1$  a  $h2$ , ktorých disperzia v smere  $\Gamma X$  je nulová. Tieto dva pásy nazývame pásmi ťažkých dier, pretože v limite nekonečnej hmotnosti energia nezávisí od vlnového vektora. Pás  $l$ , ktorý je v bode  $\Gamma$  degenerovaný s pásmi ťažkých dier, nazývame pásmom ľahkých dier, pretože jeho disperzia je väčšia než disperzia pásov  $h1$  a  $h2$ . Pás  $s$  leží hlboko pod pásmi dier a jeho príspevok k transportným vlastnostiam polovodičov možno zanedbať.



Obr. 5: Experimentálne disperzné zákony pre najvyššie valenčné pásy a najnižší vodivostný pás v kremíku pozdĺž čiar  $\Gamma X$  a  $\Gamma L$ .

#### Presnejší popis hrany valenčných pásov

Pri väčšom rozlíšení na energetickej osi by sme videli, že v maxime experimentálne pozorovaných valenčných pásov v bode  $\Gamma$  sú v skutočnosti degenerované iba dva pásy. Tretí pás má energiu zníženú o  $\delta = 0.044$  eV, t.j. zhruba o 440 K.<sup>5</sup> Preto pri izbovej teplote a nižších teplotách sú diery dominantne excitované do dvoch vyšších pásov, ktoré sú degenerované v bode  $\Gamma$ . Disperzné zákony týchto pásov nie sú kvadratické, ale komplikovanejšie.<sup>6</sup> V literatúre sa tieto disperzné zákony často zjednodušene zapisujú po ustrednení cez všetky smery v  $\mathbf{k}$ -priestore v tvare

$$\varepsilon_{hh}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_{hh}^*}, \quad \varepsilon_{lh}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_{lh}^*}, \quad \frac{m_{hh}^*}{m} = 0.537, \quad \frac{m_{lh}^*}{m} = 0.153,$$

kde index  $hh$  označuje ťažké diery (heavy holes) a  $lh$  označuje ľahké diery (light holes). Hmotnosť elektrónu vo vákuu sme označili ako  $m$ .

#### Disperzný zákon pre vodivostný pás

Vodivostné pásy kremíka vznikajú delokalizáciou štyroch antiväzobných orbitálov. Minimum najnižšieho vodivostného pásu má energiu o  $\Delta = 1.14$  eV vyššiu ako maximum valenčného pásu. Minimum sa nenachádza v bode  $\mathbf{k} = 0$ , ale na čiare  $\Gamma X$  v bode  $(k_0, 0, 0)$ , pričom  $k_0 \approx 0.85 \frac{2\pi}{a}$ . Preto najnižšie optické prechody budú nepriame. Zo symetrie je zrejmé, že existuje 6 ekvivalentných miním v bodoch  $(\pm k_0, 0, 0)$ ,  $(0, \pm k_0, 0)$  a  $(0, 0, \pm k_0)$ . Pre konkrétnosť uvádzame spektrum v okolí minima  $(k_0, 0, 0)$ :

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \approx \varepsilon(k_0, 0, 0) + \frac{\hbar^2 (k_x - k_0)^2}{2m_{e\parallel}^*} + \frac{\hbar^2 (k_y^2 + k_z^2)}{2m_{e\perp}^*}, \quad \frac{m_{e\parallel}^*}{m} = 0.916, \quad \frac{m_{e\perp}^*}{m} = 0.191.$$

<sup>5</sup>Toto rozštiepenie je dôsledkom malého, ale konečného relativistického efektu, tzv. spinovo-orbitálnej väzby. Pozri cvičenie 2.

<sup>6</sup>Pozri napríklad učebnicu Kittel II. Numerické údaje pre efektívne hmotnosti, atď., som prevzal z novej učebnice Solyoma.

Disperzný zákon v okolí miním je anizotropný: pozdĺžna hmotnosť  $m_{e\parallel}^*$  vodivostného elektrónu je takmer rovnaká ako hmotnosť elektrónu vo vákuu  $m$ , kým jeho priečna hmotnosť  $m_{e\perp}^*$  je omnoho menšia.

### Cvičenia

- Štruktúru hrany valenčného pásu kremíka možno skúmať aj v priblížení voľných elektrónov. Realistický opis vyžaduje zohľadnenie nesymorfnej priestorovej grupy kremíka, pozri napr. Yu a Cardona. Pre jednoduchosť sa však často uvažuje, že kryštálový potenciál kremíka má symetriu Bravaisovej fcc mriežky. Pracujte v tomto priblížení a ukážte, že v bode  $\Gamma$  je najnižšia nenulová energia  $8\times$  degenerovaná. Od príslušných ôsmich rovinných vln prejdite do reálnej bázy s vlnovými funkciami danými pomocou funkcií sínus a kosinus. Analýzou symetrie básových funkcií ukážte, že kryštálový potenciál rozštiepi  $8\times$  degenerovanú hladinu na  $1+1+3+3$  hladiny. Poznámka: symetrie týchto stavov sa v literatúre označujú  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{2'}$ ,  $\Gamma_{15}$  a  $\Gamma_{25'}$ .
- Presvedčte sa, že v bode  $\Gamma$  sú vlnové funkcie ťažkých aj ľahkých dier lineárnymi kombináciami orbitálov  $3p$ . Ďalej ukážte, že pôsobenie operátora spinovo-orbitálnej väzby  $H' = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p})$  medzi atomárnymi stavmi  $3p$  (kde  $V$  je atomárny potenciál a  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{p}$  sú operátory spinu a hybnosti elektrónu, pozri Zelenú knihu) možno zapísať v tvare  $H' = \lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ , kde  $\mathbf{L}$  je moment hybnosti elektrónu. Zistite, ako takáto porucha rozštiepi  $6\times$  degenerovanú hladinu  $3p$  (tu sme zohľadnili aj spin elektrónu).
- Preskúmajte elektrónovú štruktúru grafénu (t.j. jednej hexagonálnej grafitovej roviny s normálou povedzme v smere osi  $z$ ). Návod: Ukážte, že vďaka  $sp^2$  hybridizácii 3 elektróny uhlíka plne zaplnia väzobné pásy, ktoré ležia hlboko pod Fermiho energiou. V blízkosti Fermiho energie ležia tzv.  $\pi$ -pásy, ktoré pochádzajú z delokalizácie elektrónov v orbitáli  $p_z$ . Ďalej ukážte, že antiväzobné pásy z  $sp^2$  orbitálov majú energiu omnoho väčšiu, než Fermiho energia.
- V priblížení tesnej väzby nájdite disperzný zákon pre  $\pi$ -pásy grafénu.

## 3 Semiklasická dynamika elektrónov

Cieľom tejto prednášky je objasniť, za akých podmienok možno používať nasledovné semiklasické výrazy pre grupovú rýchlosť a pre zrýchlenie vlnových balíkov:

$$\boxed{\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad \hbar \dot{\mathbf{k}} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \times \mathbf{B}).} \quad (1)$$

Uvidíme, že tieto výrazy možno používať iba pre dostatočne slabé aplikované polia  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$ . V našich úvahách sa pritom obmedzíme iba na prípad externého elektrického poľa. Pre magnetické polia dôkaz nebudeme robiť.

### Wannierove funkcie

Predpokladajme, že Blochove funkcie ideálneho kryštálu sú  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  a im príslušné vlastné energie sú  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ . Predpokladajme ďalej, že kryštál pozostáva z  $\mathcal{N}$  elementárnych buniek a zostrojme sadu Wannierových vlnových funkcií  $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  lokalizovaných okolo mriežkových bodov  $\mathbf{R}$ .<sup>7</sup>

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

kde druhý vzťah predstavuje inverznú transformáciu. Pomocou ortonormálnosti Blochových funkcií ľahko nahliadneme, že aj Wannierove funkcie sú ortonormálne (pozri cvičenia):

$$\int d^3\mathbf{r} w_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) w_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}') = \delta_{nm} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$$

Nech hamiltonián pre elektrón v ideálnom kryštáli je  $H_0$ . Pôsobenie hamiltoniánu  $H_0$  na Wannierovu vlnovú funkciu  $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  možno ľahko vyčíslieť, ak  $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  vyjadríme pomocou Blochových funkcií:

$$H_0 w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} H_0 \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

<sup>7</sup>Pre daný pás  $n$  ide vlastne o zmenu bázy medzi  $\mathcal{N}$  Blochovými funkciami a  $\mathcal{N}$  Wannierovými funkciami. Stojí za zmienku, že voľba Wannierových funkcií nie je jednoznačná. Namiesto Blochových funkcií  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  by sme totiž mohli zobrať funkcie  $e^{i\theta_{\mathbf{k}}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , ktoré sú (až na fázy) s nimi totožné. Pri takejto voľbe by sme však dostali Wannierove funkcie  $\tilde{w}_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} + i\theta_{\mathbf{k}}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , ktoré sú rôzne od Wannierových funkcií  $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ . Konštrukcii maximálne lokalizovaných Wannierových funkcií sa venuje prehľadový článok N. Marzari et al, arXiv:1112.5411.

Ak teraz Blochove funkcie spätne prepíšeme pomocou Wannierových funkcií, dostaneme

$$H_0 w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{R}'} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})} = - \sum_{\mathbf{R}'} t_n(\mathbf{R} - \mathbf{R}') w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}').$$

Túto rovnicu možno interpretovať ako tunelovanie elektrónov medzi rôznymi Wannierovými funkciami s amplitúdou tunelovania do vzdialenosti  $\vec{\rho}$

$$\boxed{t_n(\vec{\rho}) = -\frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \vec{\rho}} \varepsilon_n(\mathbf{k}), \quad \varepsilon_n(\mathbf{k}) = - \sum_{\vec{\rho}} e^{i\mathbf{k} \cdot \vec{\rho}} t_n(\vec{\rho})}, \quad (2)}$$

kde sme pre úplnosť uviedli aj inverzný vzťah medzi  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  a  $t_n(\vec{\rho})$ . Dôležité pritom je, že tunelovanie je nenulové iba medzi stavmi z toho istého pásu  $n$ . Stojí tiež za zmienku, že rovnicu (2) pre spektrum  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  možno interpretovať aj ako Fourierov rozvoj periodickej funkcie v  $\mathbf{k}$ -priestore.

### Časový vývoj vlnových balíkov

V tejto časti budeme riešiť časovú SchR pre vlnovú funkciu pre elektrón pohybujúci sa v kryštáli v prítomnosti dodatočného externého poľa  $U(\mathbf{r}, t)$ :

$$i\hbar \dot{\psi} = H\psi; \quad H = H_0 + U(\mathbf{r}, t).$$

Vlnovú funkciu elektrónu rozvineme podľa úplného systému Wannierových funkcií,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n\mathbf{R}} f_n(\mathbf{R}, t) w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

V tejto reprezentácii má  $f_n(\mathbf{R}, t)$  význam amplitúdy pravdepodobnosti pre výskyt elektrónu v  $n$ -tom pásu v blízkosti mriežkového bodu  $\mathbf{R}$ . Ide o tzv. **obáľkovú vlnovú funkciu**. Po dosadení tohto rozvoja do časovej SchR, prenášobení oboch strán zľava výrazom  $w_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  a po integrovaní  $\int d^3\mathbf{r}$  oboch strán dostaneme SchR pre obáľkovú vlnovú funkciu

$$i\hbar \dot{f}_n(\mathbf{R}, t) = \sum_{\mathbf{R}'} \left[ -t_n(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) f_n(\mathbf{R}') + \sum_{n'} U_{nn'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') f_{n'}(\mathbf{R}') \right],$$

kde sme zaviedli nasledovný maticový element pre aplikovaný externý potenciál:

$$U_{nn'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \int d^3\mathbf{r} w_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) U(\mathbf{r}) w_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'). \quad (3)$$

Všimnime si, že externý potenciál vo všeobecnosti rozptyľuje elektróny z jedného pásu do druhého. Preto vo všeobecnom prípade nemôžu byť jednopásové výrazy (1) správne. Ak je však externý potenciál dostatočne pomalou funkciou  $\mathbf{r}$ , potom pre lokalizované Wannierove funkcie možno potenciál  $U(\mathbf{r})$  vo výraze pre  $U_{nn'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  vyňať pred integrál a z ortonormálnosti Wannierových funkcií potom vyplýva  $U_{nn'}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \approx U(\mathbf{R}) \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$ . V takomto prípade sa SchR pre obáľkovú vlnovú funkciu zjednoduší na tvar

$$i\hbar \dot{f}_n(\mathbf{R}, t) = - \sum_{\mathbf{R}'} t_n(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) f_n(\mathbf{R}') + U(\mathbf{R}) f_n(\mathbf{R}).$$

Ak uvážime, že Taylorov rozvoj (do nekonečného rádu) funkcie  $f_n(\mathbf{r})$  v bode  $\mathbf{r} = \mathbf{R}$  možno formálne zapísať v tvare  $f_n(\mathbf{R} + \vec{\rho}) = e^{\vec{\rho} \cdot \nabla} f_n(\mathbf{R})$ , pričom operátor  $\nabla$  pôsobí na  $\mathbf{R}$ , potom prvý člen na pravej strane môžeme upraviť nasledovným spôsobom:<sup>8</sup>

$$- \sum_{\mathbf{R}'} t_n(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) f_n(\mathbf{R}') = - \sum_{\vec{\rho}} t_n(\vec{\rho}) f_n(\mathbf{R} + \vec{\rho}) = \left[ - \sum_{\vec{\rho}} t_n(\vec{\rho}) e^{\vec{\rho} \cdot \nabla} \right] f_n(\mathbf{R}) \stackrel{(2)}{=} \varepsilon_n(-i\nabla) f_n(\mathbf{R}).$$

<sup>8</sup>Striktne vzaté, súradnica  $\mathbf{R}$  prebieha len cez mriežkové body. Avšak, keďže semiklasický popis je aplikovateľný iba pre pomaly sa meniaci potenciál, môžeme  $\mathbf{R}$  nahradiť spojitou súradnicou  $\mathbf{r}$ .

V poslednej rovnosti sme výraz v hranatej zátvorke identifikovali ako  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  z rovnice (2), kde namiesto vlnového vektora  $\mathbf{k}$  treba vziať operátor  $-i\nabla$ . Ukázali sme teda, že pre pomaly sa meniaci potenciál možno SchR pre obáľkovú vlnovú funkciu písať v jednoduchom tvare

$$\boxed{i\hbar\dot{f}_n(\mathbf{R}, t) = H_{\text{eff}} f_n(\mathbf{R}), \quad H_{\text{eff}} = \varepsilon_n(-i\frac{\partial}{\partial\mathbf{R}}) + U(\mathbf{R}).} \quad (4)$$

Čo sme získali? Nemusíme riešiť komplikovanú SchR pre elektrón, ktorého hamiltonián obsahuje kinetickú energiu elektrónu, periodický mriežkový potenciál a potenciál pomaly sa meniacej poruchy  $U(\mathbf{r})$ . Ak sa totiž obmedzíme na hľadanie obáľkovej vlnovej funkcie pre pás  $n$ , potom súčet kinetickej energie a periodického mriežkového potenciálu môžeme nahradiť operátorom  $\varepsilon_n(-i\nabla)$  a teda stačí riešiť zjednodušenú SchR s **efektívnym hamiltoniánom**  $H_{\text{eff}}$ . Takto sme napríklad postupovali v bakalárskej prednáške pri výpočte prímiesnych hladín v polovodičoch, kde sme predpokladali  $\varepsilon_n(-i\nabla) = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m^*}$ .

### Rovnice semiklasickej dynamiky

Skúmame časový vývoj strednej hodnoty veličiny  $X$  v stave popísanom obáľkovou vlnovou funkciou  $f_n(\mathbf{R}, t)$ . Stredná hodnota veličiny  $X$  je definovaná vzťahom  $\langle X \rangle(t) = \sum_{\mathbf{R}} f_n^*(\mathbf{R}, t) X f_n(\mathbf{R}, t)$ , pričom operátor  $X$  pôsobí na súradnice  $\mathbf{R}$ . Ak operátor  $X$  explicitne nezávisí od času, pre závislosť strednej hodnoty  $\langle X \rangle(t)$  od času dostávame výraz

$$\begin{aligned} \frac{d\langle X \rangle(t)}{dt} &= \sum_{\mathbf{R}} \left[ \frac{\partial f_n^*(\mathbf{R}, t)}{\partial t} X f_n(\mathbf{R}, t) + f_n^*(\mathbf{R}, t) X \frac{\partial f_n(\mathbf{R}, t)}{\partial t} \right], \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{\mathbf{R}} [-H_{\text{eff}} f_n^*(\mathbf{R}, t) X f_n(\mathbf{R}, t) + f_n^*(\mathbf{R}, t) X H_{\text{eff}} f_n(\mathbf{R}, t)], \end{aligned}$$

kde v druhom riadku sme použili SchR (4) pre obáľkovú vlnovú funkciu. Ak navyše v prvom člene využijeme, že operátor  $H_{\text{eff}}$  je hermitovský, dostaneme rovnicu

$$\frac{d\langle X \rangle(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\mathbf{R}} f_n^*(\mathbf{R}, t) [X, H_{\text{eff}}] f_n(\mathbf{R}, t) = \langle \dot{X} \rangle; \quad \dot{X} = \frac{1}{i\hbar} [X, H_{\text{eff}}],$$

ktorú môžeme interpretovať tak, že časovú zmenu strednej hodnoty veličiny  $X$  meria operátor  $\dot{X}$ .

Tento formalizmus budeme teraz aplikovať pri štúdiu časových závislostí stredných hodnôt operátorov súradnice  $\mathbf{r}$  a hybnosti  $\mathbf{p}$ . Začneme výpočtom operátora časového vývoja hybnosti:

$$\dot{\mathbf{p}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{p}, H_{\text{eff}}] = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{p}, U(\mathbf{r})] = -\nabla U = \mathbf{F}.$$

V druhej rovnosti sme využili, že kinetická energia v hamiltoniáne (4) je funkciou hybnosti, a preto komutuje s  $\mathbf{p}$ . Pri odvodení tretej rovnosti sme pracovali v  $\mathbf{r}$ -reprezentácii, v ktorej operátor hybnosti  $\mathbf{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}$ . Ak za  $\mathbf{F}$  zoberieme známy výraz pre Lorentzovu silu, dostaneme rovnicu pre zrýchlenie kompatibilnú s (1). Treba však pripomenúť, že naše odvodenie možno použiť iba na výpočet zrýchlenia v dôsledku prítomnosti elektrostatického potenciálu. Odvodenie by bolo treba rozšíriť aj o analýzu vplyvu vektorového potenciálu.

Pri odvodení výrazu pre  $\dot{\mathbf{r}}$  je užitočné pracovať v  $\mathbf{p}$ -reprezentácii, v ktorej operátor súradnice je<sup>9</sup>  $\mathbf{r} = i\hbar\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}}$ . Ak navyše využijeme de Broglieho vzťah  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , potom dostaneme

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H_{\text{eff}}] = \frac{1}{i\hbar} \left[ \mathbf{r}, \varepsilon_n \left( \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \right) \right] = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}},$$

čo je rovnica kompatibilná s rovnicou pre rýchlosť vlnového balíka (1). Zistili sme teda, že

rovnice semiklasickej dynamiky (1) vyplývajú z efektívneho hamiltoniánu (4); tieto rovnice sú platné, ak možno zanedbať medzipásové prechody, t.j. pre dostatočne slabé aplikované polia.

<sup>9</sup>Lahko sa overí, že  $[r_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$ , ako aj má byť.

### Blochove oscilácie a Wannierove-Starkove hladiny

V tomto odstavci budeme študovať pohyb elektrónu v jednorozmernom kryštáli s mriežkovou konštantou  $a$  v aplikovanom elektrickom poli  $E$ . Budeme predpokladať, že pole  $E$  je dostatočne malé, aby sme mohli **zanedbať medzipásové prechody**. Jednopásový efektívny hamiltonián je v takom prípade  $H_{\text{eff}} = \varepsilon(p/\hbar) + eEx$ . Riešenie SchR s týmto hamiltoniánom je komplikované, preto sa v našom výklade obmedzíme na jej **semiklasickú analýzu**. Semiklasická pohybová rovnica pre hybnosť a jej riešenie sú

$$\hbar\dot{k} = -eE, \quad k(t) = k(0) - \frac{eEt}{\hbar}.$$

Keďže  $k$ -priestor je periodický s periódou  $2\pi/a$ , elektrón teda vykonáva oscilácie v  $k$ -priestore s periódou  $\tau_E = \frac{h}{eEa}$ . Periodickému pohybu v  $k$ -priestore zodpovedá periodický pohyb v obyčajnom priestore:

$$x(t + \tau_E) - x(t) = \frac{1}{\hbar} \int_t^{t+\tau_E} \frac{d\varepsilon}{dk} dt = \frac{1}{\hbar} \int_{k(0)}^{k(0)-2\pi/a} \frac{d\varepsilon}{dk} \frac{dk}{\dot{k}} = -\frac{1}{eE} \int_{k(0)}^{k(0)-2\pi/a} \frac{d\varepsilon}{dk} dk.$$

Posledný výraz je však rovný  $-\frac{1}{eE} [\varepsilon_{k(0)-2\pi/a} - \varepsilon_{k(0)}] = 0$  kvôli periodicite disperzného vzťahu  $\varepsilon_k$ . Teda elektrón vykonáva nie postupný pohyb, ale tzv. **Blochove oscilácie**. Jeho vlnová funkcia je lokalizovaná a elektrický prúd nemôže tiecť, napriek tomu, že sa elektróny pohybujú v dokonalom kryštáli!

Teraz ukážeme, že vlnové funkcie elektrónov v stave Blochových oscilátorov vytvárajú sadu pokrývajúcu celý kryštál, pričom vzdialenosť susedných vlnových funkcií je  $\Delta x = a$ . Použijeme pritom **Bohrovu-Sommerfeldovu semiklasickú teóriu**, podľa ktorej sú dovolené iba tie cyklické trajektórie, ktorých účinnok spĺňa kvantovaciu podmienku  $\oint p dx = (n + \gamma)h$ , kde  $n$  je celé číslo a  $\gamma$  je (konštantná) fázová korekcia. Počítajme teda účinok pre semiklasickú trajektóriu

$$\oint p dx = \int_0^{\tau_E} p \dot{x} dt = [px]_0^{\tau_E} - \int_0^{\tau_E} \dot{p} x dt = eE \int_0^{\tau_E} x dt = eE \tau_E \langle x \rangle = \frac{h}{a} \langle x \rangle,$$

kde sme v druhej rovnici integrovali per partes. V tretej rovnici sme využili, že pohyb je periodický s periódou  $\tau_E$  a vo štvrtej rovnici sme zaviedli strednú súradnicu  $\langle x \rangle$  orbity. Ak využijeme Bohrovu-Sommerfeldovu kvantovaciu podmienku  $\oint p dx = (n + \gamma)h$ , potom odtiaľto dostaneme

$$\langle x \rangle_n = (n + \gamma)a, \quad \langle x \rangle_{n+1} - \langle x \rangle_n = a.$$

To znamená, že ku každej elementárnej bunke kryštálu prislúcha jeden Blochov oscilátor. Keďže v kryštáli existuje makroskopické elektrické pole, rozdiel energií susedných Blochových oscilátorov bude  $\Delta\varepsilon = eEa$ . Teda energetické spektrum študovaného pásu pozostáva zo sady rovnako vzdialených hladín. Tieto hladiny vytvárajú tzv. **Wannierov-Starkov rebrík**.

Wannierov-Starkov rebrík možno pozorovať spektroskopickými metódami. Podmienkou jeho vzniku je zanedbateľnosť medzipásových prechodov a tiež nerovnosť  $\tau_E < \tau$ , t.j. perióda Blochovej oscilácie  $\tau_E$  musí byť kratšia než relaxačný čas elektrónov  $\tau$ . Túto nerovnosť možno alternatívne písať v tvare

$$\boxed{\frac{h}{\tau} < eEa.} \quad (5)$$

To znamená, že elektrické pole musí byť silné a relaxačný čas  $\tau$  musí byť dlhý (t.j. vzorka musí byť čistá a teplota nízka). Wannierov-Starkov rebrík bol najlepšie pozorovaný v supermriežkach, t.j. v systémoch s veľkou mriežkovou konštantou  $a$ , kedy nie sú potrebné extrémne hodnoty  $E$  a  $\tau$ .

### Zenerovo tunelovanie

Skúmame opäť jednorozmerný kryštál vo vonkajšom elektrickom poli  $E$  v priblížení takmer voľných elektrónov. Nech elektrón sa pohybuje v  $n$ -tom páse so šírkou pásu  $\varepsilon_0$  a zakázaný pás medzi  $n$ -tým a  $n + 1$ -vým pásom je  $\Delta$ . Analýza ukazuje (pozri cvičenia), že pravdepodobnosť (tzv. Zenerovo) tunelovania elektrónu pod vplyvom poľa  $E$  z  $n$ -tého pásu do  $n + 1$ -vého pásu je zanedbateľná, ak

$$\boxed{eEa < \frac{\Delta^2}{\varepsilon_0}.} \quad (6)$$

Wannierov-Starkov rebrík je teda pozorovateľný, iba ak  $\frac{\hbar}{\tau} < eEa < \frac{\Delta^2}{\varepsilon_0}$ . Túto nerovnosť možno splniť iba v materiáloch, pre ktoré  $\frac{\hbar}{\tau} \ll \frac{\Delta^2}{\varepsilon_0}$ .

### Cvičenia

1. Skonstruujte Wannierove vlnové funkcie pre jednorozmerný kryštál dĺžky  $L = \mathcal{N}a$  s  $\mathcal{N}$  bunkami. Za Blochove funkcie vezmite  $\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$  s periodickými okrajovými podmienkami. Ako sa zmenia Wannierove funkcie, ak Blochove funkcie vezmeme s inými fázami, napr.  $\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik(x+a/2)}$  ?
2. Predpokladajúc ortonormalitu Blochových funkcií dokážte ortonormalitu Wannierových funkcií.
3. Ukážte, že disperzný zákon  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  definovaný rovnicou (2) predstavuje periodickú funkciu  $\mathbf{k}$ .
4. V priblížení obálkovej funkcie (pre daný pás) skúmame jednorozmerný kryštál s  $\mathcal{N} \gg 1$  bunkami a s otvorenými okrajovými podmienkami na koncoch kryštálu. Predpokladajte, že efektívny hamiltonián má tvar  $\varepsilon(-i\nabla) = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2$ . (a) Nakreslite obálkovú funkciu  $f(R)$  pre najnižší stav v páse. (b) Načrtnite plnú vlnovú funkciu  $\psi(x)$  toho istého stavu, ak za Wannierovu funkciu pre daný pás vezmeme  $w(x) \propto \sqrt{(\frac{a}{2})^2 - x^2}$  pre  $|x| \leq \frac{a}{2}$ .
5. Odhadnite priestorový rozmer  $\Delta x$  stavu z Wannierovo-Starkovho rebríka. Porovnajme podmienku pozorovateľnosti  $\Delta x < \ell$ , kde  $\ell$  je stredná voľná dráha elektrónu, s podmienkou (5).
- 6.\* Skúmajte časový vývoj dvojhladinového systému s od času závislým hamiltoniánom

$$H(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\varepsilon(t) & \Delta \\ \Delta & \varepsilon(t) \end{pmatrix},$$

kde  $\varepsilon(t) = eEvt$ . Predpokladajte, že v čase  $-\infty$  sa systém nachádza v základnom stave a nájdite pravdepodobnosť, že v čase  $+\infty$  systém pretuneloval do excitovaného stavu (Landauovo-Zenerovo tunelovanie). Vysvetlite, ako táto úloha súvisí s tunelovaním medzi pásmi a overte výsledok (6).

7.\* Výsledok (6) overte priamym výpočtom amplitúdy medzipásového tunelovania (3) v modeli Kroniga-Penneyho.

## 4 Vplyv neusporiadanosti na elektrónové stavy

Pod neusporiadanosťou rozumieme akúkoľvek odchýlku od ideálneho kryštálu: prímiesové atómy, dislokácie, rozhrania zŕn, atď. V neusporiadanom kryštáli neplatí Blochova veta a preto, striktne vzaté, o jeho spektre nevieme napr. povedať, či obsahuje dovolené a zakázané pásy energie.

V tejto prednáške sa obmedzíme na diskusiu najjednoduchšieho prípadu tzv. **substitučnej neusporiadanosti**. Ide o prípad, kedy je atomárna mriežka dobre definovaná, ale jej jednotlivé uzly sú náhodne obsadzované rôznymi atómami.<sup>10</sup> Budeme skúmať dva limitné prípady: slabú a silnú neusporiadanosť. V prípade slabej neusporiadanosti ukážeme, že neusporiadanosť spôsobuje konečnosť doby života elektrónov, ktorej dôsledkom je napríklad konečnosť vodivosti reálnych kovov. V prípade silnej neusporiadanosti vyložíme Andersonovu predstavu o lokalizácii elektrónov.

### Slabá neusporiadanosť

V neusporiadanom kryštáli blochovské stavy nie sú vlastnými stavmi hamiltoniánu. V prípade slabej neusporiadanosti však očakávame, že skutočné vlastné stavy sú kvalitatívne podobné blochovským stavom a prítomnosť neusporiadanosti možno zahrnúť pomocou poruchovej teórie.

#### Doba života elektrónov

V dôsledku rozptylu na prímiesných atómoch dochádza k rozptylom medzi rôznymi blochovskými stavmi. Elektrón pripravený v danom blochovskom stave preto v tomto stave zotrva iba konečný čas  $\tau_{\text{qp}}$ , ktorý nazývame dobou života v danom stave. Nech počet nečistôt je  $N_{\text{imp}}$  a nech potenciál prímiesi, t.j. odchýlka potenciálnej energie elektrónu v kryštáli s prímiesou od potenciálnej energie elektrónu v ideálnom kryštáli, je  $U(\mathbf{r})$ . Keďže sa obmedzujeme na tzv. potenciálový rozptyl elektrónov, v rozptylovom procese sa spin elektrónu nemení. Spinový stupeň voľnosti elektrónov preto v našich úvahách nehrá žiadnu rolu a v tejto prednáške o ňom nebudeme uvažovať.<sup>11</sup> Pre jednoduchosť sa naviac obmedzíme na štúdium materiálu s jedným vodivostným pásmom s disperzným zákonom  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$  a koncentráciou elektrónov  $n$ .

<sup>10</sup>Verí sa, že pre iné typy statickej neusporiadanosti dostávame kvalitatívne rovnaké výsledky.

<sup>11</sup>V prípade rozptylu elektrónov na magnetických prímiesiach sa spin vodivostného elektrónu môže v rozptylovom procese preklopiť. To vedie k netriviálnemu Kondovmu javu, ktorý v týchto prednáškach neskúmame.

Ak zanedbáme interferencie rozptylov na rôznych prímiesných atómoch, potom pravdepodobnosť  $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  rozptylu elektrónu zo stavu  $\mathbf{k}$  do stavu  $\mathbf{k}'$  za jednotku času bude  $N_{\text{imp}}$ -násobkom pravdepodobnosti rozptylu na jednej nečistote, ktorú v prípade malého prímiesného potenciálu  $U(\mathbf{r})$  možno počítať podľa **Fermiho zlatého pravidla** (takýto približný výpočet nazývame **Bornovou aproximáciou**).<sup>12</sup> Tak dostávame

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = N_{\text{imp}} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k} | H_{\text{imp}} | \mathbf{k}' \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}).$$

Všimnime si, že vďaka Diracovej delta-funkcii sú energie dopadajúceho a rozptýleného elektrónu rovnaké, keďže ide o **elastický rozptyl**.

Ak pri výpočte maticového elementu  $\langle \mathbf{k} | H_{\text{imp}} | \mathbf{k}' \rangle$  pre jednoduchosť Blochove vlnové funkcie nahradíme rovinnými vlnami  $\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , dostaneme  $\langle \mathbf{k} | H_{\text{imp}} | \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} U(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{V} U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$ , kde  $U_{\mathbf{q}}$  je Fourierova transformácia prímiesného potenciálu  $U(\mathbf{r})$ . Preto môžeme písať

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \approx \frac{2\pi n_{\text{imp}}}{\hbar V} |U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}),$$

kde sme zaviedli hustotu nečistôt  $n_{\text{imp}} = N_{\text{imp}}/V$ . **Doba života**  $\tau_{\text{qp}}(\varepsilon)$  **elektrónu** s energiou  $\varepsilon$  je daná súčtom pravdepodobností rozptylu do všetkých konečných stavov:

$$\boxed{\frac{1}{\tau_{\text{qp}}(\varepsilon)} = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}.$$

Pre jednoduchosť budeme ďalej predpokladať, že Fourierova komponenta prímiesného potenciálu  $U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$  závisí pri fixovanej energii elektrónu iba od rozptylového uhla  $\theta$ , t.j.  $U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} = U(\theta)$ . Zámenou sumy za integrál dostaneme

$$\frac{1}{\tau_{\text{qp}}(\varepsilon)} = \frac{2\pi n_{\text{imp}}}{\hbar} \int \frac{d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} |U(\theta)|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon).$$

Všimnime si, že  $\tau_{\text{qp}}$  je intenzívna veličina, ako aj má byť. Trojrozmernú integráciu cez  $\mathbf{k}'$  možno vykonať v krivočiarych súradniciach, kde jednou súradnicou je energia  $\varepsilon'$  a zvyšné dve súradnice popisujú body na dvojrozmernej ekvienergetickej ploche  $\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon'$ , teda  $\int d^3\mathbf{k}' = \int d\varepsilon' \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}'}=\varepsilon'} \frac{d^2\mathbf{k}'}{\hbar v_{\mathbf{k}'}}$ , pozri I.11. Vďaka delta-funkcii možno integráciu cez  $\varepsilon'$  explicitne vykonať, a preto výraz pre dobu života elektrónu možno písať v elegantnej forme

$$\frac{1}{\tau_{\text{qp}}(\varepsilon)} = \frac{n_{\text{imp}}}{(2\pi\hbar)^2} \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}'}=\varepsilon} \frac{d^2\mathbf{k}'}{v_{\mathbf{k}'}} |U(\theta)|^2.$$

V súlade s očakávaniami sa doba života elektrónov skraca pri raste koncentrácie prímiesi alebo pri zvýšení interakcie  $U$  medzi prímiesami a elektrónmi.

### Elektrická vodivosť

Prítomnosť rozptylových procesov spôsobuje konečnosť mernej elektrickej vodivosti materiálu. Jej veľkosť budeme hľadať riešením kváziklasickej Boltzmannovej rovnice pre distribučnú funkciu elektrónov  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  v elektrickom poli  $\mathbf{E}$ . V našich úvahách sa obmedzíme na stacionárne a priestorovo homogénne rozloženie elektrónov, v ktorom hľadaná distribučná funkcia  $f_{\mathbf{k}}$  bude iba funkciou hybnosti. Vtedy sa **Boltzmannova rovnica** redukuje na tvar

$$-\frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{coll}},$$

kde na pravej strane vystupuje zrážkový člen pre rozptyl elektrónov na prímiesiach.<sup>13</sup>

$$\left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \sum_{\mathbf{k}'} [W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'})].$$

<sup>12</sup>Fermiho zlaté pravidlo možno odvodiť aplikovaním nestacionárnej poruchovej teórie 1. rádu, pozri napr. kapitolu 9.3 v "Zelenej knihe". Ak je rozptyl silný, najnižší rád poruchovej teórie nestačí a rozptylový proces treba skúmať sofistikovanejšími technikami z teórie rozptylu.

<sup>13</sup>Striktne vzaté, iba elastické rozptylové procesy nepostačujú na vysvetlenie konečného odporu. Elektróny totiž prijímajú energiu od aplikovaného elektrického poľa, a teda ak by neexistovali neelastické procesy, ktorými by elektróny mohli odovzdávať energiu iným stupňom voľnosti, potom by sa elektróny museli donekonečna zahrievať. V našom výklade sme teda implicitne predpokladali, že sú prítomné aj neelastické rozptyly elektrónov (napríklad na fonónoch, pozri prednášky 15 a 16), ktoré zabezpečujú fixovanú teplotu (tzv. termalizáciu) elektrónov. Typický termalizačný čas označme ako  $\tau_E$ . Naviac sme implicitne postulovali, že  $\tau > \tau_E$ , t.j. že elektróny sú stále v tepelnej rovnováhe.



Rovnovážnu distribučnú funkciu elektrónov označme  $f_{\mathbf{k}}^0$  a vzťahom  $f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^0 + g_{\mathbf{k}}$  zaveďme odchýlku distribučnej funkcie od rovnováhy  $g_{\mathbf{k}}$ . Je zrejmé, že Taylorov rozvoj funkcie  $g_{\mathbf{k}}$  podľa mocnín aplikovaného poľa  $\mathbf{E}$  začína prvou mocninou. Pre malé aplikované polia (na štúdium ktorých sa obmedzíme) budeme preto predpokladať, že  $g_{\mathbf{k}}$  je úmerné  $\mathbf{E}$  a druhé a vyššie mocniny poľa budeme zanedbávať. Takto **linearizovaný zrážkový člen** môžeme písať v zjednodušenej forme

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(g_{\mathbf{k}'} - g_{\mathbf{k}}).$$

Využili sme pritom, že v rovnováhe zrážkový člen nemení distribučnú funkciu, a preto musí platiť  $W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}f_{\mathbf{k}'}^0(1 - f_{\mathbf{k}}^0) = W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}f_{\mathbf{k}}^0(1 - f_{\mathbf{k}'}^0)$ . Keďže pre elastické rozptyly platí  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}'}$  a preto aj  $f_{\mathbf{k}}^0 = f_{\mathbf{k}'}^0$ , spomínaná rovnovážna podmienka triviálne vyplýva z očividnej vlastnosti  $W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ .

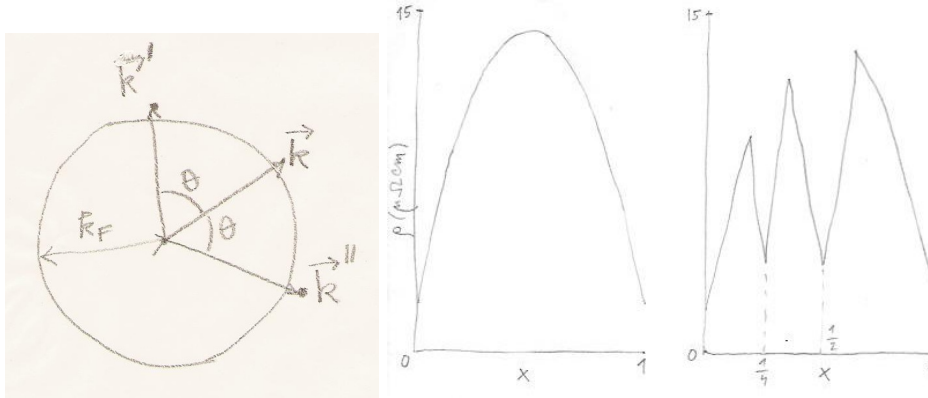
Odteraz budeme predpokladať, že odchýlková funkcia  $g_{\mathbf{k}}$  spĺňa nasledovnú rovnicu (v ďalšom výklade tento predpoklad overíme a nájdeme explicitný výraz pre tzv. **transportný relaxačný čas**  $\tau_{\mathbf{k}}$ ):

$$\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(g_{\mathbf{k}'} - g_{\mathbf{k}}) = -\frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau_{\mathbf{k}}}. \quad (7)$$

Ak v Boltzmannovej rovnici linearizujeme ľavú stranu a za zrážkový člen dosadíme predpoklad (7), dostaneme nasledovný výraz pre odchýlkovú funkciu  $g_{\mathbf{k}}$ :

$$g_{\mathbf{k}} = \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) \tau(\varepsilon) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (-e)\mathbf{E},$$

v ktorom sme navyše predpokladali, že transportný relaxačný čas  $\tau_{\mathbf{k}} = \tau(\varepsilon)$  nezávisí od smeru v  $\mathbf{k}$  priestore.



Obr. 6: Vľavo: rozptyl na nečistotách sa realizuje medzi stavmi s rovnakou energiou. Zobrazený je rozptyl elektrónu zo stavu  $\mathbf{k}$  v blízkosti Fermi plochy do stavu  $\mathbf{k}'$  s rozptylovým uhlom  $\theta$ . V strede: Merný odpor  $\rho(x)$  ako funkcia zloženia  $x$  rýchlo schladenej zliatiny  $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$  pri nízkych teplotách, kedy dominantným zdrojom rozptylu elektrónov je rozptyl na nečistotách. Pri rýchlom chladení sú body fcc mriežky náhodne obsadzované atómami Cu a Au. Zliatinu možno pripraviť pre všetky hodnoty  $x$ . Zhruba platí tzv. Nordheimovo pravidlo  $\rho \propto x(1-x)$ , ktoré možno zdôvodniť tým, že vzorky  $x=0$  a  $x=1$  sú nominálne čisté. Vpravo: merný odpor pomaly chladených zliatin. Minimá pri  $x=1/4$  a  $x=1/2$  zodpovedajú zliatinám  $\text{Cu}_3\text{Au}$  a  $\text{CuAu}$ , v ktorých sú atómy Au a Cu usporiadané do pravidelnej mriežky (tzv. supermriežky), a preto nespôsobujú rozptyl elektrónov. V supermriežke  $\text{Cu}_3\text{Au}$  obsadzujú atómy Au body sc mriežky, kým atómy Cu sa nachádzajú v stredoch stien elementárnych kociek. V supermriežke  $\text{CuAu}$  sa striedajú štvorcové roviny obsadené atómami Cu a Au. Keďže atóm Au je väčší než atóm Cu, supermriežka  $\text{CuAu}_3$ , ktorá by vznikla zámienou atómov v  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , nie je stabilná.

Teraz preskúmame konzistentnosť priblíženia relaxačného času, t.j. overíme, či nami získaná odchýlková funkcia  $g_{\mathbf{k}}$  spĺňa rovnicu (7). Ak uvážime, že  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m^*}$  a že rozptyl je elastický, ľahko nahliadneme, že k tomu bude stačiť, ak bude splnená rovnosť

$$\sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \frac{\mathbf{k}}{\tau(\varepsilon)}.$$

Ak však uvážime, že  $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  závisí len od uhla  $\theta$  medzi  $\mathbf{k}$  a  $\mathbf{k}'$ , potom je zrejmé, že vektor na ľavej strane je rovnobežný s  $\mathbf{k}$ .<sup>14</sup> Preto stačí porovnať jeho veľkosť s vektorom  $\mathbf{k}$ . Skalárnym vynásobením oboch strán vektorom  $\mathbf{k}$  zistíme, že obidva vektory sú rovnaké, ak<sup>15</sup>

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(1 - \cos \theta).$$

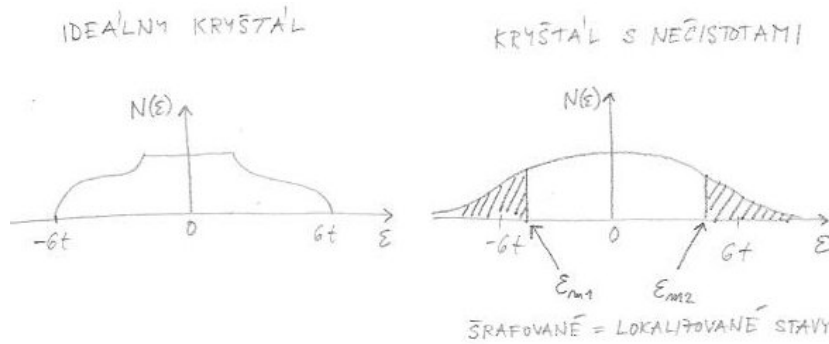
Z porovnania výrazov pre transportný relaxačný čas  $\tau(\varepsilon)$  a pre dobu života kvázičastice  $\tau_{qp}(\varepsilon)$  vidno, že kým k dobe života kvázičastice prispievajú všetky rozptylové procesy rovnako, k transportnému relaxačnému času prispievajú vďaka faktoru  $1 - \cos \theta$  dominantne rozptyly o veľké uhly  $\theta$ , kým príspevok dopredných rozptylov (t.j. rozptylov o malé uhly  $\theta$ ) je potlačený faktorom  $1 - \cos \theta \approx \theta^2/2$ .

Teraz teda poznáme odchýlkovú funkciu  $g_{\mathbf{k}}$  a identickým postupom ako v prednáške I.18 zistíme, že vodivosť kovu je daná Drudeho formulou, v ktorej  $\tau = \tau(\varepsilon_F)$  je transportný relaxačný čas pri Fermiho energii. Všimnime si, že príspevok rozptylu na nečistotách k  $\frac{1}{\tau}$  **nie je funkciou teploty**.

### Silná neusporiadanosť

#### Andersonova lokalizácia

Pri štúdiu prímiesových stavov v polovodičoch sme v I.19 ukázali, že príťažlivý coulombovský potenciál jednej (donorovej) prímiesi spôsobuje vznik viazaných stavov s energiou menšou ako minimálna energia študovaného pásu. Podobne, odpudivý coulombovský potenciál jednej (akceptorovej) prímiesi spôsobuje vznik tzv. antiviazaných stavov s energiou väčšou ako maximálna energia pásu.



Obr. 7: Vľavo: hustota stavov pre tesne viazané elektróny v dokonalom kryštáli bez porúch (pre konkrétnosť máme na mysli jednoduchú kubickú mriežku s preskokovým integrálom  $t$  medzi najbližšími susedmi, pozri I.14). Vpravo: hustota stavov v kryštáli s poruchami. V prítomnosti nečistôt sa pás dovolených energií rozšíri oproti hodnote  $12t$ . Všetky šrafované stavy na krajoch pásu sú lokalizované.

V prípade konečnej koncentrácie prímiesi je preto prirodzené očakávať, že oproti ideálnemu kryštálu sa rozšíri (pri nezmenenom celkovom počte stavov) pás dovolených energií. Netriviálnou predpoveďou Andersona je, že v neusporiadanom kryštáli existujú dve energie  $\varepsilon_{m1}$  a  $\varepsilon_{m2}$ , pre ktoré platí, že všetky elektrónové stavy s energiami  $\varepsilon < \varepsilon_{m1}$ , resp.  $\varepsilon > \varepsilon_{m2}$  (t.j. stavy v blízkosti oboch okrajov pásu) sú lokalizované, kým stavy s energiami  $\varepsilon_{m1} < \varepsilon < \varepsilon_{m2}$  (t.j. stavy v blízkosti stredu pásu) sú delokalizované, pozri obrázok 7. Teda energie  $\varepsilon_{m1}$ , resp.  $\varepsilon_{m2}$  oddeľujú vodivé elektrónové stavy od nevodivých a nazývame ich **medzami pohyblivosti**.

V kryštáloch s malou neusporiadanosťou sa medze pohyblivosti nachádzajú blízko k dolnému, resp. hornému okraju pásu; väčšina elektrónových stavov je teda delokalizovaná.<sup>16</sup> Pri zvyšovaní neusporia-

<sup>14</sup>Ku každému vektoru  $\mathbf{k}'$ , ktorý prispieva k ľavej strane, existuje totiž vektor  $\mathbf{k}''$ , ktorý je zrkadlovým obrazom vektora  $\mathbf{k}'$  voči rovine  $m$  obsahujúcej vektor  $\mathbf{k}$ , pričom rovina  $m$  je kolmá na rovinu definovanú vektormi  $\mathbf{k}$  a  $\mathbf{k}'$ , pozri obrázok 6. Ľahko nahliadneme, že súčet príspevkov vektorov  $\mathbf{k}'$  a  $\mathbf{k}''$  k ľavej strane má smer vektora  $\mathbf{k}$ .

<sup>15</sup>Podobným postupom ako pri diskusii o dobe života elektrónov možno ukázať, že transportný relaxačný čas možno počítat pomocou vzťahu

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} = \frac{n_{\text{imp}}}{(2\pi\hbar)^2} \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}'}=\varepsilon_{\mathbf{k}}} \frac{d^2\mathbf{k}'}{v_{\mathbf{k}'}} |U(\theta)|^2 (1 - \cos \theta).$$

<sup>16</sup>V odstavci pojednávajúcom o slabej neusporiadanosti sme skúmali iba tieto delokalizované stavy a lokalizované stavy v blízkosti okrajov pásu sme ignorovali.

danosti v kryštáli sa medze pohyblivosti  $\varepsilon_{m1}$  a  $\varepsilon_{m2}$  navzájom približujú, t.j. pomer počtu lokalizovaných stavov voči počtu delokalizovaných stavov rastie. Po prekročení medznej hodnoty neusporiadanosti sa všetky elektrónové stavy stanú lokalizovanými.

V lokalizovanej oblasti zavádzame tzv. **polomer lokalizácie**  $\xi$ , t.j. rozmer oblasti, v ktorej je vlnová funkcia lokalizovaná. Pri približovaní k medzi pohyblivosti polomer lokalizácie rastie a v bode prechodu kov-izolant (t.j. pri medzi pohyblivosti)  $\xi$  diverguje. Na záver tohto odstavca pripojme dve poznámky:

1. Andersonova lokalizácia je výsledkom zložitého interferenčného javu pri rozptyle elektrónu na rôznych prímiesiach. Preto lokalizácia môže nastať, iba ak na vzdialenostiach porovnateľných s polomerom lokalizácie  $\xi$  sa elektrón pohybuje koherentne, t.j. bez neelastických zrážok.
2. Andersonova lokalizácia silne závisí od rozmernosti systému. Ak zanedbáme interakcie medzi elektrónmi, potom podľa škálovacej teórie lokalizácie budú všetky stavy v jednorozmerných a dvojrozmerných systémoch lokalizované. Prechod kov-izolant (t.j. existencia medze pohyblivosti) je možný iba v trojrozmerných systémoch.<sup>17</sup>

### Vodivosť v lokalizovanom režime

Vo zvyšku tejto prednášky budeme skúmať mechanizmy vodivosti v prípade, kedy chemický potenciál  $\mu$  leží v oblasti lokalizovaných stavov. Obmedzíme sa na štúdium prípadu  $\mu < \varepsilon_{m1}$ . Pri nulovej teplote sú teda obsadené iba lokalizované stavy a vodivosť systému je nulová.

#### *Aktivačný mechanizmus vodivosti*

Pri konečnej teplote  $T$  budú tepelnou aktiváciou obsadené aj delokalizované elektrónové stavy, preto vodivosť vzorky  $\sigma$  bude konečná. Pri zmene teploty bude  $\sigma$  dominantne závisieť od počtu delokalizovaných elektrónov:<sup>18</sup>

$$\sigma \propto \int_{\varepsilon_{m1}} \frac{d\varepsilon N(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1} \propto e^{-\frac{\varepsilon_{m1}-\mu}{T}},$$

kde sme zaviedli hustotu stavov  $N(\varepsilon)$  a v druhej rovnici sme predpokladali, že  $\varepsilon_{m1} - \mu \gg T$ . Všimnime si, že podobne ako v pásovom izolante, vodivosť rastie s teplotou a klesá so vzdialenosťou chemického potenciálu od medze pohyblivosti  $\varepsilon_{m1} - \mu$ .

#### *Preskokový mechanizmus vodivosti*

Elektrický prúd môže tiecť okrem aktivačného mechanizmu aj nasledovným spôsobom, ktorý nemá analóg v pásových izolantoch: elektrón v dôsledku zrážok s excitáciami systému, napríklad fonónmi, preskočí z jedného lokalizovaného stavu do susedného lokalizovaného stavu. Bez naloženého elektrického poľa takéto procesy generujú iba šumové prúdy, avšak v prítomnosti poľa prevládne pohyb elektrónov v jednom smere.

Teraz odhadneme veľkosť preskovej vodivosti. Rozmer vlnovej funkcie lokalizovaného stavu pri Fermiho energii je zhruba  $\xi$ . Vzdialenosť medzi ťažiskami počiatočného a konečného lokalizovaného stavu bude rádovo  $\xi$ , keďže preskoky na väčšie vzdialenosti budú vďaka lokalizovanému charakteru vlnových funkcií exponenciálne potlačené. Typický rozdiel energií medzi počiatočným a koncovým stavom označme  $\Delta_\xi$ . Keďže preskoky sú dôsledkom prítomnosti tepelne aktivovaných excitácií v systéme s energiou  $\Delta_\xi$ , napríklad fonónov, pre teplotnú závislosť vodivosti je prirodzené očakávať

$$\sigma \propto e^{-\frac{\Delta_\xi}{T}}.$$

Teda preskoková vodivosť je opäť v podstate tepelne aktivovaná, ibaže aktivačná energia nie je  $\varepsilon_{m1} - \mu$ , ale  $\Delta_\xi$ . Nakoniec odhadneme typický rozdiel energií  $\Delta_\xi$  medzi počiatočným a konečným stavom. Nech hustota stavov pri Fermiho energii  $\mu$  je  $N(0)$ . Potom v objeme  $\xi^3$  existuje v intervale energií  $\delta\varepsilon$  okolo Fermiho energie  $\delta N$  (lokalizovaných) stavov, pričom  $\delta N \sim N(0)\xi^3\delta\varepsilon$ . Pýtame sa, aký interval energií

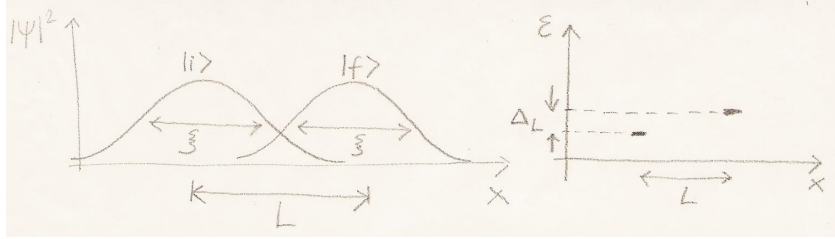
<sup>17</sup>Škálovaciu teóriu vykladáme napr. v IV.12. Explicitný výpočet pre jednorozmerné systémy prezentujeme v nasledujúcej prednáške. Stojí za zmienku, že nedávne experimenty v 2D systémoch naznačujú existenciu prechodu kov-izolant pri zmene parametrov, t.j. sú v spore so škálovacou teóriou. Nesúlad je zrejme spôsobený interakčnými efektami.

<sup>18</sup>Podobne ako v pásovom izolante alebo polovodiči je závislosť relaxačného času od teploty obvykle zanedbateľná oproti teplotnej závislosti počtu delokalizovaných elektrónov.

$\delta\varepsilon = \Delta_\xi$  musíme uvažovať, aby v objeme  $\xi^3$  existoval aspoň jeden konečný stav, t.j. aby  $\delta N \sim 1$ . Dostaneme nasledovný odhad

$$\Delta_\xi \sim \frac{1}{N(0)\xi^3}. \quad (8)$$

Spomeňme si, že pri približovaní Fermiho energie  $\mu$  k medze pohyblivosti polomer lokalizácie  $\xi$  diverguje. Preto v tejto limite dostaneme prirodzený výsledok, že aktivačná energia  $\Delta_\xi$  klesá nuly. Dá sa ukázať, že (aspoň) v tesnej blízkosti medze pohyblivosti preskokový mechanizmus dá väčší príspevok k vodivosti než aktivačný mechanizmus.<sup>19</sup>



Obr. 8: Vľavo: Preskok medzi počiatočným lokalizovaným stavom  $|i\rangle$  a koncovým stavom  $|f\rangle$ , ktorých ťažiská sú vo vzdialenosti  $L$ . Vpravo: energie stavov  $|i\rangle$  a  $|f\rangle$  sa líšia o  $\Delta_L$ .

#### Skákanie s premenlivou dĺžkou (variable range hopping)

Skúmame opäť preskokový mechanizmus, ale teraz pripustíme skoky s dĺžkou  $L > \xi$ . V takomto prípade bude vodivosť systému so skokmi dĺžky  $L$  zhruba daná vzťahom

$$\sigma \propto e^{-\frac{2L}{\xi}} e^{-\frac{\Delta_L}{T}},$$

kde prvý faktor popisuje prekryv medzi dvomi vlnovými funkciami rozmeru  $\xi$ , ktorých ťažiská sú vzdialené o  $L$ , pozri obrázok 8. Druhý faktor zohľadňuje, že pri skákaní do vzdialenosti  $L$  bude aktivačná energia daná vzťahom (8), v ktorom namiesto  $\xi$  treba písať  $L$ .

Všimnime si teraz, že pre dlhé skoky je aktivačná bariéra  $\Delta_L$  nízka, ale prekryv je malý. Naopak, pre krátke skoky je prekryv veľký, ale aktivačná bariéra je veľká. Skoky majú optimálnu dĺžku, ak vzhľadom na  $L$  minimalizujeme výraz

$$\frac{2L}{\xi} + \frac{\Delta_L}{T} = \frac{2L}{\xi} + \frac{1}{N(0)L^3T}.$$

Minimum sa dosahuje pre  $\frac{L}{\xi} \sim \left(\frac{\Delta_\xi}{T}\right)^{1/4}$  a hodnota vodivosti v minime je

$$\sigma \propto e^{-\left(\frac{\Delta_\xi}{T}\right)^{1/4}}.$$

Všimnime si netriviálnu závislosť vodivosti od teploty pre skoky s premenlivou dĺžkou.

#### Porovnanie efektivity vodivostných mechanizmov

Nakoniec si položíme otázku, kedy vo vodivosti dominujú obyčajné preskoky a kedy preskoky s premenlivou dĺžkou. K tomu treba porovnať veľkosti exponentov vo výrazoch pre  $\sigma$ . Dostaneme nasledovný výsledok:

- Pre teploty  $T < \Delta_\xi$  je  $(\Delta_\xi/T)^{1/4} < \Delta_\xi/T$  a preto dominujú preskoky s premenlivou dĺžkou; v tejto teplotnej oblasti je  $L > \xi$ . S rastúcou teplotou optimálna dĺžka skoku klesá.
- Pre teploty  $T > \Delta_\xi$  by sme pre skoky premenlivej dĺžky dostali  $L < \xi$ ; pre takéto malé dĺžky skoku však naša analýza neplatí. V tejto oblasti teplôt sa realizuje obyčajná preskoková vodivosť s  $L \sim \xi$ .

<sup>19</sup>Podľa škálovacej teórie v blízkosti medze pohyblivosti totiž platí  $\xi \propto (\varepsilon_{m1} - \mu)^{-\nu}$ , preto  $\Delta_\xi \propto (\varepsilon_{m1} - \mu)^{3\nu}$ . Pomocou numerických simulácií bola nájdená hodnota kritického exponentu  $\nu \approx 1.57$ . To znamená, že v tesnej blízkosti medze pohyblivosti máme  $\Delta_\xi \ll \varepsilon_{m1} - \mu$ .

### Cvičenia

1. Ukážte, že ak zavedieme Fermiho rýchlosť  $v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*}$  a strednú voľnú dráhu elektrónov  $l = v_F \tau$ , potom Drudeho formulu pre mernú vodivosť možno zapísať v tvare  $\sigma = \frac{e^2}{3\pi^2 \hbar} k_F^2 l$ . Výhodou tohto tvaru je, že v materiáloch so známou koncentráciou elektrónov (a teda známym  $k_F$ ) je vodivosť parametrizovaná jediným parametrom  $l$  namiesto dvoch parametrov  $m^*$  a  $\tau$ . Ako uvidíme neskôr, v interagujúcich systémoch totiž od rozptylových procesov závisí nielen  $\tau$ , ale aj  $m^*$ , kým polomer  $k_F$  ostáva konštantný.
2. Z rozmerových dôvodov možno strednú voľnú dráhu  $l$  pre rozptyl na prímiesiach s koncentráciou  $n_{\text{imp}}$  zapísať ako  $\frac{1}{l} = n_{\text{imp}} \mathcal{S}_{\text{tot}}$ , kde plocha  $\mathcal{S}_{\text{tot}}$  má v limite nízkych koncentrácií  $n_{\text{imp}}$  význam celkového účinného prierezu pre rozptyl na jednej nečistote. Plocha  $\mathcal{S}_{\text{tot}}$  je daná integrálom cez priestorový uhol z diferenciálnych účinných prierezov  $\mathcal{S}(\theta)$  váhovaných transportným faktorom  $1 - \cos \theta$ , čiže  $\mathcal{S}_{\text{tot}} = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta (1 - \cos \theta) \mathcal{S}(\theta)$ . Porovnaním s výrazom pre transportný relaxačný čas nájdete výraz pre  $\mathcal{S}(\theta)$  v Bornovej aproximácii.
3. Z dát v tabuľke 1 vypočítajte účinné prierezy  $\mathcal{S}_{\text{tot}}$  pre prímiesné atómy a porovnajzte ich s rozmermi atómu. Kvalitatívne zdôvodnite závislosť  $\mathcal{S}_{\text{tot}}$  od typu prímiesného atómu. Prečo je rozptyl na ľavej strane tabuľky silnejší než na pravej strane?

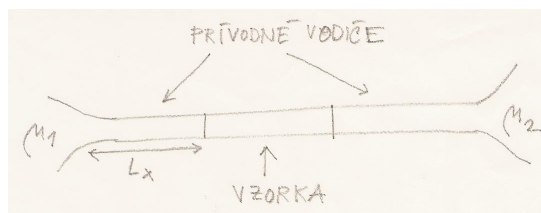
prímies	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
$\Delta\rho [10^{-8}\Omega\text{m}]$	9.3	6.35	1.25	0	0.32	1.42	3.8	6.8

Tabuľka 1: Prírastok merného elektrického odporu medi vyvolaný prítomnosťou rôznych prímiesí. Vo všetkých prípadoch je koncentrácia prímiesí  $n_{\text{imp}} = 0.01n_{\text{Cu}}$ .

4. Pohyb elektrónov v neusporiadanom kryštáli možno popísať poruchovou teóriou, ak  $k_F l \gg 1$ , pretože vtedy sa vlnová funkcia môže kvalitatívne podobať na rovinnú vlnu. Prechod do lokalizovaného režimu preto očakávame pri  $k_F l \sim 1$ . V Bornovej aproximácii rozhodnite, v akej oblasti  $k_F$  môže nastať lokalizácia. Výsledok porovnajzte s obrázkom 7.<sup>20</sup> Možno takto vysvetliť existenciu obidvoch medzí pohyblivosti  $\varepsilon_{m1}$  aj  $\varepsilon_{m2}$ ?
5. Nech  $\psi_n(\mathbf{R})$  je amplitúda pravdepodobnosti, že elektrón vo vlastnom stave  $n$  neusporiadaného kryštálu sa nachádza vo Wannierovom orbitáli  $\mathbf{R}$ . Predpokladajme, že vlnová funkcia  $\psi_n(\mathbf{R})$  je normovaná, t.j. nech  $\sum_{\mathbf{R}} |\psi_n(\mathbf{R})|^2 = 1$ . Ukážte, že veličinu  $I_n = \sum_{\mathbf{R}} |\psi_n(\mathbf{R})|^4$  možno použiť na odlíšenie lokalizovaných a delokalizovaných stavov. Návod: pre oba typy stavov v limite  $\mathcal{N} \rightarrow \infty$  (kde  $\mathcal{N}$  je celkový počet Wannierových orbitálov v kryštáli) odhadnite veľkosť veličiny  $I_n$ .
6. Nech vodivosť skúmanej vzorky sa s teplotou mení podľa vzťahu  $\sigma \propto e^{-\Delta/T}$ . Akou experimentálnou technikou môžete rozlíšiť, či máte do činenia s pásovým izolantom alebo s Andersonovým izolantom?

## 5 Andersonova lokalizácia v jednorozmerných drôtoch

V tejto prednáške ukážeme, že v neusporiadanom jednorozmernom drôte sú všetky stavy lokalizované. Predpokladáme pritom, že drôt je dostatočne krátky, aby sme mohli zanedbať všetky neelastické rozptyly elektrónov. Jediným rozptylovým procesom v drôte je teda elastický rozptyl na nečistotách.<sup>21</sup>



Obr. 9: Študovaná geometria. Jednorozmerná vzorka je cez dokonalé jednorozmerné prívodné vodiče napojená na rezervoáry 1 a 2.

<sup>20</sup>Na rozdiel od elektrónov, fotóny v dĺhvolnnej limite nie sú lokalizované, pretože účinný prierez pre Rayleighov rozptyl  $\mathcal{S} \propto \omega^4$ , pozri prednášku 24.

<sup>21</sup>Podrobnejší výklad čitateľ nájde napr. v P. Markoš and C. M. Soukoulis, Wave Propagation, Princeton University Press 2008. T. Bzdušek a P. Markoš mi pomohli odstrániť niektoré nepresnosti výkladu, za čo im ďakujem.

### Landauerova-Soukoulisova formula

Skúmame prúd tečúci cez jednorozmerný drôt, t.j. drôt s dostatočne malými priečnymi rozmermi. Pohyb v týchto priečných smeroch nech je obmedzený na najnižšiu kvantovú hladinu. Takýto drôt nazývame jedнокanálovým. Predpokladáme, že drôt možno rozdeliť na 3 oblasti: dokonalý ľavý prírodný vodič pripojený na ľavú elektródu s chemickým potenciálom  $\mu_1$ , skúmaný neusporiadaný vodič a napokon dokonalý pravý prírodný vodič pripojený na pravú elektródu s chemickým potenciálom  $\mu_2$ . Prúd tečúci zľava doprava je nesený elektrónmi pochádzajúcimi z ľavej elektródy, preto rozdeľovacia funkcia pre tieto elektróny je  $f(\varepsilon_k - \mu_1)$ . Veľkosť prúdu budeme vyhodnocovať v ľavom prírodnom vodiči s dĺžkou  $L_x$ . Ak grupová rýchlosť elektrónu v stave  $k$  je  $v_k$ , potom čas, za ktorý elektrón v stave  $k$  prejde cez ľavý prírodný vodič, je  $L_x/v_k$ . Prúd častíc, ktoré sa dostanú až do pravého prírodného vodiča preto je

$$J_{1 \rightarrow 2} = 2 \sum_k \frac{1}{L_x/v_k} \mathcal{T}_k f(\varepsilon_k - \mu_1) = 2 \int \frac{dk}{2\pi} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \mathcal{T}_k f(\varepsilon_k - \mu_1) = \frac{2}{h} \int d\varepsilon \mathcal{T}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu_1),$$

kde  $\mathcal{T}_k$  je pravdepodobnosť transmisie cez neusporiadaný drôt pre elektrón v stave  $k$ . Faktor 2 zohľadňuje spin elektrónov. Prúd častíc  $J_{2 \rightarrow 1}$ , ktoré prichádzajú sprava, je daný takou istou formulou, ale s chemickým potenciálom  $\mu_2$ . Celkový elektrický prúd cez drôt potom je<sup>22</sup>

$$I = -e(J_{1 \rightarrow 2} - J_{2 \rightarrow 1}) = -\frac{2e}{h} \int d\varepsilon \mathcal{T}(\varepsilon) [f(\varepsilon - \mu_1) - f(\varepsilon - \mu_2)] = -\frac{2e}{h} \mathcal{T}(\varepsilon_F) (\mu_1 - \mu_2) = \frac{2e^2}{h} \mathcal{T}(\varepsilon_F) V,$$

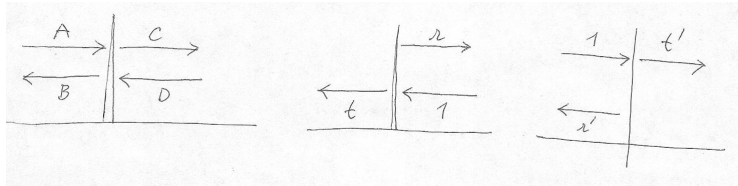
kde  $V = \phi_1 - \phi_2$  je rozdiel elektrochemických potenciálov medzi elektródami a  $\mathcal{T}(\varepsilon_F)$  je pravdepodobnosť transmisie pri Fermiho energii.<sup>23</sup> Pre odpor drôtu tak dostávame výsledok

$$R = \frac{V}{I} = \frac{h}{2e^2} \frac{1}{\mathcal{T}},$$

tzv. **Landauerovu-Soukoulisovu** formulu. Ak zavedieme odrazivosť drôtu pomocou vzťahu  $\mathcal{R} = 1 - \mathcal{T}$ , odpor drôtu môžeme zapísať ako súčet dvoch príspevkov:

$$R = \frac{h}{2e^2} + \frac{h}{2e^2} \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{T}}.$$

Prvý príspevok, ktorý je nezávislý od transmisie drôtu a je prítomný aj pre ideálny drôt s nulovou odrazivosťou  $\mathcal{R}$ , nazývame **kontaktný odpor**. Dá sa ukázať, že tento príspevok je odporom kontaktov.<sup>24</sup> Druhý príspevok je intrinzičný, tzv. **štvorbodový odpor** drôtu. V tejto prednáške budeme študovať štvorbodový odpor drôtu s prímiesami.



Obr. 10: Rozptyl na jednej bariére. Vľavo: geometrický význam amplitúd  $A, B, C, D$  v rovnici (9). V strede: definícia amplitúd  $t, r$  pre prechod a odraz pri dopade na bariéru sprava. Vpravo: definícia amplitúd  $t', r'$  pre prechod a odraz pri dopade na bariéru zľava.

### Rozptyl na jednej bariére

Skúmame riešenia SchR pre voľný elektrón pri energii  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  v prítomnosti jednej bariéry v okolí  $x = 0$ . Naľavo a napravo od bariéry budeme vlnovú funkciu elektrónu hľadať v tvare

$$\psi(x < 0) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}; \quad \psi(x > 0) = Ce^{ikx} + De^{-ikx}, \quad (9)$$

<sup>22</sup>Striktne vzaté, k prúdu  $J_{1 \rightarrow 2}$  prispievajú aj elektróny, ktoré sa od neusporiadanej oblasti odrazia. Tento odrazený prúd však následne prispieva k prúdu  $J_{2 \rightarrow 1}$ , čiže jeho príspevok k celkovému prúdu  $I$  je nulový.

<sup>23</sup>Pre jednoduchosť predpokladáme, že teploty v oboch elektródach sú rovnaké. Predpokladali sme navyše, že naložené napätie  $V$  je inifinitezímálne malé. Zaujímame sa totiž iba o tzv. lineárnu vodivosť, t.j. lineárny koeficient v Taylorovom rozvoji  $I = GV + G_2V^2 + \dots$

<sup>24</sup>Tento výsledok sa ukazuje napríklad vo výberovej prednáške o mezoskopickéj fyzike.

kde  $A, D$  sú amplitúdy vln dopadajúcich na bariéru a  $B, C$  sú amplitúdy vln odchádzajúcich od bariéry. Zaveďme teraz amplitúdu prechodu  $t$  a amplitúdu odrazu  $r$  pre elektrón dopadajúci na bariéru sprava. Podobne nech  $t'$  a  $r'$  sú amplitúdy prechodu a odrazu pre časticu nalietaujúcu na bariéru zľava. Potom amplitúdy odlietavajúcich vln  $B, C$  možno vyskladať z amplitúd dopadajúcich vln nasledovne:

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r' & t \\ t' & r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}, \quad (10)$$

kde sme zaviedli **maticu rozptylu**  $S$  (scattering matrix). Pre bezrozmerný štvorbodový odpor jednej bariéry  $\rho$  definovaný vzťahom  $R_{4b} = \frac{\hbar}{2e^2}\rho$  potom platí  $\rho = \frac{|r|^2}{|t|^2}$ .

### Vlastnosti matice rozptylu

#### Zachovanie počtu častíc

Prúdovú hustotu možno počítat zo vzťahu  $j = \frac{-i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)$ . Prúdová hustota elektrónov naľavo od bariéry je  $\frac{\hbar k}{m}(|A|^2 - |B|^2)$ , kým napravo od bariéry je to  $\frac{\hbar k}{m}(|C|^2 - |D|^2)$ . Zo zákona zachovania počtu elektrónov teda dostávame  $|A|^2 + |D|^2 = |B|^2 + |C|^2$ , čiže

$$(A^*, D^*) \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix} = (B^*, C^*) \begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = (A^*, D^*) S^\dagger S \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix},$$

kde sme v druhej rovnici vyjadrili  $B, C$  cez  $A, D$  pomocou  $S$ -matice. Prvý a posledný výraz sa majú rovnať pre všetky  $A, D$ . Tak dostaneme podmienku pre  $S$ -maticu  $S^\dagger S = \mathbf{1}$ , alebo explicitne

$$|r|^2 + |t|^2 = |r'|^2 + |t'|^2 = 1; \quad r't^* + r^*t' = 0. \quad (11)$$

#### Inverzia času

Predpokladajme, že hamiltonián popisujúci pohyb elektrónu je reálny,<sup>25</sup>  $H = H^*$ . Potom ak  $\psi$  je riešenie SchR,  $H\psi = \varepsilon\psi$ , potom aj  $\psi^*$  je riešením tej istej SchR s tou istou vlastnou energiou. To však znamená, že náš rozptylový problém má aj riešenie

$$\psi(x < 0) = B^*e^{ikx} + A^*e^{-ikx}; \quad \psi(x > 0) = D^*e^{ikx} + C^*e^{-ikx}.$$

Ale amplitúdy odlietajúcich vln  $A^*, D^*$  sa musia dať vyjadriť pomocou dopadajúcich vln  $B^*, C^*$  a pôvodnej  $S$ -matice:

$$\begin{pmatrix} A^* \\ D^* \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} B^* \\ C^* \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix} = S^* \begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = S^* S \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix},$$

kde druhá rovnica vznikla z prvej rovnice komplexným združením a využili sme tiež rovnicu (10). Keďže druhá rovnica musí platiť pre všetky  $A, D$ , musí byť  $S^* S = \mathbf{1}$ , alebo explicitne

$$|r|^2 + |t|^2 = |r'|^2 + |t'|^2 = 1; \quad r'^*t + rt^* = r't'^* + r^*t' = 0. \quad (12)$$

Porovnaním rovníc (11,12) napokon dostaneme nasledovné podmienky pre  $t, r, t', r'$ :

$$\boxed{|r|^2 + |t|^2 = 1; \quad t' = t; \quad r' = -\frac{t}{t^*}r^*}. \quad (13)$$

#### Rozptyl na posunutej bariére

Nech tá istá bariéra je posunutá do bodu  $x = l$ . Opäť predpokladajme, že vlnová funkcia pred a za bariérou má tvar

$$\psi(x < l) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}; \quad \psi(x > l) = Ce^{ikx} + De^{-ikx}.$$

Zaveďme súradnice  $x' = x - l$ . Pre vlnové funkcie v oblastiach  $x' < 0$  a  $x' > 0$  tak dostaneme

$$\psi(x' < 0) = A'e^{ikx'} + B'e^{-ikx'}; \quad \psi(x' > 0) = C'e^{ikx'} + D'e^{-ikx'},$$

<sup>25</sup>Pre častice so spinom treba žiadať nezávislosť systému voči otočeniu smeru plynutia času.

kde  $A' = Ae^{ikl}$ ,  $B' = Be^{-ikl}$ ,  $C' = Ce^{ikl}$  a  $D' = De^{-ikl}$ . V čiarkovaných súradniciach však bude rozptyl popísaný už zavedenou  $S$ -maticou:

$$\begin{pmatrix} B' \\ C' \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A' \\ D' \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} e^{-ikl} & 0 \\ 0 & e^{ikl} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} e^{ikl} & 0 \\ 0 & e^{-ikl} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}.$$

Preto matica  $\bar{S}$  popisujúca rozptyl na bariére posunutej o  $l$  je daná vzťahom

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \bar{S} \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}; \quad \bar{S} = \begin{pmatrix} e^{ikl} & 0 \\ 0 & e^{-ikl} \end{pmatrix} S \begin{pmatrix} e^{ikl} & 0 \\ 0 & e^{-ikl} \end{pmatrix}.$$

Ak rozpíšeme posledný vzťah medzi  $S$  a  $\bar{S}$  po zložkách, pre amplitúdy prechodu a odrazu  $\bar{t}, \bar{t}', \bar{r}, \bar{r}'$  na posunutej bariére dostaneme

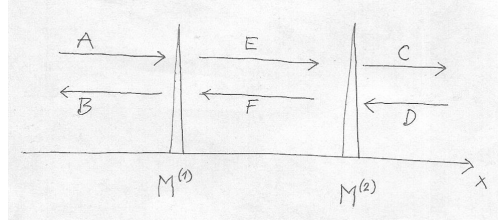
$$\boxed{\bar{t} = \bar{t}' = t; \quad \bar{r} = e^{-2ikl}r; \quad \bar{r}' = e^{2ikl}r'.} \quad (14)$$

### Prenosová matica

Namiesto  $S$ -matice bude užitočné skúmať tzv. **prenosovú maticu**  $M$  (transfer matrix), ktorá dáva do súvisu amplitúdy vln  $A, B$  na ľavej strane bariéry s amplitúdami  $C, D$  na pravej strane bariéry:

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}; \quad M = \begin{pmatrix} t' - rr'/t & r/t \\ -r'/t & 1/t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/t^* & r/t \\ r^*/t^* & 1/t \end{pmatrix}.$$

Explicitný výraz pre  $M$  sme pritom získali rozriešením systému rovníc (10) pre neznáme  $C, D$ . Posledná rovnica platí, ak uvážime zachovanie počtu častíc a symetriu voči inverzii času. Všimnime si, že bezrozmerný odpor  $\rho$  bariéry popísanej prenosovou maticou  $M$  je daný zložkou  $M_{12}$ , t.j.  $\rho = |M_{12}|^2$ .



Obr. 11: Geometrický význam amplitúd  $A, B, C, D, E, F$  pre rozptyl na dvoch bariérach.

### Rozptyl na dvojbariérovom systéme

V dvojbariérovom systéme budeme skúmať tri oblasti: ľavú a pravú asymptotickú oblasť a medzibariérový priestor. Označme amplitúdy pravo- a ľavobežných vln  $e^{\pm ikx}$  v týchto oblastiach takto:  $A, B$  v ľavej oblasti,  $E, F$  medzi bariérami a  $C, D$  v pravej oblasti. Nech  $M^{(1,2)}$  sú prenosové matice pre obe bariéry. Potom

$$\begin{pmatrix} E \\ F \end{pmatrix} = M^{(1)} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = M^{(2)} \begin{pmatrix} E \\ F \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = M^{(2)}M^{(1)} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}.$$

Teda prenosovou maticou  $M$  pre sústavu bariér je súčin prenosových matíc jednotlivých bariér,  $M = M^{(2)}M^{(1)}$ . Nech matice  $M^{(2)}$  a  $M^{(1)}$  majú explicitný tvar

$$M^{(2)} = \begin{pmatrix} 1/t_2^* & r_2/t_2 \\ r_2^*/t_2^* & 1/t_2 \end{pmatrix}; \quad M^{(1)} = \begin{pmatrix} 1/t_1^* & r_1/t_1 \\ r_1^*/t_1^* & 1/t_1 \end{pmatrix}.$$

Ak použijeme parametrizáciu  $t_1 = |t_1|e^{i\chi_1}$ ,  $t_2 = |t_2|e^{i\chi_2}$ ,  $r_1 = |r_1|e^{i\phi_1}$  a  $r_2 = |r_2|e^{i\phi_2}$ , potom bezrozmerný odpor zloženej bariéry bude

$$\rho = |M_{12}|^2 = \left| \frac{r_1}{t_1 t_2^*} + \frac{r_2}{t_1 t_2} \right|^2 = \frac{\rho_1}{|t_2|^2} + \frac{\rho_2}{|t_1|^2} + 2 \frac{\sqrt{\rho_1 \rho_2}}{|t_1| |t_2|} \cos(\phi_1 - \phi_2 + 2\chi_2),$$



kde v poslednej rovnici sme individuálne odpory jednotlivých bariér označili  $\rho_i = |r_i|^2/|t_i|^2$ ,  $i = 1, 2$ . Ak napokon využijeme identitu  $\frac{1}{|t_i|^2} = \frac{|t_i|^2 + |r_i|^2}{|t_i|^2} = 1 + \rho_i$ , dostaneme pre bezrozmerný odpor zloženej bariéry výraz

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + 2\rho_1\rho_2 + 2\sqrt{\rho_1\rho_2(1 + \rho_1)(1 + \rho_2)} \cos(\phi_1 - \phi_2 + 2\chi_2). \quad (15)$$

V klasickom prípade je odpor sériového zapojenia jednoducho súčtom odporov. Preto klasický odpor dvojbariérového systému by bol  $\rho_1 + \rho_2$ . Náš výsledok ukazuje, že kvantovomechanický odpor dvojbariérového systému je odlišný. Rozdiel je spôsobený interferenciou vln rozptýlených na rôznych bariérach. Ako uvidíme, jedným z dôsledkov je, že odpor neusporiadaného drôtu nerastie s dĺžkou drôtu lineárne, ale omnoho rýchlejšie.

### Koherentné sčítavanie odporov: Andersonova lokalizácia

Skúmame teraz odpor drôtu v nasledovnej modelovej situácii. Nech v drôte sa nachádza súbor identických, ale náhodne umiestnených bariér, ktorých individuálny odpor je  $\rho_1$ . Našou úlohou je nájsť odpor drôtu dĺžky  $L \gg a$  s  $N = L/a$  bariérami, kde  $a$  je priemerná vzdialenosť medzi bariérami.

Budeme postupovať nasledovne. Predpokladáme, že odpor  $\rho_n$  drôtu s  $n$  bariérami poznáme. Potom odpor drôtu s  $n + 1$  bariérami môžeme počítať pomocou dvojbariérovej formuly (15):

$$\rho_{n+1} = \rho_n + \rho_1 + 2\rho_n\rho_1 + 2\xi_n\sqrt{\rho_n(1 + \rho_n)\rho_1(1 + \rho_1)}, \quad (16)$$

kde  $\xi_n$  je náhodné číslo z intervalu  $\langle -1, 1 \rangle$ . Ak budeme predpokladať, že stredná hodnota  $\bar{\xi}_n = 0$ , potom pre ustrednený odpor  $\bar{\rho}_n$  dostaneme iteračnú rovnicu

$$\bar{\rho}_{n+1} = \bar{\rho}_n + \rho_1 + 2\bar{\rho}_n\rho_1,$$

ktorú prepíšeme pomocou parametra  $\Lambda = 1 + 2\rho_1$  do tvaru  $\bar{\rho}_{n+1} = \Lambda\bar{\rho}_n + \rho_1$ . Ľahko overíme, že riešením tohto problému s počiatočnou podmienkou  $\bar{\rho}_{n=1} = \rho_1$  je

$$\bar{\rho}_n = \frac{1}{2}(\Lambda^n - 1) = \frac{1}{2}(e^{n \ln \Lambda} - 1)$$

Ustrednený bezrozmerný (štvorbodový) odpor drôtu dĺžky  $L$  potom bude

$$\bar{\rho}(L) = \frac{1}{2}(e^{2L/\xi} - 1),$$

kde dĺžka  $\xi = \frac{2a}{\ln(1+2\rho_1)}$  má význam polomeru lokalizácie: ak dĺžka vzorky je menšia než  $\xi$ , potom  $\rho(L) \approx L/\xi$  a drôt sa správa ako klasický Ohmov odpor, pretože  $\rho$  rastie s dĺžkou drôtu lineárne. Ak však  $L > \xi$ , potom odpor drôtu rastie s dĺžkou exponenciálne. Inými slovami, vodivosť  $G$  klesá exponenciálne. To možno interpretovať ako dôsledok lokalizácie elektrónu na škále  $\xi$ : elektrón “necíti” rozdiel potenciálov medzi koncami vzorky.

### Cvičenia

- Nájdite strednú hodnotu prúdovej hustoty  $j = \frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)$  v stave  $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ .
- Explicitne vypočítajte amplitúdy  $t$ ,  $t'$ ,  $r$  a  $r'$  pre nasledovné modelové 1D úlohy: (a) bariéra s hamiltoniánom  $H' = U$  pre  $x \in (0, L)$ , kde  $U$  je konštantný potenciál; (b)\* problém s hamiltoniánom  $H = \frac{1}{2m}(p + mv(x))^2$ , kde  $v(x) = v$  vnútri bariéry  $x \in (0, L)$  a  $v = 0$  mimo bariéry.  $p = -i\hbar\frac{d}{dx}$  je operátor hybnosti. Akú symetriu má bariéra v tomto prípade? Výsledky porovnajte so vzťahmi (11) a (13).
- \* Nájdite symetrie prenosovej matice pre nasledovné úlohy: a) P symetrická bariéra  $H(L-x) = H(x)$ , b) PT symetrická bariéra  $H^*(L-x) = H(x)$ . c) Koľko nezávislých reálnych voľných parametrov popisuje prenosovú maticu v siedmich možných prípadoch vzhľadom na symetrie P, T a PT?
- Nech matica prenosu pre bariéru v počiatku je  $M_0$ . Ukážte, že matica prenosu pre takú istú bariéru v bode  $R$  potom je  $M_R = \Lambda(-R)M_0\Lambda(R)$ , kde  $\Lambda(R) = \begin{pmatrix} e^{ikR} & 0 \\ 0 & e^{-ikR} \end{pmatrix}$ . Ďalej ukážte, že pre maticu prenosu pre sústavu  $N$  rovnakých bariér v bodoch  $R_1 < R_2 < \dots < R_N$  platí

$$M = \Lambda(-R_N)M_0\Lambda(R_N - R_{N-1})M_0\Lambda(R_{N-1} - R_{N-2})\dots M_0\Lambda(R_2 - R_1)M_0\Lambda(R_1).$$

- Ukážte, že matica prenosu v prípade pravidelne rozmiestnených bariér v bodoch  $R_n = na$ , kde  $n = (1, \dots, N)$ , je  $M = \Lambda(-Na)K^N$ , kde  $K = M_0\Lambda(a)$  (použite výsledok predošlého cvičenia). Analýzou vlastných čísel matice  $K$  preskúmajte správanie štvorbodového odporu (t.j. maticového elementu  $M_{12}$ ) v limite veľkého počtu bariér  $N$ .

6. Iteračnú rovnicu (16) riešte numericky. Predpokladajte, že veličina  $\xi_n$  je náhodne rozložená v intervale  $(-1, 1)$ . Nájdite rozdeľovacie funkcie pre  $\rho_n$  a  $\ln \rho_n$  pri fixovanom  $n$ . Ktoré z rozdelení je zmysluplné a prečo? Určte strednú hodnotu  $\langle \ln \rho_n \rangle$  a porovnajte ju s teoreticky určenou hodnotou  $\ln \langle \rho_n \rangle$ . Výsledok zdôvodnite.

7.\* Skúmajte viazané a antiviazané povrchové stavy v polonekonečnom vodiči. Hľadajte exponenciálne tlmené riešenia:

(a) polonekonečného modelu Kroniga-Penneyho vo formalizme prenosovej matice.

(b) polonekonečného jednorozmerného modelu tesnej väzby zavedeného v prvom odstavci I.14. (V tomto prípade treba predpokladať existenciu konečného dodatočného potenciálu  $\Delta$  na poslednom mriežkovom bode.)

## 6 Hallov jav a cyklotrónová rezonancia

V tejto prednáške ukážeme, ako možno štúdiom transportných vlastností v magnetickom poli určiť základné elektrónové charakteristiky skúmaného materiálu: koncentráciu a znamienko nosičov náboja (pomocou Hallova javu) a efektívnu hmotnosť nosičov náboja (pomocou cyklotrónovej rezonancie).

### Tenzor vodivosti v magnetickom poli

Skúmajme vodivosť materiálov v prítomnosti aplikovaného magnetického poľa  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$  a žiadajme, aby aplikované elektrické pole malo harmonický časový priebeh,  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}e^{-i\omega t}$ . Úlohu budeme riešiť použitím formálne jednoduchej predstavy o driftovej rýchlosti zavedenej v I.17. Driftová rýchlosť  $\mathbf{v}$  je stredná efektívna rýchlosť elektrónu (po odčítaní interného pohybu vnútri Fermiho plochy). Inými slovami, driftová rýchlosť bude taká rýchlosť, pomocou ktorej možno prúdovú hustotu vyjadriť v tvare  $\mathbf{j} = -nev$ . Predpokladajme, že driftová rýchlosť spĺňa Newtonovu pohybovú rovnicu

$$m^* \left( \dot{\mathbf{v}} + \frac{\mathbf{v}}{\tau} \right) = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}).$$

Keďže ide o úlohu podobnú úlohe o vynútených kmitoch, budeme predpokladať, že  $\mathbf{v} \propto e^{-i\omega t}$ . Preto  $\dot{\mathbf{v}} = -i\omega\mathbf{v}$  a pohybovú rovnicu možno zapísať po zložkách v tvare

$$\begin{pmatrix} 1 - i\omega\tau & \omega_c\tau & 0 \\ -\omega_c\tau & 1 - i\omega\tau & 0 \\ 0 & 0 & 1 - i\omega\tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = -\frac{e\tau}{m^*} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix},$$

kde  $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$  je tzv. cyklotrónová frekvencia, t.j. frekvencia klasického kruhového pohybu nabitých častíc v magnetickom poli. Ak využijeme vzťah medzi  $\mathbf{v}$  a  $\mathbf{j}$  a definíciu tenzoru merného odporu  $\rho_{ik}$ ,  $E_i = \rho_{ik}j_k$ , dostaneme odtiaľto nasledovný výsledok pre tenzor merného odporu

$$\rho_{ik} = \frac{1}{\sigma_0} \begin{pmatrix} 1 - i\omega\tau & \omega_c\tau & 0 \\ -\omega_c\tau & 1 - i\omega\tau & 0 \\ 0 & 0 & 1 - i\omega\tau \end{pmatrix}, \quad (17)$$

kde  $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m^*}$  je Drudeho vodivosť v nulovom aplikovanom poli. Všimnime si, že diagonálne členy tenzora merného odporu nezávisia od aplikovaného magnetického poľa. Pre inverzný tenzor mernej elektrickej vodivosti teda dostávame

$$\sigma_{ik} = (\rho^{-1})_{ik} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_H & 0 \\ \sigma_H & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \quad (18)$$

pričom pre zložky tenzora mernej vodivosti  $\sigma_{ik}$  platí

$$\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_0} = \frac{1 - i\omega\tau}{(1 - i\omega\tau)^2 + (\omega_c\tau)^2}, \quad \frac{\sigma_H}{\sigma_0} = \frac{\omega_c\tau}{(1 - i\omega\tau)^2 + (\omega_c\tau)^2}, \quad \frac{\sigma_{zz}}{\sigma_0} = \frac{1}{1 - i\omega\tau}. \quad (19)$$

Stojí za zmienku, že tenzor mernej vodivosti spĺňa **Onsagerove vzťahy symetrie**  $\sigma_{ij}(B) = \sigma_{ji}(-B)$ , pozri I.17.

Nakoniec pripomeňme, že výsledky (18, 19) platia pre príspevky jedného pásu s izotropnou efektívnou hmotnosťou  $m^*$  a možno ich odvodiť napríklad riešením Boltzmannovej rovnice v priblížení relaxačného času.

### Výpočet tenzora vodivosti vo formalizme Boltzmannovej transportnej rovnice

Budeme predpokladať, že odchýlka distribučnej funkcie elektrónov od rovnovážnej distribučnej funkcie  $f_{\mathbf{k}}^0$  osciluje s budiacou frekvenciou, čiže distribučnú funkciu v prítomnosti aplikovaných polí možno zapísať v tvare  $f_{\mathbf{k}}(t) = f_{\mathbf{k}}^0 + g_{\mathbf{k}}e^{-i\omega t}$ .

**V priblížení relaxačného času** (s konštantným relaxačným časom  $\tau$ ) nadobudne Boltzmannova transportná rovnica tvar

$$-\frac{e}{\hbar}(\mathbf{E}e^{-i\omega t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} - i\omega g_{\mathbf{k}}e^{-i\omega t} = -\frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau}e^{-i\omega t}.$$

Ak teraz využijeme identitu  $\frac{1}{\hbar}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{k}} + \frac{1}{\hbar}\frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}}\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} + \frac{1}{\hbar}\frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}}$  a ak ďalej uvažíme, že  $g \propto \mathbf{E}$ , a preto zanedbáme člen úmerný súčinu  $g$  a  $\mathbf{E}$ , potom po využití identity  $(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{v} = 0$  môžeme Boltzmannovu rovnicu pre odchýlkovú funkciu  $g_{\mathbf{k}}$  zapísať v tvare

$$e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) = \left( i\omega - \frac{1}{\tau} + \frac{e}{\hbar} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) g_{\mathbf{k}}. \quad (20)$$

V ďalšom výklade budeme pre jednoduchosť predpokladať, že disperzný zákon študovaného materiálu je izotropný a parabolický s efektívnou hmotnosťou  $m^*$ , t.j.  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$ . Potom Fermiho plocha má guľový tvar a Boltzmannovu rovnicu možno riešiť pomocou ansatzu

$$g_{\mathbf{k}} = -e \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[ \tau_1 \mathbf{E} + \tau_2 \vec{\beta} \times \mathbf{E} \right],$$

kde  $\vec{\beta} = \frac{e\tau \mathbf{B}}{m^*}$  je bezrozmerné magnetické pole a  $\tau_{1,2}$  sú konštanty s rozmerom času, ktoré potrebujeme určiť.

Fyzikálny zmysel ansatzu pre  $g_{\mathbf{k}}$  je nasledovný. Odchýlkovú funkciu môžeme písať v tvare  $g_{\mathbf{k}} = \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) \Delta \epsilon_{\mathbf{k}}$ , kde  $\Delta \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \Delta \mathbf{k}$ , pričom  $\Delta \mathbf{k} = -\frac{e}{\hbar}(\tau_1 \mathbf{E} + \tau_2 \vec{\beta} \times \mathbf{E})$ . Preto pre rozdeľovaciu funkciu platí  $f_{\mathbf{k}}(t) = f^0(\epsilon_{\mathbf{k}}) + g_{\mathbf{k}} \approx f^0(\epsilon_{\mathbf{k}} - \Delta \epsilon_{\mathbf{k}}) = f^0(\epsilon_{\mathbf{k}} - \Delta \mathbf{k})$ , t.j. v prítomnosti aplikovaných polí je distribučná funkcia daná posunutou rovnovážnou funkciou. Člen úmerný  $\tau_1$  pritom popisuje posunutie Fermiho plochy v smere aplikovaného poľa  $\mathbf{E}$ , kým člen úmerný  $\tau_2$  posúva Fermiho plochu v smere vektora  $\vec{\beta} \times \mathbf{E}$ .

Derivovaním odchýlkovej funkcie podľa vlnového vektora dostávame

$$\frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} = -e \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) \frac{\hbar}{m^*} \left[ \tau_1 \mathbf{E} + \tau_2 \vec{\beta} \times \mathbf{E} \right] + \dots,$$

kde vybodkované členy sú rovnobežné s  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$  a ako také nevstupujú do pravej strany rovnice (20). V ďalšom výklade budeme oddelene skúmať prípady  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$  a  $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$ . Začnime prípadom  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{B}$ . V tomto prípade dostávame dosadením ansatzu pre  $g_{\mathbf{k}}$  do rovnice (20) výsledok

$$\tau_1 = \frac{\tau}{1 - i\omega\tau}, \quad \tau_2 = 0.$$

Na druhej strane, pre  $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$  dostávame

$$\tau_1 = \frac{\tau(1 - i\omega\tau)}{(1 - i\omega\tau)^2 + \beta^2}; \quad \tau_2 = \frac{\tau}{(1 - i\omega\tau)^2 + \beta^2}.$$

Prúdovú hustotu v systéme s objemom  $\mathcal{V}$  môžeme počítať pomocou vzťahu  $\mathbf{j} = \frac{-2e}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}}$ . Ak kartézské súradnice rýchlosti označíme  $v_{\mathbf{k}}^i$  a využijeme (pozri I.18), že

$$\frac{2e^2}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) v_{\mathbf{k}}^i v_{\mathbf{k}}^j = \frac{ne^2}{m^*} \delta_{ij},$$

potom vzťah medzi prúdovou hustotou a aplikovaným poľom môžeme písať v tvare  $j_i e^{-i\omega t} = \sigma_{ij} E_j e^{-i\omega t}$  s tenzorom mernej elektrickej vodivosti rovnakým ako v (18).

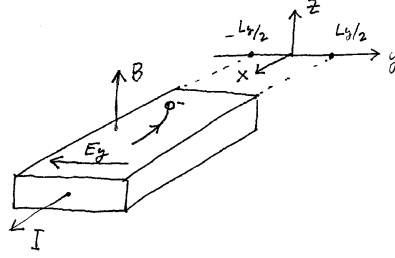
### Klasický Hallov jav

Pri analýze Hallovho javu sa obmedzíme na skúmanie statických polí, t.j. vezmeme  $\omega = 0$ . Uvažujme vzorku tvaru hranola s hranami rovnobežnými s osami  $x, y, z$ . Nech cez vzorku tečie prúd s hustotou  $\mathbf{j} = (j, 0, 0)$ .<sup>26</sup> Potom vo vzorke musí existovať elektrické pole, ktoré môžeme počítať zo vzťahu  $E_i = \rho_{ik} j_k$ . Tak dostaneme

$$E_x = \rho_{xx} j = \frac{1}{\sigma_0} j, \quad E_y = \rho_{yx} j = -\frac{\beta}{\sigma_0} j = -\frac{B}{ne} j,$$

teda vo vzorke musí existovať elektrické pole kolmé na smer pohybu elektrónov! Tento jav nazývame **Hallovým javom**. Podstata Hallovho javu je zrejماً z obrázku 12. Lorentzova sila  $-e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$  zakrivuje dráhy elektrónov nesúcich prúd, ktoré preto budú ubúdať pri kraji vzorky  $y = L_y/2$  a hromadiť sa pri kraji  $y = -L_y/2$ , v dôsledku čoho vznikne interné pole  $E_y$ . Prerozdeľovanie elektrónov sa ukončí v okamihu, kedy interné pole presne vykompenzuje Lorentzovu silu.

<sup>26</sup>V smeroch  $y, z$  vzorka nie je vodivo spojená s okolím a preto v týchto smeroch prúd netečie.



Obr. 12: Schematický náčrt geometrie, v ktorej sa pozoruje Hallov jav.

Nech rozmery hranola sú  $L_x, L_y, L_z$ . Potom v prítomnosti magnetického poľa nenulový prúd indukuje priečne (tzv. Hallovo) napätie  $V_H = \varphi(L_y/2) - \varphi(-L_y/2) = \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \nabla \varphi \cdot d\mathbf{r} = - \int_{-L_y/2}^{L_y/2} E_y dy = -E_y L_y$ . Ďalej definujeme tzv. Hallov odpor  $R_H = \frac{V_H}{I}$ , pre ktorý dostaneme  $R_H = \frac{-E_y L_y}{j L_y L_z} = -\frac{\rho_{yx}}{L_z} = \frac{B}{n L_z e}$ , čo môžeme zapísať v tvare

$$R_H = \frac{B}{n_{\square} e}, \quad (21)$$

kde  $n_{\square} = n L_z$  je koncentrácia elektrónov na jednotku plochy v rovine  $xy$ . Všimnime si, že odpor  $R_H$  je priamo úmerný aplikovanému poľu  $B$ . Pozoruhodné je, že  $R_H$  pre študovaný izotropný materiál s jedným vodivostným pásmom nezávisí ani od relaxačného času  $\tau$ , ani od efektívnej hmotnosti elektrónov  $m^*$ . Preto v takomto prípade možno klasický Hallov jav použiť na priame meranie koncentrácie nosičov náboja  $n$ .

Naše úvahy by sme mohli zopakovať pre prípad, kedy nosičmi náboja sú diery. Všetky výrazy by pritom zostali v platnosti, iba namiesto  $-e$  by sme všade museli písať  $e$ . Keďže  $R_H$  závisí od prvej mocniny  $e$ , meranie znamienka  $R_H$  preto umožňuje určiť znamienko nosičov náboja.

Ak k vodivosti skúmaného materiálu prispieva niekoľko pásov, Hallov odpor  $R_H$  bude pomerne komplikovanou funkciou parametrov jednotlivých pásov. Pre konkrétnosť skúmajme materiál s dvomi pásmi. Tento prípad sa realizuje napríklad v intrinzičných polovodičoch pri konečnej teplote. Tensor celkovej vodivosti takéhoto materiálu bude súčtom tenzorov vodivosti oboch pásov, pre ktoré použijeme výsledky (18,19). Do prvého rádu v magnetickom poli  $B$  preto môžeme písať:

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ik}^{(1)} + \sigma_{ik}^{(2)}; \quad \sigma_{ik}^{(1)} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & -\beta_1 \sigma_1 & 0 \\ \beta_1 \sigma_1 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{1z} \end{pmatrix}; \quad \sigma_{ik}^{(2)} = \begin{pmatrix} \sigma_2 & -\beta_2 \sigma_2 & 0 \\ \beta_2 \sigma_2 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{2z} \end{pmatrix},$$

kde jednotlivé pásy sú charakterizované vodivosťami v nulovom poli  $\sigma_1, \sigma_2$  a parametrami  $\beta_1 = \omega_{c1} \tau_1, \beta_2 = \omega_{c2} \tau_2$ . Ak teraz invertujeme tenzor celkovej vodivosti  $\sigma_{ik}$ , do prvého rádu v magnetickom poli  $B$  dostaneme pre Hallov odpor výsledok

$$R_H = -\frac{\rho_{yx}}{L_z} = \frac{1}{L_z} \frac{\beta_1 \sigma_1 + \beta_2 \sigma_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}$$

Všimnime si, že okrem hustôt  $n_{1,2}$  v dvojpásovom modeli  $R_H$  závisí aj od efektívnych hmotností elektrónov  $m_{1,2}^*$  a od relaxačných časov  $\tau_{1,2}$ . Parametre  $\beta$  pritom nadobúdajú kladné znamienko pre elektrónové pásy a záporné znamienko pre dierové pásy.

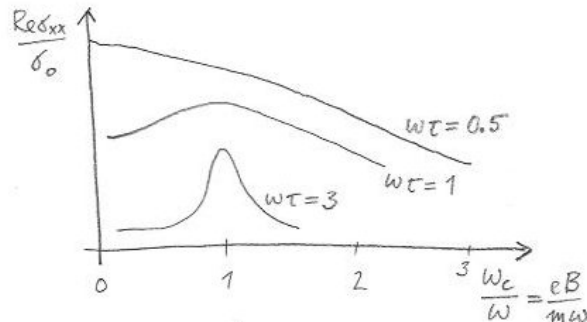
Hallov jav sa využíva na konštrukciu tzv. **Hallových sond**, t.j. kalibrovaných vzoriek so známou závislosťou Hallovoho odporu  $R_H$  od magnetického poľa. Hallove sondy sa používajú na presné merania magnetického poľa.

### Cyklotrónová rezonancia

Skúmajme teraz vzorku s jedným vodivostným pásmom s izotropnou efektívnou hmotnosťou  $m^*$  vo vonkajšom magnetickom poli  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ , na ktorú dopadá žiarenie s frekvenciou  $\omega$  lineárne polarizované v smere osi  $x$ . Ohmické straty (alebo absorbcia) sú dané časovo stredovaným súčinom  $\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}$ , ktorý je úmerný reálnej časti vodivosti  $\sigma_{xx}$ , pozri napr. I.21. Z rovnice (19) dostávame

$$\text{Re}[\sigma_{xx}] = \frac{(1 + \omega_c^2 \tau^2 + \omega^2 \tau^2) \sigma_0}{(1 + \omega_c^2 \tau^2 - \omega^2 \tau^2)^2 + 4\omega^2 \tau^2}.$$

Obrázok 13 ukazuje, že ak súčin  $\omega\tau$  je väčší než 1, potom pri fixovanej frekvencii žiarenia  $\omega$  a meniacom sa magnetickom poli  $B$  (t.j. pri premenlivej cyklotrónovej frekvencii  $\omega_c$ ) bude žiarenie silno absorbované pri splnení rezonančnej podmienky  $\omega = \omega_c$ . Zo známych hodnôt  $\omega$  a  $B$  potom možno určiť veľkosť efektívnej hmotnosti  $m^*$ .<sup>27</sup>



Obr. 13: Závislosť ohmických strát vo vzorke od magnetického poľa pre niekoľko hodnôt parametra  $\omega\tau$ .

Podmienky pozorovateľnosti cyklotrónovej rezonancie sú nasledovné:

1.  $\omega\tau > 1$  čiže v rezonancii  $\omega_c\tau > 1$ . Pri splnení tejto podmienky vykoná elektrón medzi zrážkami s nečistotami, fonónmi, alebo inými elektrónmi niekoľko otáčok v hybnostnom priestore. Táto podmienka si vyžaduje čisté vzorky (kvôli rozptylom na nečistotách) a nízke teploty (kvôli neelastickým rozptylom).
2.  $\omega > \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}$ , t.j. frekvencia žiarenia musí byť väčšia než plazmová frekvencia materiálu, inak žiarenie nepreniká dovnútra materiálu. Kvôli tejto podmienke je metóda nepoužiteľná v kovoch.
3. Frekvencia žiarenia musí byť porovnateľná s experimentálne dosiahnuteľnými cyklotrónovými frekvenciami.
4. Vodivosť  $\sigma_0$  nesmie byť primalá (kvôli pozorovateľnosti strát).

#### Cyklotrónová rezonancia v materiáloch s anizotropným parabolickým disperzným zákonom

Metódu cyklotrónovej rezonancie možno použiť na určenie tenzora efektívnej hmotnosti aj pre materiály s parabolickým, ale anizotropným disperzným zákonom

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_1^2}{m_1^*} + \frac{k_2^2}{m_2^*} + \frac{k_3^2}{m_3^*} \right).$$

Takýto disperzný zákon popisuje napríklad minimá vodivostného pásu kremíka. Tento výsledok ukážeme zovšeobecnením výpočtu vo formalizme driftovej rýchlosti. Newtonova pohybová rovnica pre elektrón, na ktorý pôsobí Lorentzova sila, má tvar:  $\hbar\dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B} = -\frac{e}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} \times \mathbf{B}$ . Predpokladajme, že riešenie spĺňa vzťah  $\dot{\mathbf{k}} = -i\omega\mathbf{k}$ . Ak navyše využijeme, že  $\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_i} = \frac{k_i}{m_i^*}$ , potom pohybovú rovnicu možno písať v tvare

$$\begin{pmatrix} -i\omega & \frac{eB_3}{m_2^*} & -\frac{eB_2}{m_3^*} \\ -\frac{eB_3}{m_1^*} & -i\omega & \frac{eB_1}{m_3^*} \\ \frac{eB_2}{m_1^*} & -\frac{eB_1}{m_2^*} & -i\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{pmatrix} = 0.$$

Netriviálne riešenia sú možné, iba ak determinant matice je nulový. Tri korene tejto rovnice sú  $\omega = 0$  a  $\omega = \pm\omega_c$ , kde  $\omega_c$  je cyklotrónová frekvencia definovaná vzťahom

$$\omega_c = \sqrt{\frac{e^2 B_1^2}{m_2^* m_3^*} + \frac{e^2 B_2^2}{m_3^* m_1^*} + \frac{e^2 B_3^2}{m_1^* m_2^*}}.$$

Efektívne hmotnosti v smeroch 1,2,3 preto možno určiť napr. z troch meraní cyklotrónovej frekvencie s magnetickým poľom orientovaným postupne napr. v smeroch hlavných osí tenzora efektívnej hmotnosti.

Všimnime si, že hodnota cyklotrónovej frekvencie závisí iba od smeru magnetického poľa a nezávisí od toho, ktorú orbitu  $\mathbf{k} = \mathbf{k}(t)$  v hybnostnom priestore skúmame. (Máme tu na mysli, že  $\omega_c$  nezávisí napr. od veľkosti hybnosti v smere magnetického poľa.) Toto je špeciálna vlastnosť parabolických disperzných vzťahov a vo všeobecnosti  $\omega_c$  závisí od orbity.

<sup>27</sup> Polomer klasickej cyklotrónovej orbity je  $r_{el} = v_{el}/\omega_c$ , kde  $v_{el}$  je typická rýchlosť elektrónov. Na druhej strane, elektromagnetické pole s frekvenciou  $\omega$  má vlnovú dĺžku  $\lambda = 2\pi c/\omega$ . Keďže  $v_{el} \ll c$ , v rezonancii je  $r_{el} \ll \lambda$  a náš predpoklad o priestorovej homogenite elektrického poľa bol oprávnený.

V prednáške 8 ukážeme, ako možno pomocou merania závislosti magnetizácie  $M$  kovu od vonkajšieho magnetického poľa  $B$  určiť tvar Fermiho plochy kovu vo všeobecnom prípade s neparabolickým disperzným zákonom.

Podotýkame však, že napr. v prípade kremíka existuje 6 ekvivalentných miním vodivostného pásu, ktoré majú rôzne orientácie hlavných osí. Preto v kremíku očakávame pre danú orientáciu poľa niekoľko rezonačných frekvencií.

### Cvičenia

1. Analýzou zakrivenia klasických dráh na obrázku 12 ukážte, že zo znamienka Hallovho napätia  $V_H$  možno určiť znamienko nosičov náboja v polovodiči s jediným čiastočne zaplneným pásom s parabolickým disperzným zákonom.
2. Skúmame polovodič s čiastočne zaplneným vodivostným pásom s parabolickým disperzným zákonom. Povedzme, že z meraní Hallovho javu a cyklotrónovej rezonancie poznáme  $n$  a  $m^*$ . Akú teplotnú závislosť  $n = n(T)$  očakávate v polovodiči s koncentráciou donorov  $N_D$ ? Možno z cyklotrónovej rezonancie určiť (transportnú) dobu života elektrónov  $\tau$ ? Akú dodatočnú informáciu získame z merania mernej vodivosti  $\sigma$ ?
3. Odhadnite veľkosť cyklotrónovej frekvencie v poli  $B = 1$  T. O akú oblasť elektromagnetického spektra ide? Rozhodnite, či v danej frekvenčnej oblasti existujú alternatívne mechanizmy absorpcie žiarenia látkou.
4. Vysvetlite, prečo sa v kremíku pozorujú dve cyklotrónové rezonančné čiary pochádzajúce od vodivostných pásov, ak statické magnetické pole je orientované v smere jednej z kubických osí, pozri prednášku 2. Možno z tohto merania určiť hmotnosti  $m_{e\parallel}^*$  a  $m_{e\perp}^*$ ?

## 7 Kvantový Hallov jav

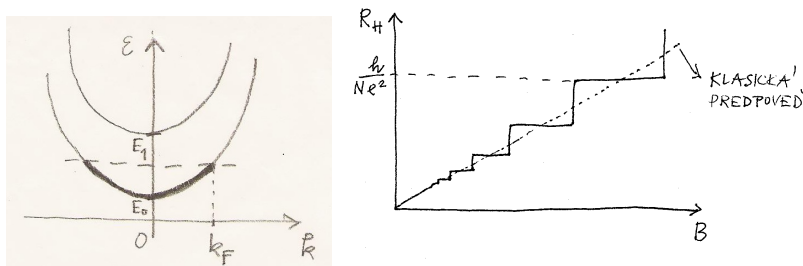
V tejto prednáške popíšeme tzv. celočíselný kvantový Hallov jav, za objav ktorého bola von Klitzingovi v roku 1985 udelená Nobelova cena. Pomocou pojmu hranových stavov podáme elementárny výklad, prečo (a kedy) je Hallova vodivosť kvantovaná.

### Dvojrozmerný elektrónový plyn

Nech vzorku tvaru hranola skúmanú v predošlej prednáške možno považovať za tenkú vrstvu, t.j. nech  $L_x$  a  $L_y$  nadobúdajú makroskopické hodnoty, kým  $L_z$  nech je veľmi malé. V takom prípade energetické spektrum elektrónov možno písať v tvare

$$\varepsilon_\lambda(k_x, k_y) = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m^*} + E_\lambda,$$

t.j. kinetická energia v smeroch  $x, y$  je kvázispojité, kým energia pohybu v smere kolmom na film nadobúda diskretné hodnoty  $E_\lambda$ , kde  $\lambda = 0, 1, \dots$ . Ak rozdiel najnižších energií  $E_0, E_1$  pohybu v smere osi  $z$  je dostatočne veľký, t.j. ak  $\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} + E_0 < E_1$ , kde  $k_F$  je polomer (dvojrozsmernej) Fermiho kružnice, potom je energeticky výhodné, aby pri nulovej teplote boli obsadené iba stavy s  $\lambda = 0$ , pozri obrázok 14. Pohybový stav v smere osi  $z$  je teda pre všetky elektróny rovnaký. To znamená, že pohyb v smere osi  $z$  prispieva konštantným príspevkom k energii všetkých elektrónov a možno ho ignorovať. Takýto systém nazývame **dvojrozmerným (2D) elektrónovým plynom**. 2D elektrónový plyn možno realizovať napríklad vo vodivostnom kanáli FET tranzistora, pozri napr. I.20.



Obr. 14: Vľavo: spektrum 2D elektrónového plynu. Obsadené stavy sú vyznačené hrubou čiarou. Vpravo: Závislosť Hallovho odporu 2D elektrónového plynu od magnetického poľa. Bodkovanou čiarou je znázornená klasická predpoveď (21). Hodnota odporu na schodíkoch je daná s pozoruhodnou presnosťou vzťahom (22).

### Kvantový Hallov jav

Hallov odpor 2D elektrónového plynu v malých magnetických poliach spĺňa klasickú predpoveď (21). V silných magnetických poliach a pri nízkych teplotách však vznikajú odchýlky od klasickej predpovede a krivka  $R_H = R_H(B)$  pozostáva zo sady schodíkov pri hodnotách

$$R_H = \frac{1}{N} \frac{h}{e^2}, \quad (22)$$

kde  $N$  je celé číslo. Tento jav nazývame kvantovým Hallovým javom.<sup>28</sup> Na kvantovom Hallovom jave sú fascinujúce minimálne dve veci:

1. Na rozdiel od klasickej predpovede (21), v silných poliach  $R_H$  nezávisí od materiálových parametrov (hustota elektrónov), ale jeho hodnota na plošinkách je daná iba fundamentálnymi konštantami.
2. Meranie Hallovho odporu umožňuje presne zmerať tzv. von Klitzingovu konštantu:

$$\frac{h}{e^2} = 25.812807557(18) \text{ k}\Omega.$$

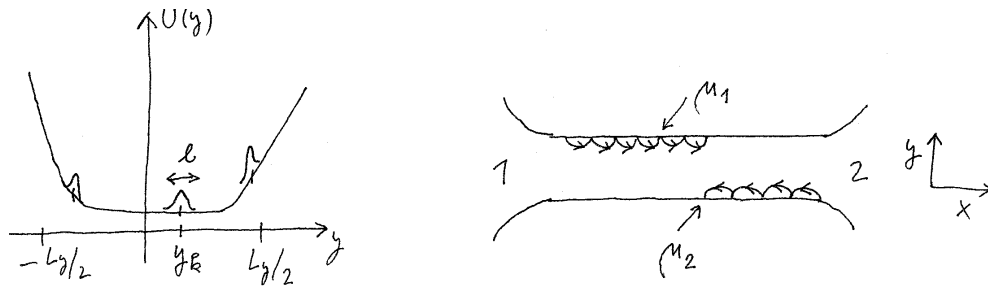
V nasledujúcom výklade vysvetlíme podstatu kvantového Hallovho javu. Detailnejší výklad možno nájsť napríklad v kurze mezoskopické fyziky. V prednáške III.20 ukazujeme, že systémy vykazujúce kvantový Hallov jav možno chápať ako špeciálny prípad tzv. Chernových izolantov.

### Hranové stavy v čistej vzorke

Kvantový Hallov jav sa pozoruje vo vzorkách, pre ktoré platí  $\omega_c \tau > 1$ , t.j. počas doby života by elektrón vykonal aspoň jednu otočku na semiklasickej orbite. Preto v tomto režime nemožno vplyv magnetického poľa popísať ako malú korekciu k rovinným vlnám, ale je potrebné riešiť Schrödingerovu rovnicu (SchR) pre elektrón v magnetickom poli.<sup>29</sup> Najprv preskúmame pohyb elektrónov v dokonalých vzorkách bez nečistôt, kedy SchR pre obáľkovú vlnovú funkciu elektrónu (pozri cvičenia) má tvar

$$\frac{1}{2m^*} (-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2 \psi(x, y) + U(y)\psi(x, y) = \varepsilon \psi(x, y).$$

Spinový stupeň voľnosti elektrónu v našom výklade neuvažujeme, pretože pre pochopenie kvantovania Hallovho javu nie je podstatný. Ďalší postup vyžaduje voľbu vektorového potenciálu reprodukovujúceho magnetické pole,  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = (0, 0, B)$ . Volíme tzv. Landauovu kalibráciu  $\mathbf{A} = (-yB, 0, 0)$ .



Obr. 15: Vľavo: Priebeh potenciálu  $U(y)$  naprieč Hallovou vzorkou s geometriou ako na obrázku 12. Kopčeky pri  $y = -\frac{L_y}{2}, y_k, \frac{L_y}{2}$  zobrazujú tri vlastné stavy v Landauovej kalibrácii, ktorých rozmer v smere  $y$  je rádovo  $l$ . Obrázok vpravo zobrazuje (pri pohľade zhora na vzorku) búšiace trajektórie - klasický analóg hranových stavov.

Budeme študovať spektrum 2D elektrónov v obdĺžniku s rozmermi  $L_x \gg L_y$ , t.j. vzorka je dlhá v smere tečenia prúdu a krátka, avšak stále makroskopická, v smere naň kolmom (pozri obrázok 15).

<sup>28</sup>Ide o tzv. **celočíselný kvantový Hallov jav**. V superčistých 2D plynch pri nízkych teplotách a veľmi vysokých magnetických poliach sa pozorujú schodíky aj pri zlomkových hodnotách  $N$ . Najvýraznejší schodík sa pozoruje pri  $N = \frac{1}{3}$ . Pri tomto tzv. **zlomkovom kvantovom Hallovom jave** (Nobelova cena za rok 1998) hrajú podstatnú rolu elektrón-elektrónové interakcie. Jeho popis je preto omnoho komplikovanejší a v tomto kurze sa mu nebudeme venovať.

<sup>29</sup>Pozornému čitateľovi zrejme neuniklo, že podmienka  $\omega_c \tau > 1$  musela byť splnená aj pri skúmaní cyklotrónovej rezonancie, pri vysvetlení ktorej sme si vystačili aj s klasickou fyzikou. Cyklotrónovú rezonanciu však možno interpretovať aj kvantomechanicky - ako absorpciu žiarenia v dôsledku prechodov medzi Landauovými hladinami (pozri ďalší výklad v tejto prednáške).

Potenciál  $U(y)$  popisuje vplyv konečnosti vzorky v smere  $y$ : vnútri vzorky je zhruba konštantný a pri krajoch vzorky (t.j. pre  $\pm L_y/2$ ) prudko rastie. Teda SchR pre dokonalú vzorku bez nečistôt nadobudne tvar

$$\frac{1}{2m^*} \left[ (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - eyB)^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \psi(x, y) + U(y)\psi(x, y) = \varepsilon\psi(x, y).$$

Všimnime si, že hamiltonián nezávisí od súradnice  $x$ , preto riešenie možno hľadať v tvare  $\psi(x, y) = e^{ikx}\phi(y)$ . Po dosadení do SchR a úprave dostaneme rovnicu pre  $\phi(y)$ :

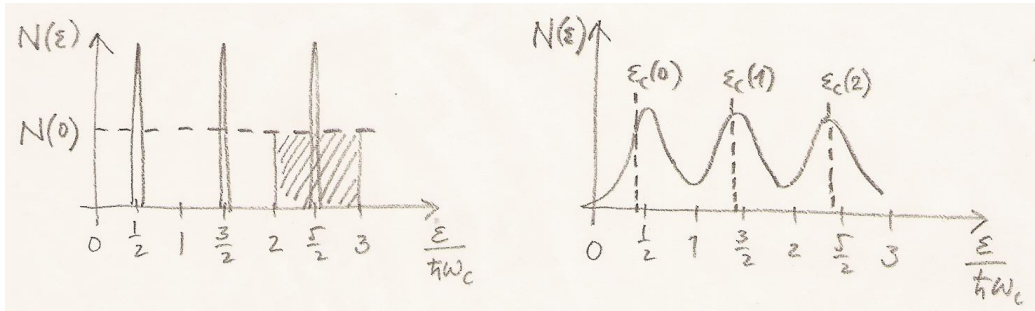
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2}m^*\omega_c^2(y - y_k)^2 \right] \phi(y) + U(y)\phi(y) = \varepsilon\phi(y),$$

kde  $y_k = \frac{\hbar k}{eB}$  a  $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$  je klasická cyklotrónová frekvencia. Člen v hranatej zátvorke je hamiltonián harmonického oscilátora v smere  $y$  so stredom v bode  $y_k$ . Zanedbajme na chvíľu prítomnosť člena  $U(y)$  v SchR. Vlnové funkcie zodpovedajúce vlastným stavom  $\phi_n(y)$  s nízkymi energiami potom budú lokalizované okolo  $y_k$  na vzdialenosti tzv. magnetickej dĺžky<sup>30</sup>  $l = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$ . Pre silné magnetické polia je táto dĺžka malá, napr. pre  $B = 10$  T je  $l \approx 8$  nm. Budeme predpokladať, že funkcia  $U(y)$  sa na vzdialenosti  $l$  takmer nemení. Preto vlastné funkcie a im príslušné vlastné energie nášho problému sú

$$\psi_{nk}(x, y) \propto e^{ikx} \phi_n(y - y_k), \quad \varepsilon_{nk} = \hbar\omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) + U(y_k).$$

Riešenia sú teda delokalizované pozdĺž drôtu a lokalizované v smere  $y$ . Vlastné stavy s indexom  $n$  vytvárajú tzv.  $n$ -tú **Landauovu hladinu**.

V ideálnej vzorke bez okrajov je  $U(y) = 0$  a energia všetkých stavov  $n$ -tej Landauovej hladiny je rovnaká. Teraz vypočítame degeneráciu Landauovej hladiny, t.j. počet stavov s energiou  $\hbar\omega_c (n + \frac{1}{2})$ . V smere osi  $x$  predpokladáme periodické okrajové podmienky, preto vlnový vektor  $k$  nadobúda hodnoty, ktoré sú celočíselným násobkom  $\frac{2\pi}{L_x}$ . Všimnime si, že zmena  $k$  posúva ťažisko  $y_k = \frac{\hbar k}{eB}$  vlnovej funkcie  $\phi_n(y - y_k)$ . Teda  $y_k$  sú celočíselnými násobkami  $\delta y = \frac{h}{eBL_x} = \frac{\Phi_0}{BL_x}$ , kde  $\Phi_0 = \frac{h}{e}$  je tzv. **kvantum magnetického toku**. Ale ťažisko  $y_k$  musí ležať vnútri vzorky, teda medzi  $-\frac{L_y}{2}$  a  $\frac{L_y}{2}$ . Preto dovolených je  $\frac{L_y}{\delta y}$  polôh ťažiska, čiže **degenerácia Landauovej hladiny** je  $M = \frac{L_y}{\delta y} = \frac{\Phi}{\Phi_0}$ , kde  $\Phi = BL_x L_y$  je celkový magnetický tok cez vzorku.



Obr. 16: Vľavo: hustota stavov v magnetickom poli (v dokonalnej vzorke bez okrajov) pozostáva zo sady delta-funkčných píkov. Bez magnetického poľa má hustota stavov hodnotu  $N(0)$ . Ak sa počet stavov po zapnutí poľa má zachovať, potom degenerácia hladín musí byť úmerná šrafovej ploche. Vpravo: hustota stavov v magnetickom poli vo vzorke s nečistotami. Prítomnosť nečistôt sníma degeneráciu Landauových hladín. Vo vzorke bez hrán sú delokalizované iba stavy v blízkosti  $\varepsilon_c(n)$ .

Alternatívne a zrejme presvedčivejšie<sup>31</sup> možno k rovnakému výsledku pre degeneráciu Landauovej hladiny prísť nasledovne. Hustota stavov 2D elektrónového plynu s kvadratickým disperzným zákonom pre jednu projekciu spinu je  $N(0) = \frac{m^*}{2\pi\hbar^2}$  a nezávisí od energie, pozri obrázok 16. Na druhej strane, v prítomnosti magnetického poľa hustota stavov pozostáva zo sady delta-funkcií pri energiách

<sup>30</sup>Magnetickú dĺžku definujeme ako dĺžku typických kmitov harmonického oscilátora a odhadujeme ju z rovnosti kinetickej a potenciálnej energie  $\frac{\hbar^2}{2m^*l^2} = m^*\omega_c^2 l^2$ .

<sup>31</sup>Keďže napr. nie je celkom jasné, prečo máme za rozmer vzorky brať presne  $L_y$ .

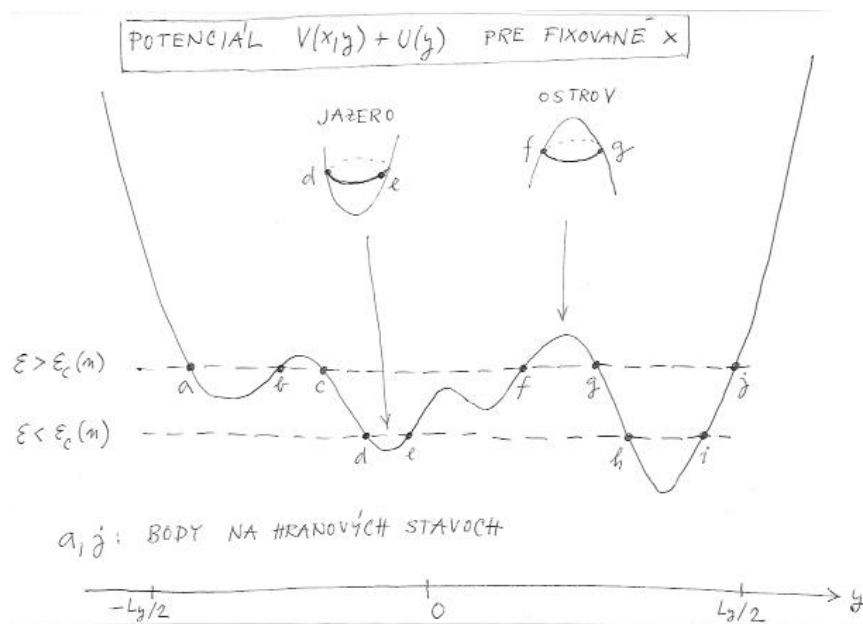


$\hbar\omega_c(n + \frac{1}{2})$ . Počet stavov vo vzorke sa však pri zapnutí magnetického poľa nemení, preto degenerácia Landauovej hladiny musí byť rovná počtu stavov vo vzorke s plochou  $\mathcal{S}$  v intervale energií dĺžky  $\hbar\omega_c$ , t.j.  $M = N(0)\mathcal{S}\hbar\omega_c$ . Dosadením explicitného tvaru  $N(0)$  a  $\omega_c$  dostaneme opäť  $M = \frac{\Phi}{\Phi_0}$ .<sup>32</sup>

Nakoniec sa vráťme k skúmaniu vzorky s okrajmi. Počítajme grupovú rýchlosť pozdĺž drôtu (t.j. v smere osi  $x$ ) pre elektrón v stave  $\psi_{nk}$ . Derivovaním podľa hybnosti v smere osi  $x$  dostaneme

$$v_{nk} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{nk}}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial U}{\partial y_k} \frac{\partial y_k}{\partial k} = \frac{1}{eB} \frac{\partial U}{\partial y} \Big|_{y_k}$$

Vnútri vzorky, kde  $U(y) \approx \text{const}$ , je grupová rýchlosť nulová. Elektrónové stavy v tejto oblasti preto neprispievajú k vodivosti vzorky. Na druhej strane, pre  $y_k \approx -L_y/2$  je  $v_k < 0$  a pre  $y_k \approx L_y/2$  je  $v_k > 0$ . Stavy v blízkosti hrán, tzv. **hranové stavy**, sú teda nositeľmi prúdu. Pozdĺž protiahlých hrán tečú protibežné prúdy, v súlade s klasickou predstavou o elektrónoch búšiacich do okrajov vzorky, pozri obrázok 15.



Obr. 17: Priebeh potenciálu  $V(x, y) + U(y)$  pozdĺž rezu naprieč vzorkou. Pre Landauovu hladinu  $n$  sú vyobrazené oblasti s veľkou hodnotou vlnovej funkcie pre stavy s rôznou energiou  $\varepsilon$ . Pre energiu  $\varepsilon > \varepsilon_c(n)$  cez skúmaný rez  $x = \text{konštanta}$  prechádzajú hranové stavy  $a, j$  a dve vlnové funkcie typu ostrov (cez dvojice bodov  $b, c$  a  $f, g$ ). Pre energiu  $\varepsilon < \varepsilon_c(n)$  cez tento rez prechádzajú dve vlnové funkcie typu jazero (cez dvojice bodov  $d, e$  a  $h, i$ ).

### Vplyv nečistôt

Teraz preskúmame vplyv nečistôt na spektrum Hallovej vzorky. Vplyv nečistôt popíšeme dodatočnou potenciálnou energiou  $V(x, y)$  v SchR pre elektrón. V limite  $\omega_c\tau > 1$ , kedy sa kvantový Hallov jav pozoruje, sa pri analýze vplyvu nečistôt môžeme obmedziť na analýzu jednej Landauovej hladiny.

Pre jednoduchosť budeme predpokladať, že potenciál  $V(x, y)$  je pomaly sa meniacou funkciou na škále magnetickej dĺžky  $l$ . Elektrón z Landauovej hladiny  $n$  s energiou  $\varepsilon$  sa bude pohybovať po ekvipotenciálnych čiarach celkového potenciálu  $V(x, y) + U(y) = \varepsilon - \hbar\omega_c(n + 1/2)$ , keďže (podobne ako pri hranových stavoch) môžeme použiť klasickú predstavu o búšiacej trajektórii elektrónu. Celkový potenciál  $V(x, y) + U(y)$  si možno predstaviť ako žľab s hrboľatým dnom. V žľabovej analógii potom vlnové funkcie budú lokalizované okolo brehov jazierok alebo ostrovčekov, ktoré vzniknú po naliatí malého množstva vody do žľabu do presne stanovenej výšky. Ak  $\varepsilon < \hbar\omega_c(n + 1/2)$ , potom vlnové funkcie budú sústredené v blízkosti brehov jazierok okolo lokálnych miním potenciálu  $V(x, y)$ , čiže budú lokalizované. Ak naopak  $\varepsilon > \hbar\omega_c(n + 1/2)$ , potom vlnové funkcie budú dvoch typov. Jednak

<sup>32</sup>Stojí za zmienku, že v iných kalibráciách síce dostávame rovnaké spektrum, ale iné vlnové funkcie ako v nami študovanej Landauovej kalibrácii. To by nás však nemalo prekvapovať: z makroskopicky veľkého počtu  $M$  degenerovaných vlnových funkcií môžeme s veľkou ľubovoľnosťou vytvárať ich lineárne kombinácie s tou istou energiou.

budú existovať lokalizované stavy sústredené v blízkosti brehov ostrovčekov okolo lokálnych maxim  $V(x, y)$ , jednak budú existovať (pre dané  $n$  a danú energiu) dva hranové stavy, pri každej stene žľabu jeden. Tieto stavy už nebudú priamkové, ako v čistom systéme, ale napriek tomu budú delokalizované, t.j. budú bežať pozdĺž celého žľabu. Znižovaním energie stavov  $s$   $\varepsilon > \hbar\omega_c(n + 1/2)$  bude polomer lokalizácie (t.j. rozmer lokalizovaných vlnových funkcií) rásť, pretože vrstevnice tesne pod vrcholmi sú kratšie ako nižšie položené vrstevnice. Podobne pri zvyšovaní energie stavov  $s$   $\varepsilon < \hbar\omega_c(n + 1/2)$  bude polomer lokalizácie rásť. Pri špeciálnej energii  $\varepsilon_c(n) \approx \hbar\omega_c(n + 1/2)$  sa topológia trajektórií bude meniť: vrcholové trajektórie sa zmenia na dolinové. Zmena sa udeje cez delokalizovaný stav. Ukázali sme teda:

pokiaľ chemický potenciál  $\mu$  neleží v blízkosti niektorej z energií  $\varepsilon_c(n)$ , potom k vodivosti Hallovej vzorky prispievajú iba hranové stavy.

### Kvantovanie vodivosti

Nech elektrochemické potenciály v elektródach 1 a 2 (pozri obrázok 15) sú  $\mu_1$  a  $\mu_2$ . Budeme predpokladať, že každý elektrón, ktorý vošiel z elektródy 1 (pri  $x = 0$ ) do hranového stavu, s určitou pravdepodobnosťou prejde popri hrane vzorky  $y = L_y/2$  až do elektródy 2 (pri  $x = L_x$ ).<sup>33</sup> Preto obsadenie hranových stavov v blízkosti hrany  $y = L_y/2$  je popísané Fermiho-Diracovou distribučnou funkciou  $f(\varepsilon_k - \mu_1)$ . Z tých istých dôvodov je obsadenie hranových stavov v blízkosti hrany  $y = -L_y/2$  popísané Fermiho-Diracovou distribučnou funkciou  $f(\varepsilon_k - \mu_2)$ . To však znamená, že elektrochemický potenciál v blízkosti hrany  $y = L_y/2$  je  $\mu_1$ , kým elektrochemický potenciál v blízkosti hrany  $y = -L_y/2$  je  $\mu_2$ , t.j. vo vzorke existuje priečne (Hallove) napätie.

Teraz vypočítame, aký prúd potečie cez vzorku. Počítajme najprv príspevok k prúdu od hranových stavov v blízkosti hrany  $y = L_y/2$ . Vzorku dĺžky  $L_x$  prebehne elektrón v hranovom stave  $e^{ikx}$  za čas  $L_x/v_k$ , preto celkový tok elektrónov nesený stavmi v blízkosti hrany  $y = L_y/2$  je

$$J_{1 \rightarrow 2} = \sum_k \frac{1}{L_x/v_k} f(\varepsilon_k - \mu_1) = \frac{1}{L_x} \sum_k \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} f(\varepsilon_k - \mu_1) = \frac{1}{\hbar} \int \frac{dk}{2\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} f(\varepsilon_k - \mu_1) = \frac{1}{h} \int_{\varepsilon_c(n)} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_1),$$

kde sme uvážili, že minimálna energia hranového stavu je  $\varepsilon_c(n)$ .<sup>34</sup> Ak ďalej uvážime, že tok elektrónov z 2 do 1 nesený hranovými stavmi v blízkosti  $y = -L_y/2$  je  $J_{2 \rightarrow 1} = \frac{1}{h} \int_{\varepsilon_c(n)} d\varepsilon f(\varepsilon - \mu_2)$ , potom celkový elektrický prúd (od jednej Landauovej hladiny) tečúci vo vzorke z 1 do 2 bude<sup>35</sup>

$$I = -e(J_{1 \rightarrow 2} - J_{2 \rightarrow 1}) = -\frac{e}{h} \int_{\varepsilon_c(n)} d\varepsilon [f(\varepsilon - \mu_1) - f(\varepsilon - \mu_2)] = -\frac{e}{h}(\mu_1 - \mu_2) = \frac{e^2}{h}(\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{e^2}{h}V_H,$$

kde  $V_H$  je rozdiel potenciálov medzi 1 a 2, t.j. Hallove napätie. Pre  $N$  zaplnených Landauových hladín potom dostávame

$$\frac{I}{V_H} = N \frac{e^2}{h},$$

čo vysvetľuje (ak uvážime, že  $R_H = V_H/I$ ) experimentálny výsledok (22).

Vráťme sa na chvíľu k analýze systému bez nečistôt. Vtedy je energia  $\varepsilon_c(n)$  presne rovná energii Landauovej hladiny  $\hbar\omega_c(n + 1/2)$ , pretože z nekonečne veľa degenerovaných vlnových funkcií  $\psi_{nk}$  možno vytvoriť lineárnu superpozíciu, ktorá je delokalizovaná v smere  $y$ . Teda Hallova vodivosť môže nadobúdať kvantovanú hodnotu, iba keď sa chemický potenciál nachádza medzi Landauovými hladinami. V čistom systéme je to však možné iba pre nekonečne úzky interval magnetických polí, pretože

<sup>33</sup>Elektrón sa totiž môže vrátiť do elektródy 1 iba tak, že pretuneluje do hranových stavov pri hrane  $y = -L_y/2$  s opačným smerom pohybu elektrónov. Vo vzorkách s makroskopickým rozmerom  $L_y$  však takéto procesy možno zanedbať.

<sup>34</sup>Pri výpočte  $J_{1 \rightarrow 2}$  sme stavy klasifikovali vlnovým vektorom  $k$  v smere osi  $x$ , ako keby bol systém v tomto smere translačne invariantný. Tento postup možno zdôvodniť nasledovnou trochu umelou úvahou. Keďže skúmame jednorozmerné prúdenie, kvôli rovnici continuity môžeme  $J_{1 \rightarrow 2}$  počítať v akomkoľvek priereze  $x = \text{const}$ . Ak by vzorka v istom intervale súradnice  $x$ , povedzme hneď pri elektróde 1, neobsahovala nečistoty, v tomto intervale by sme stavy mohli klasifikovať pomocou  $k$ . Náš výpočet bol vedený v takejto oblasti.

<sup>35</sup>Tento výsledok platí, ak  $\mu_{1,2} - \varepsilon_c(n) \gg T$ . V takom prípade dokonca môžu byť teploty v elektródach 1 a 2 rôzne. V opačnom prípade sa elektrón v jednom hranovom stave môže rozptýliť do protiběžného hranového stavu prostredníctvom stavov pri energii blízkej k  $\varepsilon_c(n)$ , ktorých polomer lokalizácie je aspoň  $L_y$ .

počet hranových stavov oproti počtu všetkých stavov v danej Landauovej hladine je zanedbateľne malý. Inými slovami, v čistej vzorke leží chemický potenciál  $\mu$  takmer pre všetky hodnoty  $B$  v jednej z Landauových hladín, čiže protibežné hranové stavy sú skratované (vodivo spojené). Dostali sme paradoxný výsledok: kvantový Hallov jav je možný iba v nedokonalých vzorkách!

### Cvičenia

1. Ukážte, že  $\frac{\hbar}{e^2}$  má rozmer elektrického odporu a  $\frac{\hbar}{e}$  má rozmer magnetického toku.
2. Ukážte, že pohyb častice s nábojom  $q$  v externom elektromagnetickom poli popísanom skalárnym potenciálom  $\varphi$  a vektorovým potenciálom  $\mathbf{A}$  popisuje hamiltonián  $H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\varphi$ , kde zovšeobecnená hybnosť je daná vzťahom  $\mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}$ .
3. Experimenty ukazujú, že v podmienkach, kedy sa pozoruje kvantový Hallov jav, je pozdĺžny odpor Hallovej vzorky nulový. Preto tenzor odporu má tvar

$$R_{ik} = \frac{\hbar}{Ne^2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Tento výsledok interpretujte pomocou vzťahu (17). Určte efektívnu dobu života  $\tau$  a efektívnu koncentráciu elektrónov  $n_{\square}$ . Definujte plniaci faktor  $\nu$  ako podiel počtu elektrónov vo vzorke  $n_{\square}\mathcal{S}$  a degenerácie Landauových hladín  $M$ . Aký je efektívny plniaci faktor v podmienkach kvantového Hallovho javu? Nájdite tiež tenzor vodivosti Hallovej vzorky ako inverzný tenzor k  $R_{ik}$  a výsledok interpretujte.

4. Ukážte, že hustota stavov 2D elektrónového plynu s kvadratickým disperzným zákonom pre jednu projekciu spinu nezávisí od energie a je daná vzťahom  $N(0) = \frac{m^*}{2\pi\hbar^2}$ .

5. Kvantový Hallov jav bol objavený vo vzorke s rozmermi  $L_x = 400 \mu\text{m}$  a  $L_y = 50 \mu\text{m}$  v poli  $B = 18 \text{ T}$ . Vypočítajte degeneráciu  $M$  Landauovej hladiny za týchto podmienok. Pomôcka:  $\Phi_0 \approx 4.13 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$ . Odhadnite, aká časť  $M$  je tvorená hranovými stavmi. Zmena plniaceho faktora sa v experimente realizovala zmenou koncentrácie elektrónov  $n_{\square}$ . Odhadnite  $n_{\square}$  pre jednu plne zaplnenú hladinu. Aký je zodpovedajúci Fermiho vlnový vektor  $k_F$  a Fermiho energia  $\varepsilon_F$ ? Porovnajme  $\varepsilon_F$  a  $\hbar\omega_c$ . Aký veľký musí byť rozdiel energií  $E_0$  a  $E_1$  pohybu v smere osi  $z$ , aby sme mohli hovoriť o 2D plyne?

6. Ako sa zmení hustota stavov 2D elektrónov pre dokonalý systém bez porúch v magnetickom poli, ak zahrnieme aj interakciu spinov s magnetickým poľom  $E = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} = \pm \frac{g}{2} \frac{e\hbar}{2m} B$ , ktorá spôsobuje tzv. Zeemanovo rozštiepenie  $\Delta E = \frac{g}{2} \frac{m^*}{m} \hbar\omega_c$ ? Pomôcka: v polovodičoch Si a GaAs je  $\frac{g}{2} \frac{m^*}{m} < 1$ .

7. Vypočítajte prúdovú hustotu  $\mathbf{j} = \frac{ie\hbar}{2m^*}(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^2 \mathbf{A}}{m^*} |\psi|^2$  v Landauovom stave  $\psi_{n_k}(x, y) = e^{ikx} \phi_n(y - y_k)$ . Ukážte, že celkový prúd v smere osi  $x$  nesený týmto stavom je nulový. Nájdite magnetizáciu  $\mathbf{M}$  a celkový magnetický moment  $\mu = \int d^2\mathbf{r} M_z$  generovaný Landauovým stavom. Výsledok porovnajme s predpoveďou klasickej teórie. Pomôcka: využite vzťah  $\nabla \times \mathbf{M} = \mathbf{j}$ .

8. Vyriešte úlohu o pohybe 2D elektrónu v magnetickom poli v tzv. symetrickej kalibrácii  $\mathbf{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0)$ . Ukážte, že v polárnych súradniciach možno SchR riešiť pomocou ansatzu  $\psi(r, \varphi) = e^{-im\varphi} R(r)$ , kde radiálna funkcia spĺňa rovnicu

$$-\left(R'' + \frac{1}{\rho} R'\right) + \left(\frac{m}{\rho} - \frac{\rho}{2}\right)^2 R = \frac{2E}{\hbar\omega_c} R.$$

Čiarky označujú derivácie podľa bezrozmernej premennej  $\rho = \frac{r}{l}$ , kde  $l$  je magnetická dĺžka. Ukážte, že riešenia pre najnižšiu Landauovu hladinu s energiou  $E = \frac{1}{2}\hbar\omega_c$  majú tvar  $R(\rho) = C_m \rho^m e^{-\rho^2/4}$ , kde  $C_m = (2\pi l^2 2^m m!)^{-1/2}$ . Nájdite degeneráciu najnižšej Landauovej hladiny v kruhovej vzorke s plochou  $\mathcal{S}$ . Vypočítajte magnetický moment generovaný elektrónom v stave  $m$ . Akým smerom sa krúti elektrón?

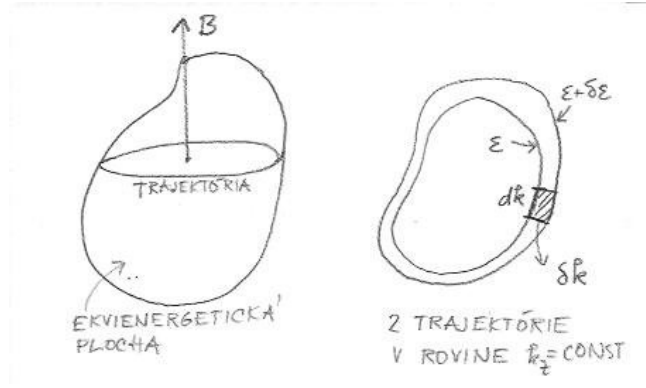
## 8 de Haasov- van Alphenov jav

V tejto prednáške ukážeme, ako možno štúdiom oscilácií rovnovážnej magnetizácie  $M$  v externom magnetickom poli  $B$  (tzv. de Haasovho-van Alphenovho javu) určiť tvar Fermiho plochy kovu. Budeme pracovať v jednopásovom priblížení a ukážeme, že de Haasov- van Alphenov jav je magnetickým analógom Blochových oscilácií a Wannierovho-Starkovho rebríka v externom elektrickom poli.

Efektívnu Schrödingerovu rovnicu pre obáľkovú vlnovú funkciu nabitej častice v magnetickom poli možno riešiť presne, ak disperzný zákon má tvar  $\epsilon(-i\nabla) = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*}$ . Keďže nás však zaujíma pohyb elektrónov so všeobecným disperzným zákonom  $\epsilon(-i\nabla)$ , presné riešenie vo všeobecnosti nepoznáme, a preto v našom výklade použijeme Onsagerovo semiklasické riešenie. Predpokladáme totiž, že efekt je spôsobený elektrónmi v blízkosti Fermiho plochy, t.j. vysokoenergetickými elektrónmi, pre ktoré by malo byť semiklasické priblíženie vhodné.

### Cyklotrónová frekvencia pre všeobecný disperzný zákon

Skúmame trajektóriu v  $\mathbf{k}$ -priestore pre blochovský elektrón vo vonkajšom magnetickom poli  $\mathbf{B}$ . Máme



Obr. 18: Vľavo: trajektória elektrónu v hybnostnom priestore pre všeobecný disperzný zákon. Vpravo: dve trajektórie s tou istou hybnosťou  $k_z$  v smere poľa  $B$  pre blízke energie  $\varepsilon$  a  $\varepsilon + \delta\varepsilon$ .

teda skúmať semiklasickú pohybovú rovnicu

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \times \mathbf{B}. \quad (23)$$

Zvoľme pre jednoduchosť os  $z$  rovnobežnú so smerom aplikovaného poľa. Nech počiatková energia elektrónu je  $\varepsilon$  a jeho počiatková hybnosť v smere poľa je  $k_z$ . Trajektóriu elektrónu v recipročnom priestore tvorí priesečnica ekvienergetickej plochy pre energiu  $\varepsilon$  s rovinou  $k_z = \text{konštanta}$ . Označme veľkosť plochy (v  $\mathbf{k}$ -priestore) obopnutej takouto trajektóriou  $\mathcal{A}(\varepsilon, k_z)$ . V ďalšom výklade budeme skúmať prírastok plochy  $\delta\mathcal{A}$  pri náraste energie  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \delta\varepsilon$  a pri fixovanom  $k_z$ . Nech  $dk$  je element pozdĺž trajektórie a nech  $\delta k$  je kolmá vzdialenosť študovaných trajektórií v zvolenom bode. Z pohybovej rovnice (23) vyplýva:

$$\hbar \frac{dk}{dt} = \frac{eB}{\hbar} \frac{\delta\varepsilon}{\delta k}.$$

Tu sme uvážili, že do vektorového súčinu v (23) prispieva iba zložka rýchlosti  $v_{\perp}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}}$  kolmá na  $\mathbf{B}$ . Pre element plochy medzi ekvienergetickými hladinami dostávame  $d\mathcal{A} = dk\delta k = \frac{eB}{\hbar^2} \delta\varepsilon dt$ . Preto celková plocha medzi ekvienergetickými hladinami je

$$\delta\mathcal{A} = \oint d\mathcal{A} = \frac{eB}{\hbar^2} \delta\varepsilon \oint dt = \frac{eB}{\hbar^2} \delta\varepsilon T,$$

kde  $T$  je perióda pohybu v  $\mathbf{k}$ -priestore. S uvážením vzťahu  $\omega_c = 2\pi/T$  odtiaľto dostaneme, že cyklotrónová frekvencia (pre dané  $k_z$  a  $\varepsilon$ ) je daná vzťahom

$$\omega_c(\varepsilon, k_z) = \frac{2\pi eB}{\hbar^2} \left( \frac{d\mathcal{A}}{d\varepsilon} \right)^{-1}. \quad (24)$$

Teda cyklotrónová frekvencia závisí od zmeny plochy trajektórie pri zmene energie. Všimnime si, že vo všeobecnosti  $\omega_c$  závisí aj od hybnosti v smere osi  $z$ , pretože pre rôzne  $k_z$  obopínajú trajektórie rôzne plochy.<sup>36</sup>

### Semiklasické kvantovanie pohybu v magnetickom poli.

Podľa semiklasickej Bohrovej-Sommerfeldovej kvantovacej podmienky sú možné iba tie klasické dráhy častice, pre ktoré nasledovný integrál

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = (n + \gamma)h$$

<sup>36</sup> Ak použijeme vyjadrenie  $\delta\mathcal{A} = \oint dk\delta k = \delta\varepsilon \oint \frac{dk}{\hbar v_{\perp}(\mathbf{k})}$ , formulu pre cyklotrónovú frekvenciu môžeme zapísať aj v tvare

$$\omega_c(\varepsilon, k_z) = \frac{2\pi eB}{\hbar} \oint \frac{dk}{v_{\perp}(\mathbf{k})}.$$

Odtiaľto ľahko nahliadneme, že napríklad pre parabolický disperzný zákon platí  $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ , a teda v tomto prípade cyklotrónová frekvencia od  $\varepsilon, k_z$  nezávisí, ako sme ukázali aj v prednáške 6.

nadobúda celočíselné násobky  $n$  Planckovej konštanty  $h$ .<sup>37</sup> Do integrálu vstupuje **kánonická hybnosť**  $\mathbf{p}$ , ktorá v prípade pohybu elektrónu s nábojom  $-e$  v magnetickom poli má dva príspevky, mechanickú hybnosť a hybnosť od poľa,  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} - e\mathbf{A}$ .

Počítajme najprv Bohrov-Sommerfeldov integrál **pre mechanickú hybnosť**. Všimnime si, že z pohybovej rovnice (23) vyplýva semiklasická rovnica

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = -e\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} \quad (25)$$

s riešením  $\hbar\mathbf{k}(t) = -e\mathbf{r}(t) \times \mathbf{B} + \text{const}$ . Preto príspevok mechanickej hybnosti k Bohrovu-Sommerfeldovmu integrálu je

$$\oint \hbar\mathbf{k} \cdot d\mathbf{r} = -e \oint \mathbf{r} \times \mathbf{B} \cdot d\mathbf{r} + \text{const} \cdot \oint d\mathbf{r} = e\mathbf{B} \cdot \oint \mathbf{r} \times d\mathbf{r} = 2e\Phi,$$

kde  $\Phi$  je magnetický tok pretekajúci cez plochu ohraničenú trajektóriou častice. V poslednej rovnici sme využili, že  $\oint \mathbf{r} \times d\mathbf{r} = 2S\mathbf{n}$ , kde  $\mathbf{n}$  je normála k rovine trajektórie a  $S$  je plocha obopnutá trajektóriou.

Na druhej strane, Bohrov-Sommerfeldov integrál **pre hybnosť od poľa** je  $-e \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = -e\Phi$ , preto Bohrovu-Sommerfeldovu kvantovaciu podmienku možno písať v tvare

$$\Phi = (n + \gamma)\Phi_0,$$

kde sme zaviedli kvantum magnetického toku  $\Phi_0 = \frac{h}{e}$ . Odtiaľto vyplýva, že plochy dovolených trajektórií v  $\mathbf{r}$ -priestore nadobúdajú kvantované hodnoty

$$S_n = (n + \gamma) \frac{\Phi_0}{B}.$$

V cvičeniach ukazujeme, že dovolené plochy trajektórií v  $\mathbf{k}$ -priestore majú veľkosť  $\mathcal{A}_n = \left(\frac{eB}{\hbar}\right)^2 S_n$ . Preto rozdiel plôch v  $\mathbf{k}$ -priestore pre dve susedné trajektórie je

$$\delta\mathcal{A} = \mathcal{A}_{n+1} - \mathcal{A}_n = \frac{(2\pi)^2 B}{\Phi_0}.$$

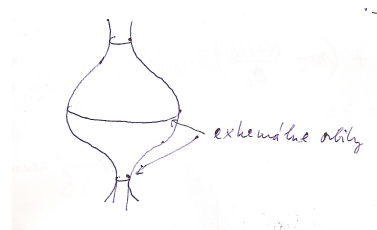
Ak použijeme výsledok pre minimálny prírastok plochy v rovnici (24) pre cyklotrónovú frekvenciu, dostaneme pre minimálny prírastok energie

$$\delta\varepsilon = \hbar\omega_c.$$

Preto dovolené hodnoty  $\varepsilon_n(k_z)$  energie elektrónov pohybujúcich sa s fixovanou hybnosťou  $k_z$  závisia aj od diskretného indexu  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Tento kváziklasický výsledok je v zhode s presným výsledkom

$$\varepsilon_n(k_z) = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \quad (26)$$

pre spektrum elektrónov s parabolickým disperzným zákonom, pozri prednášku 7. Vo všeobecnom prípade však cyklotrónová frekvencia  $\omega_c$  môže závisieť od excitačnej energie, a preto závislosť od indexu  $n$  bude komplikovanejšia ako pre harmonický oscilátor.



Obr. 19: Extremálne orbity na Fermiho ploche pre magnetické pole orientované zvislo.

<sup>37</sup> $\gamma$  je fázový faktor rovnaký pre všetky orbity.

### de Haasov-van Alphenov jav

V ďalšom výklade ukážeme, že magnetizácia  $M$  kovov je v silných magnetických poliach oscilujúcou funkciou premennej

$$\nu = \frac{\Phi_0 \mathcal{A}_{\text{extrem}}}{(2\pi)^2 B},$$

kde  $\mathcal{A}_{\text{extrem}}$  je plocha tzv. extrémálnych orbít. Magnetizácia  $M$  je teda oscilujúcou funkciou  $\frac{1}{B}$ . Susedné maximá sa líšia o  $\delta\nu = \pm 1$ , čo nám umožňuje z polôh maxim určit plochu extrémálnych orbít  $\mathcal{A}_{\text{extrem}}$ :

$$\boxed{\frac{1}{B_j} - \frac{1}{B_{j+1}} = \frac{(2\pi)^2}{\Phi_0 \mathcal{A}_{\text{extrem}}}}. \quad (27)$$

Čo je extrémálna orbita? Pre dané natočenie magnetického poľa sú orbity tvorené priesečnicami rovín kolmých na  $\mathbf{B}$  a ekvenergetických plôch. Nás budú zaujímať priesečnice s Fermiho plochou. Plochy  $\mathcal{A}$  (v  $\mathbf{k}$ -priestore) obopnuté orbitami na Fermiho ploche závisia od hybnosti v smere poľa  $k_z$ . Extrémálne orbity sú také orbity, pre ktoré má funkcia  $\mathcal{A}(k_z)$  lokálne minimum alebo maximum. De Haasov-van Alphenov jav teda možno použiť na mapovanie Fermiho plôch: natáčaním aplikovaného poľa voči monokryštalickej vzorke možno určit plochy extrémálnych orbít a následne tvar Fermiho plochy (alebo plôch).

Ako uvidíme neskôr, podstatou de Haasovho-van Alphenovho javu je kvantovanie energetických hladín v magnetickom poli. Jav je preto pozorovateľný, ak

$$\boxed{\frac{\hbar}{\tau}, T \ll \hbar\omega_c \ll \frac{\Delta^2}{\varepsilon_F}}.$$

V prvej nerovnosti žiadame, aby neurčitost' energie elektrónu  $\frac{\hbar}{\tau}$ , spôsobená rozptylmi, ako aj tepelné rozmazanie boli menšie ako rozdiel hladín  $\hbar\omega_c$  harmonického oscilátora (na extrémálnej orbite). Druhá nerovnosť zaručuje použiteľnosť jednopásového kváziklasického popisu. Ak táto nerovnosť nie je splnená, jednopásové priblíženie neplatí, lebo dochádza k tzv. magnetickým prierazom, ktoré sú analógom Zenerovho tunelovania v silnom elektrickom poli.

### de Haasov-van Alphenov jav: zdôvodnenie

Podľa I.23 možno pri teplote  $T = 0$  počítať magnetizáciu vzorky s energiou  $E$  a objemom  $\mathcal{V} = L_x L_y L_z$  pomocou vzťahu

$$M = -\frac{1}{\mathcal{V}} \frac{\partial E}{\partial B}.$$

Teda potrebujeme poznať energiu  $E$  vzorky ako funkciu  $B$ . Pre jednoduchosť nebudeme uvažovať o spine elektrónov, pretože jeho prítomnosť nie je v našich úvahách podstatná. **V nulovom magnetickom poli** je energia systému elektrónov daná obvyklým výrazom

$$E = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} = \mathcal{V} \int \frac{dk_z}{2\pi} \int \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2} f_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}},$$

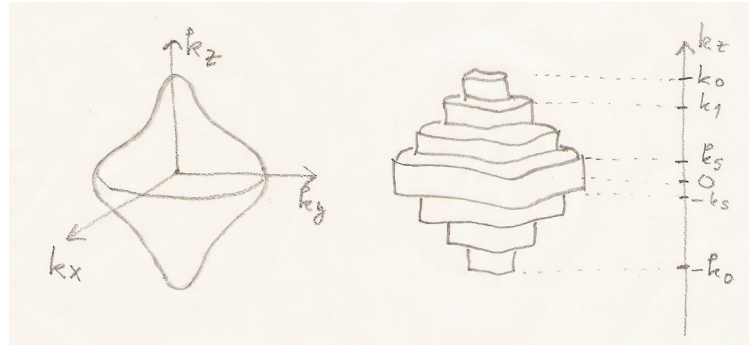
kde  $f_{\mathbf{k}}$  je Fermiho-Diracova distribučná funkcia. **V prítomnosti magnetického poľa** sú vlastné stavy indexované kvantovými číslami  $n$  a  $k_z$ . Preto rozdeľovaciu funkciu  $f_{\mathbf{k}}$  musíme nahradiť rovnovážnou rozdeľovacou funkciou  $f_n(k_z)$  a spektrum  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  musíme nahradiť výrazom typu (26). Naviac, keďže na každú hladinu  $n$  pripadá plocha  $\delta\mathcal{A} = (2\pi)^2 B / \Phi_0$  v rovine  $(k_x, k_y)$ , z rozmerových dôvodov musíme integrál cez  $(k_x, k_y)$  nahradiť nasledovnou sumáciou cez jednotlivé hladiny  $n$ :

$$\int \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2} = \frac{\delta\mathcal{A}}{(2\pi)^2} \sum_{n=0}^{\infty} = \frac{B}{\Phi_0} \sum_{n=0}^{\infty}.$$

Fyzikálnym zmyslom tohto priradenia je, že každá hladina  $n$  vo vzorke s prierezom  $\mathcal{S}$  (v smere kolmom na magnetické pole) je degenerovaná faktorom  $\delta\mathcal{A}\mathcal{S}/(2\pi)^2 = BS/\Phi_0 = \Phi/\Phi_0$ , kde  $\Phi$  je celkový magnetický tok pretekajúci cez vzorku, pozri prednášku 7.

V konečnom magnetickom poli bude obsadených prvých  $s + 1$  hladín  $n = 0, 1, 2, \dots, s$ , pričom hladina  $n$  je obsadená stavmi s hybnosťami  $k_z$  v intervale  $(-k_n, k_n)$  a hodnoty  $k_n$  možno určit pomocou chemického potenciálu  $\mu$  elektrónov zo vzťahu  $\varepsilon_n(k_n) = \mu$ . Hladká Fermiho plocha pri  $B = 0$  je teda v konečnom poli nahradená sadou valcovitých útvarov s podstavami s plochami  $\mathcal{A}_n$ , pozri obrázok 20. Počet plôch  $s + 1$  pri raste poľa klesá a výsledný útvar sa čoraz viac odchyľuje od Fermiho plochy v nulovom poli. Energia systému elektrónov je pritom daná výrazom

$$E(B) = \frac{B\mathcal{V}}{\Phi_0} \sum_{n=0}^s \int_{-k_n}^{k_n} \frac{dk_z}{2\pi} f_n(k_z) \varepsilon_n(k_z).$$



Obr. 20: Vľavo: Fermiho plocha obopínajúca obsadené stavy  $\mathbf{k}$ -priestoru pri  $T = 0$ . Vpravo: vo vonkajšom poli sú obsadené stavy vnútri  $s + 1$  valcovitých útvarov.

Obrázok 20 možno reprezentovať aj ako sadu diskov s výškami  $k_0 - k_1, k_1 - k_2, \dots, k_{s-1} - k_s, 2k_s, k_{s-1} - k_s, \dots, k_1 - k_2, k_0 - k_1$ . Pre elektróny s danou hodnotou  $k_z$ , t.j. pre elektróny “vo výške”  $k_z$  s prierezom Fermiho plochy  $\mathcal{A}(k_z)$ , definujeme tzv. **plniaci faktor**  $\nu(k_z) = \mathcal{A}(k_z)/\delta\mathcal{A}$ . Pri zmene magnetického poľa  $B$  sa mení krok  $\delta\mathcal{A}$  a teda aj plniaci faktor. Zakaždým, keď  $\nu(k_z)$  nadobudne celočíselnú hodnotu, príspevok k energii  $E(B)$  od elektrónov “vo výške”  $k_z$  sa zmení skokom, a teda veličina  $\partial E/\partial B$  zaznamená delta-funkčný impulz. Po sebe nasledujúce pulzy pri  $B_j$  a  $B_{j+1}$  teda musia spĺňať vzťah  $\nu(k_z, B_j) - \nu(k_z, B_{j+1}) = 1$ , čiže

$$\frac{1}{B_j} - \frac{1}{B_{j+1}} = \frac{(2\pi)^2}{\Phi_0 \mathcal{A}(k_z)},$$

pozri aj cvičenie 3. Tento výsledok už má tvar postulovaný v rovnici (27). Problémom však je, že rôzne “výšky”  $k_z$  prispievajú rôznymi frekvenciami. Dá sa však ukázať (pozri cvičenie 5), že po sčítaní všetkých príspevkov oscilujúcich na rôznych frekvenciách prežijú len príspevky od extrémálnych prierezov, odkiaľ plynie výsledok (27).

V tomto texte podporíme intuitívne zrejmy výsledok (27) nasledovným argumentom. Amplitúda oscilácií pochádzajúcich od disku  $n$  bude zrejme úmerná hrúbke disku  $k_n - k_{n+1}$ . Túto hrúbku určíme pomocou rovnice  $\varepsilon_{n+1}(k_{n+1}) - \varepsilon_n(k_n) = 0$  pre susedné hodnoty  $k_n$  a  $k_{n+1}$ , v ktorej použijeme odhad

$$\varepsilon_{n+1}(k_{n+1}) = \hbar\omega_c + \varepsilon_n(k_{n+1}) \approx \hbar\omega_c + \varepsilon_n(k_n) + \hbar v_n^z (k_{n+1} - k_n),$$

kde  $v_n^z$  je grupová rýchlosť na Fermiho ploche v smere osi  $z$  v disku  $n$ . Pre hrúbku disku  $n$  tak dostaneme výsledok  $k_n - k_{n+1} = \omega_c/v_n^z$ . To znamená, že najväčšie hrúbky diskov sa realizujú v oblastiach, kde  $v_n^z = 0$ , teda (ako sme predpokladali) pri extrémálnych prierezoch.

### Cvičenia

1. V kváziklasickom priblížení vykonáva elektrón v magnetickom poli periodický pohyb jednak v  $\mathbf{k}$ -priestore, ako aj v  $\mathbf{r}$ -priestore. Využite vzťah  $\mathbf{k}(t) = -\mathbf{r}(t) \times \frac{e\mathbf{B}}{\hbar} + \text{const}$  a ukážte, že medzi plochami trajektórií  $\mathcal{A} = \left| \frac{1}{2} \oint \mathbf{k} \times d\mathbf{k} \right|$  a  $S = \left| \frac{1}{2} \oint \mathbf{r} \times d\mathbf{r} \right|$  platí vzťah  $\mathcal{A} = \left( \frac{eB}{\hbar} \right)^2 S$ .

2. Skúmame bezspinový 2D elektrónový plyn s koncentráciou  $n_{\square}$  a kvadratickým disperzným zákonom  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$  v kolmom magnetickom poli  $B$ . Ukážte, že pre tzv. plniaci faktor  $\nu = \frac{N}{M}$ , kde  $N$  je počet elektrónov a  $M$  je degenerácia Landauovej hladiny, platí  $\nu = \frac{n\Phi_0}{B}$ . Predpokladajte, že  $\nu = s + x$ , kde  $s$  je celé číslo a  $x \in (0, 1)$ , a ukážte, že pre energiu plynu platí

$$\frac{E}{N} = \frac{\pi n_{\square} \hbar^2}{m^*} \left[ 1 + \frac{x(1-x)}{\nu^2} \right].$$

Presvedčte sa, že odtiaľto vyplýva, že energia plynu je oscilujúcou funkciou  $\nu = \frac{\mathcal{A}\Phi_0}{(2\pi)^2 B}$ , kde  $\mathcal{A}$  je veľkosť 2D Fermiho plochy.

3. Meď má elektrónovú štruktúru  $\text{Cu} = [\text{Ar}]3d^{10}4s^1$  a kryštalizuje v mriežke fcc s mriežkovou konštantou  $a$ . Predpokladajte, že vodivostný pás medzi vzniká delokalizáciou 4s elektrónov a vypočítajte Fermiho vlnový vektor medi v priblížení voľných elektrónov. Ukážte, že Fermiho plocha sa celá vmestí do 1. Brillouinovej zóny a nájdite smer v  $\mathbf{k}$ -priestore, v ktorom je Fermiho guľa najbližšie k hranici zóny. V tomto smere vzniknú na Fermiho ploche “krky”, spájajúce Fermiho gule vnútri rôznych zón. Koľko takýchto krkov vznikne na Fermiho guli vnútri jednej zóny?

4.\* Predpokladajte, že spektrum elektrónov v magnetickom poli má tvar  $\varepsilon_n(k_z) = \hbar\omega_c(n + \gamma) + \varepsilon_z(k_z)$  a ukážte, že veľký termodynamický potenciál pre neinteragujúci systém elektrónov je daný formulou

$$\Omega(T, \mathcal{V}, \mu) = -\mathcal{V}T \int \frac{dk_z}{2\pi} \frac{B}{\Phi_0} \sum_{n=0}^{\infty} \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_n(k_z)}{T} \right) \right].$$

Magnetizáciu preto môžeme počítať ako  $M = -\frac{1}{\mathcal{V}} (\partial\Omega/\partial B)_{\mu, \mathcal{V}}$ . Pomocou Poissonovej sumačnej formuly dokážte výsledok (27).

## 9 Mnohočasticový problém

Doteraz sme pracovali v jednoelektrónovom priblížení, t.j. namiesto Schrödingerovej rovnice pre veľa elektrónov sme študovali pohyb jediného elektrónu vo vhodne zvolenom potenciáli. V tejto prednáške skonštruujeme vlnové funkcie pre mnohočasticový problém a ukážeme, že tento problém je rádovo zložitejší ako jednoelektrónový problém.

### Jednočasticový Hilbertov priestor

Popis mnohočasticových systémov začneme štúdiom prípadu, kedy v študovanom systéme máme iba jednu časticu so spinom  $S = 0$ . Pre konkrétnosť majme na mysli, že častica sa pohybuje v krabici  $L \times L \times L$  s periodickými okrajovými podmienkami  $\varphi(x + L, y, z) = \varphi(x, y, z)$  a podobne v smeroch  $y$  a  $z$ . Všetky mysliteľné stavy tejto častice vytvárajú Hilbertov priestor. Ortonormálnu bázu v tomto priestore označme  $\{|a_1\rangle, |a_2\rangle, \dots\}$ . Vlnové funkcie týchto stavov v  $x$ -reprezentácii označme  $\varphi_{a_1}(\mathbf{x}), \varphi_{a_2}(\mathbf{x}), \dots$

Pre častice s nenulovým spinom  $S$  jednočasticový stav  $|a\rangle$  nestačí popísať jedinou funkciou  $\varphi_a(\mathbf{x})$ , ale potrebujeme zadať  $2S + 1$  vlnových funkcií  $\varphi_a(\mathbf{x}, s)$ , ktoré popisujú amplitúdy výskytu študovanej častice v mieste  $\mathbf{x}$  a s priemetom spinu (na pevne zvolenú os)  $s = S, S - 1, \dots, 0, \dots, -S + 1, -S$ . Pre elektróny so spinom  $S = \frac{1}{2}$  teda musíme zadať dve funkcie  $\varphi_a(\mathbf{x}, \frac{1}{2})$  a  $\varphi_a(\mathbf{x}, -\frac{1}{2})$ .

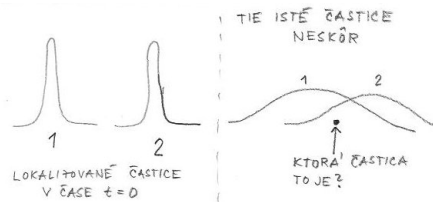
Stavy  $|a\rangle$  volíme obvykle tak, aby jedna z komponent  $\varphi_a(\mathbf{x}, s)$  bola identicky nulová. Takéto jednočasticové stavy budeme nazývať **stavmi s fixovaným priemetom spinu**. Ak povedzme v celom priestore platí  $\varphi_a(\mathbf{x}, -\frac{1}{2}) = 0$ , potom hovoríme, že v stave  $|a\rangle$  má častica spin natočený "hore". Takýto stav je popísaný jedinou funkciou  $\varphi_a(\mathbf{x}, \frac{1}{2}) = \varphi_a(\mathbf{x})$  popisujúcou amplitúdu pravdepodobnosti výskytu častice v bode  $\mathbf{x}$  s priemetom spinu  $s = \frac{1}{2}$  a budeme ho označovať  $|\alpha \uparrow\rangle$ . Podobne ak v celom priestore platí  $\varphi_a(\mathbf{x}, \frac{1}{2}) = 0$ , potom hovoríme, že v stave  $|a\rangle$  má častica spin natočený "dole". Takýto stav je popísaný jedinou funkciou  $\varphi_a(\mathbf{x}, -\frac{1}{2}) = \varphi_a(\mathbf{x})$  popisujúcou amplitúdu pravdepodobnosti výskytu častice v bode  $\mathbf{x}$  s priemetom spinu  $s = -\frac{1}{2}$  a budeme ho označovať  $|\alpha \downarrow\rangle$ .

V ďalšom výklade budeme často pracovať so symbolickým zápisom vlnovej funkcie  $\varphi_a(x)$ , kde symbol  $x = (\mathbf{x}, s)$  popisuje tak priestorovú súradnicu  $\mathbf{x}$ , ako aj vnútorný stav  $s$  častice. Zápis  $\varphi_a(x)$  teda (pre častice so spinom  $S = \frac{1}{2}$ ) znamená dvojicu vlnových funkcií, ktoré niekedy zapisujeme ako tzv. spinor:

$$\varphi_a(x) = \begin{pmatrix} \varphi_a(\mathbf{x}, \frac{1}{2}) \\ \varphi_a(\mathbf{x}, -\frac{1}{2}) \end{pmatrix}.$$

### Dôsledky nerozlíšiteľnosti častíc

Podľa kvantovej mechaniky **sú identické častice nerozlíšiteľné**. Naozaj, aj keby sme si predstavili, že v čase  $t = 0$  sú častice očíslované, ak jednu z častíc pozorujeme po konečnom čase v zadanom bode, nemôžeme s určitosťou povedať, aké číslo sme tejto častici pôvodne priradili. Je tomu tak preto, lebo pojem trajektórie v kvantovej mechanike nemá zmysel, pozri obrázok 21.



Obr. 21: Pôvodne očíslované, ale identické častice 1 a 2 (vľavo) po čase nemožno rozlíšiť (vpravo), pretože v kvantovej mechanike pojem trajektórie nemá zmysel.

Kvôli nerozlíšiteľnosti častíc by preto vlnová funkcia dvojčasticového systému  $\psi(1, 2)$ , kde  $1 = (\mathbf{x}_1, s_1)$  a  $2 = (\mathbf{x}_2, s_2)$  sú súradnice (včítane spinových) častíc 1 a 2, mala byť fyzikálne ekvivalentná vlnovej funkcii  $\psi(2, 1)$ . Inými slovami, tieto dve vlnové funkcie sa smú líšiť nanajvýš o fázový faktor:

$$\psi(1, 2) = e^{i\phi} \psi(2, 1).$$



Experimentálne fakty sú v zhode s predstavou, že pre častice s celočíselným spinom (**bozóny**) má fázový faktor hodnotu  $e^{i\phi} = 1$ , teda vlnová funkcia je symetrická pri zámene častíc, kým pre častice s poločíselným spinom (**fermióny**) platí  $e^{i\phi} = -1$ , čiže vlnová funkcia je pri zámene častíc antisymetrická. Navyiac, vlnová funkcia systému  $N$  identických bozónov je symetrická pri zámene ľubovoľnej dvojice častíc. Podobne vlnová funkcia systému  $N$  identických fermiónov je antisymetrická pri takejto zámene.

Vo fyzike tuhých látok považujeme nielen elektróny, ale aj protóny a neutróny za elementárne častice. Všetky majú spin  $\frac{1}{2}$ , teda sú to fermióny. Prečo potom hovoríme aj o bozónoch? Pri dostatočne nízkych energiách môžeme považovať viazané stavy elektrónov, protónov a neutrónov za elementárne. Napríklad, pri skúmaní  ${}^4\text{He}$  pri kryogénnych teplotách môžeme zanedbať excitované stavy atómu. Keďže  ${}^4\text{He}$  pozostáva z párneho počtu fermiónov ( $2e+2p+2n$ ), výmena dvoch héliových atómov nevedie k zmene znamienka mnohočasticovej vlnovej funkcie, čiže  ${}^4\text{He}$  je bozón. Navyiac, spin základného stavu atómu  ${}^4\text{He}$  je  $S = 0$ . Na druhej strane, stojí za zmienku, že druhý stabilný izotop hélia  ${}^3\text{He}$  je fermión, pretože pozostáva z nepárneho počtu fermiónov ( $2e+2p+1n$ ) a jeho spin v základnom stave je  $\frac{1}{2}$ .

### Bozóny

Skúmame najprv sústavu dvoch bozónov, ktoré obsadzujú dva rôzne jednočasticové stavy  $|a_1\rangle$  a  $|a_2\rangle$ . Ľahko nahliadneme, že normalizovaná dvojčasticová vlnová funkcia (ktorá musí byť symetrická voči zámene súradníc 1 a 2 prvej a druhej častice) je

$$\psi_{1,1,0,\dots}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{a_1}(1)\varphi_{a_2}(2) + \varphi_{a_2}(1)\varphi_{a_1}(2)],$$

kde index 1, 1, 0, ... označuje, že stavy  $|a_1\rangle$  a  $|a_2\rangle$  sú obsadené jednou časticou a všetky ostatné stavy sú neobsadené. Teraz skúmame všeobecný systém  $N$  bozónov, v ktorom  $N_1$  častíc obsadzuje stav  $|a_1\rangle$ ,  $N_2$  častíc obsadzuje stav  $|a_2\rangle$ , atď. Potom normalizovaná vlnová funkcia  $N$  častíc, ktorá je symetrická pri výmene akýchkoľvek častíc, má tvar

$$\psi_{N_1, N_2, \dots}(1, 2, \dots, N) = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \dots}{N!}} \sum_{\{P\}} \varphi_{P_1}(1) \varphi_{P_2}(2) \dots \varphi_{P_N}(N), \quad (28)$$

kde  $P_1, P_2, \dots, P_N$  je permutácia  $N$  indexov, pričom  $N_1$  indexov nadobúda hodnotu  $a_1$ ,  $N_2$  indexov hodnotu  $a_2$ , atď. Suma sa berie cez všetky rôzne permutácie. Všimnime si, že pri fixovanej báze jednočasticových stavov sú mnohočasticové stavy jednoznačne určené zadaním počtov častíc obsadzujúcich jednočasticové stavy. Preto namiesto vlnovej funkcie  $\psi_{N_1, N_2, \dots}(1, 2, \dots, N)$  môžeme hovoriť o stave  $|N_1, N_2, \dots\rangle$ . Ukážme si napokon, že stav (28) je popísaný normalizovanou vlnovou funkciou. Naozaj, ak symbolom  $\int di = \sum_{s_i} \int d^3 \mathbf{x}_i$  označíme sumu cez spinové stavy a priestorové súradnice častice  $i$ , dostaneme

$$\begin{aligned} \langle N_1, N_2, \dots | N_1, N_2, \dots \rangle &= \frac{N_1! N_2! \dots}{N!} \sum_{\{P, P'\}} \int d1 \varphi_{P_1}^*(1) \varphi_{P_1}(1) \dots \int dN \varphi_{P_N}^*(N) \varphi_{P_N}(N) \\ &= \frac{N_1! N_2! \dots}{N!} \sum_{\{P, P'\}} \delta_{P_1, P'_1} \dots \delta_{P_N, P'_N} = 1, \end{aligned}$$

pretože počet permutácií je  $\frac{N!}{N_1! N_2! \dots}$ .

Na záver tohto odstavca pripomeňme, že stavy (28) nie sú najvšeobecnejšími vlnovými funkciami pre  $N$ -bozónový stav. Tieto stavy však tvoria úplnú ortonormálnu bázu priestoru  $N$ -časticových stavov. Všeobecný  $N$ -bozónový stav teda možno písať ako lineárnu superpozíciu stavov typu (28). Na rozdiel od Hilbertovho priestoru jednočasticových stavov, **Fockovým priestorom** budeme nazývať buď priestor  $N$ -časticových stavov (28), alebo direktný súčet všetkých takýchto priestorov s rôznymi  $N$ .

### Fermióny

Teraz preskúmame systémy mnohých fermiónov. Vlnovú funkciu stavu s dvomi časticami v stavoch

$|a_1\rangle$  a  $|a_2\rangle$  možno zapísať v tvare

$$\psi_{a_1, a_2}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{a_1}(1)\varphi_{a_2}(2) - \varphi_{a_2}(1)\varphi_{a_1}(2)],$$

pričom označenia sú podobné ako v bozónovom prípade. Všimnime si však, že ak stavy  $|a_1\rangle$  a  $|a_2\rangle$  sú rovnaké, vlnová funkcia sa vynuluje. Odtiaľto vyplýva známy **Pauliho vylučovací princíp**: dva fermióny nemôžu obsadiť ten istý jednočasticový kvantový stav. Pripomíname, že symbol 1 reprezentuje priestorové, ale aj spinové súradnice, t.j.  $1 = (\mathbf{x}_1, s_1)$  a podobne pre ostatné častice.

Pauliho vylučovací princíp vyžaduje, aby v postupnosti obsadzovacích čísel  $N_1, N_2, \dots$  (kde zoradenie jednočasticových stavov je raz navždy fixované) boli iba nuly a jednotky. Ľahko overíme, že všeobecná  $N$ -časticová vlnová funkcia, ktorá je antisymetrická pri zámene ľubovoľných súradníc, sa dá písať ako

$$\psi_{a_1, a_2, \dots, a_N}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\{P\}} (-1)^P \varphi_{P_1}(1) \varphi_{P_2}(2) \dots \varphi_{P_N}(N), \quad (29)$$

kde zápis  $\psi_{a_1, a_2, \dots, a_N}$  znamená, že obsadené sú iba jednočasticové stavy  $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \dots, |a_N\rangle$  a zvyšné stavy sú prázdne.  $P_1, P_2, \dots, P_N$  je permutácia stavov  $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \dots, |a_N\rangle$  a faktor  $(-1)^P$  je 1 alebo -1, podľa toho, či je permutácia párna alebo nepárna.<sup>38</sup>

Vlnové funkcie (29) nazývame **Slaterovými determinantmi**, pretože ich môžeme písať v tvare

$$\psi_{a_1, a_2, \dots, a_N}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{a_1}(1) & \varphi_{a_2}(1) & \dots & \varphi_{a_N}(1) \\ \varphi_{a_1}(2) & \varphi_{a_2}(2) & \dots & \varphi_{a_N}(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_{a_1}(N) & \varphi_{a_2}(N) & \dots & \varphi_{a_N}(N) \end{vmatrix}.$$

Podobne ako v prípade bozónov sa opäť nahliadne, že všeobecný  $N$ -fermiónový stav nie je popísaný jediným Slaterovým determinantom. Slaterove determinanty tvoria úplnú ortonormálnu bázu mnohofermiónových stavov a každý  $N$ -fermiónový stav možno písať ako ich lineárnu superpozíciu. Fermiónovým Fockovým priestorom budeme opäť nazývať buď priestor  $N$ -časticových stavov, alebo priamy súčet všetkých takýchto priestorov s rôznymi  $N$ .

### Stredná hodnota energie v Slaterovom determinante

V ďalšom výklade budeme predpokladať, že hamiltonián interagujúceho systému elektrónov možno písať ako súčet jedoelektrónových energií  $H_i = h(\mathbf{x}_i)$  a dvojčasticových interakcií  $V_{ij} = V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$ , pričom pre jednoduchosť predpokladáme, že ani  $H_i$ , ani  $V_{ij}$  nezávisia od spinových indexov.<sup>39</sup>

$$H = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \quad (30)$$

Dvojčasticové interakcie pritom vždy možno popísať párnou funkciou  $V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) = V(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i)$ .

Nech  $|\psi\rangle$  je Slaterov determinant jednočasticových orbitálov  $\varphi_{a_1}(\mathbf{x}, s)$ ,  $\varphi_{a_2}(\mathbf{x}, s)$ , ...,  $\varphi_{a_N}(\mathbf{x}, s)$ . Našou úlohou v tomto odstavci bude skonštruovať funkcionál  $E[\psi] = \langle \psi | H | \psi \rangle$ .

Symbolom  $i = (\mathbf{x}_i, s_i)$  označme polohu a spinový stav  $i$ -teho elektrónu a symbolom  $\int di = \sum_{s_i} \int d^3\mathbf{x}_i$  označme súčet cez všetky možné polohy a spinové stavy. Počítajme najprv jednočasticovú energiu  $i$ -teho elektrónu:

$$\begin{aligned} \langle \psi | h_i | \psi \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{PP'} (-1)^{P+P'} \int d1 \dots dN \varphi_{P_1}^*(1) \dots \varphi_{P'_N}^*(N) h_i \varphi_{P_1}(1) \dots \varphi_{P_N}(N) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{PP'} (-1)^{P+P'} \delta_{P_1 P'_1}(i) \dots \delta_{P_{i-1} P'_{i-1}} \delta_{P_{i+1} P'_{i+1}} \dots \delta_{P_N P'_N} \int di \varphi_{P'_i}^*(i) h_i \varphi_{P_i}(i), \end{aligned}$$

<sup>38</sup>Permutáciu nazývame párnou (nepárnou), ak ju možno realizovať párnym (nepárnym) počtom párových zámien.

<sup>39</sup>Obvykle je operátor  $h(\mathbf{x}_i)$  súčtom kinetickej energie  $i$ -teho elektrónu a jeho potenciálnej energie vo vonkajšom poli budenom napr. jadrami.  $V_{ij}$  sú obvykle coulombovské elektrón-elektrónové interakcie medzi elektrónmi  $i$  a  $j$ .

kde  $P, P'$  sú permutácie  $N$ -tice stavov  $a_1, \dots, a_N$ . Ak si teraz všimneme, že permutácie  $P$  a  $P'$  musia byť rovnaké, dostaneme  $\langle \psi | h_i | \psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_P \int di \varphi_{P_i}^*(i) h_i \varphi_{P_i}(i)$ . Preto celková jednočasticová energia elektrónov je

$$E_1[\psi] = \sum_{i=1}^N \langle \psi | h_i | \psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_P \left\{ \sum_{i=1}^N \int di \varphi_{P_i}^*(i) h_i \varphi_{P_i}(i) \right\}.$$

Ak si teraz uvedomíme, že výraz v krútenej zátvorke nezávisí od toho, pre ktorú permutáciu ho vyhodnocujeme (keďže ide o súčet cez *všetky* stavy  $a_1, \dots, a_N$ ), výsledok pre  $E_1[\psi]$  môžeme prepísať do tvaru  $E_1[\psi] = \sum_{a_i} \int di \varphi_{a_i}^*(i) h_i \varphi_{a_i}(i)$ , kde sumácia beží cez obsadené stavy  $a_1, \dots, a_N$ . Ak sa naviac vrátime k explicitným súradniciam  $i = (\mathbf{x}, s)$  a integrálom  $\int di = \sum_s \int d^3 \mathbf{x}$ , pre **celkovú jednočasticovú energiu elektrónov** dostaneme

$$E_1[\psi] = \sum_{a_i} \sum_s \int d^3 \mathbf{x} \varphi_{a_i}^*(\mathbf{x}, s) h(\mathbf{x}) \varphi_{a_i}(\mathbf{x}, s).$$

Teraz počítajme strednú hodnotu dvojčasticovej interakčnej energie:

$$E_2[\psi] = \frac{1}{2} \langle \psi | \sum_{i \neq j} V_{ij} | \psi \rangle = \frac{1}{2N!} \sum_{PP'} (-1)^{P+P'} \sum_{i \neq j} \int d1 \dots dN \varphi_{P'_1}^*(1) \dots \varphi_{P'_N}^*(N) V_{ij} \varphi_{P_1}(1) \dots \varphi_{P_N}(N).$$

Explicitným integrovaním cez súradnice  $N - 2$  častíc (okrem častíc  $i$  a  $j$ ) dostaneme

$$E_2[\psi] = \frac{1}{N!} \sum_{PP'} (-1)^{P+P'} \sum_{i < j} \delta_{P_1 P'_1} \dots \delta_{P_{i-1} P'_{i-1}} \delta_{P_{i+1} P'_{i+1}} \dots \delta_{P_{j-1} P'_{j-1}} \delta_{P_{j+1} P'_{j+1}} \dots \delta_{P_N P'_N} \\ \times \int didj \varphi_{P'_i}^*(i) \varphi_{P'_j}^*(j) V_{ij} \varphi_{P_i}(i) \varphi_{P_j}(j),$$

kde sme kvôli zjednodušeniu zápisu predpokladali  $i < j$  a preto sme nepísali faktor  $1/2$ . Teraz si všimneme, že pre danú permutáciu  $P$  existujú dve permutácie  $P'$ , ktoré dajú nenulový príspevok: jedna možnosť je  $P' = P$  a druhá možnosť je, že  $P'$  sa od  $P$  líši iba výmenou stavov  $i$ -tej a  $j$ -tej častice,  $P_i \leftrightarrow P_j$ . V tomto poslednom prípade sú samozrejme parity permutácií  $P$  a  $P'$  opačné. Tak dostaneme

$$E_2[\psi] = \frac{1}{N!} \sum_P \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int didj \varphi_{P_i}^*(i) \varphi_{P_j}^*(j) V_{ij} [\varphi_{P_i}(i) \varphi_{P_j}(j) - \varphi_{P_j}(i) \varphi_{P_i}(j)] \right\},$$

kde sme sa vrátili k sumovaniu cez  $i \neq j$ . Podobne ako pri diskusii o jednočasticovej energii, výraz v krútenej zátvorke opäť nezávisí od toho, pre ktorú permutáciu ho vyhodnocujeme (keďže ide o súčet cez *všetky* páry obsadených stavov  $a_k \neq a_l$ ). Z tohto dôvodu môžeme strednú hodnotu dvojčasticovej energie počítať ako nasledujúcu sumu cez všetky páry obsadených stavov  $a_k \neq a_l$ :

$$E_2[\psi] = \frac{1}{2} \sum_{a_k \neq a_l} \int didj \varphi_{a_k}^*(i) \varphi_{a_l}^*(j) V_{ij} [\varphi_{a_k}(i) \varphi_{a_l}(j) - \varphi_{a_l}(i) \varphi_{a_k}(j)].$$

Všimnime si, že vo výraze pre  $E_2[\psi]$  nie je potrebné sumáciu cez obsadené páry stavov obmedziť podmienkou  $a_k \neq a_l$ , pretože člen s  $a_k = a_l$  dá nulový príspevok. Ak naviac explicitne rozpišeme symbolické integrácie, pre **strednú hodnotu dvojčasticovej energie** napokon dostaneme

$$E_2[\psi] = \frac{1}{2} \sum_{a_k, a_l} \sum_{s, s'} \int d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{y} \varphi_{a_k}^*(\mathbf{x}, s) \varphi_{a_l}^*(\mathbf{y}, s') V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) [\varphi_{a_k}(\mathbf{x}, s) \varphi_{a_l}(\mathbf{y}, s') - \varphi_{a_l}(\mathbf{x}, s) \varphi_{a_k}(\mathbf{y}, s')].$$

### Cvičenia

1. Nájdite vlastné stavy jednorozmernej bezčasovej Pauliho rovnice  $H\varphi(z) = \varepsilon\varphi(z)$  pre spinor  $\varphi(z)$ , popisujúcej elektrón pohybujúci sa po priamke v smere osi  $z$  v priestorovo premenlivom magnetickom poli  $\mathbf{B} = B(\cos qz, \sin qz, 0)$ . Pozri aj

I.23.

2. Predpokladajme, že každý z ortogonálnych jednočasticových orbitálov  $\varphi(\mathbf{x})$  a  $\chi(\mathbf{x})$  je obsadený jedným elektrónom (so spinom hore alebo dole). Ukážte, že vlnová funkcia dvojelektrónového systému sa dá zapísať ako súčin symetrickej orbitálnej a antisymetrickej spinovej vlnovej funkcie (jeden stav, singlet), alebo ako súčin antisymetrickej orbitálnej a symetrickej spinovej vlnovej funkcie (tri stavy, triplet), pozri aj I.24.

3. Ukážte, že celkový spin singletu a tripletu z úlohy 2 je  $S = 0$ , resp.  $S = 1$ .

4. Predpokladajte, že elektróny z úlohy 2 sa coulombovsky odpudzujú a ukážte, že energie singletu a tripletu sú rôzne. Zaveďte operátory spinu  $\mathbf{S}_1$  a  $\mathbf{S}_2$  pre elektróny 1 a 2. Ukážte, že energiu štyroch spinových stavov z úlohy 2 možno popísať efektívnym spinovým hamiltoniánom  $H_{\text{eff}} = E_0 - 2A\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  a nájdite parametre  $E_0$  a  $A$ , pozri aj I.24.

5. Dvojjasticový stav, v ktorom elektróny so spinmi hore a dole zaplňajú ten istý orbitál  $\varphi(\mathbf{x})$ , zapíšte v tvare z úlohy 2 a aj ako Slaterov determinant. Stavy z úlohy 2 zapíšte ako Slaterove determinanty alebo ich kombinácie. V ktorých prípadoch stačí jeden Slaterov determinant?

6. Atóm hélia (t.j. dva navzájom interagujúce elektróny v externom príťažlivom poli jadra) modelujeme jednorozmerným hamiltoniánom  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{d^2}{dx_2^2} \right) + \frac{1}{2}K(x_1^2 + x_2^2) - \frac{1}{2}k(x_1 - x_2)^2$ , v ktorom prvý člen popisuje kinetickú energiu elektrónov, druhý člen popisuje interakciu elektrónov s jadrom v bode  $x = 0$  a tretí člen popisuje vzájomné odpudzovanie elektrónov. Žiadajte, aby  $K > 2k$  (prečo?). Nájdite orbitálne vlnové funkcie  $\psi(x_1, x_2)$  všetkých vlastných stavov (hamiltonián prepíšte ako sumu nezávislých harmonických oscilátorov). Určte celkový spin základného stavu. Ukážte, že vlnová funkcia základného stavu sa nedá zapísať ako Slaterov determinant.

## 10 Priblíženie Hartreeho-Focka

V tejto prednáške popíšeme najjednoduchšie priblíženie používané na popis mnohočasticových systémov, tzv. priblíženie Hartreeho-Focka. Ukážeme, že v tomto priblížení sa mnohočasticový problém redukuje na sadu jednočasticových problémov.

### Aproximácia Hartreeho-Focka

Vráťme sa k skúmaniu úlohy o  $N$  časticiach v krabici s periodickými okrajovými podmienkami. Ako bude vyzeráť najvšeobecnejšia vlnová funkcia  $\psi(1, 2, \dots, N)$  v tomto prípade? Bude to lineárna superpozícia všetkých mysliteľných funkcií (29), t.j. lineárna superpozícia všetkých mnohočasticových stavov, v ktorých sú obsadené všetky mysliteľné  $N$ -tice jednočasticových stavov  $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \dots, |a_N\rangle$ :

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \sum_{a_1, a_2, \dots, a_N} c_{a_1, a_2, \dots, a_N} \psi_{a_1, a_2, \dots, a_N}(1, 2, \dots, N).$$

Ak by sme teraz numericky hľadali základný stav tohto systému a pritom by sme predpokladali, že elektróny si pri obsadzovaní jednočasticových stavov vyberajú len spomedzi  $M$  jednočasticových stavov,<sup>40</sup> potom by sme museli skúmať lineárne kombinácie  $\binom{M}{N}$  vlnových funkcií. Teda s rastúcimi  $N$  a  $M$  by sa úloha rýchlo stala nezvládnuteľnou.

Ak je mnohočasticový stav popísateľný jediným Slaterovým determinantom, potom hovoríme, že ide o nekorelovaný stav. Treba zdôrazniť, že iba v takomto prípade možno mnohočasticový stav opísať slovami “častice obsadzujú stavy  $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \dots, |a_N\rangle$ ”.

Hartree a Fock vyvinuli metódu, ktorá umožňuje aproximovať vlnovú funkciu základného stavu mnohočasticových systémov **optimálnym Slaterovým determinantom**  $|\psi\rangle$ . Ide teda o metódu, ktorá nám umožní nájsť takú sadu jednočasticových vlnových funkcií  $\varphi_{a_1}(\mathbf{x}), \varphi_{a_2}(\mathbf{x}), \dots, \varphi_{a_N}(\mathbf{x})$ , obsadením ktorých vznikne Slaterov determinant  $|\psi\rangle$  s minimálnou energiou.

### Hartreeho-Fockov energetický funkcionál

Budeme predpokladať, že interagujúci systém  $N$  elektrónov je popísaný hamiltoniánom (30). Potom energia  $E[\psi] = \langle \psi | H | \psi \rangle$  Slaterovho determinantu  $|\psi\rangle$  Hartreeho-Fockových orbitálov  $\varphi_{a_1}(\mathbf{x}, s)$ ,

<sup>40</sup>Pričom samozrejme musí byť  $M > N$ . V skutočnosti sa vo všeobecnom prípade dajú očakávať dobré výsledky iba pre  $M \gg N$ .

$\varphi_{a_2}(\mathbf{x}, s), \dots, \varphi_{a_N}(\mathbf{x}, s)$  je podľa predošlej prednášky daná vzťahom

$$E[\psi] = \sum_a \sum_s \int d^3\mathbf{x} \varphi_a^*(\mathbf{x}, s) h(\mathbf{x}) \varphi_a(\mathbf{x}, s) + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{s,s'} \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} \varphi_a^*(\mathbf{x}, s) \varphi_b^*(\mathbf{y}, s') V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) [\varphi_a(\mathbf{x}, s) \varphi_b(\mathbf{y}, s') - \varphi_b(\mathbf{x}, s) \varphi_a(\mathbf{y}, s')],$$

kde sumácie cez  $a, b$  sa vedú cez obsadené jednočasticové stavy.

Odteraz budeme pre jednoduchosť predpokladať, že jednočasticové stavy sú stavy s fixovaným priemetom spinu, t.j. napr. stav  $a$  môže byť dvoch typov:  $a = \alpha \uparrow$  alebo  $a = \alpha \downarrow$ . V stave  $a = \alpha \uparrow$  budeme predpokladať, že  $\varphi_{\alpha \uparrow}(\mathbf{x}, \frac{1}{2}) = \varphi_{\alpha \uparrow}(\mathbf{x})$  a  $\varphi_{\alpha \uparrow}(\mathbf{x}, -\frac{1}{2}) = 0$ , teda že priemet spinu je s určitosťou  $\frac{1}{2}$ . Podobne v stave  $\alpha \downarrow$  budeme predpokladať, že  $\varphi_{\alpha \downarrow}(\mathbf{x}, \frac{1}{2}) = 0$  a  $\varphi_{\alpha \downarrow}(\mathbf{x}, -\frac{1}{2}) = \varphi_{\alpha \downarrow}(\mathbf{x})$ , teda že priemet spinu je s určitosťou  $-\frac{1}{2}$ . Ľahko overíme, že pre stavy  $a = \alpha\sigma$  a  $b = \beta\sigma'$  platí

$$\sum_s \varphi_a^*(\mathbf{x}, s) \varphi_b(\mathbf{x}, s) = \delta_{\sigma, \sigma'} \varphi_{\alpha\sigma}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\beta\sigma'}(\mathbf{x}).$$

Preto v báze takýchto stavov možno celkovú energiu  $E[\psi]$  písať ako nasledovný funkcionál stavu  $|\psi\rangle$ :

$$E[\psi] = \sum_{\alpha\sigma} \int d^3\mathbf{x} \varphi_{\alpha\sigma}^*(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}) \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma} \sum_{\beta\sigma'} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} \varphi_{\alpha\sigma}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\beta\sigma'}^*(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) [\varphi_{\beta\sigma'}(\mathbf{y}) \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x}) - \delta_{\sigma\sigma'} \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{y}) \varphi_{\beta\sigma'}(\mathbf{x})],$$

kde sumácie sa opäť vedú cez obsadené stavy.

### Optimalizácia Hartreeho-Fockových orbitálov

Funkcionál energie Hartreeho-Fockovho stavu  $E[\psi]$  teraz budeme minimalizovať s vedľajšími podmienkami normovanosti vlnových funkcií  $\int d^3\mathbf{x} \varphi_{\alpha\sigma}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x}) = 1$ , ktoré popíšeme Lagrangeovými multiplikátormi  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$ . Variovaním podľa  $\varphi_{\alpha\sigma}^*(\mathbf{x})$  dostaneme<sup>41</sup>

$$h(\mathbf{x}) \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x}) + \sum_{\beta\sigma'} \int d^3\mathbf{y} \varphi_{\beta\sigma'}^*(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) [\varphi_{\beta\sigma'}(\mathbf{y}) \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x}) - \delta_{\sigma\sigma'} \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{y}) \varphi_{\beta\sigma'}(\mathbf{x})] = \varepsilon_{\alpha\sigma} \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x}), \quad (31)$$

tzv. **Hartreeho-Fockove rovnice** pre optimálne jednočasticové vlnové funkcie. Druhý člen na ľavej strane pochádza od dvojčasticových interakcií elektrónu v študovanom stave  $\alpha\sigma$  s elektrónmi v obsadených stavoch  $\beta\sigma'$ . Všimnime si, že príspevok od  $\beta\sigma' = \alpha\sigma$  vymizne, ako aj má byť, pretože častica nemá interagovať sama so sebou. Rovnicu (31) možno písať ako obyčajnú Schrödingerovu rovnicu

$$H_{HF}^\sigma \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x}) = \varepsilon_{\alpha\sigma} \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x}). \quad (32)$$

Ako uvidíme neskôr, za istých okolností možno  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$  interpretovať ako Hartreeho-Fockovu energiu častice v jednočasticovom stave  $\varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x})$ . Efektívny hamiltonián  $H_{HF}^\sigma$  pritom na vlnovú funkciu  $\varphi_\sigma(\mathbf{x})$  pôsobí nasledovným spôsobom:

$$H_{HF}^\sigma \varphi_\sigma(\mathbf{x}) = [h(\mathbf{x}) + V_H(\mathbf{x})] \varphi_\sigma(\mathbf{x}) - \int d^3\mathbf{y} v_\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \varphi_\sigma(\mathbf{y}).$$

<sup>41</sup>Pri variovaní počítame zmenu  $\delta F[\psi]$  funkcionálu  $F[\psi] = E[\psi] - \sum_{\alpha\sigma} \varepsilon_{\alpha\sigma} \int d^3\mathbf{x} \varphi_{\alpha\sigma}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x})$  pri infinitezimálnej zmene vlnovej funkcie  $\varphi_{\gamma\tau}^*(\mathbf{x})$  na funkciu  $\varphi_{\gamma\tau}^*(\mathbf{x}) + \eta^*(\mathbf{x})$ . Tak dostaneme

$$\delta F[\psi] = \int d^3\mathbf{x} \eta^*(\mathbf{x}) [h(\mathbf{x}) - \varepsilon_{\gamma\tau}] \varphi_{\gamma\tau}(\mathbf{x}) + \sum_{\beta\sigma'} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} \eta^*(\mathbf{x}) \varphi_{\beta\sigma'}^*(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) [\varphi_{\beta\sigma'}(\mathbf{y}) \varphi_{\gamma\tau}(\mathbf{x}) - \delta_{\sigma\sigma'} \varphi_{\gamma\tau}(\mathbf{y}) \varphi_{\beta\sigma'}(\mathbf{x})],$$

čo môžeme zapísať v tvare  $\delta F[\psi] = \int d^3\mathbf{x} \eta^*(\mathbf{x}) G(\mathbf{x})$ . Keďže podľa predpokladu majú byť vlnové funkcie optimálne, musí platiť  $\delta F[\psi] = 0$  pre všetky infinitezimálne odchýlky  $\eta^*(\mathbf{x})$ . To však bude možné iba vtedy, keď  $G(\mathbf{x}) = 0$ , čo je rovnica z hlavného textu. Variovanie podľa  $\varphi_{\gamma\tau}(\mathbf{x})$  je formálne komplikovanejšie, ale napokon dá konzistentný výsledok  $G^*(\mathbf{x}) = 0$ . Napokon pripomeňme, že popísaná variačná procedúra popisuje, striktné vzaté, iba podmienku *extremálnosti* a nie *minima*.

Potenciál  $V_H(\mathbf{x})$  sa nazýva **Hartreeho potenciál** a  $v_\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  je hustotou tzv. **výmenného (Fockovho) potenciálu**. Riešenie efektívnej SchR je komplikované faktom, že tieto potenciály nie sú vopred známe a treba ich určiť zo znalosti vlnových funkcií  $\varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x})$ :

$$V_H(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{y} V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \sum_{\alpha\sigma} |\varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{y})|^2, \quad v_\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha\sigma}^*(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x}),$$

kde sumácia sa vedie cez obsadené jednočasticové stavy. Hartreeho potenciál má zrejmy fyzikálny zmysel: je to priemerný potenciál, ktorým všetky častice pôsobia na študovanú časticu. Na druhej strane, Fockov výmenný potenciál, ktorý vo všeobecnosti závisí od priemetu spinu, reprezentuje kvantovo-mechanickú korekciu a nemá klasický analóg. Všimnime si, že výmenný potenciál je nelokálny, t.j. výsledok pôsobenia operátora na vlnovú funkciu  $\varphi_\sigma$  v bode  $\mathbf{x}$  závisí od hodnôt vlnovej funkcie  $\varphi_\sigma$  v celom priestore. Hartreeho-Fockove rovnice možno obvykle riešiť iba numericky, najčastejšie iteratívnou metódou: postuluj sadu  $N$  orbitálov  $\rightarrow$  vypočítaj potenciály  $\rightarrow$  vyrieš Schrödingerovu rovnicu a urči novú sadu  $N$  orbitálov. Tento cyklus treba opakovať dovtedy, kým sa nedosiahne konvergencia, t.j. kým sa sada  $N$  orbitálov neprestane meniť.

Pozornému čitateľovi zrejme neuniklo, že zatiaľ sme neriešili otázku, či riešenia  $\varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x})$  sú navzájom ortogonálne. Zdalo by sa, že sme mali zaviesť omnoho viac Lagrangeových multiplikátorov, aby sme zaručili, že  $\int d^3\mathbf{x} \varphi_{\alpha\sigma}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\beta\sigma}(\mathbf{x}) = \delta_{\alpha\beta}$ . Teraz ukážeme, že to nebolo potrebné. Ukážme najprv, že operátor  $H_{HF}^\sigma$  je hermitovský. Keďže potenciál  $V(\mathbf{r})$  je reálny, je zrejme, že aj Hartreeho potenciál  $V_H$  je reálny. Preto člen  $h(\mathbf{x}) + V_H(\mathbf{x})$  v hamiltoniáne  $H_{HF}^\sigma$  je hermitovský. Stačí teda preskúmať Fockovu časť  $H_F^\sigma$  operátora  $H_{HF}^\sigma$ . Všimnime si, že keďže potenciál  $V(\mathbf{r})$  je páry, platí aj  $v_\sigma^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = v_\sigma(\mathbf{y}, \mathbf{x})$ . Preto pre ľubovoľné funkcie  $\varphi$  a  $\psi$  platí

$$\langle \psi | H_F^\sigma | \varphi \rangle = - \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} \psi^*(\mathbf{x}) v_\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \varphi(\mathbf{y}) = - \left[ \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} \varphi^*(\mathbf{x}) v_\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \psi(\mathbf{y}) \right]^* = \langle \varphi | H_F^\sigma | \psi \rangle^*.$$

Teda  $H_{HF}^\sigma$  je hermitovský operátor. Vlastné vektory hermitovského operátora však môžu byť zvolené ako navzájom ortogonálne. Preto sada orbitálov  $\varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x})$  sa dá zvoliť tak, aby vytvárala ortonormálny systém. Odvodenie Hartreeho-Fockových rovníc je hotové.<sup>42</sup>

### Koopmansova veta

Teraz preskúmame fyzikálny význam vlastných energií  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$  v Hartreeho-Fockovej rovnici. Ukážeme, že (za istých ohraničujúcich predpokladov, pozri ďalej) platí Koopmansova veta, podľa ktorej má vlastná energia  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$  v efektívnej Schrödingerovej rovnici (32) význam energie elektrónu v stave  $\varphi_{\alpha\sigma}$ . Energiu častice v interagujúcom systéme v stave  $\alpha\sigma$  budeme pritom definovať ako zmenu celkovej energie  $\delta E[\psi]$  systému po dodaní do systému častice v stave  $\alpha\sigma$ .<sup>43</sup>

Dôkaz začneme výpočtom veľkosti energie  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$ . Násobením rovnice (31) zľava funkciou  $\varphi_{\alpha\sigma}^*(\mathbf{x})$  a následným integrovaním  $\int d^3\mathbf{x}$  dostaneme

$$\boxed{\varepsilon_{\alpha\sigma} = \varepsilon_{\alpha\sigma}^0 + \sum_{\beta\sigma'} V_{\alpha\sigma, \beta\sigma'} f_{\beta\sigma'}}.$$

V tomto odstavci sumácie podľa  $\beta\sigma'$  a pod. bežia cez všetky stavy, nielen cez obsadené stavy. Obsadenosť stavu  $\alpha\sigma$  pritom popisuje obsadzovacia funkcia  $f_{\alpha\sigma}$ , ktorá nadobúda hodnoty 0 a 1. Všimnime si, že vlastná hodnota energie  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$  nie je rovná energii  $\varepsilon_{\alpha\sigma}^0 = \int d^3\mathbf{x} \varphi_{\alpha\sigma}^*(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}) \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x})$  neinteragujúceho elektrónu v stave  $\varphi_{\alpha\sigma}$ , pretože  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$  zahŕňa aj korekciu o interakciu elektrónu s elektrónmi v stavoch  $\varphi_{\beta\sigma'}$ , pričom

$$V_{\alpha\sigma, \beta\sigma'} = \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} \varphi_{\alpha\sigma}^*(\mathbf{x}) \varphi_{\beta\sigma'}^*(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) [\varphi_{\beta\sigma'}(\mathbf{y}) \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x}) - \delta_{\sigma\sigma'} \varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{y}) \varphi_{\beta\sigma'}(\mathbf{x})].$$

<sup>42</sup>Mohlo by vzniknúť podozrenie, že ak by sme do minimalizácie  $E[\psi]$  zahrnuli aj Lagrangeove multiplikátory zohľadňujúce ortogonalitu jednočasticových stavov  $\varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x})$ , Hartreeho-Fockove rovnice by vyzerali ináč. Dá sa však ukázať, že aj v takomto prístupe nakoniec dostaneme rovnice (31).

<sup>43</sup>Inými slovami, ak chceme do študovaného veľkého systému pridať elektrón v stave  $\varphi_{\alpha\sigma}$ , potom sa energia systému zväčší o  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$ .

Pre párný potenciál  $V(\mathbf{r})$  je matica  $V_{\alpha\sigma,\beta\sigma'}$  symetrická, t.j. platí  $V_{\alpha\sigma,\beta\sigma'} = V_{\beta\sigma',\alpha\sigma}$ . S týmito označeniami možno celkovú energiu systému  $E[\psi]$  písať v tvare

$$E[\psi] = \sum_{\alpha\sigma} f_{\alpha\sigma} \varepsilon_{\alpha\sigma}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma} \sum_{\beta\sigma'} V_{\alpha\sigma,\beta\sigma'} f_{\alpha\sigma} f_{\beta\sigma'}. \quad (33)$$

Energiu elektrónu v stave  $\alpha\sigma$  počítajme ako zmenu celkovej energie  $\delta E[\psi]$  po dodaní elektrónu do stavu  $\alpha\sigma$ , t.j. pri zmene obsadzovacieho čísla  $\delta f_{\alpha\sigma} = 1$ . Z výrazu (33) dostaneme

$$\delta E[\psi] = \varepsilon_{\alpha\sigma}^0 + \sum_{\beta\sigma'} V_{\alpha\sigma,\beta\sigma'} f_{\beta\sigma'} = \varepsilon_{\alpha\sigma}, \quad (34)$$

t.j. dokázali sme Koopmansovu vetu. Predpokladali sme pritom, že  $V_{\alpha\sigma,\beta\sigma'}$  sa pri zmene počtu častíc nezmení. V konečnom systéme tento predpoklad zjavne neplatí. Zmenu  $V_{\alpha\sigma,\beta\sigma'}$  však môžeme zanedbať vo veľkých systémoch pri dodatočnej podmienke, že vlnová funkcia stavu  $\varphi_{\alpha\sigma}$  je delokalizovaná.

V priblížení Hartreeho-Focka sme teda ukázali, že energia elektrónov v interagujúcom systéme je iná, ako v systéme bez interakcií. Očakávame, že v presnom riešení je tento rozdiel ešte výraznejší.

### Voľba jednočasticových orbitálov

Pri riešení self-konzistentného problému (32) obvykle predpokladáme, že základným stavom mnohočasticového systému je taký Slaterov determinant, ktorý je vytvorený z prvých  $N$  stavov  $\varphi_{\alpha\sigma}$  s najnižšími energiami  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$ . Všimnime si však, že z výrazov (33) a (34) vyplýva, že celková energia interagujúceho systému  $E[\psi]$  *nie je* jednoduchým súčtom energií  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$ .<sup>44</sup>

$$E[\psi] = \sum_{\alpha\sigma} f_{\alpha\sigma} \varepsilon_{\alpha\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma} \sum_{\beta\sigma'} V_{\alpha\sigma,\beta\sigma'} f_{\alpha\sigma} f_{\beta\sigma'}. \quad (35)$$

Z tohto dôvodu nie je očividné, že mnohočasticový stav s minimálnou energiou vznikne obsadením  $N$  jednočasticových stavov s minimálnou energiou.

### Záverečná poznámka

Hartreeho-Fockova aproximácia nám umožňuje pozrieť sa na interagujúci systém častíc ako na systém, v ktorom neinteragujúce častice obsadzujú sadu self-konzistentných jednočasticových orbitálov. Celý náš doterajší výklad bol teda implicitne vedený v tejto aproximácii.

### Príklad: atóm He

V atóme hélia sa jedná o úlohu o pohybe dvoch elektrónov v poli jadra s nábojom  $2e$  a so zahrnutím coulombovskej interakcie medzi elektrónmi. Hamiltonián problému má tvar

$$H = h(\mathbf{x}_1) + h(\mathbf{x}_2) + V(\mathbf{x} - \mathbf{y}); \quad h(\mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}|}; \quad V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|}.$$

Budeme predpokladať, že obidva elektróny v atóme He obsadia ten istý orbitál  $\varphi(\mathbf{x})$ , raz so spinom hore, raz so spinom dole. V takom prípade sa Hartreeho-Fockova rovnica (31) redukuje na tvar

$$h(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}) + V_H(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{x}); \quad V_H(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{y} V(\mathbf{x} - \mathbf{y})|\varphi(\mathbf{y})|^2,$$

t.j. Fockov člen nie je prítomný. Očakávame, že vlnová funkcia  $\varphi(\mathbf{x})$  bude typu  $s$ , t.j. izotrópna, čiže závisí iba od veľkosti  $r = |\mathbf{x}|$  polohového vektora meraného od jadra. Podobne aj Hartreeho potenciál  $V_H(r)$  je potom iba funkciou  $r$ . Numerickému riešeniu tohto problému sa venuje cvičenie 6.

### Cvičenia

1. Ukážte, že minimalizácia reálnej funkcie komplexnej premennej  $F = F(z, z^*)$  podľa reálnej a imaginárnej časti  $z$  je ekvivalentná minimalizácii  $F$  podľa  $z$  a  $z^*$ , ktoré chápeme ako nezávislé premenné.

<sup>44</sup>Mohla by vzniknúť otázka, prečo pri výpočte energie elektrónu v stave  $\alpha\sigma$  nepočítame  $\delta E[\psi]$  pomocou rovnice (35). Dôvod je taký, že energia  $\varepsilon_{\alpha\sigma}$  závisí od obsadzovacích čísel  $f_{\beta\sigma'}$ .

2. Napíšte Hartreeho-Fockove rovnice (31) pre systém s jednou časticou. Výsledok interpretujte.
3. a) Predpokladajte, že HF orbitály majú tvar rovinných vln. Ukážte, že potom pre self-konzistentné potenciály platia vzťahy  $V_H(\mathbf{x}) = \text{const}$  a  $v_\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = v_\sigma(\mathbf{x} - \mathbf{y})$ .
- b) Predpokladajte naopak, že self-konzistentné potenciály majú symetrie z bodu a). Naviac predpokladajte, že  $h(\mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ . Dokážte, že potom riešenia problému (31) možno vybrať ako rovinné vlny. Napíšte výraz pre energiu rovinnnej vlny s vlnovým vektorom  $\mathbf{k}$ .
4. a) Predpokladajte, že pre HF orbitály platí Blochova veta. Ukážte, že potom pre self-konzistentné potenciály platí  $V_H(\mathbf{x} + \mathbf{R}) = V_H(\mathbf{x})$  a  $v_\sigma(\mathbf{x} + \mathbf{R}, \mathbf{y} + \mathbf{R}) = v_\sigma(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ , kde  $\mathbf{R}$  je mriežkové posunutie.
- b) Predpokladajte naopak, že self-konzistentné potenciály majú symetrie z bodu a). Dokážte, že potom riešenia problému (31) spĺňajú Blochovu vetu. Návod: podobne ako v I.15 použite rozklad vlnových funkcií do rovinných vln a použite rozklad  $v(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}}(\mathbf{y})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ .
- 5.\* Skúmajte model s jednočasticovou energiou s netriviálnou závislosťou od spinu (napríklad so zahrnutím spinovo-orbitálnych interakcií) a so spinovo závislou interakčnou energiou (napríklad so zahrnutím dipól-dipólových interakcií medzi spinmi). Pre takýto model sformulujte Hartreeho-Fockove rovnice pre spinory.
6. Vyriešte Hartreeho-Fockov problém pre modelový "atóm hélia" zavedený v predošlej prednáške v cvičení 6. Porovnajme presnú energiu základného stavu s jej hodnotou v priblížení Hartreeho-Focka, ako aj s prvým rádom poruchovej teórie, kde za poruchu vezmete elektrón-elektrónovú interakciu.
- 7.\* Numericky vyriešte Hartreeho-Fockov problém pre atóm hélia. Návod: Počítajte potenciálnu energiu  $V_H(r)$  budenú rozložením náboja  $-e|\varphi(r)|^2$ . Za tým účelom definujte funkciu  $z(R) = 4\pi \int_0^R dr r^2 |\varphi(r)|^2$ . Táto funkcia meria pravdepodobnosť výskytu elektrónu v guli s polomerom  $R$  okolo jadra. Elektrické pole  $\mathcal{E}(R)$  na povrchu gule s polomerom  $R$  podľa Gaussovej vety je  $4\pi R^2 \mathcal{E}(R) = -ez(R)/\epsilon_0$ . Keďže elektrické pole je gradientom elektrostatického potenciálu,  $\mathcal{E}(R) = -d\phi/dR$ , potenciálnu energiu  $V_H(r)$  možno počítať podľa

$$V_H(r) = -\phi(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_r^\infty dR \frac{z(R)}{R^2}.$$

Odtiaľ budeme merať dĺžku v jednotkách Bohrovho polomeru  $a_B$ ,  $x = r/a_B$ . Typickú atomárnu energiu označme  $E_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B}$ . V týchto jednotkách možno Hartreeho-Fockove rovnice písať v tvare

$$\left[ -\frac{1}{2x^2} \frac{d}{dx} \left( x^2 \frac{d}{dx} \right) - \frac{2}{x} + \int_x^\infty dt \frac{z(t)}{t^2} \right] \varphi(x) = \frac{\epsilon}{E_0} \varphi(x); \quad z(x) = \frac{\int_0^x dt t^2 \varphi^2(t)}{\int_0^\infty dt t^2 \varphi^2(t)}. \quad (36)$$

Kinetickú energiu sme písali v sférických súradniciach a zanedbali sme derivácie podľa uhlov, keďže uvažujeme stavy typu  $s$ . Výraz pre  $z(x)$  sme dostali z definície funkcie  $z(R)$  po jej predelení jednotkou písanou v tvare  $1 = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 |\varphi(r)|^2$ . Robíme tak s ohľadom na numerické výpočty. Výsledná formula pre  $z(x)$  je teraz zapísaná tak, že nezávisí od normalizácie funkcie  $\varphi(x)$ . V numerických výpočtoch je výhodnejšie hľadať funkciu  $f(x) = x\varphi(x)$  namiesto funkcie  $\varphi(x)$ . Hartreeho-Fockove rovnice pre funkciu  $f(x)$  vyzerajú nasledovne:

$$f''(x) + 2 \left[ \frac{2}{x} - \int_x^\infty dt \frac{z(t)}{t^2} + \frac{\epsilon}{E_0} \right] f(x) = 0; \quad z(x) = \frac{\int_0^x dt f^2(t)}{\int_0^\infty dt f^2(t)}. \quad (37)$$

Okrajové podmienky pre  $f(x)$  sú  $f(0) = f(\infty) = 0$ . Rovnica pre  $f(x)$  je rovnicou pre vlastné čísla  $\frac{\epsilon}{E_0}$  a vlastné funkcie  $f(x)$ . Celkovú energiu atómu He možno počítať pomocou vzťahu

$$\frac{E}{E_0} = 2 \frac{\epsilon}{E_0} - \frac{1}{E_0} \frac{\int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} |\varphi(\mathbf{x})|^2 V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) |\varphi(\mathbf{y})|^2}{\int d^3\mathbf{x} |\varphi(\mathbf{x})|^2} = 2 \frac{\epsilon}{E_0} - 2 \frac{\int_0^\infty \frac{dx}{x} f^2(x) \int_0^x dt f^2(t)}{\left[ \int_0^\infty dx f^2(x) \right]^2}. \quad (38)$$

Podobne ako vzťah (37) pre  $z(x)$ , aj konečný výraz pre energiu základného stavu atómu vodíka (38) nezávisí od normy vlnovej funkcie  $f(x)$ . Ku konečnému výrazu sme dospeli nasledovne: Najprv sme v prvej rovnici interakčný člen vydělili jednotkou. V druhej rovnici sme použili nasledovnú úpravu:

$$\int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} |\varphi(\mathbf{x})|^2 V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) |\varphi(\mathbf{y})|^2 = 2 \int d^3\mathbf{x} |\varphi(\mathbf{x})|^2 \int_{|\mathbf{y}| < |\mathbf{x}|} d^3\mathbf{y} V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) |\varphi(\mathbf{y})|^2 = 2 \int d^3\mathbf{x} |\varphi(\mathbf{x})|^2 \frac{e^2 z(\mathbf{x})}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}|}$$

Prvá rovnosť vyplýva z toho, že v polovici prípadov je  $|\mathbf{y}| < |\mathbf{x}|$  a v druhej polovici je  $|\mathbf{y}| > |\mathbf{x}|$ . Výsledok dostaneme, keď v druhej polovici premenujeme  $\mathbf{x} \leftrightarrow \mathbf{y}$ . V druhej rovnici sme  $\int_{|\mathbf{y}| < |\mathbf{x}|} d^3\mathbf{y} V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) |\varphi(\mathbf{y})|^2$  identifikovali ako potenciál náboja  $z(\mathbf{x})$  lokalizovaného v guli s polomerom  $|\mathbf{x}|$ , pričom potrebujeme hodnoty potenciálu na povrchu tejto gule. Výsledný vzťah pre energiu (38) potom dostaneme prechodom k bezrozmerným cylindrickým súradniciam a využitím vzťahu (37) pre  $z(x)$ . Numericky vyriešte Hartreeho-Fockov problém (37) pre vlastnú funkciu  $f(x)$  a vlastnú energiu  $\frac{\epsilon}{E_0}$ . Pomocou (38) nájdite celkovú energiu atómu a výsledok porovnajte s experimentálnou hodnotou  $-2.9E_0$ .

## 11 Druhé kvantovanie

V tejto prednáške zavedieme formalizmus, v ktorom sa dá jednoducho hovoriť o kvantových systémoch mnohých častíc. Tento formalizmus nesie niekoľko mien: druhé kvantovanie, formalizmus kreačných a



anihilačných operátorov, atď.

### Bozóny

Všeobecnú vlnovú funkciu bozónového systému s  $N$  časticami možno zapísať ako lineárnu kombináciu vlnových funkcií  $\psi_{N_1, N_2, \dots}(1, 2, \dots, N)$  s  $N_1$  časticami v jednočasticovom stave  $a_1$ ,  $N_2$  časticami v jednočasticovom stave  $a_2$ , atď., teda vlnové funkcie  $\psi_{N_1, N_2, \dots}(1, 2, \dots, N)$  tvoria bázu v priestore  $N$ -časticových vlnových funkcií. Vlnové funkcie  $\psi_{N_1, N_2, \dots}(1, 2, \dots, N)$  možno vyjadriť pomocou jednočasticových vlnových funkcií nasledovne:<sup>45</sup>

$$\psi_{N_1, N_2, \dots}(1, 2, \dots, N) = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \dots}{N!}} \sum_{\{P\}} \varphi_{P_1}(1) \varphi_{P_2}(2) \dots \varphi_{P_N}(N), \quad (39)$$

V jazyku druhého kvantovania možno vlnové funkcie zapísať jednoduchšie. Základnými pojmami sú pojem vákuua a pojmy kreačných a anihilačných operátorov:

- Nech  $|0\rangle$  je tzv. **vákuum**, t.j. stav bez častíc. Predpokladáme, že vákuum je normovaným stavom:  $\langle 0|0\rangle = 1$ .
- Nech  $a_i$  a  $a_i^\dagger$  sú tzv. **anihilačné a kreačné operátory** pre bozóny v jednočasticovom stave  $i$ . Žiadame, aby anihilačné a kreačné operátory spĺňali tzv. kánonické komutačné vzťahy pre bozóny:

$$\boxed{[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad [a_i, a_j] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0.} \quad (40)$$

- Žiadame, aby pre všetky jednočasticové stavy  $i$  platila rovnosť  $a_i|0\rangle = 0$ . Neskôr uvidíme, že fyzikálnym obsahom tejto podmienky je fakt, že vákuum neobsahuje žiadne častice.

Zvšeobecnením postupu pre 1 harmonický oscilátor (napríklad zo zelenej učebnice) ľahko dokážeme, že:

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

Teda operátor  $N_i$  možno interpretovať ako **operátor počtu častíc**, kreačný operátor  $a_i^\dagger$  do systému vkladá časticu v jednočasticovom stave  $i$  a anihilačný operátor  $a_i$  zo systému vyberá časticu v jednočasticovom stave  $i$ . Ľahko možno ukázať, že normovanými vlastnými stavmi operátorov  $N_i$  sú stavy typu

$$\boxed{|N_1, N_2, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_1! N_2! \dots}} \left(a_1^\dagger\right)^{N_1} \left(a_2^\dagger\right)^{N_2} \dots |0\rangle.}$$

Stav  $|N_1, N_2, \dots\rangle$  obsahuje  $N_1$  bozónov v stave 1,  $N_2$  bozónov v stave 2, atď. Preto  $|N_1, N_2, \dots\rangle$  popisuje ten istý mnohočasticový stav ako  $N$ -časticová vlnová funkcia (39).

### Fermióny

Bázová vlnová funkcia  $N$ -časticového fermiónového problému s obsadenými jednočasticovými stavmi  $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \dots, |a_N\rangle$  sa dá písať v tvare

$$\psi_{a_1, a_2, \dots, a_N}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\{P\}} (-1)^P \varphi_{P_1}(1) \varphi_{P_2}(2) \dots \varphi_{P_N}(N), \quad (41)$$

kde  $P_1, P_2, \dots, P_N$  je permutácia stavov  $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \dots, |a_N\rangle$  a faktor  $(-1)^P$  sa rovná  $+1$  pre tie permutácie, ktoré možno vyrobiť párnym počtom párových výmien z konfigurácie  $|a_1\rangle, |a_2\rangle, \dots, |a_N\rangle$ . Faktor

<sup>45</sup>Predpokladáme, že jednočasticové stavy  $a_1, a_2, \dots$  vytvárajú úplný ortonormálny systém.

$(-1)^P$  sa rovná -1 pre zvyšné permutácie, t.j. tie, ktoré možno vyrobiť nepárnym počtom párových výmien.

V nasledovnom výklade modifikujeme bozónový formalizmus anihilačných a kreačných operátorov na prípad fermiónov. Opäť začneme definovaním vákuua, komutačných vzťahov a pôsobenia na vákuum:

- Nech  $|0\rangle$  je **vákuum**, t.j. stav bez častíc. Predpokladáme, že vákuum je normovaným stavom:  $\langle 0|0\rangle = 1$ .
- Nech  $c_i$  a  $c_i^\dagger$  sú tzv. **anihilačné a kreačné operátory** pre fermióny v jednočasticovom stave  $i$ . Žiadame, aby anihilačné a kreačné operátory spĺňali tzv. kánonické antikomutačné vzťahy pre fermióny:

$$\boxed{\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad \{c_i, c_j\} = \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0.} \quad (42)$$

Tzv. antikomutátor je pritom definovaný vzťahom  $\{X, Y\} = XY + YX$ .

- Žiadame, aby pre všetky jednočasticové stavy  $i$  platila rovnosť  $c_i|0\rangle = 0$ . Neskôr uvidíme, že fyzikálnym obsahom tejto podmienky je fakt, že vákuum neobsahuje žiadne častice.

Identickým postupom ako pre bozóny možno ukázať, že operátor  $N_i = c_i^\dagger c_i$  možno interpretovať ako **operátor počtu častíc**, kreačný operátor  $c_i^\dagger$  do systému vkladá časticu v jednočasticovom stave  $i$  a anihilačný operátor  $c_i$  zo systému vyberá časticu v jednočasticovom stave  $i$ . Ľahko tiež ukážeme, že bázové stavy  $N$ -fermiónového Hilbertovho priestoru (41) možno v druhom kvantovaní zapísať nasledovne:

$$\boxed{|\psi_{a_1, a_2, \dots, a_N}\rangle = c_{a_1}^\dagger c_{a_2}^\dagger \dots c_{a_N}^\dagger |0\rangle.}$$

Teraz ukážeme, že  $N$ -časticové stavy  $|\psi_{a_1, a_2, \dots, a_N}\rangle$  vytvárajú ortonormálnu bázu. Najprv ukážme, že mnohočasticové stavy, v ktorých fermióny obsadzujú rôzne sady jednočasticových orbitálov  $\{a_1, a_2, \dots, a_N\}$  a  $\{b_1, b_2, \dots, b_N\}$ , sú navzájom ortogonálne. Predpokladajme napríklad, že stav  $b$  je obsiahnutý v sade  $\{b_1, b_2, \dots, b_N\}$ , ale nie v  $\{a_1, a_2, \dots, a_N\}$ . Potom

$$\langle \psi_{b_1, b_2, \dots, b_N} | \psi_{a_1, a_2, \dots, a_N} \rangle = \langle 0 | c_{b_N} \dots c_{b_2} c_{b_1} c_{a_1}^\dagger c_{a_2}^\dagger \dots c_{a_N}^\dagger | 0 \rangle = 0,$$

pretože anihilačný operátor  $c_b$  možno presunúť celkom doprava tak, aby pôsobil na stav  $|0\rangle$ . Táto procedúra môže zmeniť nanačtyr známenko skalárneho súčinu. Avšak  $c_b|0\rangle = 0$ , čím je ortogonalita stavov dokázaná.

Na druhej strane, pre normu stavu  $|\psi_{a_1, a_2, \dots, a_N}\rangle$  dostaneme

$$\begin{aligned} \langle \psi_{a_1, a_2, \dots, a_N} | \psi_{a_1, a_2, \dots, a_N} \rangle &= \langle 0 | c_{a_N} \dots c_{a_2} c_{a_1} c_{a_1}^\dagger c_{a_2}^\dagger \dots c_{a_N}^\dagger | 0 \rangle = \langle 0 | c_{a_N} \dots c_{a_2} (1 - c_{a_1}^\dagger c_{a_1}) c_{a_2}^\dagger \dots c_{a_N}^\dagger | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | c_{a_N} \dots c_{a_2} c_{a_2}^\dagger \dots c_{a_N}^\dagger | 0 \rangle = \dots = \langle 0 | 0 \rangle = 1, \end{aligned}$$

čiže stav  $|\psi_{a_1, a_2, \dots, a_N}\rangle$  je normalizovaný. Použili sme pritom, že  $[c_{a_1}^\dagger c_{a_1}, c_{a_j}^\dagger] = 0$  pre  $j \neq 1$ .

Všimnime si ďalej, že všetky stavy  $a_1, a_2, \dots, a_N$  musia byť navzájom rôzne, ináč  $|\psi_{a_1, a_2, \dots, a_N}\rangle = 0$ , pretože z antikomutačných vzťahov vyplýva, že  $c_a^\dagger c_a^\dagger = 0$ . Inými slovami, overili sme platnosť **Pauliho vylučovacieho princípu**.

Nakoniec, ak sada stavov  $\{b_1, b_2, \dots, b_N\}$  je permutáciou sady  $\{a_1, a_2, \dots, a_N\}$ , potom

$$\langle \psi_{b_1, b_2, \dots, b_N} | \psi_{a_1, a_2, \dots, a_N} \rangle = \pm 1,$$

kde znamienko plus (resp. mínus) dostaneme pre párnú (resp. nepárnú) permutáciu. Poradie kreačných operátorov v definícii fermiónového mnohočasticového stavu teda nie je irelevantné ako v prípade bozónov.

### Operátory vo formalizme druhého kvantovania

Vo zvyšku tejto prednášky ukážeme, ako možno zapísať operátory vo formalizme druhého kvantovania. Pre tzv. **jednočasticové operátory**  $F = \sum_{i=1}^N f_i$ , t.j. operátory, ktoré sú súčtom pôsobení  $f$  na

jednotlivé častice (napríklad operátory celkovej hybnosti, celkovej kinetickej energie, celkového spinu, atď.), dostaneme výsledok

$$F = \sum_{i=1}^N f_i = \sum_{\alpha\beta} \langle \alpha | f | \beta \rangle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}; \quad \langle \alpha | f | \beta \rangle = \int di \varphi_{\alpha}^{*}(i) f_i \varphi_{\beta}(i). \quad (43)$$

Na druhej strane, pre tzv. **dvojčasticové operátory**  $G = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g_{ij}$ , ktoré sú súčtom pôsobení  $g_{ij}$  na páry častíc  $i, j$  (typickým príkladom je coulombovská interakčná energia), dostaneme<sup>46</sup>

$$G = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle \alpha\beta | g | \gamma\delta \rangle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\delta} c_{\gamma}; \quad \langle \alpha\beta | g | \gamma\delta \rangle = \int di \int dj \varphi_{\alpha}^{*}(i) \varphi_{\beta}^{*}(j) g_{ij} \varphi_{\gamma}(i) \varphi_{\delta}(j). \quad (44)$$

Všimnime si, že v obyčajnom zápise (v tzv. “1. kvantovaní”) sú operátory  $F$  a  $G$  súčtami cez jednotlivé častice, resp. páry častíc. V “2. kvantovaní” sú tie isté operátory súčtami cez báзовé vektory  $|\alpha\rangle$  úplnej ortonormálnej bázy jednočasticových stavov s vlnovými funkciami  $\varphi_{\alpha}$ .

#### Ovodenie pre jednočasticové operátory

Pracujme v jednočasticovej báze stavov  $|a\rangle, |b\rangle, \dots$ , ktoré sú vlastnými stavmi operátora  $f$ . V tomto prípade  $\langle a | f | b \rangle = f_a \delta_{ab}$ . Je zrejmé, že v tejto báze možno operátor  $F$  počítať sumovaním cez všetky jednočasticové stavy, pričom každému stavu  $|a\rangle$  priradíme hodnotu veličiny  $f_a$  násobenú operátorom počtu častíc  $c_a^{\dagger} c_a$ :

$$F = \sum_a f_a c_a^{\dagger} c_a = \sum_{ab} \langle a | f | b \rangle c_a^{\dagger} c_b.$$

Pre konkrétnosť sme predpokladali fermiónový prípad, ale v bozónovom prípade by sme dostali taký istý výsledok. Druhá rovnica je na prvý pohľad zbytočne komplikovaná, ale bude užitočná v ďalšom výklade.

V ďalšom kroku prejdeme od ortonormálnej bázy  $|a\rangle, |b\rangle, \dots$  k všeobecnej ortonormálnej báze

$$|\alpha\rangle = \sum_a U_{\alpha a} |a\rangle; \quad \langle \alpha | = \sum_a U_{\alpha a}^{*} \langle a |, \quad (45)$$

kde druhá rovnica je hermitovsky združená k prvej rovnici. Staré báзовé stavy označujeme latinskými indexami, kým nové stavy gréckymi. Skalárny súčin medzi stavmi z novej bázy je

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \sum_{ab} U_{\alpha a}^{*} U_{\beta b} \langle a | b \rangle = \sum_a U_{\alpha a}^{*} U_{\beta a} = \sum_a U_{\beta a} (U^{\dagger})_{\alpha a} = (U U^{\dagger})_{\beta \alpha}.$$

Z podmienky ortonormálnosti novej bázy  $\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$  tak dostávame obmedzenie  $\sum_a U_{\alpha a}^{*} U_{\beta a} = \delta_{\alpha\beta}$  pre tvar transformačnej matice, ktoré tiež možno zapísať ako  $U U^{\dagger} = 1$  alebo  $U^{\dagger} = U^{-1}$ . Teda **transformačná matica medzi ortonormálnymi bázami musí byť unitárna**. Odtiaľto tiež vyplýva podmienka  $U^{\dagger} U = 1$  alebo v explicitnom tvare  $\sum_a U_{a\alpha}^{*} U_{a\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ . Preto inverznú transformáciu od novej k starej báze možno zapísať v tvare

$$|a\rangle = \sum_b \delta_{ab} |b\rangle = \sum_{\alpha b} U_{\alpha a}^{*} U_{\alpha b} |b\rangle = \sum_{\alpha} U_{\alpha a}^{*} |\alpha\rangle; \quad \langle a | = \sum_{\alpha} U_{\alpha a} \langle \alpha |,$$

kde posledná rovnica je hermitovsky združenou rovnicou pre  $|a\rangle$ . Keďže vlnové funkcie si možno predstaviť ako výsledok pôsobenia kreačných operátorov na vákuum, kreačné operátory sa transformujú nasledovne:

$$c_a^{\dagger} = \sum_{\alpha} U_{\alpha a}^{*} c_{\alpha}^{\dagger}, \quad c_a = \sum_{\alpha} U_{\alpha a} c_{\alpha}. \quad (46)$$

<sup>46</sup>Všimnime si, že pre dvojčasticové maticové elementy platí  $\langle ab | g | cd \rangle^{*} = \langle cd | g | ab \rangle$ . Navyiac, keďže zakaždým možno zvoliť párne interakcie  $g_{ij} = g_{ji}$ , musí tiež platiť  $\langle ab | g | cd \rangle = \langle ba | g | dc \rangle$ . Z týchto dvoch vlastností vyplýva, že maticové elementy  $\langle ab | g | ab \rangle$  a  $\langle ab | g | ba \rangle$  vystupujúce vo výraze pre energiu základného stavu v priblížení Hartreeho-Focka sú reálne.

Ak dosadíme výrazy (45), (46) do výrazu pre  $F$ , dostaneme

$$F = \sum_{ab} \langle a|f|b \rangle c_a^\dagger c_b = \sum_{ab} \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha a}^* \langle a|f|b \rangle U_{\beta b} c_\alpha^\dagger c_\beta = \sum_{\alpha\beta} \langle \alpha|f|\beta \rangle c_\alpha^\dagger c_\beta.$$

Odvodili sme teda výraz (43) pre jednočasticové operátory, ktorý platí pre fermióny aj bozóny.

#### Odvodenie pre dvojčasticové operátory

Pracujeme opäť najprv v takej báze jednočasticových stavov, v ktorej je operátor  $g$  diagonálny, t.j. v ktorej platí  $\langle ab|g|cd \rangle = \delta_{ac}\delta_{bd}\langle ab|g|ab \rangle$ . V tejto báze môžeme dvojčasticový operátor  $G$  počítať analogicky ako sme počítali jednočasticový operátor  $F$  v špeciálnej báze: musíme sčítať cez všetky páry jednočasticových stavov  $|a\rangle, |b\rangle$  a každej dvojici priradiť strednú hodnotu  $\langle ab|g|ab \rangle$  násobenú operátorom počtu častíc  $P_{ab}$  v dvojici stavov  $|a\rangle, |b\rangle$ :

$$G = \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab|g|ab \rangle P_{ab}.$$

Ak  $|a\rangle \neq |b\rangle$ , potom  $P_{ab} = n_a n_b$ , kde  $n_a, n_b$  sú operátory počtu častíc v stavoch  $|a\rangle$  a  $|b\rangle$ . Na druhej strane, ak  $|a\rangle = |b\rangle$ , potom  $P_{aa} = n_a(n_a - 1)$ . Skombinovaním týchto výsledkov dostaneme  $P_{ab} = n_a n_b - \delta_{ab} n_a$ . Ak operátory počtu častíc vyjadríme cez kreačné a anihilačné operátory, potom<sup>47</sup>  $P_{ab} = c_a^\dagger c_a c_b^\dagger c_b - \delta_{ab} c_a^\dagger c_a = c_a^\dagger c_b^\dagger c_b c_a$  a v našej špeciálnej jednočasticovej báze môžeme písať

$$G = \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab|g|ab \rangle c_a^\dagger c_b^\dagger c_b c_a = \frac{1}{2} \sum_{abcd} \langle ab|g|cd \rangle c_a^\dagger c_b^\dagger c_d c_c.$$

V ďalšom kroku prepíšeme výsledok pre  $G$  do všeobecnej bázy, pričom využijeme transformačné vzťahy (45) a (46):

$$G = \frac{1}{2} \sum_{abcd} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} U_{\alpha a}^* U_{\beta b}^* \langle ab|g|cd \rangle U_{\delta d} U_{\gamma c} c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\delta c_\gamma = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle \alpha\beta|g|\gamma\delta \rangle c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\delta c_\gamma.$$

Tým sme dokázali výsledok (44) pre dvojčasticové fermiónové aj bozónové operátory.

#### Príklad: molekula vodíka

V tomto odstavci skonštruujeme najjednoduchší model molekuly vodíka. Hilbertov priestor jednočasticových stavov obmedzíme na dva ortogonálne orbitály  $|1\rangle$  a  $|2\rangle$ , ktoré sú lokalizované v blízkosti atómov 1 a 2. Molekulu popíšeme nasledovným tzv. **Hubbardovým modelom**

$$H = -t \sum_{\sigma} (c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^\dagger c_{1\sigma}) + U(n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} n_{2\downarrow}), \quad (47)$$

kde prvý člen popisuje tunelovanie elektrónov medzi stavmi  $|1\rangle$  a  $|2\rangle$  s amplitúdou tunelovania  $t$ . Druhý člen, v ktorom  $n_{a\sigma} = c_{a\sigma}^\dagger c_{a\sigma}$  je operátor počtu častíc v orbitáli  $a$  so spinom  $\sigma$ , zjednodušene popisuje coulombovské interakcie medzi elektrónmi. V Hubbardovom modeli sú totiž ponechané iba interakcie medzi dvomi elektrónmi, ktoré sa nachádzajú v tom istom orbitáli. Energia coulombovského odpudzovania elektrónov v jednom orbitáli je

$$U = \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} |\varphi_1(\mathbf{x})|^2 |\varphi_1(\mathbf{y})|^2 V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} |\varphi_2(\mathbf{x})|^2 |\varphi_2(\mathbf{y})|^2 V(\mathbf{x} - \mathbf{y}).$$

Zjednodušenie spočíva v tom, že podľa (44) do popisu coulombovskej interakcie  $V(\mathbf{x} - \mathbf{y})$  medzi elektrónmi vstupujú všetky maticové elementy  $\langle \alpha\sigma, \beta\sigma' | V | \gamma\sigma, \delta\sigma' \rangle$ , teda napríklad členy s  $\alpha = \gamma = 1$  a  $\beta = \delta = 2$ , popisujúce odpudzovanie elektrónov v rozličných orbitáloch, ale aj ďalšie. V Hubbardovom modeli sú však ponechané iba maticové elementy s  $\alpha = \beta = \gamma = \delta$ , pretože zanedbané maticové elementy sú omnoho menšie ako  $U$ .

<sup>47</sup>Posledná rovnosť platí pre fermióny aj bozóny a možno ju dokázať pomocou kánonických komutačných (resp. anti-komutačných) vzťahov.

### Operátory poľa

Pri skúmaní problémov bez translačnej symetrie je výhodné namiesto kreačných a anihilačných operátorov pracovať s tzv. **operátormi poľa**. Nejde pritom o fundamentálne nové objekty; operátory poľa sú vlastne iba vhodne zvolené *lineárne kombinácie kreačných a anihilačných operátorov*.

Pre jednoduchosť teraz zavedieme operátory poľa pre systém bezspinových častíc s úplnou ortonormálnou bázou jednočasticových stavov  $\alpha$  s vlnovými funkciami (v  $\mathbf{x}$ -reprezentácii)  $\varphi_\alpha(\mathbf{x})$ . Kreačné a anihilačné operátory poľa sú v tomto prípade definované vzťahmi

$$\psi^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_\alpha \varphi_\alpha^*(\mathbf{x})c_\alpha^\dagger; \quad \psi(\mathbf{x}) = \sum_\alpha \varphi_\alpha(\mathbf{x})c_\alpha.$$

Ak využijeme ortonormalitu bázy  $\alpha$ , ľahko nahliadneme, že inverzné vzťahy majú tvar

$$c_\alpha^\dagger = \int d^3\mathbf{x} \varphi_\alpha(\mathbf{x})\psi^\dagger(\mathbf{x}); \quad c_\alpha = \int d^3\mathbf{x} \varphi_\alpha^*(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}).$$

Ak navyše využijeme úplnosť bázy  $\alpha$ , dostaneme nasledovné antikomutačné vzťahy (pre prípad fermiónov):

$$\{\psi(\mathbf{x}), \psi(\mathbf{y})\} = 0; \quad \{\psi^\dagger(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{y})\} = 0; \quad \{\psi(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{y})\} = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}).$$

Pravidlá pre bozóny by sme dostali nahradením antikomutátorov komutátormi.

Ak vo výrazoch pre jednočasticové a dvočasticové operátory (43) a (44) využijeme definíciu operátorov poľa, dostaneme pre ne nasledovné elegantné výrazy:

$$F = \int d^3\mathbf{x} \psi^\dagger(\mathbf{x})f(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}), \quad (48)$$

$$G = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} \psi^\dagger(\mathbf{x})\psi^\dagger(\mathbf{y})g(\mathbf{x}, \mathbf{y})\psi(\mathbf{y})\psi(\mathbf{x}). \quad (49)$$

Dôrazne upozorňujeme, že hoci tieto výrazy pripomínajú výrazy pre *stredné hodnoty* operátorov  $f(\mathbf{x})$  a  $g(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ , v skutočnosti ide o *operátory*. S operátormi poľa v tomto skripte nebudeme pracovať a zavádzame ich len pre úplnosť.

### Cvičenia

1. Skúmajte molekulu vodíka popísanú modelom (47) s dvomi elektrónmi. Hilbertov priestor dvočasticových stavov pozostáva z  $\frac{4!}{2!(4-2)!} = 6$  stavov typu  $c_{a\sigma}^\dagger c_{b\sigma'}^\dagger |0\rangle$ . Preto riešenie problému vodíkovej molekuly je ekvivalentné diagonalizácii hamiltonovskej matice  $6 \times 6$ . S využitím symetrií problému možno túto úlohu vyriešiť analyticky. Návod:

a) Definujte operátory

$$S^+ = \sum_a c_{a\uparrow}^\dagger c_{a\downarrow}, \quad S^- = \sum_a c_{a\downarrow}^\dagger c_{a\uparrow}, \quad S^z = \frac{1}{2} \sum_a (c_{a\uparrow}^\dagger c_{a\uparrow} - c_{a\downarrow}^\dagger c_{a\downarrow}), \quad (50)$$

kde  $a = 1, 2$  čísluje orbitálne stavy. Presvedčte sa, že tieto operátory spĺňajú komutačné vzťahy

$$S^z = [S^+, S^-]/2, \quad [S^z, S^+] = S^+, \quad [S^z, S^-] = -S^-,$$

a preto sú operátormi projekcie spinu na smer osi  $z$  a zvyšovacími a znižovacími operátormi spinu (pozri zelenú knihu). Definujte tiež operátor celkového spinu  $\mathbf{S}^2 = (S^x)^2 + (S^y)^2 + (S^z)^2$ . Ukážte ďalej, že hamiltonián (47) komutuje s operátormi  $\mathbf{S}^2$  a  $S^z$ , t.j.  $[H, \mathbf{S}^2] = [H, S^z] = 0$ .

b) Definujte ďalej operátor parity  $P$  s fyzikálnym významom výmeny orbitálov 1 a 2. Žiadajme teda  $P^2 = 1$ ,  $Pc_{1\sigma}^\dagger P = c_{2\sigma}^\dagger$  a  $Pc_{1\sigma} P = c_{2\sigma}$ . Vákuum sa pri výmene orbitálov 1 a 2 nemení, t.j.  $P|0\rangle = |0\rangle$ . Overte platnosť vzťahov  $[H, P] = 0$  a  $[P, \mathbf{S}^2] = [P, S^z] = 0$ .

c) Teraz skonštruujeme také lineárne kombinácie stavov  $c_{a\sigma}^\dagger c_{b\sigma'}^\dagger |0\rangle$ , ktoré sú vlastnými stavmi operátorov  $P$ ,  $\mathbf{S}^2$ , and  $S^z$ . Začnime so stavom s kvantovými číslami  $S = 1$  a  $S^z = 1$  a aplikujme naň znižovací operátor priemetu spinu  $S^-$ :

$$|T_1\rangle = c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle, \quad |T_0\rangle = 2^{-1/2}(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger)|0\rangle, \quad |T_{-1}\rangle = c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle.$$

Overte, že parita (t.j. vlastné číslo operátora  $P$ ) týchto tzv. tripletných stavov je  $P = -1$ . Ukážte tiež, že nasledovný stav, ktorý je kolmý na stav  $|T_0\rangle$ ,

$$|S_1\rangle = 2^{-1/2}(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger)|0\rangle,$$

má kvantové čísla  $S = S^z = 0$  a  $P = 1$ . Zostávajúce dva stavy obsahujú dvojnásobne obsadené orbitály 1 a 2:

$$|S_2\rangle = 2^{-1/2}(c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger + c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger)|0\rangle \quad |S_3\rangle = 2^{-1/2}(c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger - c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger)|0\rangle$$

Ukážte, že stav  $|S_2\rangle$  má kvantové čísla  $S = S^z = 0$  a  $P = 1$ , kým stav  $|S_3\rangle$  má kvantové čísla  $S = S^z = 0$  a  $P = -1$ .

d) Všetky stavy, okrem dvojice  $|S_1\rangle$  a  $|S_2\rangle$ , majú teda rôzne kvantové čísla. Ukážte, že všetky nediagonálne maticové elementy hamiltoniánu  $H$  v tejto báze sú nulové, okrem maticových elementov  $\langle S_1|H|S_2\rangle$  a  $\langle S_2|H|S_1\rangle$ .

e) Nájdite vlnovú funkciu a energiu základného stavu molekuly vodíka popísanej modelom (47).

2.\* Riešte tú istú úlohu ako v úlohe 1, ale skúmané častice nech sú bozóny so spinom  $S = 0$  alebo  $S = 1$ .

## 12 Hustý coulombovský plyn elektrónov

V tejto prednáške budeme skúmať tzv. **model želé**, t.j. plyn elektrónov s koncentráciou  $n$ , ktoré sa hýbu v homogénne rozloženom kladnom náboji s hustotou náboja  $+ne$  a interagujú coulombovskými silami jednak s kladne nabitým pozadím, ako aj navzájom. Chceme totiž preskúmať dôsledky elektrón-elektrónových interakcií v najjednoduchšom možnom kontexte, t.j. napríklad bez komplikácií spojených s periodickým rozmiestnením jadier. Očakávame, že získané výsledky zostanú kvalitatívne platné aj v realistickejších situáciách. Ukážeme, že na hustý coulombovský plyn elektrónov možno nazerať ako na sadu takmer voľných elektrónov so slabými (tínenými) efektívnymi interakciami. Ukážeme ďalej, že hlavnými kvalitatívnymi dôsledkami interakcií je existencia kolektívneho módu (plazmónov) a konečnosť doby života elektrónov.

### Hustý coulombovský plyn

V elektrónovom plyne s hustotou  $n$  pripadá na jeden elektrón objem  $n^{-1}$ , ktorý si predstavme ako guľu s polomerom  $r_0$ , pričom musí platiť  $\frac{4}{3}\pi r_0^3 = n^{-1}$ . Teda typická vzdialenosť medzi najbližšími elektrónmi je  $r_0$ . Žiadajme, aby typická kinetická energia elektrónu<sup>48</sup>  $\frac{\hbar^2}{mr_0^2}$  bola väčšia než coulombovská interakcia medzi susednými elektrónmi  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$ . Tak dostaneme podmienku  $r_0 \ll a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$ , kde  $a_B$  je Bohrov polomer. Teda čím je elektrónový plyn hustejší, tým je vplyv coulombovských interakcií voči kinetickej energii zanedbateľnejší! Ak zavedieme bezrozmerný parameter  $r_s = \frac{r_0}{a_B}$  ako podiel  $r_0$  a Bohrovho polomeru  $a_B$ , túto podmienku možno písať v tvare

$$r_s \ll 1.$$

V limite  $r_s \ll 1$ , ktorou sa v tejto prednáške budeme zaoberať, by preto malo byť možné študovať coulombovský plyn pomocou poruchovej teórie, kde za poruchu berieme coulombovské interakcie. Tento program bol zrealizovaný v teórii Gell-Manna a Bruecknera. My sa obmedzíme iba na kvalitatívny opis javov. Zároveň pripomíname, že  $r_s$  v reálnych kovoch je obvykle v rozmedzí  $1.8 < r_s < 5.6$ . Preto nie je očividné, že teóriu slabo interagujúceho plynu možno použiť. Porovnanie s experimentom však ukazuje, že výsledky, ktoré budeme prezentovať, pomerne dobre opisujú elektrónové vlastnosti jednoduchých kovov.

### Dielektrická funkcia (relatívna permitivita)

Predpokladajme, že do elektrónovej kvapaliny zvonka vložíme budiacu nábojovú hustotu s časopriestorovým priebehom  $\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \delta\rho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$  a s malou amplitúdou.<sup>49</sup> Harmonický časopriestorový priebeh budenia  $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$  sme zvolili z toho dôvodu, že podľa I.21 odozvu na takéto budenie možno popísať jednoduchým algebraickým vzťahom.

Budiaca nábojová hustota  $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$  je zdrojom externého poľa, ktoré silovo pôsobí na elektrónovú kvapalinu a v **lineárnom priblížení** v nej vyvolá vznik tieniacej nábojovej hustoty  $\rho_{\mathbf{q}}^e e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$  s tou istou frekvenciou a vlnovým vektorom. Preto celková nábojová hustota v systéme bude  $\rho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$ , pričom  $\rho_{\mathbf{q}} = \delta\rho_{\mathbf{q}} + \rho_{\mathbf{q}}^e$ . Celkový elektrostatický potenciál generovaný externým nábojom bude  $\phi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$ , kde  $\phi_{\mathbf{q}}$  je dané Poissonovou rovnicou

$$\phi_{\mathbf{q}} = \frac{\rho_{\mathbf{q}}}{\epsilon_0 q^2}. \quad (51)$$

Ten istý potenciál  $\phi_{\mathbf{q}}$  môžeme chápať aj ako dôsledok budiacej nábojovej hustoty s amplitúdou  $\delta\rho_{\mathbf{q}}$  v médiu s tzv. pozdĺžnou dielektrickou funkciou (v elementárnych textoch tiež nazývanou relatívnou permitivitou, pozri tiež link “základné pojmy”)  $\epsilon_{\parallel}(q, \omega)$ , ktorá závisí od frekvencie a vlnového vektora:

$$\phi_{\mathbf{q}} = \frac{\delta\rho_{\mathbf{q}}}{\epsilon_0 \epsilon_{\parallel}(q, \omega) q^2}, \quad (52)$$

Všimnime si, že znalosť dielektrickej funkcie nám umožní predpovedať polia budené externými nábojmi v elektrónovej kvapaline.

<sup>48</sup>Podľa I.12 je totiž stredná kinetická energia elektrónov vo Fermiho guľi  $\frac{3}{5}\epsilon_F \sim \frac{\hbar^2 k_F^2}{m}$  a z rozmerových dôvodov  $k_F \sim r_0^{-1}$ .

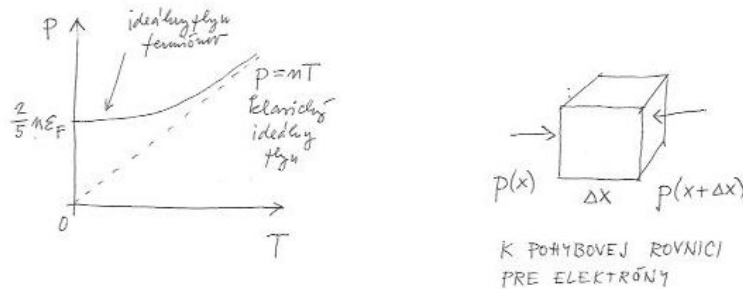
<sup>49</sup>Nábojová hustota  $\rho(\mathbf{r})$  súvisí s hustotou elektrónov  $\rho(\mathbf{r})$  prostredníctvom vzťahu  $\rho(\mathbf{r}) = -e\rho(\mathbf{r})$ .

**Dielektrickú funkciu** (t.j. relatívnu permitivitu) budeme počítať zo vzťahu  $\epsilon_{\parallel}(q, \omega) = \frac{\delta \rho_{\mathbf{q}}}{\rho_{\mathbf{q}}}$ , ktorý vyplýva z porovnania vzťahov (51) a (52). Očakávame, že pre malé budiace náboje budú tieňiace náboje  $\rho_{\mathbf{q}}^e$  lineárne úmerné celkovej nábojovej hustote  $\rho_{\mathbf{q}}$ :

$$\rho_{\mathbf{q}}^e = -\alpha^e(q, \omega) \rho_{\mathbf{q}}, \quad (53)$$

kde sme zaviedli tzv. **elektrickú susceptibilitu**  $\alpha^e(q, \omega)$  elektrónovej kvapaliny. Keďže dielektrická funkcia je daná vzťahom  $\epsilon_{\parallel}(q, \omega) = \frac{\rho_{\mathbf{q}} - \rho_{\mathbf{q}}^e}{\rho_{\mathbf{q}}}$ , dostávame napokon výraz

$$\epsilon_{\parallel}(q, \omega) = 1 + \alpha^e(q, \omega).$$



Obr. 22: Vľavo: teplotná závislosť tlaku v ideálnom fermiónovom plyne. Pre teploty  $T \gg \varepsilon_F$  dostávame klasický predpoklad  $p = nT$ , ale pre  $T \ll \varepsilon_F$  tlak zostáva (kvôli Pauliho vylučovaciemu princípu) konečný aj pre  $T \rightarrow 0$ . Vpravo: Plošné sily pôsobiace na objemový element elektrónovej kvapaliny.

## Susceptibilita elektrónového plynu

### Tlak v hustom plyne elektrónov

Najprv ukážme, že v hustom plyne elektrónov pri nulovej teplote existuje konečný tlak. Nech hustota elektrónového plynu je  $n$ . V I.12 sme ukázali, že pri nulovej teplote elektróny obsadia stavy vo Fermiho guli s polomerom  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ , kde  $k_F$  je Fermiho vlnový vektor. Kinetická energia elektrónov na povrchu Fermiho gule (tzv. Fermiho energia) je  $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$  a ich rýchlosť (tzv. Fermiho rýchlosť) je  $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ . Celková energia hustého Fermiho plynu  $N$  elektrónov v objeme  $\mathcal{V}$  je dobre aproximovaná jeho kinetickou energiou  $E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$ . Preto vo Fermiho plyne existuje aj pri nulovej teplote konečný tlak (pozri obrázok 22):

$$p = - \left( \frac{\partial E(N, \mathcal{V})}{\partial \mathcal{V}} \right)_N = - \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \left( \frac{3 \hbar^2 (3\pi^2)^{2/3} N^{5/3}}{5 \cdot 2m \mathcal{V}^{2/3}} \right)_N = \frac{2}{3} \frac{E}{\mathcal{V}} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F.$$

Tento tlak je dôsledkom Pauliho vylučovacieho princípu a jeho veľkosť závisí od hustoty elektrónov podľa  $p \propto n^{5/3}$ . Z konečnej stlačiteľnosti elektrónového plynu vyplýva konečná **rýchlosť zvuku v hypotetickej nenabitej elektrónovej kvapaline**

$$v_s^2 = \frac{1}{m} \frac{\partial p}{\partial n} = \frac{5}{3} \frac{p}{mn} = \frac{v_F^2}{3}.$$

### Pohybová rovnica pre nábojovú hustotu

Lokálnu hustotu celkového náboja systému elektróny + iónové pozadie budeme označovať ako  $\rho^e(\mathbf{r})$ . Index  $e$  nám pripomína, že lokálna hustota náboja je v modeli železa nenulová iba vďaka pohybu elektrónov. V tomto odstavci skonštruujeme klasickú (nie kvantovú) pohybovú rovnicu pre nábojovú hustotu. Dá sa ukázať, že v dlhohlnej limite sú naše makroskopické úvahy v zhode s komplikovanejšími kvantovými výpočtami. Začneme s tým, že nábojová hustota  $\rho^e(\mathbf{r})$  musí spĺňať rovnicu kontinuity:

$$\frac{\partial \rho^e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}^e = 0, \quad (54)$$

kde  $\mathbf{j}^e$  je prúdová hustota elektrónového náboja. Pritom platí  $\mathbf{j}^e = \varrho^e \mathbf{v} \approx -nev$ , kde  $\mathbf{v}$  je lokálna driftová rýchlosť elektrónov.<sup>50</sup> Skúmame teraz pohybovú rovnicu pre malé výchylky objemového elementu  $\Delta\mathcal{V} = (\Delta x)^3$ , ktorý obsahuje  $\Delta N = n\Delta\mathcal{V}$  elektrónov. Pre výchylky v smere osi  $x$  dostaneme

$$\Delta Nm \frac{dv_x}{dt} = -\Delta Nm \frac{v_x}{\tau} - \Delta Ne E_x - [p(x + \Delta x) - p(x)] (\Delta x)^2.$$

Prvý člen na pravej strane obsahujúci relaxačný čas  $\tau$  popisuje "trenie" elektrónov o nečistoty a kmity mriežky, druhý člen je Lorentzova sila v prítomnosti lokálneho elektrického poľa  $\mathbf{E}$  a posledný člen popisuje silové pôsobenie susedných elementov na zvolený element, pozri obrázok 22. Tento člen možno upraviť nasledovne:  $[p(x + \Delta x) - p(x)] = \Delta x \frac{\partial p}{\partial x} = \Delta x \frac{\partial p}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial x}$ . Po jednoduchých úpravách možno napokon pohybovú rovnicu písať v tvare<sup>51</sup>

$$\frac{\partial \mathbf{j}^e}{\partial t} = -\frac{\mathbf{j}^e}{\tau} + \frac{ne^2}{m} \mathbf{E} - v_s^2 \nabla \varrho^e. \quad (55)$$

Ak vezmeme divergenciu pohybovej rovnice (55) a využijeme rovnicu kontinuity (54), dostaneme hľadanú pohybovú rovnicu pre nábojovú hustotu elektrónov

$$\left( \frac{1}{\tau} + \frac{\partial}{\partial t} \right) \frac{\partial \varrho^e}{\partial t} = v_s^2 \nabla^2 \varrho^e - \frac{ne^2}{m\epsilon_0} \varrho^e,$$

kde sme využili, že  $\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\varrho}{\epsilon_0}$ , kde  $\varrho(\mathbf{r})$  je celková nábojová hustota. Fourierovou transformáciou tejto rovnice a porovnaním výsledku s definičným vzťahom (53) dostaneme výsledok pre susceptibilitu

$$\alpha^e(q, \omega) = \frac{\omega_p^2}{v_s^2 q^2 - \omega(\omega + i\gamma)},$$

kde sme zaviedli označenia  $\gamma = \frac{1}{\tau}$  a  $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\epsilon_0}$ . Pre dielektrickú funkciu potom platí

$$\epsilon_{\parallel}(q, \omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{v_s^2 q^2 - \omega(\omega + i\gamma)}. \quad (56)$$

Pripomínáme, že výsledok (56) pre dielektrickú funkciu sme dostali z makroskopických úvah. Pre dlhovlnné procesy  $q \ll k_F$  je však kvalitatívne správny.

### Plazmóny

Z rovnice (52) vyplýva, že spontánne pozdĺžne kmity elektrónovej kvapaliny, t.j. nenulový potenciál  $\phi_{\mathbf{q}}$  pri nulovom budiacom náboji  $\delta\varrho_{\mathbf{q}}$ , sú možné, ak  $\epsilon_{\parallel}(q, \omega) = 0$ . V dlhovlnnej limite  $q = 0$  má táto rovnice riešenie  $\omega \approx \omega_p$ , keďže obvykle  $\omega_p \gg \gamma$ . Tieto kmity voláme plazmové, frekvenciu  $\omega_p$  nazývame **plazmová frekvencia** a kvantá plazmových kmitov voláme plazmóny. Typická energia plazmónov  $\hbar\omega_p$  je niekoľko eV. Energiu plazmónov možno experimentálne určiť meraním energetických strát vysokoenergetických častíc, pozri cvičenia.

Plazmón patrí medzi tzv. **kolektívne módy**, t.j. kolektívne oscilácie veľkého počtu elektrónov. Kolektívne módy sú prítomné iba v systémoch s interakciami. Okrem oscilácií hustoty (t.j. plazmónov) boli v elektrónovom plyne pozorované napríklad oscilácie magnetizácie (tzv. paramagnóny).

### Tienenie

Teraz preskúmame, ako vyzerá potenciál budený bodovým nábojom  $\delta\varrho(\mathbf{r}) = Q\delta(\mathbf{r})$  vloženým do coulombovského plynu elektrónov. Budeme postupovať v troch krokoch. V prvom kroku budiaci náboj vyskladáme z rovinných vln:

$$\delta\varrho(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \delta\varrho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},$$

<sup>50</sup>V druhej rovnici sme nábojovú hustotu elektrónov  $\varrho^e(\mathbf{r})$  aproximovali jej strednou hodnotou  $-ne$ , pretože korekcie k tomuto výrazu by boli rádu  $\mathbf{v}^2$ , kým v teórii lineárnej odzvy pracujeme iba s presnosťou do rádu  $\mathbf{v}$ . Z tých istých dôvodov v ďalšom výklade odhadneme  $\Delta N$  pomocou strednej hustoty elektrónov  $n$ .

<sup>51</sup>Opäť podotýkame, že na ľavej strane by mala namiesto parciálnej derivácie podľa času vystupovať totálna derivácia, pre ktorú platí  $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla$ . Pre malé driftové rýchlosti  $\mathbf{v}$  však možno člen  $\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{j}^e$  zanedbať, pretože je druhého rádu podľa  $\mathbf{v}$ .



kde  $\delta\varrho_{\mathbf{q}} = \int d^3\mathbf{r} \delta\varrho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = Q$ . V druhom kroku pre každý vlnový vektor  $\mathbf{q}$  použijeme definičný vzťah (52) pre výpočet Fourierovej komponenty  $\phi_{\mathbf{q}}$  potenciálu vybudenej komponentou  $\delta\varrho_{\mathbf{q}}$ . Keďže statická dielektrická funkcia má podľa (56) tvar  $\epsilon_{\parallel}(q, 0) = 1 + \frac{k_s^2}{q^2}$ , kde  $k_s^{-1} = \frac{v_s}{\omega_p}$  je tzv. **Thomasova-Fermiho tieniaca dĺžka**, dosadením do (52) dostaneme výsledok

$$\phi_{\mathbf{q}} = \frac{Q}{\epsilon_0(q^2 + k_s^2)}.$$

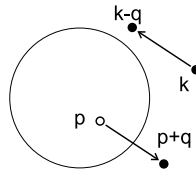
V treťom kroku z Fourierových zložiek  $\phi_{\mathbf{q}}$  spätne vyskladáme potenciál  $\phi(\mathbf{r})$  budený rozložením náboja  $\delta\varrho(\mathbf{r})$ . Tak dostaneme tzv. **Yukawov potenciál**<sup>52</sup>

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{Q}{\epsilon_0(q^2 + k_s^2)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \frac{Q}{4\pi^2\epsilon_0 r i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq q}{q^2 + k_s^2} e^{iqr} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-k_s r}.$$

Ukázali sme teda, že **potenciál bodového náboja je tienený**. Tieniaca dĺžka  $k_s^{-1}$  má v bežných kovoch hodnotu niekoľko angströmov. Treba však podotknúť, že hoci predstava o tienení potenciálu je kvalitatívne správna, presnejšia analýza ukazuje, že tienený potenciál klesá k nule pomalšie ako Yukawov potenciál. Tieniaca nábojová hustota pritom neklesá exponenciálne, ale (na veľkých vzdialenostiach od poruchy) vykazuje pomalšie klesajúce tzv. **Friedelove oscilácie**:<sup>53</sup>

$$\varrho^e(\mathbf{r}) \propto \frac{\cos 2k_F r}{(k_F r)^3}.$$

Stojí za zmienku, že v okolí prímеси teda existujú oblasti, v ktorých sa nahromadí indukovaná nábojová hustota s rovnakým znamienkom, aké má externý náboj! Veľmi podobný jav sa pozoruje pri magnetickej tienení magnetickej prímеси: znamienko tieniacej magnetizácie osciluje so vzdialenosťou od prímеси a tento jav sa využíva napríklad v magnetorezistívnych čítacích hlavách magnetických pamätí.



Obr. 23: Rozptylový proces, ktorý spôsobuje konečnosť doby života elektrónu s hybnosťou  $\mathbf{k}$ .

### Doba života kvázičastic

Napokon preskúmame otázku, či elektrón v stave s hybnosťou  $\mathbf{k}$  a spinom  $\sigma$  s určitou zotrvačnosťou zostane v tomto stave. Odpoveď na túto otázku je zjavne záporná. Skúmajme napríklad prípad, kedy  $k > k_F$ . Vtedy sa skúmaná častica môže zo stavu  $\mathbf{k}, \sigma$  rozptýliť do stavu  $\mathbf{k} - \mathbf{q}, \sigma$  pri súčasnej excitácii elektrónu zo stavu  $\mathbf{p}, \sigma'$  z Fermiho mora do neobsadeného stavu  $\mathbf{p} + \mathbf{q}, \sigma'$  mimo Fermiho mora. V stave  $\mathbf{p}, \sigma'$  tak vznikne tzv. diera, ktorá spolu s časticou v stave  $\mathbf{p} + \mathbf{q}, \sigma'$  vytvára vzбудený časticovo-dierový pár, pozri obrázok 23. Dobu života elektrónov budeme počítat pomocou Fermi zlatého pravidla

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i),$$

kde  $H_{\text{int}}$  je operátor tienenej coulombovskej interakcie medzi elektrónmi.  $|i\rangle$  je (mnohočasticový) počiatočný stav systému s energiou  $E_i$ , za ktorý zoberieme plne obsadené Fermiho more a jeden dodatočný elektrón v stave  $\mathbf{k}, \sigma$ .  $|f\rangle$  je (mnohočasticový) konečný stav systému s energiou  $E_f$ . Ide o Fermiho more s dierou v bode  $\mathbf{p}, \sigma'$  a dvomi dodatočnými elektrónmi v stavoch  $\mathbf{k} - \mathbf{q}, \sigma$  a  $\mathbf{p} + \mathbf{q}, \sigma'$ . Všimnime si, že

<sup>52</sup>V prvom kroku sme integrál počítali prechodom do sférických súradníc a explicitnou integráciou cez uhly. Druhú rovnosť možno ukázať rozšírením premennej  $q$  do komplexnej roviny a doplnením integračnej dráhy o polobľúk v nekonečne v hornej polrovine.

<sup>53</sup>Friedelove oscilácie sú dôsledkom neanalytického správania kvantovomechanicky počítanej dielektrickej funkcie  $\epsilon_{\parallel}(q, 0)$  pre  $q \approx 2k_F$ , pozri napr. IV.9. Elegantné alternatívne vysvetlenie pomocou Friedelovho sumačného pravidla možno nájsť napr. v knihe Ziman: Principles of the Theory of Solids.

v procese zrážky sa celková energia systému nemení, t.j.  $E_i = E_f$ . Dá sa ukázať (pozri cvičenia), že maticový element možno počítať nasledovne:

$$\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}} (V_{\mathbf{q}}^s - \delta_{\sigma\sigma'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{p}-\mathbf{q}}^s), \quad (57)$$

kde  $V_{\mathbf{q}}^s$  je Fourierova transformácia tienenej coulombovskej interakcie. Preto doba života elektrónu je

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar\mathcal{V}^2} \sum_{\mathbf{q}} [(V_{\mathbf{q}}^s)^2 + (V_{\mathbf{q}}^s - V_{\mathbf{k}-\mathbf{p}-\mathbf{q}}^s)^2] \sum_{\mathbf{p}} f_{\mathbf{p}}(1 - f_{\mathbf{p}+\mathbf{q}})(1 - f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}),$$

kde Fermiho-Diracove distribučné funkcie zaručujú, že stav  $\mathbf{p}$  je obsadený a stavy  $\mathbf{p} + \mathbf{q}$  a  $\mathbf{k} - \mathbf{q}$  sú voľné. Delta funkcia zabezpečuje zachovanie energie v zrážke (všimnime si, že zachovanie hybnosti je tiež automaticky splnené). Dva členy v hranatej zátvorke pochádzajú od rozptylu na časticovo-dierových pároch so spinmi  $\sigma' = -\sigma$  a  $\sigma' = \sigma$ .

V ďalšom výklade budeme predpokladať, že hybnosť  $\mathbf{k}$  sa nachádza tesne nad Fermiho plochou. Keďže Fermiho energia kovov je obvykle niekoľko eV, pre tepelne excitované elektróny pri izbovej teplote je tento predpoklad dobre splnený. Dá sa ukázať, že v tomto prípade závisí doba života od teploty a excitačnej energie podľa vzťahu

$$\boxed{\frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}} \propto (\pi T)^2 + (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F)^2}. \quad (58)$$

Ak totiž zavedieme nové hybnosti  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{q}$  a  $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{q}$  a od sumácie cez dvojicu hybností  $\mathbf{p}, \mathbf{q}$  prejdeme k sumácii cez trojicu hybností  $\mathbf{p}, \mathbf{p}'$  a  $\mathbf{k}'$ , pričom dodatočnú sumáciu eliminujeme delta funkciou žiadajúcou zachovanie hybnosti v zrážke,  $\mathbf{k}' + \mathbf{p}' = \mathbf{k} + \mathbf{p}$ , pre pravdepodobnosť rozptylu dostaneme

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar\mathcal{V}^2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{k}'} [(V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}^s)^2 + (V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}^s - V_{\mathbf{k}'-\mathbf{p}}^s)^2] f_{\mathbf{p}}(1 - f_{\mathbf{p}'}) (1 - f_{\mathbf{k}'}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} + \varepsilon_{\mathbf{p}'} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{k}'+\mathbf{p}', \mathbf{k}+\mathbf{p}}.$$

Vďaka zákonu zachovania energie a prítomnosti Fermiho funkcií potom musia okrem hybnosti  $\mathbf{k}$  v tesnej blízkosti Fermiho plochy ležať aj hybnosti  $\mathbf{p}, \mathbf{p}'$  a  $\mathbf{k}'$ . Sumy cez hybnosti možno nahradiť integrálmi, napríklad

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{p}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{p} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int dp p^2 \int dS_p \approx N(0) \int d\varepsilon_p \int \frac{dS_p}{4\pi}, \quad (59)$$

kde v druhej rovnosti sme prešli k integrovaniu v radiálnom smere a  $\int dS_p$  označuje uhlový integrál v  $\mathbf{p}$ -priestore. Keďže všetky príspevky pochádzajú od stavov v blízkosti Fermiho plochy, integrál v radiálnom smere sme zjednodušili zavedením hustoty stavov na Fermiho ploche (pre jeden spinový priemet)  $N(0) = \frac{k_F^2}{2\pi^2\hbar v_F} = \frac{mk_F}{2\pi^2\hbar^2}$ .

Po takejto náhrade všetkých súm vo výraze pre dobu života elektrónu možno separovať integrácie cez uhly a cez energie. Pre integrál cez energie napokon dostaneme

$$\frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}} \propto \int d\varepsilon_p \int d\varepsilon_{p'} \int d\varepsilon_{k'} f_{\mathbf{p}}(1 - f_{\mathbf{p}'}) (1 - f_{\mathbf{k}'}) \delta(\varepsilon_{k'} + \varepsilon_{p'} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_p) = \frac{1}{2} (1 - f_{\mathbf{k}}) [(\pi T)^2 + (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F)^2]. \quad (60)$$

Výpočet integrálu tu nebudeme reprodukovat' a uspokojíme sa s konštatovaním výsledku. Odvodenie čitateľa nájde v dodatku A práce P. Morel and P. Nozières, Phys. Rev. **126**, 1909 (1962). Pri nulovej teplote je však výpočet elementárny. Zavedením premenných  $\xi = \varepsilon - \varepsilon_F$  totiž pre  $\xi_{\mathbf{k}} > 0$  dostaneme

$$\int_{-\infty}^0 d\xi_p \int_0^{\infty} d\xi_{p'} \int_0^{\infty} d\xi_{k'} \delta(\xi_{k'} + \xi_{p'} - \xi_{\mathbf{k}} - \xi_p) = \int_0^{\infty} d\xi_p \int_0^{\infty} d\xi_{p'} \int_0^{\infty} d\xi_{k'} \delta(\xi_p + \xi_{p'} + \xi_{k'} - \xi_{\mathbf{k}}) = \int_0^{\xi_{\mathbf{k}}} d\xi_p \int_0^{\xi_{\mathbf{k}} - \xi_p} d\xi_{p'} = \frac{1}{2} \xi_{\mathbf{k}}^2.$$

Rovnica (58) ukazuje, že ak teplota je nulová, potom pravdepodobnosť rozptylu elektrónu za jednotku času  $\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}}$  klesá k nule pri približovaní hybnosti  $\mathbf{k}$  k Fermiho ploche, t.j. v limite  $\varepsilon_{\mathbf{k}} \rightarrow \varepsilon_F$ . Podľa Heisenbergovho princípu neurčitosti však konečná doba života častíc znamená konečnú neurčitost' ich energie  $\delta\varepsilon_{\mathbf{k}} \sim \frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}}$ . Ale pretože  $\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} \propto (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F)^2$ , neurčitost' energie elektrónov v tesnej blízkosti Fermiho plochy bude zaručene menšia, než ich excitačná energia  $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F$ . Jednočasticové excitácie s malou excitačnou energiou sú teda dobre definované. Toto pozorovanie je základom **Landauovej teórie Fermiho kvapalín**, ktorá hovorí, že nízkoenergetické excitačné spektrum kovov sa napriek existencii silných coulombovských interakcií medzi elektrónmi podobá na spektrum neinteragujúceho elektrónového plynu.

Na druhej strane, výsledok  $\frac{1}{\tau(\varepsilon_F)} \propto T^2$  znamená, že teplotne závislá časť odporu kovu pri nízkych teplotách je úmerná  $T^2$ .<sup>54</sup> V kovoch so silnými elektrón-elektrónovými interakciami bol tento výsledok experimentálne potvrdený. Pri vysokých teplotách je príspevok od elektrón-elektrónových interakcií k rozptylu elektrónov obvykle zanedbateľný voči rozptylu elektrónov na fonónoch, o ktorom budeme hovoriť neskôr.

### Cvičenia

1. Odhadnite parameter  $r_s$  pre plazmu vodivostných elektrónov medi a pre dvojrozmerný elektrónový plyn, v ktorom bol objavený kvantový Hallov jav (pozri cvičenia k prednáške 7).
2. Tieniacu dĺžku  $k_s^{-1}$  porovnajte so vzdialenosťou medzi elektrónmi  $r_0$ .
3. Ako sa zmení výraz (56) pre dielektrickú funkciu elektrónového plynu s koncentráciou  $n$ , ak namiesto teplôt  $T \ll \varepsilon_F$  budeme skúmať vysoké teploty  $T \gg \varepsilon_F$ ? Ako sa zmení tieniaca dĺžka?
4. Pri konečných teplotách musíme okrem energetických škál  $\frac{\hbar^2}{mr_0^2}$  a  $\frac{e^2}{\varepsilon_0 r_0}$  zohľadniť aj teplotu  $T$ . V dvojrozmernom fázovom priestore  $(r_0, T)$  načrtnite oblasti, kde dominujú jednotlivé škály. Ktorá oblasť zodpovedá klasickej slabovo viazanej plazme?
- 5.\* Energetické straty nabitej častice letiacej s (veľkou) rýchlosťou  $\mathbf{v}$  cez elektrónovú plazmu si možno predstaviť ako postupné odovzdávanie kvánt hybnosti do plazmy. Dá sa ukázať, že pravdepodobnosť odovzdania kvanta hybnosti  $\hbar\mathbf{q}$  za jednotku času,  $\frac{1}{\tau_{\mathbf{q}}}$ , je úmerná  $\frac{1}{q^2} \text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon_{\parallel}(\mathbf{q}, \mathbf{v} \cdot \mathbf{q})} \right]$ . Pomocou vzťahu (56) ukážte, že výraz pre  $\frac{1}{\tau_{\mathbf{q}}}$  preto možno interpretovať ako Fermiho zlaté pravidlo pre rozptyl na dlhovlnnom plazmóne.
6. Vo formalizme druhého kvantovania dokážte výsledok (57). Využite, že interakcia  $V^s(\mathbf{r})$  je párna.
- 7.\* Nech polpriestor  $x > 0$  je vyplnený kovom a v polpriestore  $x < 0$  je vákuum. Ukážte, že v takomto systéme môžu vznikáť spontánne elektromagnetické vlny tvaru  $\mathbf{E} = (E_x(x), E_y(x), 0)e^{iky - i\omega t}$  a  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z(x))e^{iky - i\omega t}$ , ktoré sú exponenciálne lokalizované v blízkosti povrchu kovu  $x = 0$ . Nájdite disperzný zákon  $\omega = \omega(k)$  týchto tzv. povrchových plazmónov.

## 13 Wignerov prechod kov-izolant

V tejto prednáške ukážeme, že podobne ako systém atómov alebo molekúl, aj systém elektrónov (“elektrónová hmota”) sa pri zmene pomeru medzi potenciálnou a kinetickou energiou môže nachádzať v rôznych fázach. V predošlej prednáške sme ukázali, že coulombovské interakcie medzi elektrónmi možno chápať ako malú poruchu ku kinetickej energii, ak je plyn elektrónov dostatočne hustý. Ak je plyn elektrónov riedky, máme do činenia s opačnou situáciou: kinetická energia je malou poruchou ku coulombovskej energii. V takejto situácii je prirodzené očakávať, že elektrónová hmota skryštalizuje. V nasledujúcom výklade budeme prezentovať odhad energie základného stavu ako plynnej fázy, tak aj kryštalickej fázy modelu žele. Ukážeme, že pri znižovaní hustoty elektrónov dochádza k stabilizácii tzv. **Wignerovho kryštálu**.

### Hamiltonián coulombovského plynu

V tomto odstavci prepíšeme hamiltonián systému  $N$  elektrónov v krabici s objemom  $\mathcal{V}$  s periodickými okrajovými podmienkami do jazyka druhého kvantovania. Za úplný systém jednočasticových stavov vezmeme stavy  $|\mathbf{k}\sigma\rangle$  s rovinnovlnovými orbitálnymi vlnovými funkciami  $\frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  a spinom  $\sigma$ , ktoré sú kreované a anihilované operátormi  $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  a  $c_{\mathbf{k}\sigma}$ . V tejto báze je operátor kinetickej energie elektrónu diagonálny, a preto celková kinetická energia  $N$ -časticového systému sa podľa (43) dá zapísať v tvare

$$H_{\text{kin}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}.$$

Budeme predpokladať, že elektróny sa hýbu v prostredí s homogénnym iónovým pozadím s nábojovou hustotou  $en$ , pričom  $n = \frac{N}{\mathcal{V}}$ , teda celkový náboj systému elektróny + pozadie je nulový. Takýto

<sup>54</sup>Tu je namiesto istá opatrnosť. Pri rozptyle elektrónov z počiatočných stavov  $\mathbf{k}$  a  $\mathbf{p}$  do koncových stavov  $\mathbf{k}'$  a  $\mathbf{p}'$  sa prúd zmení o  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}'} + \mathbf{v}_{\mathbf{p}'} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}_{\mathbf{p}}$ . Dá sa ukázať, že pri výpočte transportného relaxačného času rolu faktora  $1 - \cos\theta$  (pozri prednášku 4) hrá faktor  $(\mathbf{v}_{\mathbf{k}'} + \mathbf{v}_{\mathbf{p}'} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}_{\mathbf{p}})^2$ . Pre elektróny s kvadratickým disperzným zákonom však zo zákona zachovania hybnosti  $\mathbf{k}' + \mathbf{p}' = \mathbf{k} + \mathbf{p}$  vyplýva  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}'} + \mathbf{v}_{\mathbf{p}'} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}_{\mathbf{p}} = 0$ , čiže elektrón-elektrónové rozptyly v takomto prípade nespôsobujú odpor. Avšak pre elektróny s realistickými disperznými zákonmi je odpor konečný.

model sa nazýva **modelom žele**. Hamiltonián pre coulombovské interakcie v modeli žele preto možno písať v tvare

$$H_{\text{coul}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' [\rho^e(\mathbf{r}) - n] \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [\rho^e(\mathbf{r}') - n],$$

kde  $\rho^e(\mathbf{r})$  je hustota počtu elektrónov.<sup>55</sup> Elektrónovú hustotu budeme reprezentovať pomocou priamej a spätnej Fourierovej transformácie v systéme s objemom  $\mathcal{V}$  a s periodickými okrajovými podmienkami,<sup>56</sup>

$$\rho^e(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}^e e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}; \quad \rho_{\mathbf{q}}^e = \int d^3\mathbf{r} \rho^e(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.$$

Ak si ďalej všimneme, že  $\rho^e(\mathbf{r}) = n + \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \rho_{\mathbf{q}}^e e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ , ľahko nahliadneme, že komponenta elektrónovej hustoty s  $\mathbf{q} = 0$  presne vykompenzuje iónové pozadie a hamiltonián coulombovských interakcií môžeme transformovať na tvar

$$H_{\text{coul}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 \mathcal{V}^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \rho_{\mathbf{q}}^e \rho_{\mathbf{p}}^e \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} + \mathbf{q}\cdot\mathbf{r}')}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Ak teraz pomocou vzťahu  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}$  zaviedeme relatívnu súradnicu  $\mathbf{R}$  a namiesto cez premenné  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{r}'$  integrujeme cez dvojicu  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}$ , dostaneme

$$H_{\text{coul}} = \frac{1}{2\mathcal{V}^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \rho_{\mathbf{q}}^e \rho_{\mathbf{p}}^e \int d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{p} + \mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \int d^3\mathbf{R} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}^e \rho_{-\mathbf{q}}^e,$$

kde druhú rovnosť sme dostali po explicitnom preintegrovaní cez  $\mathbf{r}$ . Zaviedli sme pritom Fourierovu transformáciu coulombovskej interakcie  $V_{\mathbf{q}} = \int d^3\mathbf{r} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ , ktorú budeme počítať z nasledovnej úvahy. Coulombovská interakcia  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  súvisí s elektrostatickým potenciálom bodového náboja  $-e$  vzťahom  $V(\mathbf{r}) = -e\varphi(\mathbf{r})$ , preto spĺňa Laplaceovu rovnicu  $-\Delta V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{\epsilon_0} \delta(\mathbf{r})$ . Fourierovou transformáciou odtiaľto dostaneme

$$V_{\mathbf{q}} = \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2}.$$

Na tomto mieste je potrebné upozorniť na nasledovnú subtilitu: v systéme s jedným elektrónom v bode  $\mathbf{x}$  je  $\rho_{\mathbf{q}}^e = e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}$ , teda podľa práve odvodenej formuly  $H_{\text{coul}} = \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} \neq 0$ , čo je zjavne nesprávne. Problém je v tom, že sme nevylúčili tzv. vlastnú coulombovskú interakciu elektrónu, t.j. coulombovské pôsobenie elektrónu na seba. V systéme s  $N$  elektrónmi a homogénnym kompenzujúcim pozadím je preto potrebné odrátať vlastnú coulombovskú energiu  $N$  elektrónov. Po tejto korekcii je interakčná energia daná vzťahom

$$H_{\text{coul}} = \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} (\rho_{\mathbf{q}}^e \rho_{-\mathbf{q}}^e - N).$$

Pri prepise operátora  $\rho_{\mathbf{q}}^e$  do jazyka druhého kvantovania najprv využijeme definičný vzťah  $\rho^e(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  pre hustotu elektrónov. Po Fourierovej transformácii dostaneme aplikovaním výsledku (43) výraz

$$\rho_{\mathbf{q}}^e = \int d^3\mathbf{r} \rho^e(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}.$$

Preto operátor coulombovskej interakčnej energie možno písať v tvare

$$H_{\text{coul}} = \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} \left[ \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} - \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \right].$$

<sup>55</sup>S touto hustotou je asociovaná nábojová hustota  $\varrho^e(\mathbf{r}) = -e\rho^e(\mathbf{r})$ .

<sup>56</sup>Tu zavedené konvencie pre priamu a spätnú Fourierovu transformáciu používame aj pri transformovaní ostatných veličín, napr. coulombovských interakcií.

Využitím kánonických komutačných vzťahov možno výraz pre coulombovskú interakciu zjednodušiť a po pripočítaní kinetickej energie bude výsledný hamiltonián coulombovského plynu v modeli žele<sup>57</sup>

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (61)$$

### Odhad energie plynnej fázy

V hustom plyne interakčný člen v hamiltoniáne (61) môžeme považovať za malú poruchu. Základným stavom neinteragujúceho systému elektrónov je tzv. Fermiho more  $|FS\rangle$ , t.j. stav, v ktorom sú obsadené všetky jednočasticové stavy s vlnovým vektorom  $|\mathbf{k}| < k_F$ . Energia neinteragujúceho systému  $E_0$  je podľa I.12 daná vzťahom  $E_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$ .

Naším cieľom bude odhadnúť pomocou poruchovej teórie energiu  $E_{FS}$  Fermiho mora do 1. rádu v interakčnom člene. Korekciu 1. rádu poruchovej teórie pritom dostávame výpočtom strednej hodnoty interakčnej časti hamiltoniánu (61) v stave  $|FS\rangle$ :

$$E_1 = \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\sigma, \sigma'} V_{\mathbf{q}} \langle FS | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} | FS \rangle.$$

Maticový element je nenulový, iba ak operátor  $c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger$  kreuje tú istú dvojicu jednočasticových stavov, ktoré boli anihilované operátorom  $c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}$ . Keďže  $\mathbf{q} \neq 0$ , odtiaľto vyplýva podmienka  $\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{q}$  a  $\sigma = \sigma'$ . Preto sa energia  $E_1$  zjednoduší na tvar

$$E_1 = \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \sum_{\sigma} \frac{e^2}{\varepsilon_0 (\mathbf{k}' - \mathbf{k})^2} \langle FS | c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} | FS \rangle = -\frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{e^2}{\varepsilon_0 (\mathbf{k}' - \mathbf{k})^2} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'},$$

kde sme počet elektrónov, ktoré v stave Fermiho mora  $|FS\rangle$  obsadzujú jednočasticový stav  $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ , označili  $f_{\mathbf{k}}$ . Využili sme pritom, že rovnica  $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} |FS\rangle = f_{\mathbf{k}} |FS\rangle$  platí bez ohľadu na priemet spinu  $\sigma$ . Funkcia  $f_{\mathbf{k}}$  je skokovou funkciou, pre ktorú platí  $f_{\mathbf{k}} = 1$  pre  $|\mathbf{k}| < k_F$  a  $f_{\mathbf{k}} = 0$  pre ostatné  $\mathbf{k}$ . Zámenou sumy za integrál dostaneme

$$E_1 = -\frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, \mathbf{k}} \frac{e^2}{\varepsilon_0 \mathbf{q}^2} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} = -\frac{\mathcal{V} e^2}{\varepsilon_0 (2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2} F(\mathbf{q}), \quad (62)$$

kde sme zaviedli funkciu  $F(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}$ , ktorú možno interpretovať ako objem prieniku dvoch Fermiho gúl so stredmi posunutými o vektor  $\mathbf{q}$ , pozri obrázok 24. Elementárnym výpočtom možno ukázať, že pre  $q < 2k_F$  platí

$$F(\mathbf{q}) = \frac{3n}{4} \left[ \frac{2}{3} - \frac{q}{2k_F} + \frac{1}{3} \left( \frac{q}{2k_F} \right)^3 \right],$$

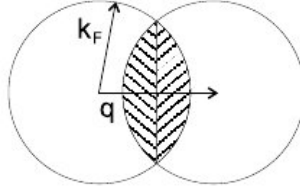
kým  $F(q) = 0$  pre  $q > 2k_F$ . Integráciu podľa  $\mathbf{q}$  v rovnici (62) možno triviálne vykonať vo sférických súradniciach a takto dostaneme  $E_1 = -\frac{3}{16\pi^2} N \frac{e^2 k_F}{\varepsilon_0}$ .

Pre energiu základného stavu coulombovského plynu elektrónov do prvého rádu v interakčnom člene platí  $E_{FS} = E_0 + E_1$ , čiže

$$\frac{E_{FS}}{N} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - \frac{3}{16\pi^2} \frac{e^2 k_F}{\varepsilon_0}.$$

Ak teraz využijeme vzťah  $k_F^3 = 3\pi^2 n$  a hustotu  $n$  elektrónového plynu budeme merať pomocou parametra  $r_0$ , pričom  $\frac{4}{3}\pi r_0^3 = n^{-1}$ , potom prechodom do **atómových jednotiek**, v ktorých dĺžky meriame

<sup>57</sup>Tento hamiltonián by sme dostali aj priamym aplikovaním vzorcov pre jedno- a dvojčasticové operátory v metóde druhého kvantovania, po zohľadnení interakcie elektrónov s homogénnym iónovým pozadím (ktorá sa prejaví vynechaním člena s  $\mathbf{q} = 0$  v coulombovskom člene).



Obr. 24: Oblasť v  $k$ -priestore, ktorej objem definuje funkciu  $F(\mathbf{q})$ .

v jednotkách Bohrových polomerov  $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$  a energiu meriame v jednotkách  $E_B = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{ma_B^2} = 13.6$  eV dostaneme napokon

$$\boxed{\frac{E_{FS}}{NE_B} = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s}}, \quad (63)$$

kde  $r_s = \frac{r_0}{a_B}$ . Ako je však možné, že coulombovská energia  $E_1$  nie je presne rovná nule? Veď celková nábojová hustota v modeli žele je v celom priestore nulová! V IV.9 ukážeme, že konečná záporná hodnota  $E_1$  je dôsledkom Pauliho vylučovacieho princípu: elektróny s rovnakým spinom sa vo Fermiho mori jeden druhému vyhýbajú, čo znižuje ich celkovú energiu. Na druhej strane, elektróny s opačnými spinmi sú vo Fermiho mori úplne nekorelované. Lepšie priblíženia k vlnovej funkcii elektrónov vyžadujú zahrnutie korelácií aj medzi elektrónmi s opačnými spinmi.

### Coulombovský plyn v Hartreeho-Fockovom priblížení

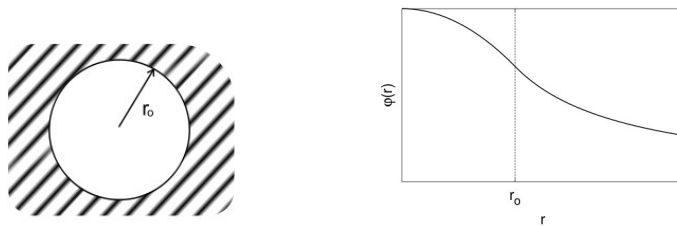
Podľa cvičenia 10/2 je stav  $|FS\rangle$ , t.j. Slaterov determinant rovinných vln s vlnovými vektormi  $k \leq k_F$ , riešením Hartreeho-Fockových rovníc. Preto výsledok poruchového výpočtu energie coulombovského plynu je zároveň Hartreeho-Fockovým priblížením k energii coulombovského plynu. Pretože súčet Hartreeho potenciálu a interakcie s iónovým nábojom je presne nulový, kým hustota Fockovho potenciálu (rovnaká pre obe projekcie spinu) je  $v(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 V} \sum_{|\mathbf{p}| < p_F} \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}}{|\mathbf{r}|}$ , Hartreeho-Fockove rovnice pre model žele majú tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} \varphi(\mathbf{x}) - \int d^3 \mathbf{y} v(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \varphi(\mathbf{y}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{x})$$

a možno ich použiť napr. na výpočet disperzného zákona elektrónov.

### Odhad energie Wignerovho kryštálu

Skúmame pohyb jedného elektrónu vo Wignerovom kryštáli. Polygonálnu elementárnu bunku kryštálu, v ktorej je skúmaný elektrón uväznený, nahradíme guľou s rovnakým objemom a polomer tejto gule označíme  $r_0$ . Vnútri tejto gule sa skúmaný elektrón hýbe v homogénne rozloženom kladnom náboji iónového pozadia s celkovou veľkosťou  $e$ . Keďže každá polygonálna elementárna bunka nesie nulový celkový náboj, budeme ďalej pre jednoduchosť predpokladať, že mimo skúmanej gule je celková nábojová hustota identicky nulová, pozri obrázok 25.



Obr. 25: Vľavo: kladne nabitá guľová dutina vnútri nenabitého pozadia, zobrazeného šrafovaním. Vpravo: elektrostatický potenciál homogénne nabitej gule.

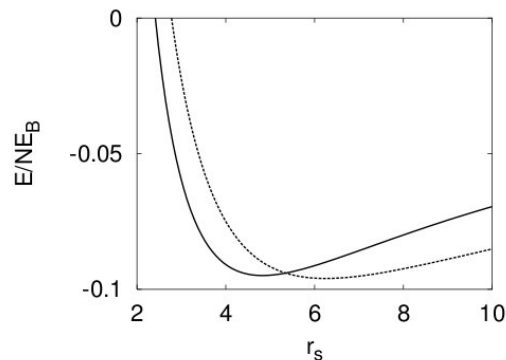
Energii základného stavu kryštálu pripadajúcu na jeden elektrón  $\frac{E}{N}$  odhadneme ako celkovú energiu skúmanej gule. Tá pozostáva z coulombovskej energie iónového pozadia  $\varepsilon_{ii}$ , t.j. energie homogénne

nabitej gule s polomerom  $r_0$ , a energie  $\varepsilon$  elektrónu pohybujúceho sa v potenciáli generovanom pozadím, čiže  $\frac{E}{N} = \varepsilon_{ii} + \varepsilon$ .

Pri výpočte coulombovskej energie iónového pozadia  $\varepsilon_{ii}$  si najprv uvedomíme, že elektrostatický potenciál homogénne nabitej gule s celkovým nábojom  $e$  a polomerom  $r_0$  je  $\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{1}{2}(3 - \frac{r^2}{r_0^2})$  pre  $r < r_0$  a  $\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{r_0}{r}$  pre  $r > r_0$ , kde  $\phi_0 = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_0}$ .<sup>58</sup> Energiu iónového pozadia potom môžeme počítat nasledovne:

$$\varepsilon_{ii} = \frac{e}{2} \int d^3\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) n = 2\pi n e \int_0^{r_0} dr r^2 \phi(r) = \frac{3}{5} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} = \frac{1.2}{r_s} \varepsilon_B,$$

kde v poslednej rovnosti sme použili atómové jednotky.



Obr. 26: Energia základného stavu modelu žele ako funkcia  $r_s$ . Plná čiara: energia plynnej fázy v priblížení Hartreeho-Focka (63). Čiarkovaná čiara: odhad energie Wignerovho kryštálu (64).

Energiu  $\varepsilon$  dostaneme ako energiu základného stavu elektrónu, ktorý je popísaný hamiltoniánom

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - e\phi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \mathbf{r}^2 - \frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 r_0},$$

kde druhý výraz platí pre  $r < r_0$ . Teda, až na konštantu, hamiltonián možno interpretovať ako súčet harmonických oscilátorov v smeroch  $x$ ,  $y$  a  $z$  s rovnakými frekvenciami  $\omega_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3 m}$ . Ak predpokladáme, že vlnová funkcia elektrónu je s dobrou presnosťou lokalizovaná vnútri gule s polomerom  $r_0$ ,<sup>59</sup> potom energia základného stavu elektrónu bude daná vzťahom

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \hbar \omega_0 - \frac{3e^2}{8\pi\epsilon_0 r_0} = \left[ \frac{3}{r_s^{3/2}} - \frac{3}{r_s} \right] \varepsilon_B.$$

Preto náš odhad celkovej energie  $\frac{E}{N} = \varepsilon_{ii} + \varepsilon$  základného stavu modelu žele vo fáze Wignerovho kryštálu pripadajúca na jeden elektrón dáva

$$\boxed{\frac{E}{N\varepsilon_B} = -\frac{1.8}{r_s} + \frac{3}{r_s^{3/2}}.} \quad (64)$$

Na záver porovnajme tento výsledok s výrazom (63) pre energiu základného stavu plynnej fázy modelu žele v priblížení Hartreeho-Focka. Všimnime si, že coulombovská interakčná energia, t.j. člen úmerný  $\frac{1}{r_s}$ , má nižšiu hodnotu v kryštalickej fáze ako v plynnej fáze. Na obr. 26 porovnáваме odhad energie Wignerovho kryštálu (64) s energiou coulombovskeho plynu v priblížení Hartreeho-Focka (63). Ako sa dalo čakať, energia Wignerovho kryštálu je pri veľkých  $r_s$  nižšia než energia coulombovskeho plynu. Keďže priesečník oboch kriviek sa nachádza v oblasti  $r_s \sim 1$ , ani jednému z odhadov tu nemožno veriť. Podľa numerických simulácií je Wignerov kryštál stabilný iba pre  $r_s > 106$ , pozri napr. IV.9.<sup>60</sup>

<sup>58</sup>Tento výsledok najľahšie odvodíme výpočtom elektrického poľa  $\mathbf{E}$  vo vzdialenosti  $r$  pomocou Gaussovej vety a uvážení, že  $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ .

<sup>59</sup>Tento predpoklad je splnený pre  $r_s \gg 1$ , pozri cvičenia.

<sup>60</sup>Pre úplnosť spomeňme, že podľa numerických simulácií má v oblasti  $50 < r_s < 106$  feromagnetický kov nižšiu energiu než paramagnetický kov, pozri napr. IV.9.

**Cvičenia**

1. Odhadnite amplitúdu kvantových kmitov elektrónov vo Wignerovom kryštáli okolo rovnovážnych polôh. Ukážte, že naša analýza platí iba pre  $r_s \gg 1$ .
2. Potenciálnu energiu  $\frac{1}{2}m\omega_0^2\mathbf{r}^2$  pre elektrón v guľatej bunke Wignerovho kryštálu nahraďte výrazom  $\frac{1}{2}m\omega_0^2\mathbf{r}^2(1 - \frac{\mathbf{r}^2}{2r_0^2})$ . Overte, že normálový gradient takéhoto potenciálu na povrchu bunky je nulový. V prvom ráde poruchovej teórie nájdite korekciu k energii  $\Delta E$  spôsobenú anharmonicitou a ukážte, že  $\frac{\Delta E}{N\epsilon_B} = -\frac{\text{const}}{r_s^2}$ . Nájdite hodnotu číselnej konštanty.
3. Podľa numerických simulácií Wignerov kryštál elektrónov je typu bcc. Nájdite vzdialenosti špeciálnych bodov na povrchu Wignerovej-Seitzovej bunky od jej stredu. Výsledky porovnajte s parametrom  $r_0$  plynu s rovnakou hustotou.
4. Základný stav Hubbardovho modelu pre dva susedné mriežkové body 1 a 2 (pozri III.6) je pre  $t = 0$  štvornásobne degenerovaný. Nájdite, ako konečná hodnota  $t$  sníma túto degeneráciu v druhom ráde poruchovej teórie podľa  $t$ , pozri IV.1. Ukážte, že toto rozštiepenie popisuje efektívny spinový hamiltonián  $H = J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - \frac{1}{4})$  a nájdite hodnotu antiferomagnetckej výmennej interakcie  $J$ .
5. Aké usporiadanie spinov očakávate v základnom stave Wignerovho kryštálu, ak ide o kryštál typu bcc? Načrtnite priebeh entropie a merného tepla ako funkcie teploty v limite nízkych teplôt.
6. Nech vodivostný pás bcc mriežky vzniká delokalizáciou jediného Wannierovho orbitálu na bunku. Predpokladajte, že v kryštáli s  $\mathcal{N}$  atómami je prítomných  $N = \frac{\mathcal{N}}{2}$  elektrónov. Zohľadnite odpudzovanie  $U$  dvoch elektrónov v jednom Wannierovom orbitáli, odpudzovanie  $V$  dvoch elektrónov v susedných orbitáloch, ako aj amplitúdu tunelovania  $t$  medzi susednými orbitálmi. Popíšte základný stav v limite  $U, V \gg t$ . Aké magnetické usporiadanie očakávate?

**14 Mottov a Hubbardov prechod kov-izolant**

V tejto prednáške budeme skúmať javy analogické k Wignerovmu prechodu kov-izolant: Mottov prechod v dopovaných polovodičoch a Hubbardov prechod v polovične zaplnených pásoch. Hnacím motorom všetkých týchto prechodov je rast podielu medzi potenciálnou a kinetickou energiou elektrónov.

**Mottov prechod kov-izolant**

V tomto odstavci preskúmame elektrické vlastnosti kremíka dopovaného fosforom; tento systém budeme označovať Si:P. Fosfor je atóm s o jednotku väčším počtom protónov aj elektrónov ako kremík. Pri malej koncentrácii fosforu je rozumné študovať jediný prímiesny atóm fosforu v ideálnej kremíkovej mriežke. V I.19 sme ukázali, že (obáľková) vlnová funkcia pre nadbytočný elektrón vytvorí vodíku podobný viazaný stav okolo prímiesného atómu s efektívnym Bohrovým polomerom (pozri dodatok)

$$a_B^* = \frac{m\epsilon_s}{m^*} a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_s\hbar^2}{m^*e^2} \approx 3.2 \times 10^{-9} \text{ m},$$

kde  $\epsilon_s \approx 12$  je statická relatívna permitivita nedopovaného kremíka a  $m^* \approx 0.2m$  je efektívna hmotnosť elektrónov vo vodivostnom páse.<sup>61</sup> Pri dostatočne nízkych koncentráciách fosforu je preto systém Si:P izolujúci, t.j. v limite nízkych teplôt jeho odpor diverguje. Experimenty ukazujú, že pri zvyšovaní koncentrácie fosforu zostáva Si:P pri nízkych teplotách izolujúcim až po kritickú koncentráciu  $n_c \approx 3.7 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ . Pri nadkritických koncentráciách fosforu sa Si:P správa ako kov, t.j. systém je vodivý aj v limite nízkych teplôt. Prechod medzi izolujúcim a kovovým stavom systému Si:P nazývame **Mottovým prechodom**. V ďalšom výklade objasníme Mottov prístup k prechodu kov-izolant v Si:P. Alternatívny pohľad na Mottov prechod prezentujeme v III.9.

Skúmajme kovovú fázu s (veľkou) koncentráciou elektrónov  $n$ . Ak tienenie elektrónovým plynom dopovaných elektrónov popíšeme v Thomasovom-Fermiho priblížení a ak navyše uvažujeme tienenie vnútornými elektrónmi, pre statickú relatívnu permitivitu dostaneme

$$\epsilon_{\parallel}(q, 0) = 1 + \alpha^{\text{core}} + \frac{\omega_p^2}{v_s^2 q^2},$$

kde  $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m^*\epsilon_0}$  a  $v_s = \frac{\hbar k_F}{\sqrt{3}m^*}$  sú parametre popisujúce plyn dopovaných vodivostných elektrónov. Ak ďalej uvažujeme, že statická relatívna permitivita nedopovaného kremíka je  $\epsilon_s = 1 + \alpha^{\text{core}}$ , dielektrickú

<sup>61</sup>Pre jednoduchosť predpokladáme izotropny disperzný zákon okolo jediného minima vodivostného pásu.



funkciu môžeme zapísať v tvare  $\epsilon_{\parallel}(q, 0) = \epsilon_s \left(1 + \frac{k_s^2}{q^2}\right)$ , kde

$$k_s^2 = \frac{\omega_p^2}{\epsilon_s v_s^2} = 4 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{n^{1/3}}{a_B^*} \approx 3.939 \frac{n^{1/3}}{a_B^*}. \quad (65)$$

V tomto priblížení teda podľa prednášky 12 atóm fosforu generuje yukawovský tienový potenciál. Preto (efektívny obáľkový) hamiltonián pre pohyb vodivostného elektrónu v tienenom poli prímiesného atómu má tvar

$$H_{\text{imp}} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} e^{-k_s r}.$$

Pre veľké koncentrácie prímiesí (a teda aj vodivostných elektrónov) je tieniaci vlnový vektor  $k_s$  veľký a pôsobenie prímiesných atómov na vodivostné elektróny je slabé. V takom prípade bude možné vplyv prímiesných atómov zahrnúť poruchovou teóriou.

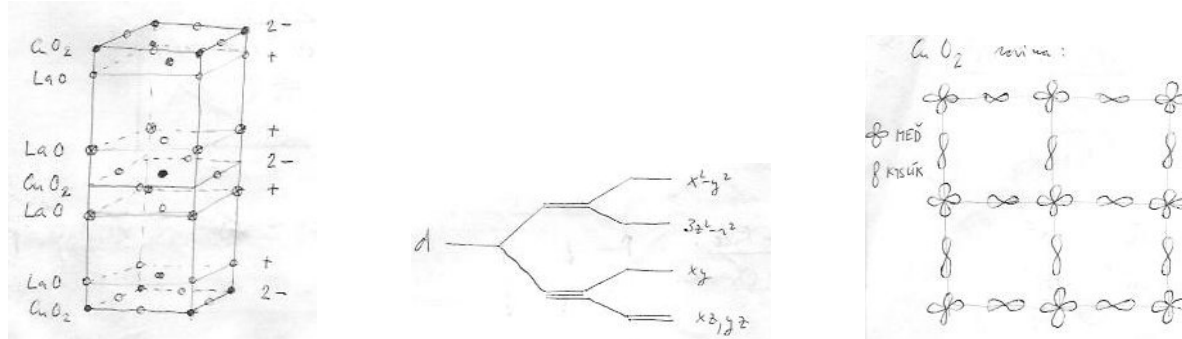
Pri znižovaní koncentrácie vodivostných elektrónov  $n$  tieniaci vlnový vektor  $k_s$  klesá. Mott navrhol, že prechod z kovovej do izolujúcej fázy sa realizuje pri takej koncentrácii elektrónov, pri ktorej sa základný stav Schrödingerovej rovnice  $H_{\text{imp}}\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r})$  pre obáľkovú vlnovú funkciu vodivostného elektrónu mení z delokalizovaného stavu pri veľkých  $n$  na lokalizovaný stav pri malých  $n$ . Numerickým riešením možno ukázať,<sup>62</sup> že základný stav tejto Schrödingerovej rovnice sa mení z delokalizovaného na lokalizovaný pri kritickej hodnote tienenia  $k_s a_B^* = 1.19$ . Ak použijeme výraz (65) na odhad tieniaceho parametra  $k_s$ , dostaneme nasledovný odhad kritickej koncentrácie  $n_c$ :

$$n_c \approx \frac{0.0465}{(a_B^*)^3} = 1.4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}.$$

Tento výsledok je v rozumnej zhode s experimentom, najmä ak si uvedomíme, že sme okrem iného použili približný opis tienenia a neuvážili sme vplyv náhodnosti rozloženia prímiesných atómov. Táto náhodnosť by mala viesť k dodatočnej (Andersonovej) lokalizácii elektrónov.

### Hubbardov prechod kov-izolant

V predchádzajúcom príklade dopovaného kremíka pri lokalizácii elektrónov hrajú úlohu nielen elektrón-elektrónové interakcie, ale aj neusporiadanosť. V tejto časti ukážeme, že aj v dokonalých kryštáloch možno pozorovať javy analogické k Wignerovej kryštalizácii v modeli žele. Základnou požiadavkou je pritom súmerateľnosť počtu vodivostných elektrónov  $N$  a počtu atómových buniek  $\mathcal{N}$ , t.j. podiel  $N/\mathcal{N}$  sa má dať písať ako podiel malých celých čísel. V našich úvahách sa obmedzíme na prípad  $N = \mathcal{N}$ , t.j. predpokladáme, že na každú elementárnu bunku pripadá 1 elektrón. Ďalej sa pre jednoduchosť obmedzíme na prípad, kedy vodivostný pás vzniká preskokmi medzi jediným typom Wannierových orbitálov, t.j. na každú elementárnu bunku pripadá jediný Wannierov orbitál.



Obr. 27: Vľavo: kryštalová štruktúra materiálu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Kryštál je tvorený vrstvami s chemickým zložením  $\text{LaO}/\text{CuO}_2/\text{LaO}$  s celkovými nábojmi na bunku  $+2/-/+$ . Meď je zobrazená plnými, kyslík prázdny a lantán prečiarknutými guľôčkami. V strede: štiepenie  $5 \times$  degenerovanej hladiny  $3d$  v kubickom a tetragonálnom poli. Vpravo: Pohľad zhora na rovinu  $\text{CuO}_2$ . Do polovice obsadený pás vzniká delokalizáciou  $3d_{x^2-y^2}$  orbitálov medi.

Podľa štandardnej teórie kovov by nami študovaný prípad mal byť zakaždým kovom, pretože vodivostný pás je zaplnený presne do polovice. Existujú však materiály, ktoré spĺňajú naše predpoklady,

<sup>62</sup>Pozri cvičenia.

a napriek tomu sú to izolanty.<sup>63</sup> Ako učebnicový príklad možno študovať materiál  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (pozri obrázok 27), ktorého dopovaním vzniká vysokoteplotná supravodivosť. Pásovú štruktúru tohto materiálu možno predpovedať na základe jednoduchých chemických úvah: lantán bude v stave  $\text{La}^{3+}$ , ktorého elektrónová štruktúra je totožná s inertným plynom Xe. Podobne kyslík bude v stave  $\text{O}^{2-}$  totožnom s inertným plynom Ne. Z elektrickej neutrality potom vyplýva, že meď bude v stave  $\text{Cu}^{2+}$ , t.j. v elektrónovej konfigurácii  $3d^9$ . Vo vákuu by energia všetkých piatich d-orbitálov medi bola rovnaká. V kryštáli však majú jednotlivé d-orbitály rôzne energie. Jeden z nich, obvykle označovaný ako orbitál  $d_{x^2-y^2}$ , má najvyššiu energiu. Zvyšné štyri d-orbitály majú nižšiu energiu a sú plne obsadené, t.j. je v nich osem z deviatich d-elektrónov medi. Posledný, deviaty d-elektrón, obsadzuje orbitál  $d_{x^2-y^2}$ .

Teda v každej jednotkovej bunke  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  máme jeden vodivostný orbitál typu  $d_{x^2-y^2}$ , pričom na každú bunku pripadá práve jeden vodivostný elektrón. Pás, ktorý vzniká tunelovaním elektrónov medzi jednotlivými orbitálmi typu  $d_{x^2-y^2}$ , by teda mal byť do polovice obsadený.  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  je však izolant so zakázaným pásom zhruba 1.5 eV. V ďalšom výklade ukážeme, ako elektrón-elektrónové interakcie môžu lokalizovať elektróny v polovične zaplnenom páse.

### Hubbardov model

Skúmame pohyb elektrónov v tesne viazanom páse s Wannierovými orbitálmi v bodoch  $i$  a predpokladáme, že elektróny tunelujú medzi orbitálmi s amplitúdou  $t$ . Pre konkrétnosť študujeme prípad kubickej mriežky s mriežkovou konštantou  $a$  a  $\mathcal{N}$  mriežkovými bodmi a predpokladáme periodické okrajové podmienky. Obmedzme sa pritom na prípad tunelovania iba medzi dvojicami najbližších bodov  $\langle ij \rangle$  na mriežke. Druhým predpokladom modelu bude, že elektrón-elektrónová interakcia je extrémne tienená, podobne ako v modeli atómu vodíka (47). Tak dostaneme tzv. Hubbardov model na kubickej mriežke

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \left( c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} = H_{\text{kin}} + H_U, \quad (66)$$

kde  $U$  je energia lokálneho coulombovského odpudzovania a  $c_{i\sigma}^{\dagger}$  a  $c_{i\sigma}$  sú kreačné a anihilačné operátory pre elektrón so spinom  $\sigma$  vo Wannierovom orbitáli  $i$ . Coulombovské odpudzovanie medzi elektrónmi v rôznych orbitáloch bude omnoho menšie než  $U$  a v našich úvahách ho môžeme zanedbať.

V ďalšom výklade sa obmedzíme na štúdium Hubbardovho modelu v prípade, že v systéme sa pohybuje  $N = \mathcal{N}$  elektrónov.<sup>64</sup> Najprv preskúmame základný stav tohto modelu v dvoch extrémnych prípadoch, v neinteragujúcej limite  $U = 0$  a v tzv. atómovej limite  $t = 0$ .

#### Neinteragujúca limita $U = 0$

V tejto limite model možno riešiť prechodom ku kreačným a anihilačným operátorom popisujúcim blochovské elektróny:

$$c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}\sigma}^{\dagger}, \quad c_{\mathbf{R}\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger},$$

kde druhá rovnica popisuje spätnú Fourierovu transformáciu. Stojí za zmienku, že na rozdiel od obvyklých Fourierových transformácií, tentokrát nie je voľba normalizačných faktorov pri priamej a spätnej Fourierovej transformácii vecou konvencie, ale je diktovaná požiadavkou, že tak operátory  $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ , ako aj operátory  $c_{\mathbf{R}\sigma}^{\dagger}$  musia spĺňať kánonické komutačné vzťahy.

Lahko nahliadneme, že pomocou kreačných a anihilačných operátorov  $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$  a  $c_{\mathbf{k}\sigma}$  možno hamiltonián písať v diagonálnom tvare, t.j. ako sústavu voľných častíc:

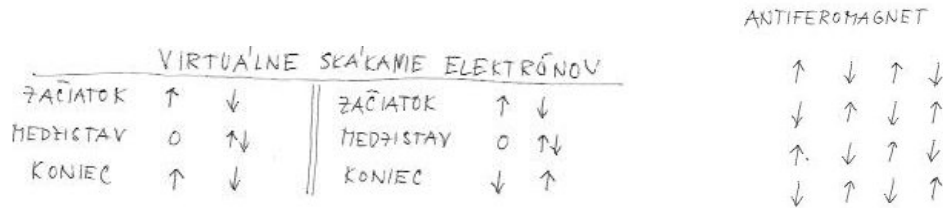
$$H_{\text{kin}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma},$$

kde  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$  je spektrum tesne viazaného pásu na kubickej mriežke.

Všimnime si, že minimálna blochovská energia je  $\varepsilon_{\mathbf{k}=0} = -6t$  a maximálna energia je  $\varepsilon_{\mathbf{Q}} = 6t$ , kde  $\mathbf{Q} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ . Ďalej si všimnime, že ak energia Blochovej vlny  $\mathbf{k}$  je  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ , potom energia Blochovej vlny

<sup>63</sup>Magnetické izolanty, o ktorých sme hovorili v I.24,25, sú typickým príkladom takýchto materiálov.

<sup>64</sup>Keby sme študovali prechod kov-izolant aj pre iné súmerateľné zaplnenia ako  $N = \mathcal{N}$ , museli by sme do teórie zahrnúť interakcie na dostatočne dlhé vzdialenosti.



Obr. 28: Obrázok vľavo ukazuje dva možné typy kvantových fluktuácií, pri ktorých elektróny z počiatočného stavu s dvojicou obsadených susedných orbitálov  $|\uparrow, \downarrow\rangle$  prejdú cez medzistav s párom efektívnych nábojov  $+e$  a  $-e$  do stavu  $|\uparrow, \downarrow\rangle$  (ľavý stĺpec), alebo  $|\downarrow, \uparrow\rangle$  (pravý stĺpec). Vpravo je zobrazená antiferomagnetická konfigurácia spinov na štvorcovej mriežke.

$\mathbf{k} + \mathbf{Q}$  je  $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = -\varepsilon_{\mathbf{k}}$ . Preto hustota stavov  $N(\varepsilon)$  musí byť symetrická okolo  $\varepsilon = 0$  a v základnom stave napoly obsadeného pásu  $|FS\rangle$  budú obsadené všetky blochovské stavy so zápornými energiami:

$$|FS\rangle = \left( \prod_{\varepsilon_{\mathbf{k}} < 0} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle.$$

To znamená, že možno definovať Fermiho plochu ako geometrické miesto bodov v recipročnom priestore, pre ktoré  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = 0$ . Preto v limite  $U = 0$  je základný stav kovom. Ak ďalej pripustíme existenciu konečných, ale malých coulombovských interakcií  $t \gg U$ , tieto interakcie bude možno zahrnúť pomocou poruchovej teórie, preto je výsledný stav zostane kovový.

#### Atómová limita $t = 0$

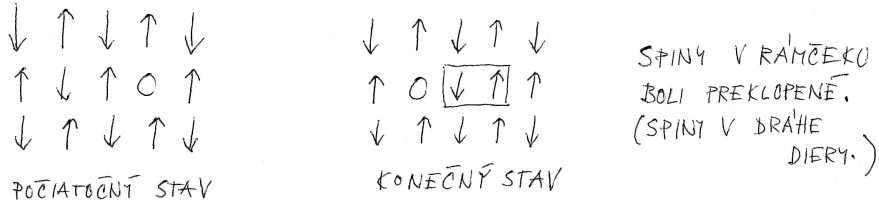
V tejto limite budú elektróny minimalizovať potenciálnu energiu, čiže v základnom stave bude v každom orbitáli práve jeden elektrón. Základný stav je vzhľadom na spinové konfigurácie  $2^N$  krát degenerovaný, pretože na každom bode mriežky môže byť elektrón so spinom hore alebo dole. Prvý excitovaný stav sa od základného stavu líši prítomnosťou jedného holónu (t.j. orbitálu bez elektrónu) a jedného dublónu (t.j. dvojnásobne obsadeného orbitálu). Tento stav je tiež makroskopicky degenerovaný (tentokrát už nielen vzhľadom na spin, ale aj na polohu holónu a dublónu) a na jeho vytvorenie je potrebné dodať konečnú energiu  $U$ .

V limite  $t = 0$  sú samozrejme všetky stavy nevodivé. Ak však pripustíme malú nenulovú amplitúdu preskokov  $t \ll U$ , potom stav s jedným dublónom (ktorého efektívny náboj je  $-e$  oproti základnému stavu) a jedným holónom (s efektívnym nábojom  $+e$ ) bude vodivým. Po aplikovaní vonkajšieho elektrického poľa sa totiž efektívne náboje  $+e$  a  $-e$  môžu voľne hýbať, teda kryštál môže viesť prúd.

#### Magnetický stav Mottovho-Hubbardovho izolantu

Skúmame pre konkrétnosť magnetický stav materiálu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Ide o vrstevnatý materiál, ktorý si v prvom priblížení možno predstaviť ako sadu izolovaných  $\text{CuO}_2$  rovín, v ktorých atómy medi vytvárajú štvorcovú mriežku. V izolujúcom stave máme v každom orbitáli typu  $d_{x^2-y^2}$  presne 1 elektrón. Ak úplne zanedbáme tunelovanie  $t$  medzi susednými Wannierovými orbitálmi, potom všetkých  $2^N$  spinových stavov má tú istú energiu. Ak však pripustíme konečné hodnoty  $t$ , potom elektróny môžu virtuálne tunelovať do susedného orbitálu a vzápätí sa vrátiť naspäť, pozri obrázok 28. Keďže spomenuté procesy sa skladajú z dvoch tunelovacích procesov, takéto procesy treba popísať v druhom ráde poruchovej teórie, kde za neporušený hamiltonián berieme coulombovské odpudzovanie elektrónov ( $U$ -člen) a za poruchu berieme tunelovanie elektrónov, čiže kinetickú energiu ( $t$ -člen). V kvantovej mechanike sa však ukazuje, že korekcia druhého rádu k energii základného stavu vždy znižuje energiu základného stavu. Teda spomedzi  $2^N$  všetkých spinových konfigurácií budú energeticky zvýhodnené tie konfigurácie, v ktorých je možný maximálny počet virtuálnych preskokov. Ale preskoky sú možné iba medzi susednými orbitálmi s opačne orientovanými spinmi.<sup>65</sup> Preto sú obvykle Mottove-Hubbardove izolanty **antiferomagnetické**, pozri obrázok 28 a IV.1. To je aj prípad materského materiálu vysokoteplotných supravodičov.

<sup>65</sup>Pre susedné orbitály s rovnobežnými spinmi nie sú preskoky možné kvôli Pauliho vylučovaciemu princípu.



Obr. 29: Obrázok demonštruje, že pohyb holónu cez Hubbardov izolant vo všeobecnosti mení spinovú konfiguráciu izolantu. V počiatocnom stave sú všetky susedné spiny antiparalelné, kým v konečnom stave (po dvoch skokoch holónu smerom doľava) existujú štyri dvojice rovnobežných spinov.

#### Odhad $U_c$ z globálnej nestability kovu

Z predchádzajúceho výkladu je zrejmé, že (pri fixovanej tunelovacej amplitúde  $t$ ) musí existovať kritická hodnota  $U_c$ , ktorá oddeľuje kovové systémy pre  $U < U_c$  od izolujúcich systémov pre  $U > U_c$ . Vo zvyšku tejto prednášky sa budeme zaoberať odhadom kritickej interakcie  $U_c$ .

V tomto odstavci budeme porovnávať energie dvoch variačných stavov: kovového stavu  $|FS\rangle$  a niektorého z  $2^N$  izolujúcich základných stavov  $|I\rangle = \left(\prod_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger\right) |0\rangle$ . Stredná hodnota energie v kovovom stave je

$$E_{FS} = \langle FS|H|FS\rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} + U \sum_{\mathbf{R}} \langle n_{\mathbf{R}\uparrow} \rangle \langle n_{\mathbf{R}\downarrow} \rangle = 2N \int_{-6t}^0 d\varepsilon N(\varepsilon) \varepsilon + \frac{1}{4} \mathcal{N}U,$$

kde sme využili, že  $\langle n_{\mathbf{R}\sigma} \rangle = \frac{1}{2}$ , keďže celkový počet elektrónov so spinom  $\sigma$  je  $\frac{N}{2}$  a elektróny sú rovnomerne rozložené na všetkých bodoch mriežky. V druhej rovnosti sme zaviedli hustotu stavov  $N(\varepsilon)$ , ktorá je vztiahnutá nie na objem, ale na počet buniek kryštálu, pričom pre celkový počet stavov v páse platí  $\int_{-6t}^{6t} d\varepsilon N(\varepsilon) = 1$ .

Na druhej strane, stredná hodnota energie izolujúceho stavu je  $E_I = \langle I|H|I\rangle = 0$ . Naozaj, potenciálna energia v stave  $|I\rangle$  je triviálne rovná nule a kinetická energia v tomto stave je tiež nulová, pretože ak aplikujeme operátor  $H_{\text{kin}}$  na akýkoľvek stav  $|I\rangle$ , výsledkom bude stav s jedným holónom a jedným dublónom, a nie stav  $|I\rangle$ .

Keďže prechod kov-izolant nastáva pri splnení podmienky  $E_{FS} = E_I$ , pre kritickú hodnotu  $U_c$  dostávame výraz

$$U_c = 8 \int_0^{6t} d\varepsilon N(\varepsilon) \varepsilon \approx 12t,$$

kde v poslednom odhade sme hustotu stavov aproximovali konštantou  $N(\varepsilon) \approx \frac{1}{12t}$  pre  $|\varepsilon| \leq 6t$ .

#### Odhad $U_c$ z lokálnej nestability izolantu

V tomto odstavci budeme porovnávať energiu základného stavu izolantu  $|I\rangle$  a excitovaného stavu izolantu s voľným holónom a voľným dublónom  $|HD\rangle$ . Excitačná energia  $\Delta E = E_{HD} - E_I$  stavu  $|HD\rangle$  zjavne obsahuje energiu  $U$  potrebnú na vytvorenie dvojnásobne obsadeného orbitálu, ale na druhej strane možnosť skákania efektívnych nábojov  $+e$  a  $-e$  medzi rôznymi orbitálmi znižuje energiu stavu  $|HD\rangle$  oproti základnému stavu bez voľných nábojov o  $\alpha t$ , kde  $\alpha$  je číselný koeficient rádu 1, ktorý odhadneme neskôr. Tak dostávame kvalitatívny odhad

$$\Delta E = U - \alpha t.$$

Táto energia musí pochádzať od aplikovaného poľa. Pri striedavých aplikovaných poliach bude teda skúmaný materiál (v jednofotónovom priblížení) vodivý pre striedavé prúdy s frekvenciou  $\omega > \omega_c = \Delta E/\hbar$ , kým pre prúdy s frekvenciou  $\omega < \omega_c$  bude materiál izolujúci. Pri klasifikácii materiálov na kovy a izolanty nás však zaujíma ich vodivosť v limite  $\omega \rightarrow 0$ . V bode prechodu medzi kovovým a izolujúcim stavom teda musí platiť  $\Delta E = 0$ , t.j. prechod nastane pri  $U_c = \alpha t$ .

Obrázok 29 ukazuje, že pri pohybe holónu cez spinovú konfiguráciu sa rozloženie spinov môže zmeniť. Ak sa však holón hýbe cez feromagneticky usporiadané spiny, potom sa pri jeho pohybe

spinové pozadie nemení. Analogické úvahy platia aj pre pohyb dublónov. Pri odhade koeficientu  $\alpha$  preto budeme pre jednoduchosť predpokladať, že izolant je feromagnet so všetkými spinmi nadol,  $|I\rangle = \left(\prod_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}\downarrow}^\dagger\right) |0\rangle$ . Stav  $|HD\rangle$  dostaneme tak, že zo stavu  $|I\rangle$  vyberieme elektrón s hybnosťou  $\mathbf{p}$  a vložíme ho do stavu s hybnosťou  $\mathbf{k}$  a spinom nahor:

$$|HD\rangle = c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{p}\downarrow} \prod_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}\downarrow}^\dagger |0\rangle = e^{i\phi} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{p}\downarrow} \prod_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}\downarrow}^\dagger |0\rangle.$$

V poslednej rovnosti sme uvážili, že stavy  $\prod_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}\downarrow}^\dagger |0\rangle$  a  $\prod_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}\downarrow}^\dagger |0\rangle$  sa môžu líšiť iba fázou, keďže plne obsadený pás možno vytvoriť buď obsadením všetkých Wannierových orbitálov, alebo všetkých Blochových vln. Pomocou druhej formy zápisu holón-dublónového stavu ľahko nahliadneme, že pre strednú hodnotu kinetickej energie platí

$$\langle HD|H_{\text{kin}}|HD\rangle = \langle I|H_{\text{kin}}|I\rangle + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{p}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{p}},$$

kde posledná rovnosť vyplýva z pozorovania, že kinetická energia plne obsadeného pásu je nulová. Na druhej strane, pre strednú hodnotu interakčnej energie platí

$$\langle HD|H_U|HD\rangle = U \sum_{\mathbf{R}} \langle n_{\mathbf{R}\uparrow} \rangle \langle n_{\mathbf{R}\downarrow} \rangle = U \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{\mathcal{N}} \times \frac{\mathcal{N} - 1}{\mathcal{N}} = U,$$

kde v poslednom kroku sme využili, že  $\mathcal{N} \gg 1$ . Preto celková energia holón-dublónového stavu je  $E_{\text{HD}} = \langle HD|H|HD\rangle = U + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{p}}$ . Táto energia nadobúda minimálnu hodnotu pre voľbu  $\mathbf{p} = \mathbf{Q}$  a  $\mathbf{k} = 0$ , kedy  $E_{\text{HD}} = U - 12t$ . Keďže  $E_I = 0$ , dostávame  $\Delta E = U - 12t$  v súlade s kvalitativným odhadom, pričom  $\alpha = 12$ . Tak dostávame odhad kritickej hodnoty pre prechod kov-izolant  $U_c = 12t$ .

Napriek tomu, že dva rôzne odhady vedú k tej istej kritickej hodnote  $U_c = 12t$ , táto hodnota nie je presná, ale iba približná, pretože vznikla porovnaním energií jednoduchých variačných (a nie optimálnych) kovových a izolujúcich stavov.

### Cvičenia

1. Skúmajte antiferomagnetický stav Hubbardovho modelu (66) na štvorcovej mriežke. Predpokladajte, že na 1 bod mriežky pripadá v priemere 1 elektrón a za variačný Slaterov determinant vezmite základný stav  $|\psi_0\rangle$  hamiltoniánu

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \Delta \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} \left( c_{\mathbf{R}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{R}\uparrow} - c_{\mathbf{R}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{R}\downarrow} \right),$$

kde  $\Delta$  je variačný parameter s rozmerom energia. Návod:

a) Hamiltonián  $H_0$  prepíšte do tvaru

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger & c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\sigma}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}} & -\sigma\Delta \\ -\sigma\Delta & -\varepsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\sigma} \\ c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}\sigma} \end{pmatrix},$$

kde čiarka nad sumou znamená, že suma cez  $\mathbf{k}$  beží cez polovicu 1. Brillouinovej zóny. Hamiltonián  $H_0$  diagonalizujte prechodom k novým operátorom  $\alpha_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}}$ :

$$\begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & v_{\mathbf{k}} \\ -v_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}} \\ c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix},$$

kde  $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$  a kvôli zjednodušeniu zápisu sme nepísali spinový index.

b) Ukážte, že  $|\psi_0\rangle$  popisuje izolant so šírkou zakázaného pásu  $2\Delta$ . Vypočítajte stredné hodnoty  $\langle \psi_0 | c_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}\sigma} | \psi_0 \rangle$ . Ukážte, že vlnová funkcia  $|\psi_0\rangle$  popisuje antiferomagnet.

c) Vypočítajte strednú hodnotu energie v Hubbardovom modeli vo variačnom stave  $|\psi_0\rangle$ , t.j. vypočítajte  $E(\Delta) = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$ , kde  $H$  je Hubbardov hamiltonián (66). Využite pritom, že  $\langle \psi_0 | n_{\mathbf{R}\uparrow} n_{\mathbf{R}\downarrow} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | n_{\mathbf{R}\uparrow} | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | n_{\mathbf{R}\downarrow} | \psi_0 \rangle$ . Nájdite optimálnu hodnotu  $\Delta$ .

2.\* Numerickým výpočtom overte, že kritická hodnota tienenia pre Mottov prechod v dopovanom kremíku je  $k_s a_B^* = 1.19$ .

## 15 Interakcia elektrónov s fonónmi 1

V tejto prednáške najprv ukážeme, že kmitajúca mriežka pôsobí ako rozptyľové centrum pre elektróny. Podľa zákona akcie a reakcie teda aj elektróny pôsobia na kmity mriežky. Potom skonštruujeme hamiltonián pre zviazaný systém elektrónov a fonónov a v druhom ráde poruchovej teórie, kde za poruchu

vezmeme elektrón-fonónovú interakciu, vypočítame energiu ľubovoľného stavu s fixovanými počtami elektrónov a fonónov.

### Amplitúda rozptylu elektrónov na fonónoch

Pre jednoduchosť skúmame kryštál s jednoatómovou bázou. Nech  $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$  je okamžitá výchylka atómu v mriežkovom bode  $\mathbf{R}$ . Skúmame interakciu elektrónov z jediného blochovského pásu s poľom výchýliek  $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$ . Predpokladáme, že celková potenciálna energia elektrónu je súčtom jeho interakcií so všetkými atómami. Nech energia elektrónu v bode  $\mathbf{r}$  v poli atómu nachádzajúceho sa v bode  $\mathbf{X}$  je  $U(\mathbf{r} - \mathbf{X})$ . Označme  $\delta V(\mathbf{r})$  zmenu potenciálnej energie elektrónu v bode  $\mathbf{r}$  v prítomnosti (okamžitého) poľa výchýliek  $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$ . Do prvého rádu vo výchylke  $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$  potom platí<sup>66</sup>

$$\delta V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} [U(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}}) - U(\mathbf{r} - \mathbf{R})] \approx \sum_{\mathbf{R}} \left( -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right)_{\mathbf{r} - \mathbf{R}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{R}}.$$

Potenciál  $\delta V(\mathbf{r})$  predstavuje odchýlku od dokonalej periodicity. Jej dôsledkom je možnosť rozptylu elektrónu zo stavu popísaného Blochovou vlnou  $|\mathbf{k}\rangle$  do stavu  $|\mathbf{k}'\rangle$ . Amplitúda takéhoto rozptylu je daná maticovým elementom<sup>67</sup>

$$\langle \mathbf{k}' | \delta V | \mathbf{k} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} \int d^3 \mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right)_{\mathbf{r} - \mathbf{R}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

V teórii kmitov mriežky sa ukazuje,<sup>68</sup> že pole výchýliek  $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$  možno vyjadriť ako súčet normálnych módov indexovaných vlnovým vektorom  $\mathbf{q}$  a vetvou  $s = 1, 2, 3$ , ktorých amplitúdy sa dajú vyjadriť pomocou kreačných a anihilačných operátorov  $a_{\mathbf{q}s}^\dagger$  a  $a_{\mathbf{q}s}$ :

$$\mathbf{u}_{\mathbf{R}} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}s}}} (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger) \mathbf{e}_{\mathbf{q}s} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}}.$$

Predpokladali sme, že mriežka pozostáva z  $\mathcal{N}$  buniek, hmotnosť atómov je  $M$  a mód  $\mathbf{q}s$  s frekvenciou  $\omega_{\mathbf{q}s}$  je charakterizovaný polarizačným vektorom  $\mathbf{e}_{\mathbf{q}s}$ . Zároveň sme vylúčili príspevky (akustických) módov s  $\mathbf{q} = 0$ , pretože tieto módy sa redukujú na posunutie kryštálu ako celku. My však skúmame kryštál v pokoji.

Dosaďme výraz pre  $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$  do vzťahu pre amplitúdu rozptylu elektrónov. Tak dostaneme

$$\langle \mathbf{k}' | \delta V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}s}}} (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger) \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \int d^3 \mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \left( -\mathbf{e}_{\mathbf{q}s} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right)_{\mathbf{r} - \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Ak využijeme Blochovu vetu v tvare  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  a  $\psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ , pozri cvičenia k prednáške 1, môžeme ďalej písať

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \int d^3 \mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \left( -\mathbf{e}_{\mathbf{q}s} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right)_{\mathbf{r} - \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}} \int d^3 \mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \left( -\mathbf{e}_{\mathbf{q}s} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

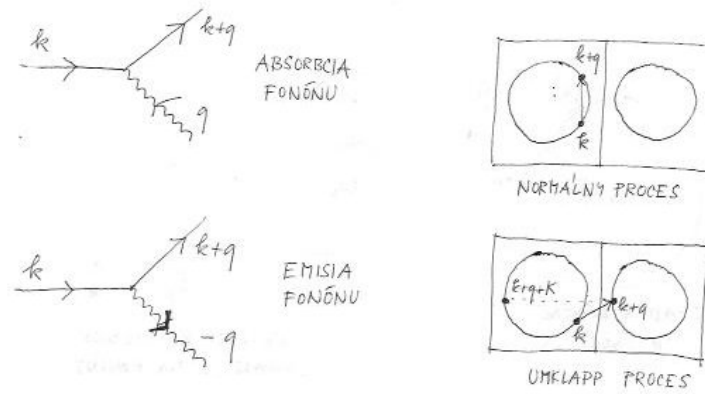
kde integrál na pravej strane je nezávislý od  $\mathbf{R}$ . Ak ďalej použijeme výsledok  $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} = \mathcal{N} \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{K}}$ , kde  $\mathbf{K}$  sú vektory recipročnej mriežky (pozri I.8), dostaneme odtiaľto kinematickú podmienku pre rozptyl

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K}, \quad (67)$$

<sup>66</sup>Náš výraz pre  $\delta V(\mathbf{r})$  je zjednodušený, pretože výchylka atómu v bode  $\mathbf{R}$  zmení vlnové funkcie všetkých elektrónov. Z Hartreeho-Fockových rovníc preto vyplýva, že potenciálna energia elektrónu pochádzajúca od interakcie s atómami sa zmení aj pre atómy  $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$ . Navyše, naša formula predpokladá, že pole atómu je stále rovnaké, bez ohľadu na výchylku atómu. Zanedbávame pritom možné deformácie atómov, ku ktorým by mohlo dôjsť pri ich vychýlení z rovnovážnych polôh.

<sup>67</sup>V tejto prednáške sa obmedzujeme na štúdium rozptylov vnútri jediného blochovského pásu. Vo všeobecnom prípade by sme mali pripustiť, že elektrón sa pod vplyvom interakcie s kmitmi mriežky rozptyľuje zo stavu  $|n\mathbf{k}\rangle$  do stavu  $|n'\mathbf{k}'\rangle$ , kde  $n, n'$  sú pásové indexy.

<sup>68</sup>Špeciálny prípad kmitov jednorozmernej mriežky možno nájsť v I.10. Všeobecný prípad sa diskutuje v prednáške Štruktúra a mechanické vlastnosti tuhých látok. Poznámky možno nájsť aj na mojej stránke v časti FTL2, Klasická teória kmitov mriežky.



Obr. 30: Vľavo: Feynmanove diagramy pre emisiu a absorpciu fonónu. Vpravo: procesy, pre ktoré počiatočná hybnosť elektrónu  $\mathbf{k}$  leží v 1. Brillouinovej zóne a konečná hybnosť  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  v nej neleží, nazývame umklapp procesmi, na rozdiel od tzv. normálnych procesov, kedy obe hybnosti ležia v 1. Brillouinovej zóne. Aj pri umklapp procesoch sa stačí obmedziť na štúdium 1. Brillouinovej zóny, ak konečnú hybnosť  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  posunieme o (vhodne zvolený) vektor  $\mathbf{K}$  recipročnej mriežky.

kde  $\mathbf{K}$  je (ľubovoľný) vektor recipročnej mriežky. Pre amplitúdu rozptylu pre kinematicky dovolené rozptylové procesy teda dostávame výraz

$$\langle \mathbf{k}' | \delta V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, s} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^s (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger), \quad (68)$$

kde sme zaviedli **väzobnú konštantu** popisujúcu interakcie elektrónov s fonónmi

$$g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^s = \mathcal{N} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}s}}} \int d^3\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \left( -\mathbf{e}_{\mathbf{q}s} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (69)$$

Vzťahy (67-69) sú hlavnými výsledkami tohto odstavca. Vzťah (68) hovorí, že elektrón z Blochovho stavu  $|\mathbf{k}\rangle$  môže s váhou  $g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^s$  absorbovať fonón v stave  $\mathbf{q}s$ , resp. emitovať fonón v stave  $-\mathbf{q}s$ . Výsledkom oboch takýchto procesov je prechod elektrónu do stavu  $|\mathbf{k}'\rangle$ , pričom sa podľa (67) v rozptylovom procese musí zachovať **kvázihybnosť**, pozri obrázok 30. Teda, hoci fonón nenesie mechanickú hybnosť (pozri I.10), v rozptylových procesoch sa správa, akoby niesol kvázihybnosť.<sup>69</sup> Ak pracujeme v tzv. rozšírenej zóne, t.j. ak vlnové vektory neobmedzujeme na prvú Brillouinovu zónu, potom môžeme všetky  $\mathbf{K}$  položiť rovné nule, pretože stavy  $|\mathbf{k}\rangle$  a  $|\mathbf{k} + \mathbf{K}\rangle$  sú ekvivalentné. Ak však pracujeme iba v 1. Brillouinovej zóne, potom rozptylové procesy typu “umklapp” (ide o tie procesy, kedy hybnosť rozptýleného elektrónu  $\mathbf{k} \pm \mathbf{q}$  leží mimo 1. Brillouinovej zóny) musíme popísať konečnou hodnotou  $\mathbf{K}$ .<sup>70</sup> V ďalšom výklade budeme používať symetriu funkcie  $(g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^s)^* = g_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}^s$ , pozri cvičenia.

### Odhad väzobnej konštanty $g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^s$ v kove pre rozptyl na dlhovlnných akustických fonónoch

Veľkosť  $g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^s$  odhadneme nahradením Blochových funkcií rovinnými vlnami  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ . Integráciou per partes vo vzťahu (69) dostaneme

$$g_{\mathbf{q}}^s = -i \frac{U_{\mathbf{q}}}{v_0} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}s}}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}s} \cdot \mathbf{q}, \quad (70)$$

kde  $U_{\mathbf{q}} = \int d^3\mathbf{r} U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$  je Fourierova komponenta atomárneho potenciálu a  $v_0$  je objem jednotkovej bunky kryštálu. Zaviedli sme tiež prenesenú hybnosť  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  a zjednodušené označenie  $g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^s = g_{\mathbf{q}}^s$ .

<sup>69</sup> Ak by sme namiesto elektrónu skúmali neutrón a jeho interakciu s kmitmi mriežky, jeho rozptyl by bol opäť popísaný vzťahmi (68) a (69). Zákon zachovania kvázihybnosti sme použili pri diskusii nepružného rozptylu v kryštáloch v I.11.

<sup>70</sup> Všimnime si, že v kryštáli sú kinematicky dovolené napríklad aj také umklapp procesy, pri ktorých elektrón pôvodne smerujúci doprava po absorpcii fonónu idúceho doprava napokon smeruje doľava (pozri obrázok 30). Vďaka tomu sa hybnosť v zviazanej sústave elektrónov a fonónov nezachováva (keďže sa odovzdáva kryštálu ako celku) a napríklad elektrický odpor môže nadobúdať konečnú hodnotu.

Všimnime si, že vďaka faktoru  $\mathbf{e}_{\mathbf{q}s} \cdot \mathbf{q}$  v tomto modeli existuje nenulová väzba medzi elektrónmi a fonónmi len pre pozdĺžne fonóny, t.j. pre jedinú vetvu  $s = \parallel$ .

Ak teraz budeme predpokladať, že potenciál  $U(\mathbf{r})$  v kove je odtienený zhruba na atomárnej vzdialenosti a teda má veľkosť  $\sim U$  v objeme  $\sim v_0$ , potom v dlhovlnnej limite  $qa \ll 1$  (kde  $a$  je mriežková konštanta) dostaneme odhad Fourierovej komponenty  $U_0 \sim Uv_0$ . Pre veľkosť väzobnej konštanty  $g_q^{\parallel}$  v dlhovlnnej limite tak dostaneme odhad

$$|g_q^{\parallel}| \sim U \sqrt{\frac{\hbar q}{Mv_{\parallel}}}, \quad (71)$$

kde  $v_{\parallel}$  je rýchlosť pozdĺžneho zvuku. Všimnime si, že väzobná konštanta  $g_q^{\parallel}$  má rozmer energie a je intenzívnou veličinou (nezávislou od objemu  $\mathcal{V}$  kryštálu). V ďalšom výklade bude dôležité, že pre  $q \rightarrow 0$  platí  $|g_q^{\parallel}| \propto \sqrt{q}$ , teda väzba medzi elektrónmi a akustickými fonónmi vymizne. Tento výsledok je prirodzený, pretože fonóny v tejto limite kryštál nedeformujú.

### Systematická zoológia elektrón-fonónových väzieb

O interakcii medzi elektrónmi a fonónmi existuje bohatá literatúra, v ktorej ľahko možno zabľúdiť. V tomto odstavci sa pokúsime o klasifikáciu rôznych typov väzby v dlhovlnnej limite.

*Akustické fonóny.* Deformáciu kryštálu dlhovlnnými akustickými fonónmi je výhodné opisovať pomocou (pomaly sa meniaceho v priestore) tenzora deformácie  $u_{ij}$ . Nenulový tenzor deformácie môže implikovať nenulové vnútorné elektrické pole  $\mathbf{E}$ , pričom pre kartézské zložky platí  $u_{ij} = \sum_k d_{ijk} E_k$ , kde  $d_{ijk}$  je tzv. piezoelektrický tenzor. Väzba medzi elektrónmi a akustickými fonónmi v nepiezoelektrických materiáloch s  $d_{ijk} = 0$  sa kvalitatívne líši od výsledkov pre piezoelektrické materiály s  $d_{ijk} \neq 0$ , preto oba prípady preskúmame oddelene.

V materiáloch s  $d_{ijk} = 0$  sa obvykle predpokladá, že zmena energie elektrónov je  $\sum_{ij} D_{ij} u_{ij}$ , kde  $D_{ij}$  sú tzv. deformačné potenciály. Keďže pre fonón s vlnovým vektorom  $q$  a amplitúdou  $u$  je  $u_{ij} \propto qu$ , dostávame odtiaľto  $|g_q^s| \propto q^{1/2}$  pre pozdĺžne aj priečne módy, v zhode s výsledkom (71). Deformačné potenciály súvisiace so zmenou objemu  $\sum_i u_{ii}$  sú obvykle väčšie než potenciály pre šmykové deformácie, preto obvykle dominuje väzba s pozdĺžnymi fonónmi, ktoré modulujú hustotu, opäť v zhode s výsledkom (71).

V piezoelektrických materiáloch s  $d_{ijk} \neq 0$  možno elektrické pole pre fonón s vlnovým vektorom  $q$  a amplitúdou  $u$  odhadnúť ako  $E \propto qu$ . Preto väzobná energia (úmerná elektrostatickému potenciálu  $\varphi \propto u$ ) škáluje ako  $g_q \propto q^{-1/2}$ , teda väzba na dlhovlnné fonóny (pozdĺžne aj priečne) je výrazne silnejšia než v materiáloch s  $d_{ijk} = 0$ .

*Optické fonóny.* V iónových kryštáloch možno väzbu medzi elektrónmi a pozdĺžnymi optickými fonónmi odhadnúť pomocou (70). Keďže v izolujúcich kryštáloch iónový potenciál  $U(\mathbf{r})$  nie je tienový, v takomto prípade  $U_q \propto q^{-2}$ , čo spolu s  $\omega_q = \text{const}$  vedie k tzv. Fröhlichovej interakcii  $g_q \propto q^{-1}$ , ktorá je singulárna v limite  $q \rightarrow 0$  (viac detailov čitateľ nájde v III.9). Čo sa týka interakcií optických fonónov s elektrónmi vo všetkých ostatných prípadoch (nepolárne kryštály a/alebo tienené interakcie a/alebo priečne módy), Yu a Cardona na str. 135 uvádzajú, že ich možno popísať deformačným potenciálom.

### Hamiltonián zviazaného systému elektrónov a fonónov

Skúmame najprv izolované elektrónové a fonónové podsystémy v dokonalom kryštáli. Pre jednoduchosť sa pri popise elektrónov obmedzíme na jediný blochovský pás; preto jedoelektrónové stavy budú číslované vlnovým vektorom  $\mathbf{k}$  a projekciou spinu  $\sigma$ . Predpokladajme ďalej, že kryštál je tvorený Bravaisovou mriežkou s jednoatómovou bázou, pričom hmotnosť iónov je  $M$ . Fonónové stavy budú číslované vlnovým vektorom  $\mathbf{q}$  a indexom vetvy  $s = 1, 2, 3$ . Hamiltonián systému nezávislých elektrónov a fonónov má potom tvar

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}s} \hbar\omega_{\mathbf{q}s} \left[ a_{\mathbf{q}s}^{\dagger} a_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{2} \right], \quad (72)$$

kde  $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$  a  $c_{\mathbf{k}\sigma}$  sú kreačné a anihilačné operátory pre elektróny v stave  $\mathbf{k}\sigma$ . Podobne  $a_{\mathbf{q}s}^{\dagger}$  a  $a_{\mathbf{q}s}$  sú fonónové kreačné a anihilačné operátory.

Keďže v kmitajúcej mriežke existuje poruchový potenciál  $\delta V(\mathbf{r})$  pôsobiaci na jednotlivé elektróny, interakciu  $N$  elektrónov s fonónmi možno opísať operátorom  $H_{\text{int}} = \sum_{i=1}^N \delta V(\mathbf{r}_i)$ , ktorý podľa všeobecných pravidiel na prepis jednočasticových operátorov do jazyka druhého kvantovania možno zapísať v tvare  $H_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} (\mathbf{k} + \mathbf{q} | \delta V | \mathbf{k}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}$ . Ak teraz využijeme výsledok (68) pre maticový element



$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \delta V | \mathbf{k} \rangle$ , hamiltonián popisujúci interakciu elektrónov a fonónov môžeme zapísať v tvare<sup>71</sup>

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, s} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}}^s c_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger). \quad (73)$$

Teda interakcie medzi elektrónmi a fonónmi možno interpretovať ako rozptyly elektrónov spôsobené absorpciou alebo emisiou fonónov, pričom v zrážkových procesoch sa zachováva celková kvázihybnosť systému elektróny + fonóny.

Výsledný hamiltonián zviazaného systému elektrónov a fonónov je súčtom člena popisujúceho voľné elektróny a fonóny  $H_0$  a väzbového člena  $H_{\text{int}}$ , čiže  $H = H_0 + H_{\text{int}}$ .

### Energia zviazaného systému elektrónov a fonónov

V našich úvahách budeme predpokladať, že interakčný člen  $H_{\text{int}}$  je malou poruchou oproti veľkému členu  $H_0$ . Cieľom tohto odstavca je odvodiť formulu pre energiu mnohočasticového stavu  $|\psi\rangle$ , ktorý je vlastným stavom  $H_0$ , do druhého rádu poruchovej teórie podľa  $H_{\text{int}}$ . Keďže  $|\psi\rangle$  je vlastným stavom  $H_0$ , v tomto stave máme presne určený počet elektrónov a fonónov. Pre konkrétnosť predpokladajme, že stav  $|\psi\rangle$  je definovaný rozdeľovacou funkciou pre elektróny  $f_{\mathbf{k}\sigma}$  a rozdeľovacou funkciou pre fonóny  $N_{\mathbf{q}s}$ . V nulťom ráde poruchovej teórie potom máme

$$E_0(\psi) = \langle \psi | H_0 | \psi \rangle = \sum_{\mathbf{k}\sigma} f_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}s} (N_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{\mathbf{q}s}.$$

V prvom ráde poruchovej teórie platí  $E_1(\psi) = \langle \psi | H_{\text{int}} | \psi \rangle$ . Keďže operátor  $H_{\text{int}}$  mení počet fonónov, stavy  $H_{\text{int}}|\psi\rangle$  a  $|\psi\rangle$  majú zaručene rôzne počty fonónov, čiže musia byť ortogonálne.<sup>72</sup> Preto  $E_1(\psi) = 0$ . Korekcia k energii druhého rádu je daná všeobecným vzťahom

$$E_2(\psi) = - \sum_{|\chi\rangle \neq |\psi\rangle} \frac{|\langle \chi | H_{\text{int}} | \psi \rangle|^2}{E_0(\chi) - E_0(\psi)}.$$

Operátor  $H_{\text{int}}$  je vhodne váhovaným súčtom operátorov  $c_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} a_{\mathbf{q}s}$  a  $c_{\mathbf{k} - \mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} a_{\mathbf{q}s}^\dagger$ . Preto do výrazu pre  $E_2(\psi)$  budú prispievať iba tie stavy  $|\chi\rangle$ , ktoré môžeme písať ako<sup>73</sup>

$$|\chi_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}, s}^- \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\mathbf{q}s}} c_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} a_{\mathbf{q}s} |\psi\rangle; \quad |\chi_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}, s}^+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\mathbf{q}s} + 1}} c_{\mathbf{k} - \mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} a_{\mathbf{q}s}^\dagger |\psi\rangle.$$

Pre tieto dve možnosti dostávame nasledovné výsledky:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}, s}^- | H_{\text{int}} | \psi \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}}^s f_{\mathbf{k}\sigma} (1 - f_{\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma}) \sqrt{N_{\mathbf{q}s}}, \\ \langle \chi_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}, s}^+ | H_{\text{int}} | \psi \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{q}}^s f_{\mathbf{k}\sigma} (1 - f_{\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma}) \sqrt{N_{\mathbf{q}s} + 1}, \end{aligned}$$

pričom príslušné excitačné energie sú

$$\begin{aligned} E_0(\chi_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}, s}^+) - E_0(\psi) &= \varepsilon_{\mathbf{k} - \mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}s}, \\ E_0(\chi_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}, s}^-) - E_0(\psi) &= \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}s}. \end{aligned}$$

Ak tieto výsledky dosadíme do výrazu pre  $E_2(\psi)$  a navyše uvážime, že rozdeľovacia funkcia  $f_{\mathbf{k}\sigma}$  nadobúda iba hodnoty 0 a 1, dostaneme pre korekciu k energii druhého rádu napokon výraz

$$E_2(\psi) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, s} \left[ |g_{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}}^s|^2 \frac{f_{\mathbf{k}\sigma} (1 - f_{\mathbf{k} + \mathbf{q}\sigma}) N_{\mathbf{q}s}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}s}} + |g_{\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{q}}^s|^2 \frac{f_{\mathbf{k}\sigma} (1 - f_{\mathbf{k} - \mathbf{q}\sigma}) (N_{\mathbf{q}s} + 1)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} - \mathbf{q}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}s}} \right].$$

<sup>71</sup>V tejto prednáške pracujeme v tzv. opakovanej zóne, preto nemusíme explicitne vypisovať posunutia o vektory recipročnej mriežky  $\mathbf{K}$ .

<sup>72</sup>Tu je podstatné, že  $|\psi\rangle$  je vlastným stavom  $H_0$ , a teda operátorov počtu fonónov vo všetkých módoch. Keby stav  $|\psi\rangle$  bol lineárnou superpozíciou stavov s rôznymi počtami fonónov, náš argument by neplatil.

<sup>73</sup>Použitím známych maticových elementov operátorov  $a_{\mathbf{q}s}$  a  $a_{\mathbf{q}s}^\dagger$  medzi stavmi s  $N_{\mathbf{q}s}$  a  $N_{\mathbf{q}s} \pm 1$  fonónmi ľahko nahliadneme, že stavy  $|\chi_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}, s}^- \rangle$  a  $|\chi_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}, s}^+ \rangle$  sú normované na jednotku, pozri cvičenia.

Príspevok úmerný  $N_{\mathbf{q}s}$  pochádza od procesov, v ktorých je fonón  $\mathbf{q}s$  v rozptylovom procese pohltенý. Príspevok úmerný  $N_{\mathbf{q}s} + 1$  pochádza od rozptylov spojených s emisiou fonónu. Všimnime si, že tento príspevok môže byť nenulový aj v systémoch bez fonónov.  $N_{\mathbf{q}s} + 1$  interpretujeme ako súčet stimulovanej emisie (t.j. emisie úmernej  $N_{\mathbf{q}s}$ ) a spontánnej emisie. S podobným prípadom sa stretne aj pri štúdiu luminiscencie.

Do druhého rádu v elektrón-fonónovej interakcii  $H_{\text{int}}$  pre celkovú energiu stavu  $|\psi\rangle$  zadaného rozdeľovacou funkciou pre elektróny  $f_{\mathbf{k}\sigma}$  a rozdeľovacou funkciou pre fonóny  $N_{\mathbf{q}s}$  teda platí:

$$E = \sum_{\mathbf{k}\sigma} f_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}s} \left( N_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, s} \left[ |g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^s|^2 \frac{f_{\mathbf{k}\sigma}(1-f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma})N_{\mathbf{q}s}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}s}} + |g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}}^s|^2 \frac{f_{\mathbf{k}\sigma}(1-f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma})(N_{\mathbf{q}s} + 1)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}s}} \right]. \quad (74)$$

Prvý riadok predstavuje energiu voľných elektrónov a fonónov; posledný člen je dôsledkom elektrón-fonónových interakcií.

### Cvičenia

1. Ukážte, že väzobná funkcia má nasledovnú symetriu:  $(g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^s)^* = g_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}^s$ . Návod: využite vlastnosti polarizačných vektorov  $(\mathbf{e}_{\mathbf{q}s})^* = \mathbf{e}_{-\mathbf{q}s}$  a symetriu  $\omega_{\mathbf{q}s} = \omega_{-\mathbf{q}s}$ .
2. Ukážte, že väzba medzi elektrónmi a fonónmi je úmerná faktoru  $\left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ . Návod: vo všeobecnom prípade ukážte pomocou (69) úmernosť faktoru  $M^{-1/4}$ . Väzbu s dlhovlnnými fonónmi (71) prepíšte pomocou Bohmovej-Staverovej formuly (77) na tvar  $|g_q^s| \sim U \left(\frac{q}{k_F}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ .
- 3.\* V dlhovlnnej limite nájdite závislosť od  $\mathbf{q}$  väzobnej konštanty  $g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^s$  pre rozptyl blochovského elektrónu zo stavu  $\mathbf{k}$  do stavu  $\mathbf{k}+\mathbf{q}$  na fonóne z vetvy  $s$ . Skúmajte nasledovných 8 prípadov: (tienené alebo netienené interakcie medzi elektrónmi a iónmi)  $\times$  (akustické alebo optické módy)  $\times$  (pozdĺžne alebo priečne módy). Rozhodnite, za akých podmienok je ten ktorý prípad relevantný.
4. Ukážte, že stavy  $|\chi_{\mathbf{k}, \sigma, \mathbf{q}, s}^\pm\rangle$  sú normované na jednotku.
5. Pomocou poruchového výrazu (74) ukážte, že energia základného stavu zviazaného systému elektrónov a fonónov je nižšia než energia neinteragujúcich elektrónov a fonónov.
6. Nech  $|\Psi\rangle$  je vlnová funkcia základného stavu zviazaného systému elektrónov a fonónov, počítaná do druhého rádu podľa  $H_{\text{int}}$ . Dá sa ukázať, že stredná hodnota akejkoľvek veličiny  $X$ , ktorá komutuje s  $H_0$ , je do druhého rádu podľa  $H_{\text{int}}$  daná vzťahom

$$\langle \Psi | X | \Psi \rangle = \langle 0 | X | 0 \rangle + \sum_{|\chi\rangle \neq |0\rangle} \frac{|\langle \chi | H_{\text{int}} | 0 \rangle|^2}{(E_\chi - E_0)^2} [\langle \chi | X | \chi \rangle - \langle 0 | X | 0 \rangle],$$

kde  $|0\rangle$  je základný stav a  $|\chi\rangle$  sú excitované stavy neinteragujúceho systému elektrónov a fonónov. Použitím tohto výsledku ukážte, že stav  $|\Psi\rangle$  obsahuje: konečný počet fonónov, konečný počet elektrónov nad Fermiho energiu a konečný počet dier pod Fermiho energiou.

## 16 Interakcia elektrónov s fonónmi 2

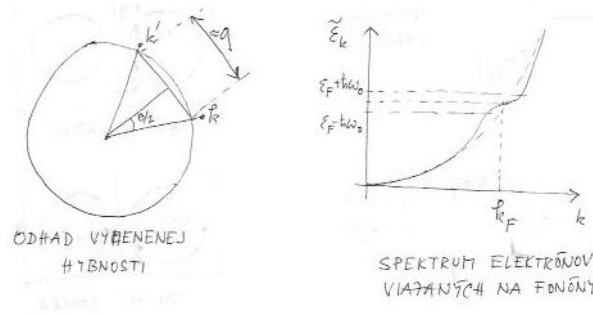
V tejto prednáške ukážeme, že v dôsledku elektrón-fonónovej väzby dochádza k zmene (tzv. renormalizácii) disperzných zákonov pre elektróny a fonóny. Vypočítame tiež dobu života elektrónov spôsobenú rozptylom na fonónoch. Napokon sa oboznámime s fonónmi indukovanou elektrón-elektrónovou interakciou.

### Renormalizácia spektra elektrónov

Spektrum elektrónov v kove budeme pre jednoduchosť skúmať v systéme s teplotou  $T = 0$ , t.j. budeme predpokladať, že pre počet fonónov platí  $N_{\mathbf{q}s} = 0$ . Energiu  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}\sigma}$  elektrónu v stave  $\mathbf{k}\sigma$  nad Fermiho plochou (t.j. pre  $k > k_F$ ) budeme definovať pomocou prírastku  $\delta E$  celkovej energie (74) pri zvýšení počtu elektrónov  $\delta f_{\mathbf{k}\sigma}$  o jednotku:

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{\delta E}{\delta f_{\mathbf{k}\sigma}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}, s} |g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^s|^2 \left[ \frac{1 - f_{\mathbf{k}'}^0}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} - \hbar \omega_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}s}} - \frac{f_{\mathbf{k}'}^0}{\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}s}} \right],$$

kde sme využili symetriu  $\omega_{\mathbf{q}s} = \omega_{-\mathbf{q}s}$  a namiesto všeobecnej distribučnej funkcie sme zobrali  $f_{\mathbf{k}\sigma} = f_{\mathbf{k}}^0$ . Podobne možno postupovať aj pre  $k < k_F$ , kedy naopak vyberáme elektrón zo študovaného systému.



Obr. 31: Vľavo: geometria typického rozptyľového procesu medzi stavmi  $\mathbf{k}$  a  $\mathbf{k}'$  v blízkosti Fermiho plochy. Vpravo: porovnanie disperzných zákonov pre voľné elektróny (čiarkovaná krivka) a pre elektróny naviazané na fonóny (plná krivka).

Odteraz budeme predpokladať, že energia častíc na Fermiho ploche je nulová,<sup>74</sup> t.j.  $\varepsilon_{k_F} = 0$ . V našich výpočtoch sa budeme zaujímať o elektróny blízko Fermiho plochy, pretože, ako sme ukázali napríklad v I.12 a I.18, všetky nízkoenergetické vlastnosti kovov sú určované práve týmito elektrónmi. Keďže fonónové energie sú obvykle malé oproti Fermiho energii, veľké príspevky k renormalizácii energie (t.j. malé menovatele) dostaneme iba vtedy, keď aj vlnový vektor  $\mathbf{k}'$  je blízko Fermiho plochy. V takom prípade je užitočné sumu cez  $\mathbf{k}'$  nahradiť integrálom podobne ako v (59), t.j.

$$\frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}'} = v_0 \int d\varepsilon' N(\varepsilon') \int \frac{d\Omega}{4\pi} \approx N(0)v_0 \int d\varepsilon' \int \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (75)$$

kde  $d\Omega$  je element priestorového uhla v hybnostnom priestore. Predpokladali sme pritom, že na študovanej energetickej škále možno hustotu elektrónových stavov  $N(\varepsilon)$  nahradiť jej hodnotou na Fermiho ploche  $N(0)$ . Tak dostaneme

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + N(0)v_0 \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} |g^s(\theta)|^2 \left[ \int_0^\infty \frac{d\varepsilon'}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon' - \hbar\omega_s(\theta)} - \int_{-\infty}^0 \frac{d\varepsilon'}{\varepsilon' - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_s(\theta)} \right].$$

Predpokladali sme pritom pre jednoduchosť, že elektrónový disperzný zákon je izotrónny, a teda že Fermiho plocha má tvar gule s polomerom  $k_F$ . Navyiac, keďže  $\mathbf{k}$  aj  $\mathbf{k}'$  ležia blízko Fermiho plochy a teda ich dĺžky možno aproximovať ako  $k_F$ , veľkosť prenesenej hybnosti  $q = |\mathbf{k}' - \mathbf{k}|$  možno odhadnúť iba z rozptyľového uhla  $\theta$  medzi  $\mathbf{k}$  a  $\mathbf{k}'$  zo vzťahu  $q = 2k_F \sin(\theta/2)$ , pozri obrázok 31. Predpokladali sme tiež, že frekvencia fonónového módu  $s$  závisí len od dĺžky  $q$  (a nie od smeru) vektora  $\mathbf{q}$ , a preto  $\omega_s$  je iba funkciou rozptyľového uhla  $\theta$ .

Po explicitnom integrovaní cez  $\varepsilon'$  dostaneme výraz pre **renormalizovanú energiu elektrónov**<sup>75</sup>

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + N(0)v_0 \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} |g^s(\theta)|^2 \ln \left| \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_s(\theta)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_s(\theta)} \right|. \quad (76)$$

Výraz (76) predstavuje hlavný výsledok tohto odstavca. Označme typickú fonónovú frekvenciu  $\omega_0$ . Analýza disperzného zákona elektrónov (76) sa zjednoduší v dvoch limitných prípadoch:

*Veľké elektrónové energie  $\varepsilon_{\mathbf{k}} \gg \hbar\omega_0$ .*

V tomto prípade elektróny síce nie sú v bezprostrednej blízkosti Fermiho energie, ale keďže Fermiho energia  $\varepsilon_F$  je obvykle omnoho väčšia ako Debyeova energia  $\hbar\omega_0$ , stále môžeme predpokladať, že elektróny sa nachádzajú blízko Fermiho plochy,

<sup>74</sup>Takáto voľba je v literatúre obvyklá, pretože v grandkánonickom formalizme energiu častíc  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  nahrádzame kombináciou  $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ , kde  $\mu$  je chemický potenciál, ktorý je pri  $T = 0$  totožný s Fermiho energiou. Pripomíname, že energia je zakazdým definovaná až na aditívnu konštantu.

<sup>75</sup>Integrály cez  $\varepsilon'$  divergujú pri  $|\varepsilon'| \rightarrow \infty$ . Táto oblasť je však nefyzikálna, pretože výraz pre  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$  bol odvodený za predpokladu, že  $\varepsilon'$  sa nachádza blízko Fermiho plochy. Integračné hranice  $\pm\infty$  preto musíme zameniť za  $\pm\Lambda$ , kde  $\Lambda$  je energetická škála, ktorá je veľká oproti fonónovým energiám, ale stále malá oproti Fermiho energii. Pokiaľ sa zaujímame o stavy elektrónov s energiami  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  nanajvyš porovnateľnými s fonónovými energiám, potom ľahko nahliadneme, že výsledok pre  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$  iba slabozávisí od voľby  $\Lambda$ .

a teda odvodenie výsledku (76) ostáva v platnosti. Taylorovým rozvojom pravej strany (76) do 1. rádu podľa  $\frac{\hbar\omega_s(\theta)}{\varepsilon_{\mathbf{k}}}$  sa rovnica (76) zjednoduší na tvar  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = (1 - \alpha_{\mathbf{k}})\varepsilon_{\mathbf{k}}$ , kde

$$\alpha_{\mathbf{k}} = \frac{2N(0)v_0}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} |g^s(\theta)|^2 \hbar\omega_s(\theta) \sim \frac{U^2}{\varepsilon_F M v_{\parallel}^2} \frac{\hbar^2 v_{\parallel}^2 \langle q^2 \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}.$$

V rádovom odhade sme použili výraz pre hustotu stavov  $N(0) = \frac{3n}{4\varepsilon_F}$  (pozri napr. I.12) a zjednodušený model pre väzobnú konštantu (71). Predpokladali sme tiež, že  $nv_0 \sim 1$  a strednú hybnosť prenesenú v rozptylovom procese sme označili  $\langle q^2 \rangle = 4k_F^2 \langle \sin^2(\theta/2) \rangle$ .

Teraz ukážeme, že v limite  $\varepsilon_{\mathbf{k}} \gg \hbar\omega_0$  platí  $\alpha_{\mathbf{k}} \ll 1$ , čiže zmenu spektra elektrónov možno zanedbať. Prenesenú hybnosť odhadneme ako  $\langle q^2 \rangle \sim k_F^2$ . Keďže v typických kovoch je polomer Fermiho plochy  $k_F$  porovnateľný s rozmerom Brillouinovej zóny, odtiaľto dostaneme  $\langle \hbar^2 v_{\parallel}^2 q^2 \rangle \sim \hbar^2 \omega_0^2$ . Ak zároveň uvažíme, že  $\varepsilon_{\mathbf{k}} \gg \hbar\omega_0$ , dostaneme nerovnosť  $\alpha_{\mathbf{k}} \ll \frac{U^2}{\varepsilon_F M v_{\parallel}^2}$ . Pri odhade veľkosti výrazu na pravej strane tejto nerovnosti použijeme Bohmov-Staverov výsledok (pozri napr. IV.5) pre rýchlosť pozdĺžneho zvuku v kove

$$M v_{\parallel}^2 \sim \varepsilon_F. \quad (77)$$

Ak budeme navyše predpokladať, že všetky elektrónové energie sú rádovo rovnaké, t.j.  $U \sim \varepsilon_F$ , dostaneme napokon  $\frac{U^2}{\varepsilon_F M v_{\parallel}^2} \sim 1$ , teda dôkaz je hotový.

*Malé elektrónové energie  $\varepsilon_{\mathbf{k}} \ll \hbar\omega_0$ .*

V tomto prípade možno výraz (76) Taylorovým rozvojom pravej strany do 1. rádu podľa  $\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar\omega_s(\theta)}$  zjednodušiť na tvar  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = (1 - \lambda)\varepsilon_{\mathbf{k}}$ , kde sme zaviedli bezrozmernú konštantu elektrón-fonónovej väzby  $\lambda$ , ktorá hrá dôležitú úlohu napr. v teórii supravodivosti (pozri cvičenia):

$$\lambda = 2N(0)v_0 \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{|g^s(\theta)|^2}{\hbar\omega_s(\theta)} \sim \frac{U^2}{\varepsilon_F M v_{\parallel}^2}. \quad (78)$$

Fermiho vlnový vektor  $k_F$  je daný iba počtom elektrónov, a preto ostáva nezmenený aj v prítomnosti nenulovej elektrón-fonónovej interakcie. Renormalizáciu disperzného zákona v blízkosti Fermiho plochy teda môžeme interpretovať ako renormalizáciu Fermiho rýchlosti  $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \tilde{v}_F(k - k_F)$  alebo renormalizáciu hmotnosti  $\tilde{v}_F = \frac{\hbar k_F}{\tilde{m}}$ . Naše výpočty teda ukazujú, že  $\frac{\tilde{m}}{m} = \frac{1}{1-\lambda}$ . Keďže na odvodenie tohto výsledku sme použili poruchovú teóriu, výsledok platí iba pre  $\lambda \ll 1$ .<sup>76</sup>

Ako možno interpretovať zmenu efektívnej hmotnosti elektrónov? Obvykle sa tento výsledok interpretuje nasledovne. Hmotnosť  $m$  je hmotnosťou elektrónu vo vákuu, alebo tzv. “holého elektrónu”. Na druhej strane, hmotnosť  $\tilde{m}$  je hmotnosťou elektrónu naviazaného na kmity mriežky, ktorý si možno predstaviť ako holý elektrón a s ním spojený “fonónový oblak”, t.j. deformáciu mriežky v blízkosti elektrónu. Systém “**holý elektrón + fonónový oblak**” nazývame “**oblečeným elektrónom**”, alebo **kvázičasticou**. V tomto obraze, keďže elektrón si so sebou nesie fonónový oblak, je prirodzené očakávať, že jeho zotrvačná hmotnosť je väčšia. Iný pohľad na tú istú skutočnosť je taký, že elektrón sa musí pretláčať cez mriežku, a preto je efektívne ťažší.

### Doba života elektrónov

Ďalším dôsledkom konečnej väzby medzi elektrónmi a fonónmi je konečnosť doby života elektrónov: elektrón pripravený povedzme v stave  $\mathbf{k}$  nad Fermiho plochou s energiou  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  môže emitovať (alebo absorbovať) fonón a skončiť v stave  $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$ . Pomocou Fermiho zlatého pravidla teraz vypočítame dobu života elektrónu v stave  $\mathbf{k}\sigma$  s energiou  $\varepsilon_{\mathbf{k}} > 0$ , teda žiadame  $k > k_F$ .<sup>77</sup> Zaujímame sa pritom len o elektróny v blízkosti Fermiho plochy, t.j. žiadame  $\varepsilon_{\mathbf{k}} \ll \varepsilon_F$ . Výpočet budeme pre jednoduchosť robiť pri teplote  $T = 0$ , kedy jediným typom rozptylových procesov, ktoré môžu nastať, je rozptyl spojený s emisiou fonónu. Skúmame teda rozptylový proces s nasledovnými počiatočnými a koncovými stavmi, ktoré sú vlastnými stavmi operátora  $H_0$ :

$$|i\rangle = c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} |FS\rangle |0\rangle_{\text{ph}}; \quad |f\rangle = c_{\mathbf{k}'\sigma}^{\dagger} |FS\rangle a_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'s}^{\dagger} |0\rangle_{\text{ph}},$$

<sup>76</sup>Napríklad v olove však  $\lambda$  nadobúda hodnotu medzi 1.2 a 1.7, pozri T. Keller et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 225501 (2006). Vďaka tzv. Migdalovej vete možno zviazaný elektrón-fonónový problém študovať v podstate presne aj v tomto prípade, pozri IV.10. V takto vylepšenej teórii dostaneme výsledok  $\frac{\tilde{m}}{m} = 1 + \lambda$ , ktorý sa však pre  $\lambda \ll 1$  zhoduje s nami odvodeným výsledkom.

<sup>77</sup>Stále používame konvenciu, podľa ktorej je  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = 0$  na Fermiho ploche.

kde  $|FS\rangle$  označuje zaplnené Fermiho more a  $|0\rangle_{\text{ph}}$  je vákuum pre fonóny. Podľa Fermiho zlatého pravidla je pravdepodobnosť rozpadu počiatočného stavu  $|i\rangle$ , pre ktorý platí  $H_0|i\rangle = E_i|i\rangle$ , daná nasledovnou sumou cez všetky mysliteľné koncové stavy  $|f\rangle$ , pre ktoré platí  $H_0|f\rangle = E_f|f\rangle$ :

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f|H_{\text{int}}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i).$$

Po uvážení explicitného tvaru operátora  $H_{\text{int}}$  a stavov  $|i\rangle$  a  $|f\rangle$  odtiaľto dostaneme

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}'s} |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^s|^2 (1 - f_{\mathbf{k}'}^0) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}s}).$$

Všimnime si, že vďaka zákonu zachovania energie je energia rozptýleného elektrónu  $\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}s}$ . Táto energia musí byť kladná, lebo rozptýlený elektrón musí skončiť mimo Fermiho plochy. Teda počiatočný elektrón musel mať energiu väčšiu, než je energia emitovaného fonónu. Elektróny v tesnej blízkosti Fermiho plochy preto môžu emitovať iba akustické fonóny. Pripomeňme tiež, že aj rozptýlený elektrón sa musí nachádzať v tesnej blízkosti Fermiho plochy.

Vo všeobecnom prípade by si ďalší výklad vyžadoval numerické výpočty. Preto sa obmedzíme na modelový prípad, v ktorom frekvencia akustických fonónov vo vetve  $s$  je daná vzťahom  $\omega_{\mathbf{k}s} = v_s k$  s izotropnou rýchlosťou zvuku  $v_s$ . Okrem toho budeme predpokladať, že Fermiho plocha má tvar gule s polomerom  $k_F$  a že Fermiho rýchlosť je konštantná na celej Fermiho ploche.

Keďže vektory  $\mathbf{k}$  a  $\mathbf{k}'$  sa nachádzajú v tesnej blízkosti Fermiho plochy, dĺžka vektora  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$  bude dominantne závisieť od uhla  $\theta$  medzi  $\mathbf{k}$  a  $\mathbf{k}'$ , pričom  $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}| \approx 2k_F \sin \frac{\theta}{2}$ , pozri obrázok 31. Sumu cez koncové hybnosti elektrónu  $\mathbf{k}'$  teraz nahradíme integrálom cez energie a cez priestorový uhol podľa (75). Tak dostaneme

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar} N(0)v_0 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \sum_s |g^s(\theta)|^2 \int_0^\infty d\varepsilon' \delta(\varepsilon' - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_s(\theta)),$$

kde sme zaviedli označenie  $\hbar\omega_s(\theta) = 2\hbar v_s k_F \sin(\theta/2) \approx \hbar v_s k_F \theta$ , pričom približná rovnosť platí pre malé uhly  $\theta$ . Integrál cez  $\varepsilon'$  možno triviálne vykonať a ako výsledok dostávame

$$\boxed{\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar} N(0)v_0 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \sum_s |g^s(\theta)|^2 \Theta[\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_s(\theta)],} \quad (79)$$

kde  $\Theta(x)$  je Heavisideova funkcia, t.j. funkcia definovaná vzťahmi  $\Theta(x) = 1$  pre  $x \geq 0$  a  $\Theta(x) = 0$  pre  $x < 0$ . Heavisideova funkcia popisuje už spomínanú skutočnosť, že energia elektrónu musí byť väčšia, než energia emitovaného fonónu. Všimnime si ďalej, že v limite  $\varepsilon_{\mathbf{k}} \ll \hbar\omega_0$  (kde  $\omega_0$  je maximálna akustická frekvencia) existuje pri rozptyle na akustickom móde  $s$  maximálny rozptylový uhol  $\theta_s$  daný vzťahom  $\hbar\omega_s(\theta_s) = \varepsilon_{\mathbf{k}}$ , ktorý preto možno odhadnúť ako  $\theta_s = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar v_s k_F}$ .

Ak teraz využijeme  $\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta$  a explicitne vykonáme integráciu podľa  $\varphi$ , pre dobu života elektrónu dostaneme

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} \approx \frac{\pi}{\hbar} N(0)v_0 \sum_s \int_0^{\theta_s} d\theta \sin \theta |g^s(\theta)|^2.$$

Pri ďalšom postupe sa obmedzíme na príspevok pozdĺžnych akustických fonónov a použijeme odhad elektrón-fonónového maticového elementu (71), v ktorom za prenesenú hybnosť vezmeme  $q \sim k_F \theta$ . Pre dobu života elektrónu dostaneme

$$\frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}} \sim N(0)v_0 \frac{U^2 \hbar k_F}{M v_{\parallel}} \theta_{\parallel}^3 \sim n v_0 \frac{U^2}{\varepsilon_F M v_{\parallel}^2} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^3}{(\hbar v_{\parallel} k_F)^2},$$

kde sme v druhom kroku hustotu stavov odhadli vzťahom  $N(0) \sim \frac{n}{\varepsilon_F}$ . Ak teraz budeme predpokladať, že máme zhruba 1 elektrón na elementárnu bunku, potom  $n v_0 \sim 1$  a maximálnu fonónovú frekvenciu môžeme odhadnúť ako  $\omega_0 \sim v_{\parallel} k_F$ , pretože Fermiho vlnový vektor je vtedy porovnateľný s rozmermi

Brillouinovej zóny. Ak naviac identifikujeme kombináciu  $\frac{U^2}{\varepsilon_F M v_{\parallel}^2}$  ako bezrozmernú konštantu elektrón-fonónovej väzby (78), pre dobu života elektrónu dostaneme napokon

$$\frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}} \sim \lambda \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^3}{(\hbar\omega_0)^2}.$$

*Poznámka 1.* Analyzovali sme dobu života elektrónu pri  $T = 0$ , ale pri konečnej energii. Má zmysel sa pýtať na dobu života v opačnom prípade: skúmame elektrón presne na Fermiho ploche, t.j. pre  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = 0$ , ale pri konečnej teplote  $T$ . Dá sa ukázať, že v takom prípade  $\frac{1}{\tau} \propto T^3$ , teda rolu energie častice hrá teplota systému.

*Poznámka 2.* V limite  $|\varepsilon_{\mathbf{k}}| \rightarrow 0$  existuje rýchlejší rozptylový proces ako nami uvažovaná emisia fonónov: na konci tejto prednášky ukazujeme, že dôsledkom väzby medzi elektrónmi a fonónmi je existencia (fonónmi sprostredkovaná) elektrón-elektrónovej interakcie. Podľa (58) preto v tejto limite platí  $\frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}} \propto \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + (\pi T)^2$ . Všimnime si, že neurčitost' energie elektrónu  $\frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}}$  je omnoho menšia ako jeho energia  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ . To znamená, že v limite nízkych energií je elektrón dobre definovanou časticou.

## Odpor

Pri diskusii o vplyve neusporiadanosti na elektrónové stavy sme poukázali na to, že dobu života elektrónov nemožno vo všeobecnosti stotožniť s relaxačným časom vstupujúcim do Drudeho formuly pre vodivosť. Videli sme, že rozptylové procesy treba váhovať faktorom zohľadňujúcim zmenu rýchlosti v danom rozptylovom procese. V najjednoduchšom prípade izotropného disperzného zákona stačí rozptyl o uhol  $\theta$  váhovať faktorom  $1 - \cos\theta$ . Pre transportný relaxačný čas elektrónu s energiou  $\varepsilon_{\mathbf{k}} > 0$  pri teplote  $T = 0$ , ktorý sa rozptyľuje na dlhovlnných akustických fonónoch, tak dostaneme:

$$\frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}} \approx \pi N(0)v_0 \sum_s \int_0^{\theta_s} d\theta \sin\theta |g^s(\theta)|^2 (1 - \cos\theta) \sim \lambda \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^5}{(\hbar\omega_0)^4}$$

Keď energiu  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  nahradíme teplotou, dostaneme  $\frac{\hbar}{\tau_{\text{tr}}} \propto T^5$ . V intervale teplôt  $T \ll \hbar\omega_0$  preto očakávame, že rozptyl na kmitoch mriežky dá príspevok k mernému odporu  $\rho_{\text{el-ph}} \propto T^5$ . Dá sa ukázať, že v limite vysokých teplôt  $T \gg \hbar\omega_0$  je teplotná závislosť merného odporu  $\rho_{\text{el-ph}} \propto T$ . Závislosť  $\rho_{\text{el-ph}}$  od teploty v celom intervale teplôt od  $T \ll \hbar\omega_0$  po  $T \gg \hbar\omega_0$  popisuje tzv. **Blochova-Grüneisenova formula**.

## Efektívna elektrón-elektrónová interakcia

V kvantovej mechanike sa ukazuje, že Fermiho zlaté pravidlo pre pravdepodobnosť prechodu pod vplyvom poruchy  $H_{\text{int}}$  z vlastného stavu  $|i\rangle$  neporušeného systému, pre ktorý platí  $H_0|i\rangle = E_i|i\rangle$ , do vlastného stavu  $|f\rangle$ , pre ktorý platí  $H_0|f\rangle = E_f|f\rangle$ , možno zovšeobecniť do vyšších rádov poruchovej teórie. Pre túto pravdepodobnosť možno odvodiť výsledok

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|T|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i),$$

kde operátor  $T$  je daný vzťahom

$$T = H_{\text{int}} + H_{\text{int}} \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} H_{\text{int}} + H_{\text{int}} \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} H_{\text{int}} \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} H_{\text{int}} + \dots$$

Ukážeme, že vďaka príspevku druhého rádu v  $H_{\text{int}}$  k  $T$  medzi elektrónmi vzniká efektívna fonónmi indukovaná interakcia. Jej fyzikálna povaha je nasledovná: jeden z elektrónov interakciou s mriežkou vybudí fonón, ktorý je následne druhým elektrónom absorbovaný. Elektróny si teda vymieňajú virtuálne fonóny. Takýto pohľad na mechanizmus interakcie je dobre známy v kvantovej teórii poľa, podľa ktorej si každú interakciu predstavujeme ako výmenu virtuálnych častíc.

Študujme zrážku dvoch elektrónov pridaných k Fermiho moru, t.j. rozptylový proces medzi nasledovnými stavmi  $|i\rangle$  a  $|f\rangle$ :

$$|i\rangle = c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{p}\downarrow}^\dagger |FS\rangle |0\rangle_{\text{ph}}; \quad |f\rangle = c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{p}-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger |FS\rangle |0\rangle_{\text{ph}}.$$

V našom výklade budeme predpokladať, že interakcia medzi elektrónmi a fonónmi je slabá. V takom prípade bude veľkosť maticového elementu  $\langle f|T|i\rangle$  určená prvým nenulovým príspevkom v rozvoji podľa  $H_{\text{int}}$ . Ľahko nahliadneme, že prvý nenulový príspevok je

$$\langle f|T|i\rangle \approx \langle f|H_{\text{int}} \frac{1}{E_i - H_0 + i\eta} H_{\text{int}}|i\rangle = \sum_m \frac{\langle f|H_{\text{int}}|m\rangle \langle m|H_{\text{int}}|i\rangle}{E_i - E_m + i\eta}.$$

Preto do úvahy pripadajú dva typy medzistavov:

$$|m_1\rangle = c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{p}\downarrow}^\dagger |FS\rangle a_{-\mathbf{q}\text{s}}^\dagger |0\rangle_{\text{ph}}; \quad |m_2\rangle = c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{p}-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger |FS\rangle a_{\mathbf{q}\text{s}}^\dagger |0\rangle_{\text{ph}}$$

s energiami  $E_{m_1} - E_i = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}s}$  a  $E_{m_2} - E_i = \varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}s}$ . Maticový element pre elektrón-elektrónový rozptyl preto je

$$\langle f|T|i\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_s g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s g_{\mathbf{p},\mathbf{p}-\mathbf{q}}^s \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}s}} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}s}} \right].$$

Zo zákona zachovania energie  $E_f = E_i$  vyplýva, že  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = -\varepsilon_{\mathbf{p}} + \varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}$ , teda ak jeden elektrón v rozptylovom procese stratí energiu  $\Delta\varepsilon$ , druhý elektrón musí takúto energiu získať. Maticový element pre elektrón-elektrónový rozptyl potom môžeme zjednodušiť na tvar

$$\langle f|T|i\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_s g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s (g_{\mathbf{p}-\mathbf{q},\mathbf{p}}^s)^* \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{q}s}}{(\Delta\varepsilon)^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}s})^2},$$

kde sme využili symetriu  $(g_{\mathbf{p}-\mathbf{q},\mathbf{p}}^s)^* = g_{\mathbf{p},\mathbf{p}-\mathbf{q}}^s$  maticových elementov. V zjednodušenom modeli zavedenom v II.8 sme predpokladali, že maticový element závisí iba od prenesenej hybnosti,  $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s = g_{\mathbf{q}}^s$ . V takomto modeli ľahko nahliadneme, že  $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s (g_{\mathbf{p}-\mathbf{q},\mathbf{p}}^s)^* = |g_{\mathbf{q}}^s|^2 > 0$ . Preto fonónovou výmenou indukovaná efektívna interakcia medzi elektrónmi je príťažlivá pre procesy s malou prenesenou energiou  $|\Delta\varepsilon| < \hbar\omega_{\mathbf{q}s}$ .

Ak k efektívnej interakcii medzi elektrónmi pripočítame aj tlenené coulombovské odpudzovanie medzi elektrónmi, pre výslednú elektrón-elektrónovú interakciu v zjednodušenom modeli dostaneme

$$V_{\text{eff}} = \frac{e^2}{\Omega\epsilon_0(q^2 + k_s^2)} + \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_s |g_{\mathbf{q}}^s|^2 \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{q}s}}{(\Delta\varepsilon)^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{q}s})^2}.$$

V prípade, že príťažlivá zložka celkovej interakcie je dostatočne silná, v kove dochádza k tvorbe Cooperových párov a následne vzniká supravodivý stav, pozri napr. IV.5,6,10.

### Vplyv elektrónov na fonóny

Energiu  $\hbar\tilde{\omega}_{\mathbf{q}s}$  fonónového módu  $\mathbf{q}s$  v interagujúcom systéme budeme definovať pomocou prírastku celkovej energie systému  $\delta E$  pri zvýšení počtu fonónov v systéme  $\delta N_{\mathbf{q}s}$  o jednotku:

$$\hbar\tilde{\omega}_{\mathbf{q}s} = \frac{\delta E}{\delta N_{\mathbf{q}s}} = \hbar\omega_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \left[ |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s|^2 \frac{f_{\mathbf{k}\sigma}(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}s}} + |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}^s|^2 \frac{f_{\mathbf{k}\sigma}(1 - f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}s}} \right].$$

Výraz pre  $\hbar\tilde{\omega}_{\mathbf{q}s}$  možno zjednodušiť, ak v druhom príspevku k renormalizačnému členu urobíme zámenu sumačnej premennej  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}$  a ak využijeme symetriu  $|g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s|^2 = |g_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^s|^2$ . Ak sa navyše obmedzíme na rovnovážne rozdelenie elektrónov  $f_{\mathbf{k}\sigma} = f_{\mathbf{k}}^0$  pri teplote  $T = 0$ , dostaneme

$$\hbar\tilde{\omega}_{\mathbf{q}s} = \hbar\omega_{\mathbf{q}s} - \frac{2}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}} |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s|^2 \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 - f_{\mathbf{k}}^0}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}s}} \approx \hbar\omega_{\mathbf{q}s} - |g_{\mathbf{q}}^s|^2 \chi(\mathbf{q}, \omega_{\mathbf{q}s}),$$

kde sme zaviedli tzv. elektrónovú polarizovateľnosť  $\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 - f_{\mathbf{k}}^0}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar\omega}$ . Keďže fonónové energie sú omnoho menšie ako elektrónové, pre konečné  $\mathbf{q}$  obvykle stačí uvažovať tzv. statickú elektrónovú polarizovateľnosť  $\chi(\mathbf{q}, 0)$ . Pre izotropný systém s disperzným zákonom  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$  sa explicitným výpočtom dá ukázať, že funkcia  $\chi(\mathbf{q}, 0)$  s rastúcim  $q$  monotónne klesá. Pri  $q = 2k_F$  je tento pokles nekonečne rýchly, čo sa pri dostatočne silnej elektrón-fonónovej väzbe môže prejaviť ako tzv. **Kohnova anomália** disperzného zákona fonónov pri  $q = 2k_F$ . Napríklad v olove, ktoré má silnú elektrón-fonónovú väzbu, bola táto anomália experimentálne pozorovaná.

Výraz pre renormalizáciu spektra fonónov možno zapísať v tvare  $\hbar\tilde{\omega}_{\mathbf{q}s} = \hbar\omega_{\mathbf{q}s}(1 - \xi_{\mathbf{q}s})$ , kde  $\xi_{\mathbf{q}s} = \chi(\mathbf{q}, \omega_{\mathbf{q}s}) \frac{|g_{\mathbf{q}}^s|^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}s}}$  je bezrozmerná väzobná konštanta pre mód  $\mathbf{q}s$ . Presnejšia analýza renormalizácie spektra fonónov vedie k výsledku  $\hbar\tilde{\omega}_{\mathbf{q}s} = \hbar\omega_{\mathbf{q}s} \sqrt{1 - 2\xi_{\mathbf{q}s}}$ , ktorý sa však v limite slabej väzby  $\xi_{\mathbf{q}s} \ll 1$  redukuje na náš výsledok. Pre  $\xi_{\mathbf{q}s} > 1/2$  sa frekvencia fonónového módu  $\mathbf{q}s$  stáva imaginárnou, t.j. faktor  $e^{-i\tilde{\omega}_{\mathbf{q}s}t}$  v čase rastie. To znamená, že pri príliš silných interakciách medzi elektrónmi a fonónmi dochádza k spontánnej deformácii (tzv. **Peierlsovej nestabilite**) mriežky.

Ďalším (menej dramatickým) dôsledkom elektrón-fonónovej väzby je jej príspevok ku konečnej dobe života fonónov. Napríklad v IV.6 ukazujeme, ako zo zmeny tlmenia ultrazvuku po prechode do supravodivého stavu možno získať informáciu o supravodivom systéme elektrónov.

### Cvičenia

1. Overte výraz (78) pre bezrozmernú väzobnú konštantu  $\lambda$  a pomocou Bohmovej-Staverovej formuly (77) ukážte, že  $\lambda$  nezávisí od hmotnosti iónov. Tento výsledok je dôležitý v teórii supravodivosti.
2. Pojem kvázičastice je relevantný aj pre systémy s coulombovskými interakciami. Čo hrá rolu fonónového oblaku v coulombovskom plyne?
3. Analogicky ako pre elektróny s  $k > k_F$  vypočítajte dobu života diery. Návod: za počiatočný stav vezmite Fermiho more mínus jeden elektrón v stave  $\mathbf{k}\sigma$ , kde  $k < k_F$  a teda  $\varepsilon_{\mathbf{k}} < 0$ . Ukážte, že  $\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} \propto |\varepsilon_{\mathbf{k}}|^3$ .
4. Ukážte, že výsledky (79) pre dobu života elektrónov a (76) pre zmenu spektra elektrónov možno zapísať jediným vzťahom

$$\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - i\frac{\hbar}{2\tau_{\mathbf{k}}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + N(0)v_0 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \sum_s |g^s(\theta)|^2 \ln \frac{\hbar\omega_s(\theta) - \varepsilon_{\mathbf{k}} - i\eta}{\hbar\omega_s(\theta) + \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\eta},$$

kde  $\eta$  je infinitezimálna kladná energia. Korekčný člen na pravej strane sa nazýva **vlastná energia** elektrónu. Jej reálna časť popisuje zmenu disperzného zákona elektrónu, kým imaginárna časť popisuje jeho dobu života. Návod: využite, že pre logaritmus komplexného čísla  $z = |z|e^{i\varphi}$  platí  $\ln z = \ln |z| + i\varphi$ .

5.\* Riešte Boltzmannovu rovnicu pre elektróny rozptyľované na fonónoch a dokážte platnosť Blochovej-Grüneisenovej formuly pre teplotnú závislosť merného odporu.

6. Bezrozmernú konštantu popisujúcu renormalizáciu elektrónov možno zapísať ako súčet príspevkov jednotlivých fonónových módov,  $\lambda = \sum_s \lambda_s$ . Aký je vzťah medzi  $\lambda_s$  a bezrozmernými konštantami  $\xi_{\mathbf{q}s}$  popisujúcimi renormalizáciu fonónov? V akom prípade môže pre fonónový mód platiť  $\lambda_s > \frac{1}{2}$ ? Návod: najprv ukážte, že v dlhovlnnej limite platí  $\chi(\mathbf{q}, 0) = 2N(0)v_0$ .

7.\* Ukážte, že 1D kovy sú nestabilné voči statickej deformácii mriežky s vlnovým vektorom  $Q = 2k_F$ , kde  $k_F$  je Fermiho vlnový vektor (Peierlsova nestabilita). Návod: predpokladajte, že v kove existuje statická deformácia  $u(x) = u_0 \sin Qx$ , ktorá generuje potenciálnu energiu pre elektróny  $U(x) = D \frac{\partial u}{\partial x}$ , kde  $D$  je tzv. deformačný potenciál. V priblížení takmer voľných elektrónov ukážte, že na Fermiho ploche sa otvorí energetická medzera  $2\Delta = Du_0Q$  a vypočítajte zmenu energie systému elektrónov  $\delta E_{\text{el}}(\Delta)$  ako funkciu  $\Delta$ . Vypočítajte tiež nárast elastickej energie  $\delta E_{\text{elast}}(\Delta)$  v dôsledku deformácie kryštálu. Ukážte, že minimum celkovej energie  $\delta E = \delta E_{\text{el}} + \delta E_{\text{elast}}$  sa realizuje pri konečnej hodnote  $\Delta$  bez ohľadu na veľkosť deformačného potenciálu  $D$ . Ukážte, že štruktúru a elektrické vlastnosti polyacetylénu možno vysvetliť pomocou Peierlsovej nestability.

## 17 Dielektrická funkcia kryštálov

V prednáškach I.21,22 sme študovali optické vlastnosti izotropných materiálov. Naviac sme zanedbali priestorovú závislosť elektrického poľa svetelnej vlny, pretože vlnová dĺžka svetla je obvykle omnoho väčšia než mikroskopické dĺžky. V tejto prednáške budeme optickú odozvu materiálov analyzovať bez týchto zjednodušení.

### Symetrie dielektrického tenzora

Zložka vektora polarizácie  $P_i(\mathbf{r}, t)$  v bode  $\mathbf{r}$  v čase  $t$  vo všeobecnosti závisí od hodnôt elektrického poľa vo všetkých bodoch v predchádzajúcich časoch. Ak predpokladáme, že skúmaný systém je homogénny<sup>78</sup> a v čase sa nemení, potom bude platiť

$$P_i(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \int d^3\mathbf{R} \int_0^\infty d\tau a_{ij}(\mathbf{R}, \tau) E_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}, t - \tau),$$

kde  $a_{ij}(\mathbf{R}, \tau)$  meria odozvu zložky  $i$  polarizácie na zložku  $j$  elektrického poľa v čase o  $\tau$  skoršom v mieste posunutom o  $\mathbf{R}$ . V tejto prednáške používame Einsteinovu sumačnú konvenciu, t.j. podľa opakujúcich sa indexov (v danom prípade ide o kartézsku súradnicu  $j$ ) sa sumuje.

Ak teraz budeme predpokladať harmonický časopriestorový priebeh elektrického poľa, t.j.  $E_j(\mathbf{r}, t) = E_{j0} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$ , potom pre elektrickú indukciu  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$  dostaneme jednoduchý algebraický vzťah

$$D_i(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) E_j(\mathbf{r}, t),$$

kde sme zaviedli tzv. **relatívnu permitivitu** alebo ekvivalentne **dielektrickú funkciu**

$$\boxed{\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{ij} + \int d^3\mathbf{R} \int_0^\infty d\tau a_{ij}(\mathbf{R}, \tau) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R} + i\omega\tau}.} \quad (80)$$

Stojí pritom za zmienku, že pre všeobecné (t.j. nie harmonické) časopriestorové priebehy vzťah medzi  $\mathbf{D}$  a  $\mathbf{E}$  nemožno redukovať na algebraický vzťah. Pripomíname tiež, že z faktu, že v (80) vystupuje integrácia iba cez kladné časy (t.j. že odozva  $\mathbf{P}$  na príčinu  $\mathbf{E}$  je kauzálna), vyplývajú tzv. Kramersove-Kronigove vzťahy pre funkciu odozvy  $\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$ , pozri I.21. Napokon, dielektrický tenzor  $\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$  je

<sup>78</sup>Pripomíname, že polarizácia je hustota dipólov. Naše predpoklady sú očividne splnené v plynch a kvapalinách. V ideálnom kryštáli musíme pod  $P_i(\mathbf{r}, t)$  rozumieť napríklad hustotu dipólov stredovanú cez elementárnu bunku. Keby sme chceli vybudovať teóriu platnú aj v röntgenovskej oblasti spektra, t.j. keby sme chceli popísať braggovské odrazy, museli by sme namiesto funkcie  $a_{ij}(\mathbf{R}, \tau)$  závislej iba od rozdielu súradníc uvažovať o funkcii  $a_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{R}, \tau)$  závislej jednak od súradníc  $\mathbf{r}$  miesta, kde meriame polarizáciu, ako aj od súradníc  $\mathbf{r} - \mathbf{R}$  miesta s budiacim poľom.



komplexný. Reálna zložka popisuje odozvu vo fáze s budiacim poľom, kým imaginárna zložka popisuje odozvu posunutú o  $\pi/2$  voči budiacemu poľu, pozri I.21.

Keďže koeficient úmernosti medzi reálnymi veličinami  $a_{ij}(\mathbf{R}, \tau)$  je reálny, komplexným združením definičnej rovnice (80) pre  $\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$  ľahko overíme nasledovnú symetriu dielektrického tenzora:

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)^* = \epsilon_{ij}(-\mathbf{q}, -\omega). \quad (81)$$

Na druhej strane, pomocou Kubovej formuly možno ukázať (pozri III.10), že pre systémy invariantné voči otočeniu času ( $T$ -invariantné systémy) platí

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)^* = \epsilon_{ji}(\mathbf{q}, -\omega), \quad T\text{-invariantné systémy.} \quad (82)$$

Ak naviac predpokladáme, že študovaný systém je invariantný voči priestorovej inverzii ( $P$ -invariantné systémy), potom bude platiť  $\alpha_{ij}(-\mathbf{R}, \tau) = \alpha_{ij}(\mathbf{R}, \tau)$ . V takomto prípade dostaneme ďalšiu podmienku

$$\epsilon_{ij}(-\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega), \quad P\text{-invariantné systémy.} \quad (83)$$

V systémoch so symetriou voči časovej aj priestorovej inverzii teda platí

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_{ji}(\mathbf{q}, \omega) \quad T \text{ a } P\text{-invariantné systémy.} \quad (84)$$

### Optické frekvencie

Funkcia odozvy  $a_{ij}(\mathbf{R}, \tau)$  vystupujúca v definičnom vzťahu (80) pre dielektrickú funkciu zbiera informáciu o elektrickom poli z typických vzdialeností  $R_0$  a časov  $\tau_0$ . Pri optických (a nižších) frekvenciách je dĺžka vlny (aspoň stovky nanometrov) obvykle omnoho väčšia než (obvykle mikroskopická) dĺžková škála  $R_0$ , t.j.  $qR_0 \ll 1$  a podľa definičného vzťahu (80) preto  $\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) \approx \epsilon_{ij}(0, \omega)$ . Pri diskusií o optických vlastnostiach preto obvykle pracujeme s dielektrickým tenzorom  $\epsilon_{ij}(0, \omega)$ , pre ktorý podľa (81) vo všeobecnosti platí  $\epsilon_{ij}(0, \omega)^* = \epsilon_{ij}(0, -\omega)$ . V  $T$ -invariantných systémoch je podľa (81, 82) optický dielektrický tenzor párnny, t.j.  $\epsilon_{ij}(0, \omega) = \epsilon_{ji}(0, \omega)$ . Vo zvyšku tejto prednášky budeme závislosť dielektrického tenzora od  $\mathbf{q}$  zanedbávať (okrem odstavca o optickej aktivite).

### Neumannov princíp

Nech  $S$  je priestorovou symetriou študovaného kryštálu, ako napríklad rotácia alebo zrkadlenie. Potom  $S$  možno jednoznačne určiť zadaním matice  $S_{ij}$ , ktorá popisuje transformáciu súradnicových osí zo starých hodnôt  $x_j$  na nové hodnoty  $\tilde{x}_i$ ,  $\tilde{x}_i = S_{ij}x_j$ . V maticovom zápise môžeme písať  $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{S}\mathbf{x}$ . Obmedzíme sa pritom na skúmanie transformácií nemeniacich dĺžku vektorov, preto žiadame, aby matica  $\mathbf{S}$  bola ortogonálna, t.j.  $\mathbf{S}^T\mathbf{S} = \mathbf{1}$ . Všetky veličiny  $E_i$ , ktoré sa transformujú ako súradnice, t.j. pre ktoré platí  $\tilde{E}_i = S_{ij}E_j$  alebo maticovo  $\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{S}\mathbf{E}$ , nazývame **vektormi**. Príkladom vektorovej veličiny je napríklad elektrické pole. Aplikujme teraz operáciu symetrie na vzťah  $D_i = \epsilon_{ij}E_j$ , čiže maticovo  $\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$ . Na jednej strane, keďže  $D_i$  je vektor, môžeme písať  $\tilde{\mathbf{D}} = \tilde{\epsilon}\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{S}\epsilon\mathbf{E} = \mathbf{S}\epsilon\mathbf{S}^T\mathbf{S}\mathbf{E} = \mathbf{S}\epsilon\mathbf{S}^T\tilde{\mathbf{E}}$ . Ale v zrotovanej súradnicovej sústave musí zároveň platiť  $\tilde{\mathbf{D}} = \tilde{\epsilon}\tilde{\mathbf{E}}$ . Porovnaním oboch výrazov pre  $\tilde{\mathbf{D}}$  dostaneme vzťah medzi dielektrickými tenzormi v oboch sústavách  $\tilde{\epsilon} = \mathbf{S}\epsilon\mathbf{S}^T$ , alebo v explicitnom zápise po zložkách

$$\tilde{\epsilon}_{ij} = S_{ik}S_{jl}\epsilon_{kl}. \quad (85)$$

Všetky veličiny, ktoré sa transformujú podľa (85), nazývame **tenzormi** (druhého rádu).

Podľa všeobecného tzv. **Neumannovho princípu** sa pri operácii symetrie fyzikálne vlastnosti systému nesmú zmeniť. Tento princíp je viac-menej očividný (neplatí však, ak dôjde k spontánnemu narušeniu symetrie). V našom prípade teda musí pre všetky operácie symetrie platiť rovnosť

$$\boxed{\tilde{\epsilon}_{ij} = \epsilon_{ij}, \quad \text{pre všetky operácie symetrie.}}$$

Túto rovnosť možno použiť na zjednodušenie tvaru dielektrického tenzora v kryštáloch. Napríklad:

(i) nech kryštál je invariantný voči rotácii  $R(z, 90^\circ)$  okolo osi  $z$  o  $90^\circ$  popísanej maticou

$$R(z, 90^\circ) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Potom v zrotovanej súradnicovej sústave platí  $\widetilde{\epsilon}_{22} = R_{2k}R_{2l}\epsilon_{kl} = \epsilon_{11}$ . Ale keďže podľa predpokladu je  $R(z, 90^\circ)$  operáciou symetrie kryštálu, musí byť  $\widetilde{\epsilon}_{22} = \epsilon_{22}$ . Preto dôsledkom symetrie  $R(z, 90^\circ)$  je symetria  $\epsilon_{22} = \epsilon_{11}$ .

(ii) nech kryštál je invariantný voči zrkadleniu  $M(yz)$  voči rovine  $yz$  popísanému maticou

$$M(yz) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

potom v zrkadlovo symetrickej súradnicovej sústave platí  $\widetilde{\epsilon}_{12} = M_{1k}M_{2l}\epsilon_{kl} = -\epsilon_{12}$ . Zároveň však musí platiť, keďže zrkadlenie  $M(yz)$  je symetriou systému,  $\widetilde{\epsilon}_{12} = \epsilon_{12}$ . Preto dôsledkom symetrie  $M(yz)$  je symetria  $\epsilon_{12} = 0$ .

V ďalšom výklade sa pre jednoduchosť obmedzíme na štúdium  $T$ -invariantných systémov, kedy matica  $\epsilon_{ij}(0, \omega)$  je symetrická. Ak sa navyše obmedzíme na takú frekvenčnú oblasť, v ktorej je matica  $\epsilon_{ij}(0, \omega)$  rýdzo reálna, potom máme do činenia s reálnou symetrickou maticou. Preto vieme, že existuje ortogonálna transformácia, ktorá tenzor  $\epsilon_{ij}(0, \omega)$  zjednoduší na diagonálny tvar:

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}.$$

Inými slovami, pre každý  $T$ -invariantný kryštál musí existovať súradnicová sústava, v ktorej je reálny dielektrický tenzor diagonálny. Ľahko sa presvedčíme, že pritom existujú tri možnosti popísané v tabuľke 2.

opticky izotropné kryštály	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$	kubické kryštály
jednoosé kryštály	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$	tetragonálne, hexagonálne, trigonálne kryštály
dvojosé kryštály	$\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$	ortorombické, monoklinické, triklinické kryštály

Tabuľka 2: Klasifikácia  $T$ -invariantných kryštálov podľa optických vlastností. Predpokladáme pritom, že v skúmanej oblasti frekvencií kryštály neabsorbujú svetlo.

### Šírenie svetla v anizotropných médiách

Predpokladajme, že polia  $\mathbf{E}, \mathbf{D}, \mathbf{B}, \mathbf{H}$  majú harmonický časopriestorový priebeh  $\propto e^{i\tilde{\mathbf{q}}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$ , kde  $\tilde{\mathbf{q}}$  je komplexný vlnový vektor, ktorého imaginárna zložka popisuje tlmenie vlny (pozri I.21). Maxwellove rovnice pre pole v médiu bez (externých) budiacich nábojov a prúdov sa potom redukovujú na tvar

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{q}} \times \mathbf{H} + \omega \mathbf{D} &= 0, & \tilde{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{D} &= 0, \\ \tilde{\mathbf{q}} \times \mathbf{E} - \omega \mathbf{B} &= 0, & \tilde{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{B} &= 0. \end{aligned}$$

Predpokladajme navyše, že študované médium je opísané materiálovými vzťahmi

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j; \quad B_i = \mu_0 H_i,$$

t.j. zanedbajme magnetickú odozvu, pretože táto je pri optických frekvenciách obvykle malá. Násobením rovnice pre Faradayovu indukciu zľava faktorom  $\tilde{\mathbf{q}} \times$  a využitím materiálového vzťahu pre  $\mathbf{B}$  dostaneme  $\tilde{\mathbf{q}} \times (\tilde{\mathbf{q}} \times \mathbf{E}) - \mu_0 \omega \tilde{\mathbf{q}} \times \mathbf{H} = 0$ . Ak sem namiesto  $i$ -tej komponenty  $(\tilde{\mathbf{q}} \times \mathbf{H})_i$  dosadíme pomocou rovnice pre posuvný prúd a materiálového vzťahu pre  $\mathbf{D}$  výraz  $-\epsilon_0 \omega \epsilon_{ij} E_j$ , s využitím identity z vektorovej algebry  $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$  nakoniec dostaneme vlnovú rovnicu pre elektrické pole

$$M_{ij} E_j = 0; \quad M_{ij} = \tilde{q}_i \tilde{q}_j - \tilde{\mathbf{q}}^2 \delta_{ij} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{ij}. \quad (86)$$

Pre úplnosť uveďme, že z Coulombovho zákona  $\tilde{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{D} = 0$  vyplýva ďalšia rovnica pre elektrické pole:

$$\epsilon_{ij} \tilde{q}_i E_j = 0. \quad (87)$$

Keďže vlnová rovnica (86) je sadou troch homogénnych lineárnych rovníc pre tri neznáme  $E_i$ , netriviálne riešenia existujú iba v prípade, keď determinant matice  $M_{ij}$  je nulový. Riešením rovnice

$\det(M_{ij}) = 0$  dostaneme pre zadanú frekvenciu  $\omega$  a zadaný smer vlnového vektora  $\mathbf{n}$  možné veľkosti komplexných vlnových vektorov  $\tilde{q}$ .

### Dvojlom

Skúmame šírenie svetla v kryštáli pri fixovanej frekvencii a smere šírenia vlny. Predpokladáme, že dielektrický tenzor  $\epsilon_{ij}$  je pre skúmanú frekvenciu reálny a kladný. Potom vlnový vektor  $\tilde{\mathbf{q}}$  možno nahradiť reálnym vlnovým vektorom  $\mathbf{q}$ .

Pracujeme v pravouhlom súradnicovom systéme  $x, y, z$ , v ktorom je reálny symetrický tenzor  $\epsilon_{ij}$  diagonálny. Zdlhávym, ale priamočiarym výpočtom sa možno presvedčiť, že rovnica  $\det(M_{ij}) = 0$  s maticou  $M_{ij}$  danou vzťahom (86) je kvadratickou rovnicou pre  $q^2$ , teda pre každý smer šírenia existujú vo všeobecnosti dve priečne polarizované vlny.

Pre jednoduchosť sa ďalej obmedzíme na prípad, kedy sa svetlo šíri povedzme v smere osi  $x$  kryštálu. Ľahko nahliadneme, že v tomto špeciálnom prípade je matica  $M_{ij}$  diagonálna s prvkami

$$M_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{yy} - q^2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{zz} - q^2 \end{pmatrix}.$$

Existujú dve netriviálne riešenia vlnovej rovnice  $M_{ij}E_j = 0$ , pre ktoré je zároveň splnená podmienka (87). Pre elektrické pole polarizované v smere osi  $y$  dostávame riešenie pri  $q = \frac{\omega n_y}{c}$  s indexom lomu  $n_y = \sqrt{\epsilon_{yy}}$ . Na druhej strane, pre elektrické pole polarizované v smere osi  $z$  dostávame riešenie pri  $q = \frac{\omega n_z}{c}$  s indexom lomu  $n_z = \sqrt{\epsilon_{zz}}$ .<sup>79</sup> Závislosť indexu lomu od polarizácie nazývame dvojlomom. Komplikovanejšími prípadmi dvojlomu, pri ktorých sa svetlo šíri vo všeobecnom smere, sa v tejto prednáške nebudeme zaoberať.

### Optická aktivita

Pri analýze optických javov sme doteraz dielektrickú funkciu  $\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$  aproximovali jej hodnotou  $\epsilon_{ij}(0, \omega)$  pre vlnový vektor  $\mathbf{q} = 0$ . Teraz preskúmame dôsledky konečnej veľkosti  $\mathbf{q}$ . Opäť však zanedbávame absorpciu svetla v materiáli a predpokladáme, že vlnový vektor je reálny. Keďže vektor  $\mathbf{q}$  je malý, môžeme dielektrický tenzor hľadať Taylorovým rozvojom (80) do 1. rádu podľa  $\mathbf{q}$ :

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_{ij}(0, \omega) - i\gamma_{ijk}(\omega)q_k; \quad \gamma_{ijk}(\omega) = \int_0^\infty d\tau e^{i\omega\tau} \int d^3\mathbf{R} a_{ij}(\mathbf{R}, \tau) R_k.$$

Všimnime si, že tenzor  $\gamma_{ijk}$  môže byť nenulový iba v materiáloch, ktoré **nemajú centrum inverzie**. Z reálnosti funkcie  $a_{ij}(\mathbf{R}, \tau)$  vyplýva, že  $\gamma_{ijk}^*(-\omega) = \gamma_{ijk}(\omega)$ . Na druhej strane, z (predpokladanej)  $T$ -invariance (82) vyplýva, že  $\gamma_{ijk}^*(-\omega) = -\gamma_{jik}(\omega)$ . Porovnaním pravých strán oboch výrazov dostaneme, že musí platiť  $\gamma_{ijk}(\omega) = -\gamma_{jik}(\omega)$ , teda tenzor  $\gamma_{ijk}(\omega)$  je antisymetrický v prvých dvoch indexoch.

V ďalších úvahách budeme pre jednoduchosť predpokladať, že skúmané médium je izotropne. V takom prípade sa vzťah  $D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j$  redukuje na tvar  $\mathbf{D} = \epsilon_0 (\epsilon_R \mathbf{E} + i\gamma \mathbf{q} \times \mathbf{E})$ , pretože v systéme existujú iba dva význačné smery:  $\mathbf{E}$  a  $\mathbf{q}$ .<sup>80</sup> Dielektrický tenzor preto musí mať nasledovný tvar:

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_R \delta_{ij} - i\gamma \epsilon_{ijk} q_k, \quad (88)$$

kde  $\epsilon_{ijk}$  je úplný antisymetrický tenzor rádu 3, pričom  $\epsilon_{xyz} = 1$ . Veličina  $\gamma$  má rozmer dĺžky; očakávame, že  $\gamma q \ll 1$ . Z podmienky izotropnosti vyplýva, že študovaný materiál musí byť alebo kubický kryštál alebo tekutina. V našom výklade sa obmedzíme na štúdium tekutín.

Aby mohla byť hodnota  $\gamma$  nenulová, tekutina nesmie mať centrum inverzie, teda musí obsahovať molekuly, ktoré nemajú centrum inverzie. To však nestačí: molekuly musia byť navyše **chirálné**. Objekt voláme chirálnym, ak objekt, ktorý z neho dostaneme operáciou inverzie, nemôže byť otočeniami a posunutiami stotožnený s pôvodným objektom. Chirálné objekty teda existujú v dvoch modifikáciách

<sup>79</sup>Všimnime si, že okrem tu popísaných riešení v tvare priečných vln má systém rovníc (86,87) aj pozdĺžne riešenie  $E_x \neq 0$  (t.j. pozdĺžny plazmón), ale iba pri frekvencii, pri ktorej  $\epsilon_{xx}(q, \omega) = 0$ .

<sup>80</sup>Podobný argument používame v cvičeniach pri konštrukcii dielektrického tenzora v  $P$ -invariantných izotropných systémoch. Vďaka  $P$ -invariancii však v takých systémoch nie je prípustný člen úmerný prvej mocnine  $q$ .

s opačnou chiralitou. Typickým príkladom sú pravotočivá a ľavotočivá špirála. Príspevok ku koeficientu  $\gamma$  od molekúl s opačnou chiralitou je opačný. Nenulovú hodnotu  $\gamma$  v tekutinách preto dostaneme iba v prípade, že počty molekúl s opačnými chiralitami sú v tekutine rôzne. Všimnime si, že ak tekutina obsahuje molekuly, ktoré sú síce bez centra inverzie, ale nie sú chirálne, potom sa netriviálne účinky rôzne orientovaných molekúl nevyhnutne navzájom kompenzujú. Preto predpoklad o chiralite molekúl bol kľúčový.

Skúmame šírenie svetla cez izotropne opticky aktívne médium s dielektrickým tenzorom (88) povedzme v smere osi  $x$ , t.j. predpokladáme  $\mathbf{q} = (q, 0, 0)$ . Potom matica  $M_{ij}$  z rovnice (86) nadobudne tvar

$$M_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_R & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_R - q^2 & -i\gamma q \frac{\omega^2}{c^2} \\ 0 & i\gamma q \frac{\omega^2}{c^2} & \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_R - q^2 \end{pmatrix}.$$

Podmienku  $\det(M_{ij}) = 0$  pre existenciu netriviálnych riešení možno zapísať v tvare

$$\left(\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_R - q^2 + \gamma q \frac{\omega^2}{c^2}\right) \left(\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_R - q^2 - \gamma q \frac{\omega^2}{c^2}\right) = 0.$$

Ak predpokladáme, že  $\epsilon_R > 0$ , potom existujú dva typy riešení pri fixovanej frekvencii  $\omega$ : vynulovaním prvej zátvorky dostaneme jeden prípustný vlnový vektor  $q_+ > 0$  a podobne vynulovaním druhej zátvorky dostaneme druhý prípustný vlnový vektor  $q_- > 0$ . Indexy lomu pre šírenie zodpovedajúcich vln sú

$$n_{\pm} = \frac{cq_{\pm}}{\omega} = \sqrt{\epsilon_R + \left(\frac{\gamma\omega}{2c}\right)^2} \pm \frac{\gamma\omega}{2c} \approx \sqrt{\epsilon_R} \pm \frac{\gamma\omega}{2c},$$

kde v približnej rovnosti sme predpokladali slabú optickú aktivitu  $\gamma\omega \ll c$ . Ľahko overíme, že týmto dvom indexom lomu zodpovedajú nasledovné konfigurácie elektrického poľa:

$$M \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ i \end{pmatrix} = \left(\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_R - q^2 + \gamma q \frac{\omega^2}{c^2}\right) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ i \end{pmatrix}; \quad M \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -i \end{pmatrix} = \left(\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_R - q^2 - \gamma q \frac{\omega^2}{c^2}\right) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -i \end{pmatrix}.$$

To znamená, že šírenie ľavotočivej kruhovo polarizovanej vlny  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = (0, E, iE)e^{iq_+x - i\omega t}$  a pravotočivej kruhovo polarizovanej vlny  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = (0, E, -iE)e^{iq_-x - i\omega t}$  pri tej istej frekvencii popisujú rôzne indexy lomu. Takýto jav sa nazýva **kruhovou dvojfarebnosťou** (anglicky **circular dichroism**). Ako je známe z elementárnej optiky, jedným z dôsledkov kruhovej dvojfarebnosti je optická aktivita, t.j. stáčanie roviny polarizácie lineárne polarizovaného svetla.

### Cvičenia

1. Okamžitú výchylku  $x(t)$  klasického tlmeného harmonického budeného externou silou  $F(t)$  možno zapísať v tvare  $x(t) = \int_0^\infty d\tau a(\tau)F(t - \tau)$  analogickom s (80). Vypočítajte funkciu odozvy  $a(\tau)$ . Čím je daný typický čas  $\tau_0$ ? Návod: najprv vypočítajte odozvu na harmonickú silu.

2. Dá sa ukázať, že charakteristická dĺžka  $R_0$  v kove je  $\min(\frac{v_F}{\omega}, \ell)$ , kde  $v_F$  je Fermiho rýchlosť a  $\ell = v_F\tau$  je stredná voľná dráha elektrónov. Odhadnite minimálnu frekvenciu, pri ktorej v skinovom jave začnú hrať rolu nelokálne efekty. V tejto oblasti frekvencií hovoríme o anomálnom skinovom jave. Návod: porovnajte  $R_0$  a skinovú hĺbku vniku, pozri I.22.

3. a) Dokážte, že v  $P$ -invariantných izotropných systémoch môžeme dielektrický tenzor popísať dvomi funkciami  $\epsilon_{\parallel}(q^2, \omega)$  a  $\epsilon_{\perp}(q^2, \omega)$ :

$$\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_{\parallel}(q^2, \omega) \frac{q_i q_j}{q^2} + \epsilon_{\perp}(q^2, \omega) \left( \delta_{ij} - \frac{q_i q_j}{q^2} \right).$$

Návod: dokážte, že uvedená formula je konzistentná s definíciou tenzora  $\widetilde{\epsilon}_{ij}(\widetilde{\mathbf{q}}, \omega) = S_{ik} S_{jl} \epsilon_{kl}(\mathbf{q}, \omega)$ . Dá sa ukázať, že v  $P$ -invariantných izotropných systémoch máme k dispozícii jediný význačný smer: smer vektora  $\mathbf{q}$ . Preto máme k dispozícii iba dva tenzory,  $\delta_{ij}$  a  $q_i q_j$ .

b) Ukážte, že členy úmerné  $\epsilon_{\parallel}$  a  $\epsilon_{\perp}$  popisujú pozdĺžnu a priečnu odozvu. Ďalej ukážte, že v dlhohlavnej limite  $q \rightarrow 0$  musí platiť  $\epsilon_{ij} \propto \delta_{ij}$ , a preto dielektrické vlastnosti sú popísané jedinou dielektrickou funkciou  $\epsilon_{\parallel}(0, \omega) = \epsilon_{\perp}(0, \omega) = \epsilon_R(0, \omega)$ .

4. Pomocou Neumannovho princípu dokážte výsledky z tabuľky 2 pre hexagonálne kryštály.

5. Ukážte, že rovnica  $\det(M_{ij}) = 0$  s maticou  $M_{ij}$  danou vzťahom (86) je (pre zadaný smer šírenia vln) kvadratickou rovnicou pre  $q^2$ .

6.\* Pomocou Boltzmannovej rovnice v priblížení relaxačného času vypočítajte prúdovú hustotu  $\mathbf{j}_{\mathbf{q}\omega} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$ , ktorú v elektrónovom plyne s disperzným zákonom  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$  indukuje priečne elektrické pole  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{\mathbf{q}\omega} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$ , a nájdite

tzv. priečnu vodivosť definovanú vzťahom  $\mathbf{j}_{\mathbf{q}\omega} = \sigma_{\perp}(\mathbf{q}, \omega)\mathbf{E}_{\mathbf{q}\omega}$ . Návod: distribučnú funkciu elektrónov hľadajte v tvare  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f_{\mathbf{k}}^0 + g_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$  a predpokladajte konštantný relaxačný čas.

## 18 Polarizačná katastrofa

V I.22 sme študovali rôzne polarizačné mechanizmy. Postup bol zakaždým<sup>81</sup> rovnaký: predpokladali sme existenciu lokálnych polarizovateľných objektov a študovali sme poľom indukovaný dipólový moment. Za elektrické pole  $\mathbf{E}_{\omega}$ , ktoré pôsobí na skúmané polarizovateľné objekty, sme pritom brali tzv. **makroskopické pole** vnútri vzorky, t.j. pole spriemerované cez elementárnu bunku. V tejto prednáške naše úvahy spresníme tým, že za  $\mathbf{E}_{\omega}$  vezmeme tzv. **lokálne pole**  $\mathbf{E}_{\omega}^{\text{lok}}$ , t.j. reálne existujúce pole v mieste polarizovateľného objektu. V druhej časti prednášky ukážeme, že Mottov prechod kov-izolant možno chápať ako príklad tzv. polarizačnej katastrofy.

### Rozdiel medzi lokálnym a makroskopickým poľom

V makroskopickej elektrodynamike označuje  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  hodnotu elektrického poľa spriemerovanú cez elementárnu bunku okolo bodu  $\mathbf{r}$ .<sup>82</sup> Lokálne pole v danom bode priestoru  $\mathbf{E}^{\text{lok}}(\mathbf{r})$  je vo všeobecnosti rôzne od  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ . Izolanty v externom poli  $\mathbf{E}^{\text{ext}}$  si z elektrického hľadiska možno predstaviť ako sadu dipólov  $\mathbf{p}_i$ . **Lokálne pole**  $\mathbf{E}^{\text{lok}}(\mathbf{r})$  v akomkoľvek bode priestoru možno preto počítať nasledovne:

$$\mathbf{E}^{\text{lok}} = \mathbf{E}^{\text{ext}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{r}_i \neq 0} \frac{3\mathbf{r}_i(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i) - r_i^2\mathbf{p}_i}{r_i^5},$$

kde  $\mathbf{r}_i$  sú polohové vektory dipólov  $\mathbf{p}_i$  voči študovanému bodu. Pre **makroskopické pole**  $\mathbf{E}$  naopak platí

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\text{ext}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r} \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{r}) - r^2\mathbf{P}}{r^5},$$

kde  $\mathbf{r}$  je opäť polohový vektor spájajúci študovaný bod s bodom, v ktorom existuje polarizácia  $\mathbf{P}$ , t.j. (cez elementárnu bunku) ustrednená hustota dipólov.

Preto medzi lokálnym a makroskopickým poľom v dielektriku existuje vzťah

$$\mathbf{E}^{\text{lok}} - \mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{\mathbf{r}_i \neq 0} \frac{3\mathbf{r}_i(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i) - r_i^2\mathbf{p}_i}{r_i^5} - \int d^3\mathbf{r} \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{r}) - r^2\mathbf{P}}{r^5} \right].$$

Všimnime si, že pre veľké vzdialenosti od študovaného bodu môžeme sumu cez dipóly nahradiť integrálom cez polarizáciu, a preto veľké vzdialenosti neprispievajú k rozdielu medzi  $\mathbf{E}^{\text{lok}}$  a  $\mathbf{E}$ . Tento rozdiel preto možno odhadnúť ako rozdiel sumy a integrálu pre vzdialenosti  $r < R$ , kde  $R$  je vhodne zvolená makroskopická škála.

Predpokladajme, že  $R$  možno voliť tak, aby vnútri gule s polomerom  $R$  boli dipólové momenty rovnaké,  $\mathbf{p}_i = \mathbf{p}$ , t.j. makroskopická polarizácia vnútri gule  $\mathbf{P}$  je konštantná. Potom môžeme písať

$$\mathbf{E}^{\text{lok}} = \mathbf{E} + \mathbf{E}^{\text{mikro}} - \mathbf{E}^{\mathbf{P}},$$

kde  $\mathbf{E}^{\mathbf{P}}$  je makroskopické pole vnútri homogénne polarizovanej gule s polomerom  $R$  a polarizáciou  $\mathbf{P}$  a  $\mathbf{E}^{\text{mikro}}$  je súčet polí od dipólov vnútri tejto gule.

*Výpočet poľa  $\mathbf{E}^{\mathbf{P}}$ .* Pre elektrickú indukciu vnútri gule platí  $\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}$ , kým vonku gule máme  $\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E}$ . Maxwellove rovnice pre elektrické pole možno písať v tvare<sup>83</sup>

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0; \quad \nabla \times \mathbf{E} = 0.$$

<sup>81</sup>Okrem polarizácie voľných elektrónov.

<sup>82</sup>V tomto odstavci pre zjednodušenie zápisu explicitne nevyznačujeme frekvenčné závislosti polí.

<sup>83</sup>Prvá rovnica vyplýva z  $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$  a z homogenity polarizácie,  $\nabla \cdot \mathbf{P} = 0$ . V druhej rovnici zanedbávame indukčný člen, predpokladajúc dostatočne nízke frekvencie.

Označme vnútro gule ako oblasť 1 a vonkajšok ako oblasť 2. Okrajové podmienky pre elektrickú indukciu a intenzitu v bode  $\mathbf{R}$  na povrchu gule možno písať v tvare

$$\mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{R} = \mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{R}; \quad \mathbf{E}_1 \times \mathbf{R} = \mathbf{E}_2 \times \mathbf{R}.$$

Lahko možno overiť, že riešením Maxwellových rovníc je nasledovné rozloženie elektrického poľa:

$$\mathbf{E}_1 = -\frac{1}{3\epsilon_0}\mathbf{P}; \quad \mathbf{E}_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) - r^2\mathbf{p}}{r^5},$$

kde  $\mathbf{p} = \frac{4}{3}\pi R^3\mathbf{P}$  je dipólový moment celej gule. Inými slovami, pole vonku gule je totožné s poľom dipólu a pole vnútri gule je homogénne, pričom  $\mathbf{E}^{\mathbf{P}} = \mathbf{E}_1 = -\frac{1}{3\epsilon_0}\mathbf{P}$ . Toto elektrické pole možno alternatívne interpretovať aj ako dôsledok existencie náboja na povrchu gule s plošnou hustotou  $\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$ , kde  $\mathbf{n}$  je vonkajšia normála v bode na povrchu gule.

*Výpočet poľa  $\mathbf{E}^{\text{mikro}}$ .* Výpočet urobíme pre pole v mriežkovom bode jednoduchkej kubickej mriežky s mriežkovou konštantou  $a$ . Nech  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ . Počítajme napríklad zložku poľa v smere osi  $x$ :

$$E_x^{\text{mikro}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a^3} \sum'_{i,j,k} \frac{3i(ip_x + jp_y + kp_z) - (i^2 + j^2 + k^2)p_x}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}},$$

kde čiarka nad sumou znamená obmedzenie  $i^2 + j^2 + k^2 < (R/a)^2$ . Zároveň musíme samozrejme vylúčiť príspevok bodu  $i = j = k = 0$ , t.j. pôsobenie dipólu na seba samého.

Pri výpočte poľa  $E_x^{\text{mikro}}$  použijeme nasledovné identity, ktoré vyplývajú z kubickej symetrie:

$$\sum'_{i,j,k} \frac{ij}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum'_{i,j,k} \frac{ik}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = 0; \quad \sum'_{i,j,k} \frac{i^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum'_{i,j,k} \frac{j^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum'_{i,j,k} \frac{k^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}}.$$

Lahko nahliadneme, že  $E_x^{\text{mikro}} = 0$ . Analogickým postupom môžeme postupovať aj pre ostatné komponenty vektora  $\mathbf{E}^{\text{mikro}}$  a napokon dostaneme výsledok  $\mathbf{E}^{\text{mikro}} = 0$ . Tento výsledok je dôsledkom vysokej symetrie kubického systému a vo všeobecnosti neplatí. Avšak v izotropných systémoch ako napr. kvapaliny a plyny, ktorých symetria je ešte vyššia ako kubická, tento výsledok zostáva v platnosti.

Po uvážení výsledkov pre  $\mathbf{E}^{\mathbf{P}}$  a  $\mathbf{E}^{\text{mikro}}$  napokon dostaneme **Lorentzov vzťah** medzi makroskopickým poľom  $\mathbf{E}$  a lokálnym poľom  $\mathbf{E}^{\text{lok}}$  v bode s aspoň kubickou symetriou:

$$\boxed{\mathbf{E}^{\text{lok}} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0}\mathbf{P}.} \quad (89)$$

Dá sa ukázať, že podstatný rozdiel medzi mikroskopickým a makroskopickým výpočtom elektrického poľa je v tom, že v mikroskopickom výpočte explicitne vynechávame pôsobenie dipólu na seba, kým v makroskopickom výpočte je toto pôsobenie prítomné.<sup>84</sup>

### Clausiova-Mossottiho formula

Pri výpočte dielektrickej funkcie si treba uvedomiť, že stredná hodnota indukovaného dipólového momentu je odozvou na lokálne pole, a preto  $\mathbf{p}_\omega = \epsilon_0\gamma_\omega\mathbf{E}_\omega^{\text{lok}}$ , kde  $\gamma_\omega$  je tzv. **polarizovateľnosť** objektu. Ak hustotu polarizovateľných objektov označíme  $n$ , potom vzťah pre susceptibilitu nadobudne tvar

$$\mathbf{P}_\omega(\mathbf{r}) = \epsilon_0\alpha_\omega^0\mathbf{E}_\omega^{\text{lok}}(\mathbf{r}),$$

kde sme zaviedli **elektrickú susceptibilitu**  $\alpha_\omega^0 = n\gamma_\omega$ , ktorú sme v I.22 počítali pomocou jednoduchých modelov. V makroskopickej teórii však potrebujeme poznať elektrickú susceptibilitu  $\alpha_\omega$  definovanú ako funkciu odozvy na makroskopické pole:

$$\mathbf{P}_\omega(\mathbf{r}) = \epsilon_0\alpha_\omega\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}).$$

<sup>84</sup>Naozaj, počítajme strednú hodnotu elektrického poľa  $\langle \mathbf{E} \rangle$  v malej guli s objemom  $v_0$  okolo jedného z dipólov. Pole  $\langle \mathbf{E} \rangle$  počítajme ako súčet príspevku  $\langle \mathbf{E}_{\text{von}} \rangle$  od dipólov vonku zo skúmanej gule a príspevku  $\langle \mathbf{E}_{\text{dnu}} \rangle$  od dipólu  $\mathbf{p}$  vnútri gule. V učebnici J. D. Jackson: Classical Electrodynamics sa ukazuje, že príspevok  $\langle \mathbf{E}_{\text{von}} \rangle$  k strednému poľu od dipólov vonku zo skúmanej gule je rovný poľu, ktoré tieto dipóly generujú v strede gule, t.j. v našom prípade  $\langle \mathbf{E}_{\text{von}} \rangle = 0$ . Na druhej strane, Jackson tiež ukazuje, že príspevok k strednému poľu od dipólu vnútri gule je  $v_0\langle \mathbf{E}_{\text{dnu}} \rangle = -\frac{1}{3\epsilon_0}\mathbf{p}$ . Makroskopické pole teda treba stotožniť s poľom  $\langle \mathbf{E}_{\text{von}} \rangle + \langle \mathbf{E}_{\text{dnu}} \rangle$ , kým lokálne pole je totožné s  $\langle \mathbf{E}_{\text{von}} \rangle$ .

Ak využijeme definičné vzťahy pre  $\alpha_\omega$  a  $\alpha_\omega^0$  a Lorentzov vzťah (89), pre makroskopickú susceptibilitu  $\alpha_\omega$  dostaneme vyjadrenie pomocou lokálnej susceptibility  $\alpha_\omega^0$ , čiže tzv. **Clausiovu-Mossottiho formulu**:

$$\alpha_\omega = \frac{\alpha_\omega^0}{1 - \frac{1}{3}\alpha_\omega^0}.$$

Všimnime si, že v systémoch s malou susceptibilitou  $\alpha_\omega^0 \ll 1$  platí  $\alpha_\omega \approx \alpha_\omega^0$ , t.j. rozdiel medzi lokálnym a makroskopickým poľom možno zanedbať. To sa týka napríklad plynov, kde hustota  $n$  je malá. Ak využijeme definičný vzťah pre elektrickú permitivitu  $\epsilon(\omega) = \epsilon_0(1 + \alpha_\omega)$ , potom Clausiovu-Mossottiho formulu možno písať alternatívne v tvare

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_0}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_0} = \frac{\alpha_\omega^0}{3} = \frac{1}{3}n\gamma.$$

Pripomínáme, že obe formy Clausiovej-Mossottiho formuly platia len pre kvapaliny, plyny a tie kryštály, pre ktoré platí Lorentzov vzťah (89).

### Polarizačná katastrofa

Skúmame statickú dielektrickú funkciu  $\epsilon_s = \epsilon(0)$  systému polarizovateľných častíc so statickou polarizovateľnosťou  $\gamma_s$ . V limite riedkeho plynu máme  $\alpha_s^0 = n\gamma_s \ll 1$  a vtedy  $\alpha_s \approx \alpha_s^0$ . Pri zahusťovaní plynu lokálna susceptibilita  $\alpha_s^0$  rastie. V prípade, kedy  $\alpha_s^0 \rightarrow 3$ , makroskopická susceptibilita  $\alpha_s$  diverguje a hovoríme o polarizačnej katastrofe. Divergentná susceptibilita sa môže realizovať dvomi spôsobmi:

- Systém sa spontánne spolarizuje aj v nulovom externom poli: **feroelektrická nestabilita**.
- V bode prechodu zaniknú viazané stavy kladných a záporných nábojov: **prechod izolant-kov**.

### Mottov prechod kov-izolant

V tomto odstavci budeme prezentovať alternatívny pohľad na Mottov prechod kov-izolant, pozri kapitolu 14. Ukážeme, že tento prechod možno chápať ako prejav polarizačnej katastrofy.

Pre konkrétnosť sa obmedzíme na dopovanie typu n. Nech koncentrácia dopantov je  $n$  a nech v izolujúcom stave obsadzujú dopované elektróny vodíku podobný základný stav s atómovým polomerom

$$a_B^* = \frac{m\epsilon_s}{m^*} a_B,$$

kde  $a_B$  je Bohrov polomer,  $\epsilon_s$  je relatívna permitivita izolujúcej matrice a  $m, m^*$  sú hmotnosti elektrónu vo vákuu a v kryštáli. Opäť teda pracujeme s efektívnym hamiltoniánom pre obáľkové vlnové funkcie v priblížení izotropnej efektívnej hmotnosti a zanedbávame možné degenerácie dna vodivostného pásu.

Dopovaný polovodič môžeme na dĺžkových škálach porovnateľných s  $a_B^*$  chápať ako kontinuum s relatívnou permitivitou  $\epsilon_s$ , v ktorom sa nachádzajú polarizovateľné prímеси. Medzi indukciou a intenzitou elektrického poľa preto platí vzťah  $\mathbf{D} = \epsilon_0\epsilon_s\mathbf{E} + \mathbf{P}_{\text{imp}}$ , kde  $\mathbf{P}_{\text{imp}}$  je príspevok k polarizácii od prímеси. Naším cieľom je nájsť relatívnu permitivitu  $\epsilon_R$  dopovaného polovodiča, definovanú vzťahom  $\mathbf{D} = \epsilon_0\epsilon_R\mathbf{E}$ . Porovnaním oboch výrazov pre  $\mathbf{D}$  pre izotropne systémy dostávame vzťah

$$\epsilon_R = \epsilon_s + \frac{P_{\text{imp}}}{\epsilon_0 E}.$$

Statickú polarizovateľnosť vodíku podobných viazaných stavov dopovaných elektrónov, t.j. koeficient úmernosti  $\gamma_s$  vo vzťahu  $\mathbf{p} = \epsilon_0\gamma_s\mathbf{E}^{\text{lok}}$ , možno počítať pomocou poruchovej teórie. Ak predpokladáme, že dopované elektróny sú v základnom stave, potom dostaneme (pozri cvičenia)

$$\gamma_s = 18\pi\epsilon_s(a_B^*)^3.$$

Preto pre príspevok k polarizácii od prímеси platí

$$\mathbf{P}_{\text{imp}} = \epsilon_0\epsilon_s\alpha_s^0\mathbf{E}^{\text{lok}},$$

kde sme zaviedli susceptibilitu prímеси  $\alpha_s^0 = 18\pi n(a_B^*)^3$ .





## 19 Optické vlastnosti iónových kryštálov

V tejto prednáške preskúmame optické vlastnosti iónových kryštálov, pričom sa zameriame na oblasť frekvencií, pri ktorých dominuje väzba elektromagnetického poľa na iónové stupne voľnosti. Z klasických úvah najprv odvodíme formulu pre dielektrickú funkciu v dlhovlnnej limite a vo zvyšku prednášky analýzou tejto formuly ukážeme, že v iónových kryštáloch existuje nový typ kolektívnych excitácií - polaritóny. Zmienime sa tiež o odrazivosti iónových kryštálov a o feroelektrickej nestabilite.

### Susceptibilita iónových kryštálov

V tomto odstavci preskúmame príspevok iónových stupňov voľnosti k elektrickej susceptibilite iónových kryštálov. Obmedzíme sa na štúdium klasického modelu iónových kryštálov s dvomi opačne nabitými iónmi v bunke. Pre konkrétnosť majme na mysli kryštál NaCl. Budeme skúmať iba dlhovlnné optické fonóny, kedy okamžitú konfiguráciu mriežky možno popísať dvomi vektormi: vektorom posunutia podmriežky atómov Na  $\mathbf{u}_+$  a vektorom posunutia podmriežky atómov Cl  $\mathbf{u}_-$ . Ak hmotnosti iónov označíme ako  $M_+$ ,  $M_-$  a krátkodosahové sily medzi nimi popíšeme harmonickými oscilátormi s pružnosťou  $K$ , potom pohybové rovnice pre ióny nadobudnú tvar

$$M_+ \ddot{\mathbf{u}}_+ = -K(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + Q\mathbf{E}^{\text{lok}}, \quad M_- \ddot{\mathbf{u}}_- = -K(\mathbf{u}_- - \mathbf{u}_+) - Q\mathbf{E}^{\text{lok}},$$

kde  $\pm Q$  je iónový náboj. Zaveďme postupne relatívnu výchylku  $\mathbf{u} = \mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$  podmriežky atómov Na voči podmriežke atómov Cl, redukovanú hmotnosť  $\frac{1}{M} = \frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-}$  a iónovú frekvenciu  $\tilde{\omega}_T^2 = \frac{K}{M}$ . Pomocou týchto veličín sa pohybová rovnica redukuje na tvar

$$\ddot{\mathbf{u}} = -\tilde{\omega}_T^2 \mathbf{u} + \frac{Q}{M} \mathbf{E}^{\text{lok}} - \gamma \dot{\mathbf{u}},$$

kde posledný člen na pravej strane popisuje trenie, a teda konečné straty. Ak teraz uvažíme, že v prítomnosti konečnej výchylky  $\mathbf{u}$  existuje v materiáli nenulová polarizácia  $\mathbf{P}^{\text{ion}} = n_{\text{ion}} Q \mathbf{u}$ , kde  $n_{\text{ion}}$  je koncentrácia jedného typu iónov, a ak budeme predpokladať harmonický časový priebeh  $\mathbf{E}^{\text{lok}} \propto e^{-i\omega t}$ , potom pre príspevok iónov k polarizácii dostaneme výraz  $\mathbf{P}^{\text{ion}} = \epsilon_0 \alpha_{\text{ion}}^0 \mathbf{E}^{\text{lok}}$ , kde sme zaviedli lokálnu iónovú susceptibilitu

$$\alpha_{\text{ion}}^0(\omega) = \frac{\Omega_{\text{ion}}^2}{\tilde{\omega}_T^2 - \omega(\omega + i\gamma)},$$

pričom  $\Omega_{\text{ion}}^2 = \frac{n_{\text{ion}} Q^2}{M \epsilon_0}$ . Všimnime si, že lokálna iónová susceptibilita má známy rezonančný tvar, ktorý je plne analogický s výsledkom pre tesne viazané elektróny (pozri I.22). Avšak, keďže frekvencie  $\tilde{\omega}_T$  aj  $\Omega_{\text{ion}}$  sú úmerné  $\frac{1}{\sqrt{M}}$ , ich hodnoty sú zhruba  $\sqrt{\frac{M}{m}} \sim 40$  krát menšie než elektrónové frekvencie.

### Dielektrická funkcia iónových kryštálov

V našom výklade sa obmedzíme na štúdium izolujúcich iónových kryštálov. K lokálnej susceptibilite  $\alpha_{\omega}^0$  teda prispievajú tesne viazané elektróny a ióny,  $\alpha_{\omega}^0 = \alpha_{\text{core}}^0 + \alpha_{\text{ion}}^0$ . Ak sa ďalej obmedzíme na štúdium frekvencií porovnateľných s iónovými, potom  $\alpha_{\text{core}}^0$  môžeme považovať za konštantu. Podľa Clausiovej-Mossottiho formuly preto pre dielektrickú funkciu platí, pozri cvičenia:

$$\epsilon_R(\omega) = 1 + \frac{\alpha_{\omega}^0}{1 - \alpha_{\omega}^0/3}.$$

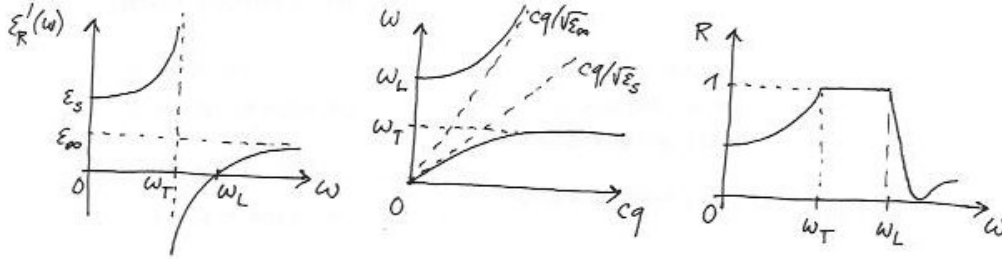
Všimnime si, že funkcia  $\epsilon_R(\omega)$  je charakterizovaná tromi parametrami  $\Omega_{\text{ion}}$ ,  $\tilde{\omega}_T$  a  $\alpha_{\text{core}}^0$ , ako aj tlmením  $\gamma$ . Po jednoduchých, ale zdĺhavých úpravách môžeme dielektrickú funkciu prepísať do tvaru

$$\epsilon_R(\omega) = \frac{\epsilon_s \omega_T^2 - \epsilon_{\infty} \omega(\omega + i\gamma)}{\omega_T^2 - \omega(\omega + i\gamma)}, \quad (90)$$

kde sme tri parametre  $\Omega_{\text{ion}}$ ,  $\tilde{\omega}_T$  a  $\alpha_{\text{core}}^0$  nahradili tromi novými parametrami  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_{\infty}$  a  $\omega_T$ :

$$\epsilon_s = 1 + \frac{\alpha_{\text{core}}^0 + \Omega_{\text{ion}}^2 / \tilde{\omega}_T^2}{1 - \frac{1}{3} \alpha_{\text{core}}^0 - \frac{1}{3} \Omega_{\text{ion}}^2 / \tilde{\omega}_T^2}; \quad \epsilon_{\infty} = 1 + \frac{\alpha_{\text{core}}^0}{1 - \alpha_{\text{core}}^0/3}; \quad \omega_T^2 = \tilde{\omega}_T^2 - \frac{\Omega_{\text{ion}}^2}{3 - \alpha_{\text{core}}^0}.$$

Analýzou funkcie (90) ľahko nahliadneme, že  $\epsilon_s$  označuje (statickú) hodnotu permitivity pri frekvencii  $\omega = 0$ , kým  $\epsilon_\infty$  označuje vysokofrekvenčnú permitivitu, pričom pod vysokými frekvenciami tu rozumieme frekvencie, ktoré sú veľké oproti fonónovým frekvenciám, ale malé oproti frekvenciám medzipásových prechodov. Všimnime si, že vďaka konečnej hodnote frekvencie  $\Omega_{\text{ion}}$  platí nerovnosť  $\epsilon_s > \epsilon_\infty$ . Fyzikálny zmysel veličiny  $\omega_T$  ozrejníme neskôr.



Obr. 33: Optické vlastnosti iónových kryštálov. Vľavo: frekvenčná závislosť reálnej časti dielektrickej funkcie  $\epsilon'(\omega)$ . V strede: disperzné zákony  $\omega_\pm(q)$  pre dva polaritónové módy, ktoré vznikajú (pri fixovanom vlnovom vektore a smere polarizácie) hybridizáciou dvoch iných módo: priečných optických fonónov a fotónov. Vpravo: frekvenčná závislosť koeficientu odrazu  $\mathcal{R}(\omega)$ .

### Kolektívne módy v iónových kryštáloch

Teraz preskúmajme optické vlastnosti média s dielektrickou konštantou danou vzťahom (90). Pre jednoduchosť v našich úvahách zanedbáme (obvykle malé) tlmenie a položíme  $\gamma = 0$ . Začneme analýzou kolektívnych módo:

*Spontánne pozdĺžne kmity* sa dejú pri takej frekvencii  $\omega$ , ktorá je riešením rovnice  $\epsilon_R(\omega) = 0$ , pozri I.21. Frekvenciu spontánnych pozdĺžnych kmitov označujeme  $\omega_L$  a platí pre ňu vzťah

$$\omega_L^2 = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \omega_T^2, \quad (91)$$

ktorý sa nazýva **Lyddaneho-Sachsovým-Tellerovým (LST) vzťahom**. Keďže  $\epsilon_s > \epsilon_\infty$ , musí platiť  $\omega_L > \omega_T$ .

*Spontánne priečne kmity* s vlnovým vektorom  $\mathbf{q}$  sú možné iba pri frekvencii, ktorá spĺňa rovnicu  $c^2 q^2 = \omega^2 \epsilon_R(\omega)$ , pozri I.21.<sup>86</sup> Ak dielektrickú funkciu prepíšeme do tvaru  $\epsilon_R(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}$ , dostaneme nasledovné dve riešenia pre  $\omega^2$ :

$$\omega_\pm^2(q) = \frac{1}{2} \left[ \omega_L^2 + \frac{c^2 q^2}{\epsilon_\infty} \pm \sqrt{\left( \omega_L^2 + \frac{c^2 q^2}{\epsilon_\infty} \right)^2 - 4 \omega_T^2 \frac{c^2 q^2}{\epsilon_\infty}} \right].$$

Riešenia  $\omega_\pm^2(q)$  sa redukujú na jednoduché vzťahy v dvoch limitách:

(a) V extrémne dlhovlnnej limite  $q \ll q^*$ , kde  $q^* \sim \frac{\omega_T \sqrt{\epsilon_s}}{c} \sim 10^5 \text{ m}^{-1}$ , máme  $\omega_+(q) = \omega_L$ , t.j. horná vetva má charakter optického fonónu, kým  $\omega_-(q) = \frac{cq}{\sqrt{\epsilon_s}}$ , t.j. dolná vetva popisuje fotón v médiu s indexom lomu  $\sqrt{\epsilon_s}$ .

(b) Mimo extrémne dlhovlnnej limity, t.j. pre  $q \gg q^*$ , máme  $\omega_+(q) = \frac{cq}{\sqrt{\epsilon_\infty}}$ , t.j. horná vetva má fotónový charakter, kým  $\omega_-(q) = \omega_T$ , t.j. dolná vetva zodpovedá optickému fonónu.

Pri fixovanej polarizácii kolmej na smer šírenia vlny  $\mathbf{q}$  sme teda dostali dva priečne módy, ktoré majú *zmiešaný fotónovo-fonónový charakter*. Tieto dva nové módy nazývame **polaritóny**. Ak uvážime, že pre daný vlnový vektor  $\mathbf{q}$  máme dve nezávislé polarizácie, spolu tak dostávame štyri módy.

Na záver tohto odstavca poznamenajme, že všetky veličiny, ktoré vstupujú do Lyddaneho-Sachsovho-Tellerovho (LST) vzťahu, sú merateľné. Tabuľka 3 ukazuje, že tento vzťah výborne popisuje vzťah

<sup>86</sup>Táto formulka platí, len ak môžeme zanedbať závislosť dielektrickej funkcie od  $\mathbf{q}$ . Vo všeobecnejšom prípade platí  $c^2 q^2 = \omega^2 \epsilon_\perp(q^2, \omega)$ , pozri linky.

medzi vibračnými a optickými vlastnosťami kryštálov.

	Si	GaAs	AlAs	BN	MgO	AgF
$\omega_L/\omega_T$	1	1.07	1.12	1.24	1.81	1.88
$\sqrt{\epsilon_s/\epsilon_\infty}$	1	1.08	1.11	1.26	1.83	1.88

Tabuľka 3: Experimentálne hodnoty veličín vstupujúcich do LST vzťahu. S rastúcim iónovým charakterom kryštálu rastie aj pomer  $\omega_L/\omega_T$ . Všimnime si, že pre kovalentne viazaný kremík je v dlhovlnnej limite  $q \rightarrow 0$  frekvencia pozdĺžnych a priečných optických módov rovnaká,  $\omega_L = \omega_T$ . Ide o formálny dôsledok faktu, že "iónový" náboj kremíka je  $Q = 0$  a následne  $\epsilon_s = \epsilon_\infty$ . Z fyzikálneho hľadiska ide o veľmi prirodzený výsledok: v limite  $q \rightarrow 0$  nemožno rozlíšiť pozdĺžne a priečne módy, keďže neexistuje smer šírenia. Rovnaký výsledok dostávame aj v iónových kryštáloch, avšak iba v extrémne dlhovlnnej limite  $q \ll q^*$ : v tejto limite je frekvencia pozdĺžnych aj priečných fonónov rovná  $\omega_L$ .

### Optické vlastnosti iónových kryštálov

Komplexný index lomu média je daný vzťahom  $n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon_R(\omega)}$ . Koefficient odrazu  $\mathcal{R}$  pre žiarenie dopadajúce z vákua kolmo na študovaný polonekonečný materiál je daný vzťahom

$$\mathcal{R} = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}.$$

Podobným postupom ako v I.21,22 teraz preskúmame frekvenčnú závislosť funkcie  $\mathcal{R}(\omega)$ .

*Oblasť  $\omega < \omega_T$ :* Index lomu je rastúcou funkciou frekvencie  $\omega$  a mení sa od hodnoty  $n(0) = \sqrt{\epsilon_s}$  do  $n(\omega_T) \rightarrow \infty$ . Spolu s indexom lomu s frekvenciou rastie aj odrazivosť  $\mathcal{R}$ . Absorpčný koeficient  $\kappa = 0$ , preto materiál je priehľadný.

*Oblasť  $\omega_T < \omega < \omega_L$ :* V tejto oblasti je index lomu  $n = 0$  a  $\kappa > 0$ . Preto v celej oblasti je odrazivosť  $\mathcal{R} = 1$  a materiál odráža žiarenie podobne ako kov. Súvisí to s absenciou kolektívnych módov v tejto oblasti frekvencií.

*Oblasť  $\omega > \omega_L$ :* Index lomu je rastúcou funkciou  $\omega$  a mení sa od  $n(\omega_L) = 0$  do  $n(\infty) = \sqrt{\epsilon_\infty}$ . Odrazivosť sa mení nemonotónne a pri frekvencii, pri ktorej je index lomu  $n = 1$ , je nulová. Absorbčný koeficient  $\kappa = 0$ , preto materiál je priehľadný.

### Feroelektrická nestabilita

V niektorých materiáloch sú ťažiská kladného a záporného náboja navzájom posunuté. Takéto materiály teda majú spontánnu nenulovú polarizáciu a nazývame ich feroelektriká. V ďalšom výklade sa obmedzíme na popis tzv. posuvnej feroelektrickej nestability, aká sa typicky realizuje v materiáloch so štruktúrou perovskitu.

Feroelektrickú nestabilitu možno chápať ako špeciálny príklad polarizačnej katastrofy: akonáhle lokálna statická susceptibilita  $\alpha_{\omega=0}^0 = \alpha_{\text{core}}^0 + \frac{\Omega_{\text{ion}}^2}{\omega_T^2}$  prekročí hodnotu  $\alpha_{\omega=0}^0 = 3$ , dielektrická funkcia  $\epsilon_s$  diverguje a v materiáli spontánne vzniká polarizácia. Veľkosť polarizácie nemožno vypočítať z lineárnej teórie. Podľa lineárnej teórie, t.j. ak polarizácia je lineárnou funkciou  $\mathbf{E}$ , totiž pri  $\alpha_{\omega=0}^0 > 3$  polarizácia rastie nad všetky medze. Avšak keď je polarizácia veľká, linearizovaná teória prestane platiť a nelineárne javy obvykle stabilizujú konečnú hodnotu polarizácie.

Alternatívne možno feroelektrickú nestabilitu chápať ako tzv. **nestabilitu s mäkkým módom**. Všimnime si totiž, že ak  $\epsilon_s$  rastie do veľkých hodnôt, potom podľa Lyddaneovho-Sachsovho-Tellerovho vzťahu frekvencia priečných optických fonónov  $\omega_T$  klesá do nuly. Módy s nízkymi frekvenciami voláme mäkké. Akonáhle  $\omega_T = 0$ , fonónový mód s touto frekvenciou môže byť obsadený ľubovoľným počtom kvánt. Spontánnu prítomnosť takýchto statických (deformačných) módov je však ekvivalentná nenulovej polarizácii.

Vysokoteplotná dielektrická fáza perovskitov má nulovú spontánnu polarizáciu,  $\mathbf{P} = 0$ . Keďže v nízkoteplotnej feroelektrickej fáze  $\mathbf{P} \neq 0$ , polarizáciu  $\mathbf{P}$  možno považovať za **parameter usporiadania** prechodu dielektrikum-feroelektrikum. Obvykle je tento fázový prechod druhého druhu, t.j. parameter

usporiadania sa mení so zmenou teploty spojito. Teplotnú závislosť  $\mathbf{P}$  možno kvalitatívne popísať pomocou Landauovej teórie fázových prechodov.

### Cvičenia

1. Skúmajte materiál s dvomi polarizačnými mechanizmami s lokálnymi susceptibilitami  $\alpha_1^0$  a  $\alpha_2^0$ . Predpokladajte, že pre oba mechanizmy platí Lorentzov vzťah. Ukážte, že pre makroskopickú susceptibilitu  $\alpha$  takéhoto materiálu platí

$$\alpha = \frac{\alpha^0}{1 - \alpha^0/3}, \quad \alpha^0 = \alpha_1^0 + \alpha_2^0.$$

Nájdite makroskopické susceptibilitu  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$ .

2. Overte formulu Eq. (90).

3. Ukážte, že polaritónové frekvencie  $\omega_{\pm}^2$  možno chápať ako výsledok hybridizácie módov  $\omega_L^2$  a  $c^2 q^2 / \epsilon_{\infty}$ . Nájdite hybridizačný člen.

4. Ukážte, že formulu Eq. (90) možno písať v tvare

$$\epsilon_R(\omega) = 1 + (\epsilon_{\infty} - 1) + \frac{\left( \frac{\Omega_{\text{ion}}}{1 - \alpha_{\text{core}}^0/3} \right)^2}{\omega_T^2 - \omega(\omega + i\gamma)},$$

ktorú možno interpretovať ako súčet príspevkov k indukcii postupne od elektromagnetického poľa, od vnútorných elektrónov a od iónov. Nájdite, ako sa mení pomer prvého a tretieho člena na oboch polaritónových vetvách pri zmene vlnového vektora  $q$ . Výsledok interpretujte.

5. Ako závisí podmienka pre vznik feroelektrickej nestability od izotopickej hmotnosti iónov?

6.\* Skonstruujte klasický mikroskopický model pre zviazané kmity mriežky jednoduchého iónového kryštálu, povedzme CsCl, a priečneho elektromagnetického poľa. V prvom kroku skúmajte dva nezviazané systémy: pružinkový model pre CsCl a voľné priečne elektromagnetické pole s vektorovým potenciálom  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ . V druhom kroku zapnite väzbu medzi oboma systémami.

## 20 Medzipásové prechody v izolantoch

Táto prednáška je pokračovaním výkladu o mechanizmoch polarizovateľnosti v I.22. Obmedzíme sa pritom iba na štúdium príspevku od elektrónových stupňov voľnosti. Na rozdiel od I.22, látku interagujúcu so svetlom nebudeme popisovať klasickou, ale kvantovou mechanikou. Z pásovej teórie vieme, že v kryštáli sa atómové hladiny rozštiepia na kvázispojité pásy dovolených energií. Preto očakávame, že namiesto absorpcie diskrétného počtu frekvencií v systéme izolovaných atómov dôjde v tuhej látke k absorpcii v spojitom intervale frekvencií. Pre jednoduchosť sa obmedzíme na štúdium izolantov a sústredíme sa na absorpciu svetla s energiou blízkou k šírke zakázaného pásu. V takomto prípade je vlnová dĺžka žiarenia obvykle oveľa väčšia než medziatómové vzdialenosti a preto budeme predpokladať, že elektromagnetické pole vlny je priestorovo homogénne.

### Kubova formula pre optickú vodivosť

V I.21 sa ukazuje, že namiesto relatívnej permitivity  $\epsilon_R(\omega)$  možno optické vlastnosti materiálov charakterizovať pomocou tzv. optickej vodivosti  $\sigma(\omega)$ , pretože medzi obidvomi veličinami existuje vzťah

$$\epsilon_R(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\omega\epsilon_0}.$$

Podľa I.21 sa pritom môžeme obmedziť na štúdium reálnej časti optickej vodivosti  $\sigma'(\omega)$ , pretože imaginárnu časť  $\sigma''(\omega)$  možno zo známej reálnej časti vypočítať pomocou Kramersových-Kronigových vzťahov.

Hamiltonián systému nabitých častíc s nábojmi  $q_i$  a hmotnosťami  $m_i$  v elektromagnetickom poli popísanom skalárnym potenciálom  $\phi(\mathbf{r})$  a vektorovým potenciálom  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  možno písať v tvare

$$H(t) = H_0 - \frac{1}{2} \sum_i \frac{q_i}{m_i} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i + \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{p}_i) + \sum_i \left( \frac{q_i^2 \mathbf{A}_i^2}{2m_i} + q_i \phi_i \right), \quad (92)$$

kde  $H_0$  je hamiltonián systému v nulovom poli. Zaviedli sme pritom označenia  $\mathbf{A}_i = \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)$  a  $\phi_i = \phi(\mathbf{r}_i, t)$  kde  $\mathbf{r}_i$  je súradnica  $i$ -tej častice. Budeme sa zaoberať odozvou systému na transversálne elektromagnetické pole, ktoré popíšeme v kalibrácii s  $\phi = 0$  a  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ . Ak sa navyiac obmedzíme

na slabé polia, môžeme zanedbať členy úmerné  $\mathbf{A}^2$  a (92) môžeme zapísať v tvare  $H(t) = H_0 + V(t)$ , kde

$$V(t) = \frac{e}{2m} \sum_i (\mathbf{A}_i \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i). \quad (93)$$

Obmedzili sme sa pritom iba na elektrónové stupne voľnosti s  $q_i = -e$  a  $m_i = m$ . Zanedbali sme teda odozvu iónov, ktorú však možno analyzovať analogicky. Ak navyše zohľadníme, že skúmané vlnové dĺžky sú oveľa väčšie než medziatómové vzdialenosti, vektorový potenciál nadobudne tvar  $\mathbf{A}_i = \mathbf{A}_\omega(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$  rovnaký pre všetky elektróny a (93) sa zjednoduší nasledovne

$$V(t) = \frac{eA_\omega}{m} \mathbf{e} \cdot \mathbf{P}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}),$$

kde  $\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{p}_i$  je operátor celkovej hybnosti systému elektrónov a  $\mathbf{e}$  je polarizačný vektor elektromagnetickej vlny. Predpokladáme navyše, že amplitúda  $A_\omega$  je reálna.

Podľa Fermiho zlatého pravidla bude pravdepodobnosť absorpcie žiarenia v systéme elektrónov daná vzťahom

$$\frac{1}{\tau_{\text{abs}}} = \frac{2\pi e^2 A_\omega^2}{\hbar m^2} \sum_{\alpha, \beta} |\langle \beta | \mathbf{P} \cdot \mathbf{e} | \alpha \rangle|^2 \rho_\alpha \delta(E_\beta - E_\alpha - \hbar\omega),$$

kde  $|\alpha\rangle$ ,  $|\beta\rangle$  sú vlastné stavy elektrónového problému s hamiltoniánom  $H_0$  a  $\rho_\alpha$  je tepelná pravdepodobnosť obsadenia stavu  $|\alpha\rangle$ . Podobne pravdepodobnosť emisie bude

$$\frac{1}{\tau_{\text{emis}}} = \frac{2\pi e^2 A_\omega^2}{\hbar m^2} \sum_{\alpha, \beta} |\langle \beta | \mathbf{P} \cdot \mathbf{e} | \alpha \rangle|^2 \rho_\beta \delta(E_\beta - E_\alpha - \hbar\omega).$$

Celková hustota absorpcie energie elektromagnetickej vlny preto bude daná vzťahom

$$\dot{u} = \frac{1}{V} \frac{\hbar\omega}{\tau} = \frac{\hbar\omega}{V} \left( \frac{1}{\tau_{\text{abs}}} - \frac{1}{\tau_{\text{emis}}} \right).$$

Na druhej strane, keďže  $\mathbf{E}(t) = -\partial\mathbf{A}/\partial t = i\omega A_\omega \mathbf{e}(e^{-i\omega t} - e^{i\omega t})$ , pre v čase ustrednený stratový výkon podľa makroskopickej teórie platí  $\dot{u} = \langle \mathbf{j}(t) \cdot \mathbf{E}(t) \rangle = \sigma'(\omega) \langle \mathbf{E}^2(t) \rangle = 2\sigma'(\omega) A_\omega^2$ . Porovnaním oboch výrazov pre  $\dot{u}$  dostaneme nasledovnú **Kubovu formulu** pre optickú vodivosť:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega \mathcal{V}} \sum_{\beta \neq \alpha} |\langle \beta | \mathbf{P} | \alpha \rangle \cdot \mathbf{e}|^2 (\rho_\alpha - \rho_\beta) \delta(E_\beta - E_\alpha - \hbar\omega).$$

V nasledujúcom výklade sa obmedzíme na skúmanie opticky izotropných materiálov. V takom prípade  $\sigma'(\omega)$  nezávisí od smeru polarizačného vektora  $\mathbf{e}$ , a preto môžeme Kubovu formulu prepísať v tvare

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi e^2}{3m^2 \omega \mathcal{V}} \sum_{\beta \neq \alpha} |\langle \beta | \mathbf{P} | \alpha \rangle|^2 (\rho_\alpha - \rho_\beta) \delta(E_\beta - E_\alpha - \hbar\omega). \quad (94)$$

### Operátor celkovej hybnosti

Podľa všeobecných pravidiel pre prepis do druhého kvantovania (jednočasticový) operátor celkovej hybnosti možno v báze Blochových stavov písať v tvare

$$\mathbf{P} = \sum_{n\mathbf{k}} \sum_{m\mathbf{k}'} \sum_{\sigma} \langle m\mathbf{k}' | \mathbf{p} | n\mathbf{k} \rangle c_{m\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{n\mathbf{k}\sigma},$$

kde  $c_{n\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ,  $c_{n\mathbf{k}\sigma}$  sú kreačné a anihilačné operátory pre elektrón v Blochovom stave  $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$ , pričom  $n$  je pásový index,  $\mathbf{k}$  je kvázihybnosť z 1. Brillouinovej zóny a  $\sigma$  je projekcia spinu na zvolenú os.<sup>87</sup>

<sup>87</sup>Zanedbávame teda spinovo-orbitálnu väzbu a predpokladáme, že energia elektrónu v stave  $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$  nezávisí od  $\sigma$ .

V kryštáli s  $\mathcal{N}$  primitívnymi bunkami možno  $\mathcal{N}$  Blochových vlnových funkcií  $n$ -tého pásu  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  reprezentovať pomocou  $\mathcal{N}$  Wannierových orbitálov  $w_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ , t.j. orbitálov lokalizovaných okolo mriežkových bodov  $\mathbf{R}$ , pozri prednášku 3,  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} w_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ . Pomocou Wannierových orbitálov možno maticový element  $\langle m\mathbf{k}' | \mathbf{p} | n\mathbf{k} \rangle$  vyjadriť v tvare

$$\frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} - i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'} \int d^3\mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}') \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{x}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}} \int d^3\mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r}+\mathbf{x}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}),$$

kde v druhom kroku sme sumáciu cez súradnicu  $\mathbf{R}'$  nahradili sumáciou cez relatívnu súradnicu  $\mathbf{x} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$  a využili sme translačnú invariantnosť. Sumácia cez  $\mathbf{R}$  však dá nenulový príspevok iba ak  $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ , preto môžeme písať  $\langle m\mathbf{k}' | \mathbf{p} | n\mathbf{k} \rangle = \mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ . Pre operátor celkovej hybnosti tak napokon dostávame

$$\mathbf{P} = \sum_{nm} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} c_{m\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{n\mathbf{k}\sigma}, \quad \mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} = \sum_{\mathbf{x}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \int d^3\mathbf{r} w_m^*(\mathbf{r}+\mathbf{x}) \mathbf{p} w_n(\mathbf{r}). \quad (95)$$

### Priblíženie nezávislých elektrónov

V tomto priblížení predpokladáme, že hamiltonián systému elektrónov bez aplikovaného poľa má tvar

$$H_0 = \sum_{n\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{n\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{n\mathbf{k}\sigma},$$

Pravdepodobnosť obsadenia akéhokoľvek mnohočasticového stavu  $\rho_\alpha$  hamiltoniánu  $H_0$  vo veľkom kánonickom súbore je daná súčinom pravdepodobností  $f_{n\mathbf{k}\sigma}$  pre obsadenie jednotlivých jednočasticových stavov  $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$ . Nech napríklad  $\mathcal{A}$  je množina obsadených a  $\mathcal{B}$  je množina neobsadených Blochových stavov v mnohočasticovom stave  $\alpha$ . Potom pre rovnovážnu pravdepodobnosť  $\rho_\alpha$  platí

$$\rho_\alpha = \prod_{n\mathbf{k}\sigma \in \mathcal{A}} f_{n\mathbf{k}\sigma} \prod_{n\mathbf{k}\sigma \in \mathcal{B}} (1 - f_{n\mathbf{k}\sigma}),$$

kde  $f_{n\mathbf{k}\sigma}$  je Fermiho-Diracovo rovnovážne rozdelenie.

K optickej vodivosti prispievajú také dvojice mnohočasticových stavov  $\alpha$  a  $\beta$ , pre ktoré je maticový element  $\langle \beta | \mathbf{P} | \alpha \rangle$  nenulový. Keďže prípustné stavy  $\alpha$  a  $\beta$  majú v jednočasticovom priblížení presne zadané počty elektrónov v jednotlivých Blochových stavoch, nenulovosť maticového elementu znamená, že mnohočasticové stavy  $\alpha$  a  $\beta$  musia byť takmer identické: všetky jednočasticové stavy sú v oboch stavoch  $\alpha$  a  $\beta$  naraz obsadené alebo naraz prázdne, okrem obsadenia dvoch jednočasticových stavov, povedzme  $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$  a  $|m\mathbf{k}\sigma\rangle$ . Pre konkrétnosť budeme predpokladať, že v mnohočasticovom stave  $\alpha$  je Blochov stav  $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$  obsadený a  $|m\mathbf{k}\sigma\rangle$  je prázdny, kým v mnohočasticovom stave  $\beta$  je Blochov stav  $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$  prázdny a  $|m\mathbf{k}\sigma\rangle$  je obsadený. Všimnime si, že musí byť  $m \neq n$ , pretože inak by stavy  $\alpha$  a  $\beta$  boli identické a zákon zachovania energie  $E_\beta - E_\alpha = \hbar\omega$  by nemohol byť splnený pre fotóny s konečnou frekvenciou.

Nech  $\mathcal{A}$  a  $\mathcal{B}$  sú množiny rovnako obsadených a rovnako neobsadených Blochových stavov v mnohočasticových stavoch  $\alpha$ ,  $\beta$ . Potom pravdepodobnosti mnohočasticových stavov  $\alpha$  a  $\beta$  sú

$$\begin{aligned} \rho_\alpha &= \left[ \prod_{l\mathbf{K}\sigma \in \mathcal{A}} f_{l\mathbf{K}\sigma} \prod_{l\mathbf{K}\sigma \in \mathcal{B}} (1 - f_{l\mathbf{K}\sigma}) \right] \times f_{n\mathbf{k}\sigma} (1 - f_{m\mathbf{k}\sigma}), \\ \rho_\beta &= \left[ \prod_{l\mathbf{K}\sigma \in \mathcal{A}} f_{l\mathbf{K}\sigma} \prod_{l\mathbf{K}\sigma \in \mathcal{B}} (1 - f_{l\mathbf{K}\sigma}) \right] \times (1 - f_{n\mathbf{k}\sigma}) f_{m\mathbf{k}\sigma}. \end{aligned}$$

Sumáciu cez všetky dvojice mnohočasticových stavov  $\alpha$ ,  $\beta$  vo výraze (94) môžeme vykonať nasledovne. Najprv vyberme dvojicu Blochových stavov  $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$  a  $|m\mathbf{k}\sigma\rangle$ , čím je zároveň definované zjednotenie  $\mathcal{A} \cup \mathcal{B}$  množín  $\mathcal{A}$  a  $\mathcal{B}$ . V ďalšom kroku sčítajme cez všetky rozklady  $\mathcal{A} \cup \mathcal{B}$  na  $\mathcal{A}$  a  $\mathcal{B}$ . Napokon sčítajme cez všetky dvojice Blochových stavov  $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$  a  $|m\mathbf{k}\sigma\rangle$ . Po dosadení výrazov pre  $\rho_\alpha$  a  $\rho_\beta$  do (94) teda dostávame

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi e^2}{3m^2\omega\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{m \neq n} |\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn}|^2 (f_{n\mathbf{k}\sigma} - f_{m\mathbf{k}\sigma}) \delta(\varepsilon_{m\mathbf{k}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega) \sum_{\text{rozklady}} \left[ \prod_{l\mathbf{K}\sigma \in \mathcal{A}} f_{l\mathbf{K}\sigma} \prod_{l\mathbf{K}\sigma \in \mathcal{B}} (1 - f_{l\mathbf{K}\sigma}) \right],$$

kde sme uvážili, že  $E_\beta - E_\alpha = \varepsilon_{m\mathbf{k}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}}$  a  $\langle \beta | \hat{\mathbf{P}} | \alpha \rangle = \mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn}$ . Pre sumu cez rozklady však platí

$$\sum_{\text{rozklady}} \left[ \prod_{l\mathbf{K}\sigma \in \mathcal{A}} f_{l\mathbf{K}\sigma} \prod_{l\mathbf{K}\sigma \in \mathcal{B}} (1 - f_{l\mathbf{K}\sigma}) \right] = \prod_{l\mathbf{K}\sigma \in \mathcal{A} \cup \mathcal{B}} [f_{l\mathbf{K}\sigma} + (1 - f_{l\mathbf{K}\sigma})] = 1,$$

kde v prvej rovnosti sme si uvedomili, že rozklady vzniknú explicitným roznásobením binomického súčiny, V druhej rovnosti sme využili, že binomický súčin je súčinom jednotiek.

Pre vodivosť opticky izotropných prostredí pri konečných frekvenciách v priblížení nezávislých elektrónov napokon dostaneme

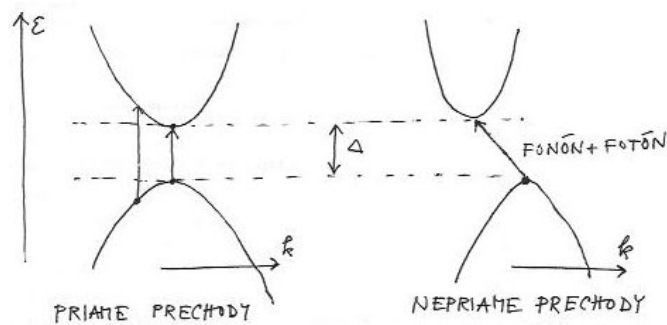
$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{m \neq n} |\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn}|^2 (f_{n\mathbf{k}} - f_{m\mathbf{k}}) \delta(\varepsilon_{m\mathbf{k}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (96)$$

kde sme využili, že rovnovážne Fermiho-Diracovo rozdelenie nezávisí od projekcie spinu, a faktor 2 pochádza od sumácie cez spinový index.

Všimnime si, že straty pri frekvencii  $\omega$  podľa (96) vznikajú ako dôsledok absorpcie fotónov s energiou  $\hbar\omega$ , pričom jeden z elektrónov prejde z “hladiny”  $n\mathbf{k}$  na “hladinu”  $m\mathbf{k}$ . Prechody elektrónov sa teda realizujú iba medzi Blochovými stavmi s tou istou kvázihybnosťou  $\mathbf{k}$ . Ide o prejav zachovania celkovej kvázihybnosti pri fotónmi vyvolaných prechodoch elektrónov medzi jednočasticovými stavmi. Naozaj, hybnosť fotónu je  $q \ll \frac{\pi}{a}$  a oproti kvázihybnostiam elektrónov ju možno zanedbať.

### Priame a nepriame prechody

Skúmame teraz prechody medzi posledným obsadeným (valenčným) pásom a najnižším neobsadeným (vodivostným) pásom izolantov a polovodičov.<sup>88</sup> Treba rozlišovať dva prípady: (i) maximum energie valenčného pásu je v tom istom  $\mathbf{k}$ -bode ako minimum energie vodivostného pásu; (ii) maximá a minimum sú v rôznych bodoch. V prípade (i) sú optické prechody možné už pri energiách  $\hbar\omega$  infinitezimálne väčších ako šírka zakázaného pásu  $\Delta$ . Takéto prechody nazývame **priame**. V prípade (ii) je minimálna energia fotónov potrebná na vykonanie čisto optických prechodov väčšia než  $\Delta$ . Ak však pripustíme procesy, pri ktorých elektrón zmení hybnosť (napr. v dôsledku vyžiarovania alebo absorpcie inej častice-fonónu a pod.), optické prechody budú možné už pri energiách blízkych  $\Delta$ . Takéto prechody nazývame **nepriame**. V našom výklade sa obmedzíme na štúdium priamych prechodov.



Obr. 34: Absorpcia svetla v izolantoch so šírkou zakázaného pásu  $\Delta$  pri teplote  $T \ll \Delta$ . Vľavo: pásová štruktúra  $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k})$  priameho izolantu. Optické prechody sú kinematicky dovolené pre frekvencie  $\hbar\omega \gtrsim \Delta$ . Vpravo: pásová štruktúra nepriameho izolantu. Absorpcia pri  $\hbar\omega \gtrsim \Delta$  je možná napr. pri súčasnej emisii alebo absorpcii fonónu.

### Dovolené a zakázané prechody

Skúmame priame prechody v okolí bodu  $\mathbf{k} = 0$  medzi valenčným pásom s disperzným zákonom elektrónov  $\varepsilon_v(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_v^*}$  a vodivostným pásom s disperziou  $\varepsilon_c(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_c^*} + \Delta$ . Bude nás zaujímať tvar funkcie  $\sigma'(\omega)$  pri frekvenciách blízkych k tzv. **absorpčnej hrane**  $\hbar\omega = \Delta$ .

Študujme najprv maticový element  $\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn}$ , definovaný sumou (95) cez mriežkové vektory  $\mathbf{x}$ , pre malé hybnosti  $\mathbf{k} \approx 0$ , ktoré sú relevantné pre procesy pri energii  $\hbar\omega \gtrsim \Delta$ . V našom výklade budeme

<sup>88</sup>Prechody medzi inými dvojicami pásov sa obvykle dejú pri frekvenciách vyšších ako frekvencia viditeľného svetla.

predpokladať, že Wannierove funkcie  $w_n(\mathbf{r})$  sú silno lokalizované. Maticové elementy  $\int d^3\mathbf{r}w_m^*(\mathbf{r} + \mathbf{x})\mathbf{p}w_n(\mathbf{r})$  medzi Wannierovými orbitálmi vo veľkej vzdialenosti  $\mathbf{x}$  sú potom malé. Preto sa v (95) pri sumácii obmedzíme iba na príspevky od vzdialenosti  $\mathbf{x} = 0$  a od najkratších nenulových vektorov  $\mathbf{x}$ , ktoré spájajú najbližších susedov na mriežke:

$$\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} \approx \int d^3\mathbf{r}w_m^*(\mathbf{r})\mathbf{p}w_n(\mathbf{r}) + \sum_{\text{najbl.susedia}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \int d^3\mathbf{r}w_m^*(\mathbf{r} + \mathbf{x})\mathbf{p}w_n(\mathbf{r}). \quad (97)$$

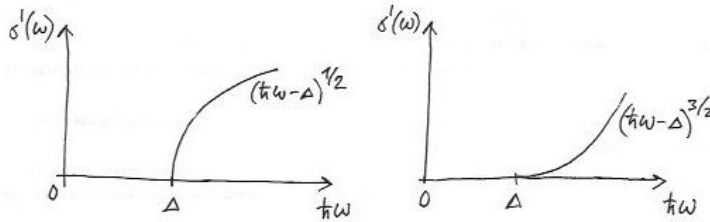
V ďalšom výklade opäť rozlíšime dva prípady:

1. ak  $\int d^3\mathbf{r}w_m^*(\mathbf{r})\mathbf{p}w_n(\mathbf{r}) \neq 0$ , potom maticový element  $\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn}$  možno aproximovať prvým členom rozvoja (97). Tento prípad nazývame **dovoleným prechodom**. Keďže  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ , optické prechody sú dovolené iba medzi Wannierovými orbitálmi s opačnou paritou: napríklad medzi párnymi orbitálmi typu  $s$  a nepárnymi orbitálmi typu  $p$ , podobne ako v atómovej fyzike.

2. ak  $\int d^3\mathbf{r}w_m^*(\mathbf{r})\mathbf{p}w_n(\mathbf{r}) = 0$ , potom v atómovej fyzike by bol takýto prechod nemožný a hovoríme o **zakázanom prechode**. Avšak pretože pravidlá atómovej fyziky nehovoria nič o maticových elementoch  $\int d^3\mathbf{r}w_m^*(\mathbf{r} + \mathbf{x})\mathbf{p}w_n(\mathbf{r})$  pre  $\mathbf{x} \neq 0$ , v tuhej látke sa takýto prechod môže realizovať s konečnou pravdepodobnosťou. Napríklad v atomárne zakázanom prípade, kedy sú Wannierove funkcie oboch pásov párne, musí platiť  $\int d^3\mathbf{r}w_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{x})\mathbf{p}w_n(\mathbf{r}) = -\int d^3\mathbf{r}w_m^*(\mathbf{r} + \mathbf{x})\mathbf{p}w_n(\mathbf{r})$ .<sup>89</sup> Ak ďalej uvážime, že Bravaisova mriežka obsahuje páry bodov  $\mathbf{x}$  a  $-\mathbf{x}$ , pre konečné vlnové vektory  $\mathbf{k}$  dostaneme nenulový maticový element

$$\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} = i \sum_{\text{najbl.susedia}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \int d^3\mathbf{r}w_m^*(\mathbf{r} + \mathbf{x})\mathbf{p}w_n(\mathbf{r}).$$

Inými slovami, atomárne zakázaný prechod môže byť v kryštáli povolený! Vďaka faktoru  $\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$  však pritom pre malé  $k$  platí  $\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} \propto k$ , teda presne v bode  $\mathbf{k} = 0$  je prechod zakázaný.



Obr. 35: Predpovede jednoelektrónovej teórie pre závislosť od frekvencie (v blízkosti absorpčnej hrany  $\Delta$ ) reálnej časti optickej vodivosti v priamych izolantoch (v priblížení nezávislých elektrónov). Vľavo: izolant s dovolenými prechodmi. Do tejto skupiny patria polovodiče typu III-V s valenčnými Wannierovými orbitálmi typu  $p$  a vodivostnými Wannierovými orbitálmi typu  $s$ , napríklad GaAs. Vpravo: izolant so zakázanými prechodmi. Do tejto skupiny patrí napríklad  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ktorého valenčné aj vodivostné Wannierove orbitály sú párne.

### Medzipásové prechody v priblížení nezávislých elektrónov

Ak do Kubovej formuly (96) dosadíme disperzné zákony elektrónov vo valenčnom a vodivostnom páse a ak ďalej nahradíme sumu cez  $\mathbf{k}$  integrálom, dostaneme

$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\mathbf{p}(\mathbf{k})_{vc}|^2 (f_{v\mathbf{k}} - f_{c\mathbf{k}}) \delta\left(\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*} + \Delta - \hbar\omega\right),$$

kde  $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*}$  je tzv. **redukovaná hmotnosť** páru elektrón+diera.

V našej analýze sa obmedzíme na skúmanie (realistického) prípadu, kedy teplota  $T \ll \Delta$ . V takom prípade môžeme písať  $f_{v\mathbf{k}} - f_{c\mathbf{k}} = 1$ . Trojrozmernú integráciu cez  $\mathbf{k}$  teraz vykonajme vo sférických súradniciach, pričom namiesto radiálnej súradnice  $k$  zaveďme energiu  $\varepsilon = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*}$ . Štandardným postupom

<sup>89</sup>Po substitúcii integračnej premennej  $\mathbf{r}$  na  $-\mathbf{r}$  totiž dostaneme  $\int d^3\mathbf{r}w_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{x})\mathbf{p}w_n(\mathbf{r}) = -\int d^3\mathbf{r}w_m^*(-\mathbf{r} - \mathbf{x})\mathbf{p}w_n(-\mathbf{r})$ , kde sme uvážili, že hybnosť  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  sa zmení na  $i\hbar\nabla$ . Ak ďalej využijeme predpoklad o párnosti Wannierových funkcií  $w_n(\mathbf{r}) = w_n(-\mathbf{r})$  a  $w_m(\mathbf{r}) = w_m(-\mathbf{r})$ , dostaneme  $-\int d^3\mathbf{r}w_m^*(-\mathbf{r} - \mathbf{x})\mathbf{p}w_n(-\mathbf{r}) = -\int d^3\mathbf{r}w_m^*(\mathbf{r} + \mathbf{x})\mathbf{p}w_n(\mathbf{r})$ , č.b.t.d.



(pozri napr. I.11,19) dostaneme

$$\int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \int_0^\infty d\varepsilon N(\varepsilon) \int \frac{d\Omega}{4\pi},$$

kde  $d\Omega$  je element priestorového uhla (v  $\mathbf{k}$ -priestore) a  $N(\varepsilon) = \frac{m^*}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{2m^*\varepsilon}$  je tzv. združená hustota stavov pre páry elektrón+diera. Tak dostávame zjednodušenú formulu pre reálnu časť optickej vodivosti

$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega} \int d\varepsilon N(\varepsilon) \overline{|\mathbf{p}(\varepsilon)_{vc}|^2} \delta(\varepsilon + \Delta - \hbar\omega).$$

Symbol  $\overline{|\mathbf{p}(\varepsilon)_{vc}|^2}$  označuje maticový element pri fixovanej energii  $\varepsilon$  stredovaný cez uhly.

#### Dovolené prechody

V tomto prípade použijeme aproximáciu  $\overline{|\mathbf{p}(\varepsilon)_{vc}|^2} \approx |\mathbf{p}(0)_{vc}|^2$ , preto  $\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega} |\mathbf{p}(0)_{vc}|^2 N(\hbar\omega - \Delta)$  a v blízkosti absorpčnej hrany dostávame nasledovnú závislosť optickej vodivosti od frekvencie:

$$\sigma'(\omega) \propto (\hbar\omega - \Delta)^{1/2}, \quad \text{dovolené prechody.}$$

#### Zakázané prechody

V tomto prípade platí  $\overline{|\mathbf{p}(\varepsilon)_{vc}|^2} \propto \varepsilon$ , preto  $\sigma'(\omega) \propto \int d\varepsilon N(\varepsilon) \varepsilon \delta(\varepsilon + \Delta - \hbar\omega)$  a v blízkosti absorpčnej hrany dostávame nasledovnú závislosť optickej vodivosti od frekvencie:

$$\sigma'(\omega) \propto (\hbar\omega - \Delta)^{3/2}, \quad \text{zakázané prechody.}$$

#### Cvičenia

1. Susceptibilitu tesne viazaných elektrónov sme v I.22 charakterizovali pomocou fenomenologických parametrov  $\Omega_j^2$  a  $\omega_j^2$ . Z výsledku pre susceptibilitu v limite nulového tlmenia  $\gamma \rightarrow 0$  nájdite výraz pre reálnu časť optickej vodivosti.
2. Výsledok cvičenia 1 porovnajte s Kubovou formulou (96). Ukážte, že pre prechody medzi extrémne tesne viazanými elektrónmi v Kubovej formule možno zanedbať všetky závislosti od vlnového vektora  $\mathbf{k}$ . Vypočítajte váhu  $\Omega_j^2$  pre prechod  $\hbar\omega_j = \varepsilon_m - \varepsilon_n$  medzi obsadeným pásom  $n$  a neobsadeným pásom  $m$ .
3. Pomocou Kubovej formuly (96) odhadnite príspevok k reálnej časti optickej vodivosti  $\sigma'(\omega)$  kubického izolantu od prechodov medzi valenčným pásom s disperzným zákonom  $\varepsilon_v(\mathbf{k}) = -e_v - 2t_v(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$  a vodivostným pásom s disperzným zákonom  $\varepsilon_c(\mathbf{k}) = e_c + 2t_c(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$ . Predpokladajte, že  $e_v, e_c, t_v, t_c > 0$  a že šírka zakázaného pásu je omnoho väčšia než teplota. Zanedbajte závislosť maticového elementu  $\mathbf{p}(\mathbf{k})_{vc}$  od  $\mathbf{k}$ .
4. Ukážte, že ak vo výraze (96) ponecháme člen  $m = n$ , potom reálna časť vodivosti bude obsahovať singulárny príspevok:  $\sigma'(\omega) = D\delta(\omega) + \sigma'_{\text{reg}}(\omega)$ . Ukážte, že v kovoch je tzv. Drudeho váha  $D$  nenulová. Vypočítajte  $D$  v priblížení voľných elektrónov a výsledok porovnajte s Drudeho formulou v limite  $\tau \rightarrow \infty$ .
5. Riešte úlohu 3 pre prípad, keď valenčný pás je zaplnený iba do polovice.

## 21 Absorpcia na excitónoch a prímiesných stavoch

V prvej časti tejto prednášky zavedieme pojem excitón a preskúmame medzipásové prechody s uvažovaním interakčných efektov. V druhej časti popíšeme absorpciu na prímiesných stavoch.

### Excitóny

Výsledkom absorpčného procesu je vznik elektrónu vo vodivostnom páse a diery vo valenčnom páse. Tieto dva objekty majú opačný náboj a preto sa priťahujú coulombovskou silou. Môže teda nastať situácia, kedy elektrón a diera vytvoria viazaný stav. Takýto stav je neutrálnou časticou a nazýva sa excitón.

Skúmame väzobnú energiu a vlnovú funkciu excitónu. Nech súradnica elektrónu je  $\mathbf{r}_e$  a súradnica diery, ktorú budeme popisovať v dierovom jazyku,<sup>90</sup> je  $\mathbf{r}_v$ . V kváziklasickom priblížení možno

<sup>90</sup>Absenciu elektrónu s hybnosťou  $\hbar\mathbf{k}_e$  v dierovom jazyku popisujeme ako prítomnosť diery s hybnosťou  $\hbar\mathbf{k}_h = -\hbar\mathbf{k}_e$  a nábojom  $+e$ , pozri napr. I.19. Energia takejto diery je  $\varepsilon_{vh}(\mathbf{k}_h) = -\varepsilon_v(\mathbf{k}_e) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}_e^2}{2m_v^*}$ . Poloha a aj rýchlosť častice sú v elektrónovom aj dierovom jazyku rovnaké.

hamiltonián systému elektrón+diera v polovodiči s energetickou medzerou  $\Delta$  písať v tvare

$$H_{\text{exc}} = -\frac{\hbar^2}{2m_v^*} \nabla_v^2 - \frac{\hbar^2}{2m_c^*} \nabla_c^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} + \Delta,$$

kde sme zaviedli relatívnu súradnicu  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_v - \mathbf{r}_c$ .

Máme teda riešiť Schrödingerovu rovnicu  $H_{\text{exc}}\psi(\mathbf{r}_v, \mathbf{r}_c) = E\psi(\mathbf{r}_v, \mathbf{r}_c)$ . Túto rovnicu budeme riešiť prechodom od súradníc  $\mathbf{r}_v, \mathbf{r}_c$  k dvojici nových súradníc: k relatívnej súradnici  $\mathbf{r}$  a k súradnici ťažiska

$$\mathbf{R} = \frac{m_v^* \mathbf{r}_v + m_c^* \mathbf{r}_c}{m_v^* + m_c^*}.$$

Ak teraz zavedieme ťažiskovú hybnosť  $\mathbf{P} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}$  a relatívnu hybnosť  $\mathbf{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ , potom hamiltonián systému elektrón+diera možno písať v tvare

$$H_{\text{exc}} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} + \Delta,$$

kde  $M = m_v^* + m_c^*$  je celková hmotnosť a  $m^*$  je redukovaná hmotnosť páru elektrón+diera.

Všimnime si, že hamiltonián  $H_{\text{exc}}$  nezávisí explicitne od polohy ťažiska  $\mathbf{R}$ . Preto celková hybnosť excitónu je zachovávaajúcou sa veličinou a Schrödingerovu rovnicu  $H_{\text{exc}}\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  možno riešiť ansatzom  $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r})$ , kde  $\hbar\mathbf{K}$  je hybnosť excitónu ako celku. Interná vlnová funkcia excitónu  $\varphi(\mathbf{r})$  pritom musí spĺňať nasledovnú vodíku podobnú Schrödingerovu rovnicu

$$\left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2m^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} \right] \varphi(\mathbf{r}) = \epsilon\varphi(\mathbf{r}), \quad (98)$$

s vlastnými energiami viazaných stavov  $\epsilon_n = -\frac{\epsilon_B^*}{n^2}$  pre  $n = 1, 2, \dots$ , kde  $\epsilon_B^* = \frac{m^*}{m\epsilon_s^2} \times 13.6$  eV. Celková energia excitónu  $\epsilon_{n\mathbf{K}} = \frac{\hbar^2\mathbf{K}^2}{2M} + \Delta + \epsilon_n$  je súčtom kinetickej energie pohybu ťažiska excitónu a energie vnútorného stavu excitónu. V základnom stave je energia excitónu  $\Delta - \epsilon_B^*$  a polomer excitónu  $a_B^* = \frac{m\epsilon_s}{m^*} a_B$ , kde  $a_B$  je Bohrov polomer.

Napríklad v priamom polovodiči GaAs majú hmotnosti elektrónov a dier hodnoty  $m_c^* \approx 0.067m$  a  $m_v^* \approx 0.2m$ , takže redukovaná hmotnosť páru elektrón+diera je  $m^* \approx 0.05m$ . Keďže statická permitivita GaAs je  $\epsilon_s \approx 12.8$ , pre väzobnú energiu excitónu dostávame  $\epsilon_B^* \approx 4$  meV, čo je omnoho menej ako šírka zakázaného pásu  $\Delta \approx 1.5$  eV. Pre polomer excitónu dostaneme odhad  $a_B^* \approx 13$  nm, čo je omnoho viac ako mriežková konštanta 0.56 nm.<sup>91</sup>

Ak je polomer excitónu  $a_B^*$  veľký v porovnaní s mriežkovou konštantou, kváziklasické priblíženie je oprávnené. Takýto excitón nazývame **Wannierov**. V opačnej limite možno malé (tzv. **Frenkel'ove**) excitóny popísať ako vzбудený stav jediného atómu. V takom prípade náš odhad väzbovej energie excitónu samozrejme neplatí a väzbová energia je oveľa väčšia.

### Medzipásové prechody v izolantoch s uvážením excitónových efektov<sup>92</sup>

V tomto odstavci ukážeme, že pri frekvenciách  $\hbar\omega < \Delta$  bude existovať konečný príspevok k optickej vodivosti od viazaných excitónových stavov. Ukážeme tiež, že interakčné efekty zmenia aj absorpčné kontinuum pri  $\hbar\omega \gtrsim \Delta$ . Uvidíme, že rozdiely oproti teórii s neinteragujúcimi elektrónmi sú veľké iba blízko absorpčnej hrany, t.j. pre  $|\hbar\omega - \Delta| \sim \epsilon_B^*$ , pozri obrázok 36. Excitóny sú preto opticky pozorovateľné iba pri nízkych teplotách, kedy tepelná neurčitnosť energie  $T < \epsilon_B^*$ .

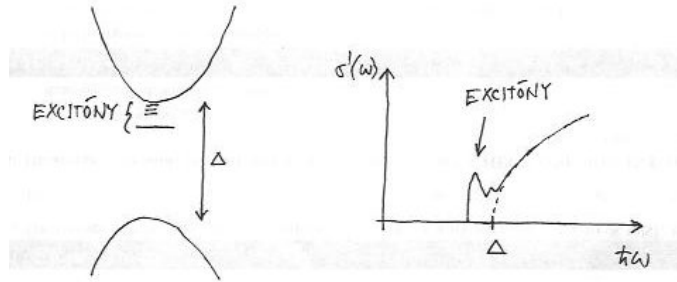
Obmedzíme sa na prípad dokonalého izolantu s priamymi dovolenými optickými prechodmi medzi stavmi z valenčného pásu  $v$  a vodivostného pásu  $c$  a budeme predpokladať, že teplota je omnoho nižšia ako šírka zakázaného pásu  $\Delta$ . V takom prípade bude v rovnováhe obsadený iba mnohočasticový základný stav  $|0\rangle$ , ktorý budeme aproximovať stavom s plne obsadeným valenčným pásom a prázdny vodivostným pásom.<sup>93</sup> Kubova formula (94) sa preto zjednoduší na tvar

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi e^2}{3m^2\omega\mathcal{V}} \sum_{\beta \neq 0} |\langle \beta | \mathbf{P} | 0 \rangle|^2 \delta(E_\beta - E_0 - \hbar\omega),$$

<sup>91</sup>Iný učebnicový príklad priameho dovoleného prechodu sa realizuje v CdTe s väzobnou energiou excitónu  $\epsilon_0 = 10.1$  meV, pozri linky.

<sup>92</sup>Tento odstavce je napísaný podľa článku R. J. Elliott, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).

<sup>93</sup>Je dobré si uvedomiť, že tento stav nie je skutočným vlastným stavom systému, ak zahrnieme aj coulombové interakcie medzi elektrónmi. Ak však energetická medzera  $\Delta$  je omnoho väčšia než coulombové interakcie, potom nami uvažovaný stav bude dobrým priblížením k skutočnému základnému stavu.



Obr. 36: Vľavo: jednočasticové disperzné zákony  $\varepsilon_{c,v} = \varepsilon_{c,v}(k)$  pre valenčný a vodivostný pás priameho izolantu; maximum valenčného pásu má energiu  $\varepsilon_v(0) = 0$ . V tom istom obrázku sú znázornené aj energie Wannierových excitónov, t.j. viazaných stavov častica+diera. Vpravo: Reálna časť optickej vodivosti priameho polovodiča s dovoleným prechodom v blízkosti absorpčnej hrany (po uvážení interakčných efektov medzi elektrónom a dierou).

kde sumácia beží cez všetky excitované stavy  $|\beta\rangle$ , pre ktoré je maticový element  $\langle\beta|\mathbf{P}|0\rangle$  nenulový. Z explicitného tvaru operátora celkovej hybnosti (95) a z postulovaného tvaru základného stavu  $|0\rangle$  vyplýva, že stavy  $|\beta\rangle$  musia vzniknúť zo stavu  $|0\rangle$  excitovaním elektrónu s danou hybnosťou  $\mathbf{k}$  z pásu  $n$  do pásu  $m$ , t.j. musia byť typu  $c_{m\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{n\mathbf{k}\sigma}|0\rangle$ . Keďže sa zaujímate o oblasť frekvencií  $\hbar\omega \sim \Delta$ , pásové indexy musíme voliť nasledovne:  $m = c$  a  $n = v$ . Spinový index môže nadobúdať dve hodnoty  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ , ale hodnota tohto indexu nijako neovplyvní naše úvahy. Preto sa v ďalšom výklade pre jednoduchosť obmedzíme na analýzu bezspinového problému a prítomnosť spinu zahrnieme pomocou faktora 2 v Kubovej formule.

Vlastné stavy  $|\beta\rangle$  s jedným párom elektrón+diera zapíšeme ako nasledovné lineárne kombinácie stavov  $c_{c\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}}|0\rangle$ :

$$|\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}} c_{c\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}}|0\rangle,$$

kde  $\mathcal{N}$  je počet elementárnych buniek v skúmanom kryštáli. Z požiadavky normovanosti  $\langle\beta|\beta\rangle = 1$  vyplýva normovacia podmienka  $\frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ . Ak Blochove stavy  $|n\mathbf{k}\rangle$  budeme reprezentovať ako lineárne kombinácie Wannierových stavov  $|n\mathbf{R}\rangle$  v bunke  $\mathbf{R}$  s im príslušnými kreačnými a anihilačnými operátormi, dostaneme nasledovný vzťah medzi blochovskými a wannierovskými kreačnými a anihilačnými operátormi:

$$c_{n\mathbf{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c_{n\mathbf{R}}^\dagger; \quad c_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c_{n\mathbf{R}}.$$

Pomocou wannierovských operátorov preto možno stav  $|\beta\rangle$  zapísať nasledovne:

$$|\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{r}_c \mathbf{r}_v} \varphi(\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_v) c_{c\mathbf{r}_c}^\dagger c_{v\mathbf{r}_v}|0\rangle,$$

kde  $\varphi(\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_v) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_v)}$  je obálková vlnová funkcia páru s elektrónom vo Wannierovom orbitáli typu  $c$  v mriežkovom bode  $\mathbf{r}_c$  a dierou vo Wannierovom orbitáli typu  $v$  v mriežkovom bode  $\mathbf{r}_v$ . Vnútna vlnová funkcia excitónu  $\varphi(\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_v)$  pritom závisí len od relatívnej polohy  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_c - \mathbf{r}_v$  elektrónu a diery<sup>94</sup>. Pre systémy s redukovanou hmotnosťou  $m^*$  páru elektrón+diera ju možno určiť riešením Schrödingerovej rovnice (98) kde  $E_\beta - E_0 = \Delta + \varepsilon$  je excitačná energia páru častica+diera.

Maticový element  $\langle\beta|\mathbf{P}|0\rangle$  je určený vlnovou funkciou páru,  $\langle\beta|\mathbf{P}|0\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}(\mathbf{k})_{cv} \langle\beta|c_{c\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}(\mathbf{k})_{cv} \varphi_{\mathbf{k}}^*$ . Ak ďalej využijeme, že prechod  $v \rightarrow c$  je dovolený, a teda  $\mathbf{p}(0)_{cv} \neq 0$ , odtiaľto dostaneme<sup>95</sup>

$$\langle\beta|\mathbf{P}|0\rangle \approx \mathbf{p}(0)_{cv} \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^* = \mathbf{p}(0)_{cv} \sqrt{\mathcal{N}} \varphi^*(0),$$

<sup>94</sup>Keďže celková hybnosť stavu  $|\beta\rangle$  je nulová, ťažisko excitónu sa nachádza v stave s nulovou hybnosťou. Všimnime se tiež, že vlnová funkcia interného pohybu je normovaná:  $\sum_{\mathbf{r}} |\varphi(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\mathcal{N}^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{k}}^* \varphi_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ .

<sup>95</sup>Medzipásový maticový element  $\mathbf{p}(\mathbf{k})_{cv}$  sme pritom nahradili jeho hodnotou  $\mathbf{p}(0)_{cv} \neq 0$  pre  $k = 0$ . Predpokladali sme totiž, že amplitúda  $\varphi_{\mathbf{k}}$  je nezanedbateľná iba pre malé vlnové vektory  $\mathbf{k} \approx 0$ . Keďže nezanedbateľný príspevok dávajú iba vlnové vektory porovnateľné s prevrátenou hodnotou rozmeru internej vlnovej funkcie  $\varphi(\mathbf{r})$ , tento predpoklad je splnený pre rozptylové stavy alebo pre slabo viazané Wannierove excitóny.

prícom v druhej rovnici sme maticový element prepísali pomocou obáľkovej vnútornej vlnovej funkcie  $\varphi(\mathbf{r} = 0)$ . Ak stavy  $|\beta\rangle$  očísľujeme indexom  $n$ , ich vnútorné vlnové funkcie označíme  $\varphi_n(\mathbf{r})$  a ich excitačné energie označíme  $\Delta + \varepsilon_n$ , potom pre optickú vodivosť napokon dostaneme

$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega v_0} |\mathbf{p}(0)_{cv}|^2 \sum_n |\varphi_n(0)|^2 \delta(\Delta + \varepsilon_n - \hbar\omega), \quad (99)$$

kde faktor 2 pochádza od sumácie cez spiny a  $v_0 = \frac{V}{N}$  je objem jednotkovej bunky kryštálu.

Z kvantovej mechaniky vieme, že hamiltonián systému častica+diera (98) má vlastné stavy dvoch typov: viazané stavy s energiou  $\varepsilon < 0$  a rozptyľové stavy s energiou  $\varepsilon > 0$ . Spektrum viazaných stavov je pritom diskkrétne a spektrum rozptyľových stavov je spojité. Príspevky oboch typov stavov k optickej vodivosti (99) preskúmame osobitne.

#### Príspevok od viazaných stavov

Keďže úloha (98) má sférickú symetriu, jej riešenie je vhodné hľadať prechodom k sférickým súradniciam  $\mathbf{r} = (r, \vartheta, \varphi)$  v tvare nasledovného ansatzu:  $\varphi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ , kde  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  sú sférické funkcie. Schrödingerova rovnica pre radiálnu vlnovú funkciu  $R(r)$  potom nadobudne tvar

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m^*}{\hbar^2} \left( \varepsilon + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} \right) R - \frac{l(l+1)}{r^2} R = 0.$$

Do formuly pre optickú vodivosť vstupuje hodnota vlnovej funkcie pre  $r \rightarrow 0$ , skúmame preto správanie funkcie  $R(r)$  v tejto limite. Hľadáme riešenie rovnice pre  $R(r)$  v tvare  $R(r) \sim r^\nu$ . Aby bola rovnica splnená, musí platiť  $\nu(\nu+1) = l(l+1)$ , t.j. musí byť  $\nu = l$  alebo  $\nu = -(l+1)$ . Pre  $l \geq 1$  sa však záporné hodnoty  $\nu$  dajú vylúčiť, pretože vedú k vlnovým funkciám, ktoré nemožno normalizovať kvôli divergencii v bode  $r = 0$ . Teda ak  $l \geq 1$ , potom  $R(r) \sim r^l$  a vlnová funkcia je nulová v bode  $r = 0$ . Ukázali sme teda, že k optickej vodivosti môžu prispievať iba izotropne riešenia s  $l = 0$ ,  $\varphi(\mathbf{r}) = R(r)$ , ktorých vlnové funkcie spĺňajú rovnicu

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m^*}{\hbar^2} \left( \varepsilon + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} \right) R = 0. \quad (100)$$

Rovnica (100) je rovnicou pre vlastné stavy  $R(r)$  a vlastné energie  $\varepsilon$ . Riešenia rovnice (100) so zápornou energiou vytvárajú dobre známe diskkrétne spektrum atómu vodíka. Vlastné stavy a ich energie možno očíslovať indexom  $n = 1, 2, \dots$ , pričom pre vlastné energie platí  $\varepsilon_n = -\frac{\varepsilon_B^*}{n^2}$ . Príslušné vlnové funkcie sú obvykle normované ako  $\int d^3\mathbf{r} |R_n(\mathbf{r})|^2 = 1$  a v takom prípade nadobúdajú v bode  $r = 0$  hodnoty

$$|R_n(0)|^2 = \frac{1}{\pi(a_B^*)^3 n^3}.$$

My však pracujeme s normalizáciou  $\sum_{\mathbf{R}} |\varphi_n(\mathbf{R})|^2 = 1$ , preto dostávame  $|\varphi_n(0)|^2 = v_0 |R_n(0)|^2$ . Po dosadení týchto výsledkov do (99) a využítí identity  $\varepsilon_B^* = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s a_B^*}$  pre optickú vodivosť pri frekvenciách  $\hbar\omega < \Delta$  napokon dostaneme

$$\sigma'(\omega) = \frac{8\pi\epsilon_0\epsilon_s}{3\omega} \frac{|\mathbf{p}(0)_{cv}|^2}{(ma_B^*)^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\varepsilon_B^*}{n^3} \delta\left(\Delta - \frac{\varepsilon_B^*}{n^2} - \hbar\omega\right); \quad \hbar\omega < \Delta. \quad (101)$$

K absorpcii svetla teda dochádza pri sade frekvencií  $\hbar\omega = \Delta - \frac{\varepsilon_B^*}{n^2}$ , ktoré sa s rastom  $n$  nahusťujú, ale váha jednotlivých príspevkov klesá ako  $\sim \frac{1}{n^3}$ . Pri frekvencii  $\hbar\omega = \Delta - \varepsilon$  v limite  $\varepsilon \rightarrow 0^+$  môžeme sumu v (101) odhadnúť ako integrál:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\varepsilon_B^*}{n^3} \delta\left(\varepsilon - \frac{\varepsilon_B^*}{n^2}\right) \approx \int dx \frac{2\varepsilon_B^*}{x^3} \delta\left(\varepsilon - \frac{\varepsilon_B^*}{x^2}\right) = \frac{2\varepsilon_B^*}{x_0^3} \frac{1}{\left|\frac{2\varepsilon_B^*}{x_0^3}\right|} = 1,$$

kde sme pri integrovaní použili formalku  $\int dx f(x)\delta(g(x)) = \sum_i \frac{f(x_i)}{|g'(x_i)|}$ , v ktorej sa sumuje cez riešenia  $x_i$  rovnice  $g(x) = 0$ ; riešenie rovnice  $\varepsilon = \frac{\varepsilon_B^*}{x^2}$  sme pritom označili  $x_0$ . To znamená, že keď sa frekvencia  $\hbar\omega$

blíži zdola k naivne očakávanej absorpčnej hrane  $\Delta$ , optická vodivosť  $\sigma'(\omega)$  nadobúda konečnú hodnotu.

### Príspevok od rozptylových stavov

Ak v Schrödingerovej rovnici (98) zanedbáme interakciu medzi elektrónom a dierou, potom pohyb elektrónu a diery je úplne nekorelovaný a  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  je riešením<sup>96</sup> s energiou  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$ . Teda máme  $|\varphi_{\mathbf{k}}(0)|^2 = \frac{1}{N}$  a Kubova formula (99) sa redukuje na výsledok pre nezávislé elektróny uvedené v predošlej kapitole, podľa ktorého  $\sigma'(\omega) = 0$  pre  $\hbar\omega \rightarrow \Delta^+$ . Aby sme dostali fyzikálne zmyslupnejší výsledok so spojitou funkciou  $\sigma'(\omega)$  v bode  $\hbar\omega = \Delta$ , musíme preto zahrnúť interakčné efekty aj pri popise rozptylových stavov.

Rozptylové riešenia si môžeme predstaviť ako spojitou deformované rovinné vlny, pričom deformácia je veľká v oblasti malých vzdialeností elektrón-diera a deformácia mizne v limite veľkých vzdialeností, kde teda vlnová funkcia prechádza do rovinnnej vlny. Rozptylové riešenia preto môžeme očíslovať vlnovým vektorom  $\mathbf{k}$ , t.j. máme skúmať funkcie  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Všimnime si ďalej, že keďže interakčný potenciál je nulový v limite veľkých vzdialeností  $\mathbf{r}$ , energia riešenia  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  je totožná s energiou  $k$  nemu príslušnej rovinnnej vlny, t.j.  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$ . Preto hustota rozptylových stavov je totožná s hustotou stavov  $N(\varepsilon) = \frac{m^*}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m^* \varepsilon}$  v neinteragujúcom prípade.

To však neznamená, že aj vlnová funkcia  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  je rovnaká ako v neinteragujúcom prípade. Pre coulombovský rozptyl sa dá ukázať, že hustota pravdepodobnosti  $|\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$  má pre  $\mathbf{r} = 0$  hodnotu

$$|\varphi_{\mathbf{k}}(0)|^2 = \frac{1}{N} \times f(\alpha); \quad f(\alpha) = \frac{\alpha e^\alpha}{\sinh \alpha},$$

kde parameter  $\alpha = \pi \sqrt{\frac{\varepsilon_B^*}{\varepsilon}}$  závisí od energie rozptylového stavu. Teda hustota pravdepodobnosti súčasného výskytu elektrónu a diery v danom bode priestoru je v interagujúcom prípade navýšená faktorom  $f(\alpha)$  oproti voľným elektrónom a dieram, pre ktoré platí  $|\varphi_{\mathbf{k}}(0)|^2 = \frac{1}{N}$ . Navýšenie pravdepodobnosti závisí iba od energie relatívneho pohybu: pre vysoké energie  $\alpha \ll 1$  je korekčný faktor  $f(\alpha) \approx 1$ , ale pre nízke energie  $\alpha \gg 1$  je  $f(\alpha) \approx 2\alpha \gg 1$ . Tento výsledok je v zhode s intuitívnou predstavou, že pri pomalom vzájomnom pohybe sa elektrón preferenčne zdržiava v blízkosti diery, ktorá ho priťahuje.

Ak uvážime, že pre spojitú spektrum treba vo výraze (99) urobiť substitúciu  $\sum_n \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} = \mathcal{V} \int d\varepsilon N(\varepsilon)$ , potom s uvážením korekčného faktora  $f(\alpha)$  pre optickú vodivosť v oblasti  $\hbar\omega > \Delta$  dostávame výsledok

$$\sigma'(\omega) = \frac{8\pi\epsilon_0\epsilon_s}{3\omega} \frac{|\mathbf{p}(0)_{cv}|^2}{(ma_B^*)^2} \frac{1}{1 - \exp\left[-2\pi\sqrt{\frac{\varepsilon_B^*}{\hbar\omega - \Delta}}\right]}; \quad \hbar\omega > \Delta. \quad (102)$$

Porovnaním výsledkov (101) a (102) ľahko nahliadneme, že výsledná funkcia  $\sigma'(\omega)$  je spojitá na absorpčnej hrane, t.j. v bode  $\hbar\omega = \Delta$ . Interakčné efekty kvalitatívne menia tvar spektra v prípade, že energia  $|\hbar\omega - \Delta|$  je porovnateľná s excitónovou väzbovou energiou  $\varepsilon_B^*$ . V tomto frekvenčnom intervale pozorujeme dodatočnú absorpciu svetla oproti predpovedi pre neinteragujúce elektróny. Pokiaľ však  $|\hbar\omega - \Delta| \gg \varepsilon_B^*$ , potom interakčné efekty možno zanedbať.

### Absorpcia na defektoch

V prípade, že zakázaný pás  $\Delta$  medzi valenčným a vodivostným pásom je široký a leží v UV oblasti, bude materiál bez defektov priehľadný a bezfarebný. V okolí defektov však môže vzniknúť sada lokalizovaných stavov a prechody medzi nimi sa môžu nachádzať vo viditeľnej oblasti, čo povedie na sfarbenie kryštálu.

Typickým príkladom sú tzv. F-centrá (farebné centrá) v iónových kryštáloch, ktoré sú obvykle tvorené vakanciami v podmriežke záporných iónov. Napríklad v NaCl vznikajú vakancie po atómoch Cl. Keďže chlór opúšťa kryštál ako neutrálny atóm, po jeho odchode ostáva v kryštáli jeden nadbytočný elektrón, ktorý mal patriť iónu  $\text{Cl}^-$ . Tento elektrón bude dominantne lokalizovaný v (prázdnych) orbitáloch 3s na šiestich atómoch z podmriežky Na susediacich s vakanciou. Tunelovaním elektrónu medzi týmito šiestimi orbitálmi vznikne sada lokalizovaných hladín pre nadbytočný elektrón. Prechody medzi

<sup>96</sup>Opäť pracujeme v normalizácii  $\sum_{\mathbf{R}} |\varphi_n(\mathbf{R})|^2 = 1$ .

základnou hladinou so symetriou  $s$  a tromi excitovanými hladinami so symetriou  $p$  v F-centre kryštálu NaCl ležia pri  $\hbar\omega \approx 2.7$  eV, t.j. vo viditeľnej oblasti.

Iným príkladom sú prímiesné atómy s čiastočne zaplnenou šupkou 3d. V tomto prípade sa (vďaka rozštiepeniu kryštálovým poľom, pozri prednášku 14) vo viditeľnej oblasti môžu nachádzať prechody medzi rôznymi elektrónovými konfiguráciami čiastočne zaplnenej 3d šupky.<sup>97</sup> Napríklad čistý korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je bezfarebný izolant.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s prímiesou chrómu sa nazýva rubín a je červený, pretože prechody v rámci 3d šupky iónu  $\text{Cr}^{3+}$  sa nachádzajú pri frekvenciách  $\hbar\omega \approx 2.3$  eV a  $\hbar\omega \approx 3.1$  eV.

### Cvičenia

1. Pri akej celkovej hybnosti  $\hbar\mathbf{K}$  nadobúda minimum energia excitónu v nepriamych izolantoch?
2. Skúmame jednorozmerný izolant s dvomi orbitálmi  $v$  a  $c$  na bod mriežky, delokalizáciou ktorých vzniknú pásy s disperznými zákonmi  $\varepsilon_v(k) = -e_v - 2t_v \cos ka$  a  $\varepsilon_c(k) = e_c + 2t_c \cos ka$ . Spinový stupeň voľnosti elektrónov neuvažujeme. Coulombovské odpudzovanie zohľadnime iba ak sa dva elektróny nachádzajú v tom istom bode mriežky - v takom prípade nech energia systému narastie o  $U$ . Vlnovú funkciu základného stavu označme  $|GS\rangle$ . Pod Frenkelovým excitónom s hybnosťou  $k$  rozumieme stav  $|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikna} c_n^\dagger v_n |GS\rangle$ . V limite  $U \gg t_v, t_c$  nájdite energiu stavu  $|k\rangle$ .
- 3.\* Výsledky (101,102) popisujú ideálne meranie v idealizovanom systéme. Predpokladajte, že experimentálnu optickú vodivosť  $\tilde{\sigma}'(\omega)$  možno z teoretickej vodivosti  $\sigma(\omega)$  dostať pomocou vzťahu  $\tilde{\sigma}'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\nu K(\nu - \omega)\sigma(\nu)$ , kde  $K(x)$  popisuje "rozmazanie" experimentálnych dát, ktoré možno popísať vhodne zvolenou funkciou podobnou Diracovej delta funkcii  $\delta(x)$ , napríklad lorentziánom alebo gaussiánom so šírkou (rozmazaním)  $\gamma$ , pričom  $\int_{-\infty}^{\infty} d\nu K(\nu) = 1$ . Preskúmajte tvar funkcie  $\tilde{\sigma}'(\omega)$  pre rôzne hodnoty  $\hbar\gamma/\varepsilon_B^*$  a výsledky porovnajte s experimentálnymi dátami pre CdTe, pozri linky.
4. V akej frekvenčnej oblasti ležia prechody medzi rôznymi viazanými stavmi elektrónov v prímiesných atómoch v polovodičoch, napr. v systéme Si:P?
5. Skúmajte nasledovný jednoduchý model pre F-centrum. Elektrón nech tuneluje medzi 3s stavmi na šiestich atómoch Na okolo vakancie v podmriežke Cl. Amplitúdy tunelovania medzi všetkými dvojicami najbližších atómov nech sú  $-t$ . Nájdite spektrum elektrónu v takomto prímiesnom stave. Rozhodnite medzi ktorými stavmi budú existovať dovolené prechody.

## 22 Luminiscencia 1

V tejto prednáške začneme skúmať procesy inverzné k absorpcii svetla: budeme sa zaoberať emisiou svetla materiálmi. Pri konečnej teplote sa každé teleso stáva zdrojom tepelného elektromagnetického žiarenia. O luminiscencii však hovoríme iba v prípade, ak žiari vzorka vzbudená do nerovnovážneho stavu. Zdrojom vybudenia môže byť napr. chemická reakcia (vtedy hovoríme o chemoluminiscencii), mechanické namáhanie (piezoluminiscencia), ožiarenie vzorky (fotoluminiscencia), aplikované elektrické pole (elektroluminiscencia), atď.

Najprv z hľadiska termodynamiky preskúmame vzťah medzi procesmi absorpcie a emisie, potom sformulujeme kvantovú teóriu svetla a použijeme ju pri výpočte doby života excitovaných stavov, a napokon kvalitatívne popíšeme luminiscenciu v systémoch s lokalizovanými elektrónmi.

### Spontánna a stimulovaná emisia

Najprv skúmame modelový systém pozostávajúci z elektrónového podsystemu a z fotónového podsystemu, v ktorom elektróny môžu obsadzovať dve hladiny  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ , kým fotóny majú fixovanú hybnosť a polarizáciu a nesú energiu  $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ . Predpokladajme navyše, že fotón môžu byť absorbovaný za súčasnej excitácie elektrónov zo stavu 1 do stavu 2, t.j. že príslušný maticový element je nenulový.

Predpokladajme, že modelový systém je v stave termodynamickej rovnováhy. To znamená, že počet fotónov sa nemôže meniť v čase. Rovnováhu treba chápať ako dynamickú, t.j. procesy emisie a absorpcie bežia, ale tak, že sa navzájom kompenzujú.

Pravdepodobnosť absorpcie  $P_{12}$  fotónu bude úmerná počtu fotónov, počtu elektrónov na dolnej hladine a počtu voľných horných hladín:

$$P_{12} = B_{12}n(\omega)f_1(1 - f_2),$$

<sup>97</sup>Tieto prechody sa stanú dovolenými, ak kryštálové pole nemá centrum inverzie, pretože vtedy 3d orbitály nebudú popísané dokonale párnymi vlnovými funkciami.

kde  $n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1}$  je Boseho-Einsteinova distribučná funkcia pre fotóny a  $f_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/T} + 1}$  sú Fermiho distribučné funkcie pre elektróny s chemickým potenciálom  $\mu$ . Koefficient absorpcie  $B_{12}$  je úmerný sile väzby medzi elektrónmi a fotónmi a nezávisí od teploty.

Pravdepodobnosť emisie bude podľa Einsteina pozostávať z dvoch členov:

$$P_{21} = Af_2(1 - f_1) + B_{21}n(\omega)f_2(1 - f_1).$$

Prvý člen je úmerný počtu elektrónov na hornej hladine a počtu voľných hladín. Tento člen popisuje tzv. **spontánnu emisiu**. Príslušný koeficient  $A$  je opäť nezávislý od teploty. Druhý člen, úmerný počtu fotónov, popisuje Einsteinom zavedený proces **stimulovanej emisie**. Ako uvidíme, existencia termodynamickovej rovnováhy si vyžaduje prítomnosť tohto netriviálneho člena. Opäť pritom predpokladáme, že koeficient  $B_{21}$  je nezávislý od teploty.

V termodynamickovej rovnováhe musia byť procesy emisie a absorpcie v rovnováhe, t.j. musí platiť  $P_{12} = P_{21}$ . Ak využijeme identitu

$$\frac{f_2(1 - f_1)}{f_1(1 - f_2)} = e^{-\hbar\omega/T},$$

ktorá vyplýva z explicitného tvaru funkcií  $f_1, f_2$  a z podmienky  $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ , po úprave môžeme podmienku rovnováhy  $P_{12} = P_{21}$  zapísať v tvare

$$A = \frac{e^{\hbar\omega/T} B_{12} - B_{21}}{e^{\hbar\omega/T} - 1}.$$

Teraz vidno, že ak koeficient  $A$  má byť nezávislý od teploty, potom musí byť  $B_{12} = B_{21} = B$ , t.j. musí existovať stimulovaná emisia. Potom navyše platí  $A = B$  a pravdepodobnosti absorpcie a emisie možno zapísať v tvare

$$P_{12} = Bn(\omega)f_1(1 - f_2); \quad P_{21} = B[n(\omega) + 1]f_2(1 - f_1).$$

Naučili sme sa teda, že nenulová absorpcia implikuje konečnú emisiu. Absorpcia je úmerná  $n(\omega)$  a emisia je úmerná  $n(\omega) + 1$ . Tento výsledok platí pre emisiu a absorpciu akejkoľvek bozónovej častice (okrem fotónov napríklad pre fonóny, magnóny, atď.) a pre systém elektrónov a fonónov sme ho v III.8 odvodili bez odvolávok na termodynamiku metódou druhého kvantovania.

## Kvantová teória svetla

Kvantový popis svetla sa podobá na kvantovú teóriu fonónov. Hlavný technický rozdiel je v tom, že v prípade fonónov kmitá mriežka atómov, kým v prípade fotónov kmitá kontinuum. Preto najprv ukážeme, ako možno kvantovo popísať elastické kontinuum a až potom sa budeme venovať teórii fotónov.

### Kmity 1D kontinua

Skúmame 1D reťazku atómov s hmotnosťami  $M$ , výchylkami  $u_n$  a mriežkovou konštantou  $a$ . Lagranžián sústavy nech má tvar

$$L = \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2 - \frac{M\Omega^2}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2.$$

Ak teraz budeme sumy interpretovať ako integrály, potom lagranžián môžeme zapísať ako integrál z hustoty lagranžiánu  $\mathcal{L}$ ,  $L = \int dx \mathcal{L}$ , kde

$$\mathcal{L} = \frac{\rho}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 - \frac{\rho v^2}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2, \quad (103)$$

pričom  $v = \Omega a$  je rýchlosť zvuku,  $\rho = M/a$  je hustota hmotnosti,  $u(x)$  je pole výchyliek a  $u'$  je priestorová derivácia. Od hustoty lagranžiánu, ktorý je funkciou  $\mathcal{L} = \mathcal{L}(\dot{u}, u')$ , prejdeme k hamiltonovskému formalizmu definovaním hustoty impulzu  $\Pi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}} = \rho \dot{u}$ . Pre hustotu hamiltoniánu  $\mathcal{H} = \Pi \dot{u} - \mathcal{L}$  dostávame

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\rho} \Pi^2 + \frac{1}{2} v^2 (u')^2, \quad (104)$$

kde  $v = \Omega a$  je rýchlosť zvuku. Ku kvantovej teórii prejdeme zavedením komutačných vzťahov medzi polohou a hybnosťou. Namiesto  $[u_n, p_m] = i\hbar\delta_{nm}$  budeme v spojitej teórii žiadať

$$[u(x), \Pi(x')] = i\hbar\delta(x - x'). \quad (105)$$

Kvantový problém (104,105) možno pre vzorku dĺžky  $L$  riešiť Fourierovou transformáciou podobne ako v I.10,

$$u(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k Q_k e^{ikx}, \quad \Pi(x') = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k P_k e^{-ikx}. \quad (106)$$

Celkový hamiltonián  $H = \int dx \mathcal{H}$  nadobudne v nových premenných  $Q_k, P_k$  tvar

$$H = \frac{1}{2\rho} \sum_k P_k P_{-k} + \frac{1}{2} \sum_k \omega_k^2 Q_k Q_{-k},$$

kde  $\omega_k = vk$  je frekvencia fonónu s hybnosťou  $k$ . Pomocou inverznej transformácie

$$Q_k = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_0^L dx u(x) e^{-ikx}, \quad P_k = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_0^L dx \Pi(x) e^{ikx}$$

ľahko nahliadneme, že  $[Q_k, P_{k'}] = i\hbar\delta_{k,k'}$ . Kvantový problém 1D kontinua teda v nových premenných  $Q_k, P_k$  nadobúda rovnaký tvar ako pre diskretnú 1D reťazku atómov. Jediným rozdielom oproti výkladu v I.10 je, že namiesto  $M$  v I.10 vo výraze pre hamiltonián vystupuje  $\rho$ . Preto hamiltonián možno diagonalizovať transformáciou

$$Q_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_k}} (a_k + a_{-k}^\dagger), \quad P_k = i\sqrt{\frac{\hbar\rho\omega_k}{2}} (a_k^\dagger - a_{-k}),$$

kde  $a_k, a_k^\dagger$  sú anihilačné a kreačné operátory pre fonóny. Výsledný hamiltonián má známy tvar pre systém voľných fonónov,  $H = \sum_k \hbar\omega_k (a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2})$ , a operátor výchylky má tvar

$$u(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_k}} (a_k + a_{-k}^\dagger) e^{ikx}. \quad (107)$$

*Voľné elektromagnetické pole*

Dá sa ukázať (pozri cvičenia), že hustota lagranžiánu pre voľné EM pole je  $\mathcal{L} = \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 - \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B}^2$ . Ak budeme pracovať v kalibrácii  $\phi = 0, \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ , potom  $\mathcal{L}$  možno zapísať v tvare analogickom k (103),

$$\mathcal{L} = \frac{\epsilon_0}{2} \left( \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right)^2 - \frac{\epsilon_0}{2} c^2 \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \frac{\partial A_i}{\partial x_j}, \quad (108)$$

kde  $c$  je rýchlosť svetla a v druhom člene sme použili Einsteinovu sumačnú konvenciu.<sup>98</sup> Porovnanie s (103) ukazuje, že fotónový problém je 3D analógom 1D kmitov, pričom rolu  $\rho$  hrá  $\epsilon_0$ . Preto riešenie (107) nadobudne tvar

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_k}} (a_{\mathbf{k}s} + a_{-\mathbf{k}s}^\dagger) \mathbf{e}_{\mathbf{k}s} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \quad (109)$$

kde  $\omega_k = ck$  je frekvencia fotónov a sumácia cez  $\mathbf{k}$  sa vedie cez vlnové vektory kompatibilné s periodickými okrajovými podmienkami aplikovanými na normalizačný objem  $\mathcal{V}$ . Hoci  $\mathbf{A}$  je trojrozmerné pole, pre každú hodnotu  $\mathbf{k}$  sú vďaka voľbe kalibrácie  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  prípustné iba dve hodnoty polarizácie,  $s = 1, 2$ , pričom pre polarizačné vektory  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}s}$  platí  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}s} \cdot \mathbf{k} = 0$  a  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}1} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}2} = 0$ . Hamiltonián voľného EM poľa preto nadobudne tvar

$$H = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_k (a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2}). \quad (110)$$

<sup>98</sup>Fundamentálnou veličinou je lagranžián  $L$ , čiže integrál z hustoty  $\mathcal{L}$ . Hustotu  $\mathcal{L}$  teda môžeme zmeniť, ak pri tom nezmeníme  $L$ . Pri odvodení sme použili identitu  $\int d^3\mathbf{x} (\nabla \times \mathbf{A})^2 = \int d^3\mathbf{x} [\frac{\partial A_i}{\partial x_j} \frac{\partial A_i}{\partial x_j} - (\nabla \cdot \mathbf{A})^2]$  a využili sme, že  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ .



### Doba života excitovaného stavu

Zamyslime sa na chvíľu nad skutočnosťou, že (pre dovolené prechody) existuje nenulová pravdepodobnosť emisie fotónov excitovanými stavmi. Tento fakt je v zdanlivom rozpore s predstavou skutočne stacionárnych stavov, ako ich poznáme z kvantovej mechaniky. Dôvod však nespočíva v rozpornosti kvantovej mechaniky, ale v tom, že obvykle sa napr. pri štúdiu spektra atómu vodíka uvažuje iba s coulombovskou interakciou medzi elektrónom a protónom a neberie sa do úvahy väzba nabitých častíc s priečnymi elektromagnetickými vlnami, ktorých kvantami sú fotóny. Ak zoberieme do úvahy túto malú, ale nenulovú väzbu, potom excitované stavy prestanú byť skutočne stacionárnymi.

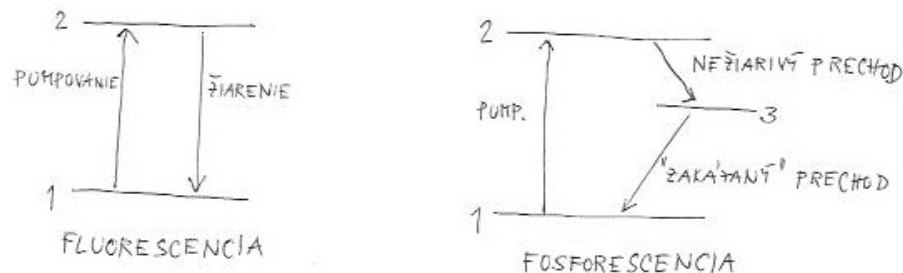
Na optických frekvenciách možno väzbu medzi elektrónmi a fotónmi písať v tvare  $H' = \frac{e}{m} \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$ , kde  $\mathbf{P}$  je operátor celkovej hybnosti elektrónov. Ak pre konkrétnosť budeme skúmať doby života elektrónov v excitovaných stavoch v jedoelektrónovom priblížení, potom interakčný hamiltonián bude mať tvar

$$H' = \frac{e}{m\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega_k}} (a_{\mathbf{k}s} + a_{-\mathbf{k}s}^\dagger) \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}s}.$$

Počítajme dobu života elektrónu v excitovanom stave  $|2\rangle$  s energiou  $\varepsilon_2$  pod vplyvom poruchy  $H'$ . V počiatočnom stave  $|i\rangle$  systému elektrón+fotóny nech navyiac nie sú prítomné žiadne fotóny, teda  $|i\rangle = |2\rangle \otimes |0\rangle_{\text{phot}}$ , kde  $|0\rangle_{\text{phot}}$  je fotónové vákuum. Koncovým stavom elektrónu nech je stav  $|1\rangle$  s energiou  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$  a prebytočnú energiu nech odnesie fotón v stave  $\mathbf{q}s$ , teda koncovým stavom systému elektrón+fotóny sú stavy typu  $|f\rangle = |1\rangle \otimes a_{\mathbf{q}s}^\dagger |0\rangle_{\text{phot}}$ . Potom podľa Fermiho zlatého pravidla bude pravdepodobnosť prechodu elektrónu z hladiny 2 na hladinu 1 za jednotku času daná vzťahom

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\pi e^2}{m^2 \epsilon_0 V} \sum_{\mathbf{q}s} \frac{1}{\omega_q} |\langle 2 | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_{-\mathbf{q}s} | 1 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar\omega_q).$$

Explicitným výpočtom sa dá ukázať (pozri cvičenia), že napr. doba života elektrónu v stave  $2p_x$  atómu vodíka je  $\frac{1}{\tau} \approx 6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Vo všeobecnosti je typická doba života v excitovanej hladine (tzv. **rekombinačný čas**) rádovo  $\tau \sim 10^{-9} - 10^{-8} \text{ s}$ . Z Heisenbergovho princípu neurčitosti potom dostávame pre šírku emitovanej čiary  $\delta\varepsilon \sim \frac{\hbar}{\tau} \sim 10^{-6} - 10^{-7} \text{ eV}$ , teda hoci  $\tau$  vyzerá na makroskopickej škále ako veľmi krátky čas, v skutočnosti ide o čas zhruba o 6-7 rádov dlhší než typický atómový čas (ktorého typická energia je 1 eV).



Obr. 37: Dve možné realizácie fotoluminescencie v systémoch s lokalizovanými elektrónmi: po pumpovaní elektrónu fotónom zo stavu 1 do stavu 2 môže elektrón vyžiariť fotón rýchlym prechodom medzi stavmi 2 a 1 (fluorescencia, vľavo), alebo pomalým prechodom medzi stavmi 3 a 1 (fosforescencia, vpravo).

### Luminiscencia v systémoch s lokalizovanými elektrónmi

Pri štúdiu konkrétnych systémov sa budeme najprv venovať luminiscencii v systémoch s lokalizovanými elektrónmi s diskretným spektrom, napríklad molekulám alebo prímiesnym stavom v kryštáloch. V našom výklade sa obmedzíme na fotoluminescenciu (pozri obrázok 37).<sup>99</sup> Predpokladajme, že budiacim žiarením vytvoríme nerovnovážne obsadenie hladín 1 a 2 s energiami  $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ . Proces, pri ktorom po vybudení nerovnovážneho obsadenia stavov 1 a 2 sa rovnováha nastoľuje spätným vyžarovaním fotónov s energiou  $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ , sa nazýva **fluorescencia**.

<sup>99</sup>Aby sme predišli nedorozumeniam, pripomeňme, že pri fotoluminescencii nie je fáza emitovaného žiarenia v žiadnom kauzálnom vzťahu s fázou dopadajúceho žiarenia. Ide o tzv. nekoherentný proces.

Existuje však iná možnosť: z nejakých dôvodov sa systém z excitovaného stavu 2 nežiarivým prechodom dostane rýchlejšie do iného stavu 3 než do základného stavu 1 (t.j. proces premeny z 2 na 3 je rýchlejší než fluorescencia z 2 do 1). Ak je navyše prechod zo stavu 3 do stavu 1 zakázaný,<sup>100</sup> hovoríme o **fosforescencii**. Pri fosforescencii dochádza k pomalému vyžarovaniu s typickými časmi, ktoré môžu ležať v intervale  $\tau \sim 10^{-4}$  s až 10 s.

### Cvičenia

1. Ukážte, že hustota lagranžiánu pre voľné EM pole je  $\mathcal{L} = \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 - \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B}^2$ . Návod: pracujte v kalibrácii  $\phi = 0, \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ .
2. Vyjadrite elektrické a magnetické pole pomocou kreačných a anihilačných operátorov pre fonóny. Skúmajte ďalej fotónový stav  $|\Phi\rangle$  s ostro definovanými počtami fotónov vo všetkých módoch  $\mathbf{k}$ s. Ukážte, že  $\langle \Phi | \mathbf{E}(\mathbf{x}) | \Phi \rangle = \langle \Phi | \mathbf{B}(\mathbf{x}) | \Phi \rangle = 0$ . Ukážte ďalej, že energia skúmaného stavu  $|\Phi\rangle$  je konečná. Vysvetlite tento paradox.
3. Vypočítajte dobu života elektrónu v stave  $2p_x$  atómu vodíka pri teplote  $T = 0$ .
4. a) Ako možno optickými metódami určiť rozdiel medzi hladinami 1s a 2s atómu vodíka?  
b) Aký typ budenia by ste použili, ak chcete pozorovať prechod z hladiny 3s na hladinu 2p atómu vodíka?

## 23 Luminiscencia 2

V tejto prednáške pokračujeme v štúdiu luminiscencie. Najprv popíšeme tzv. Franckov-Condono jav v systémoch s lokalizovanými elektrónmi a vysvetlíme ho pomocou jednoduchého modelu. V druhej časti prednášky popíšeme luminiscenciu v systémoch s delokalizovanými elektrónmi a jej aplikácie.

### Franckov-Condono jav

Pri luminiscencii v systémoch s lokalizovanými elektrónmi môže dochádzať k posuvu frekvencie medzi absorbovaným a emitovaným žiarením, pričom frekvencia emitovaného žiarenia  $\omega_E$  je systematicky menšia než frekvencia absorbovaného žiarenia  $\omega_A$ . Pre F-centrá v iónových kryštáloch môže byť tento posuv dramatický, pozri tabuľku 4.

	NaF	NaCl	KCl
$\hbar\omega_A$ (eV)	3.72	2.77	2.31
$\hbar\omega_E$ (eV)	1.67	0.98	1.22

Tabuľka 4: Absorpčné a emisné maximá pre F-centrá v kryštáloch alkalických halogenidov.

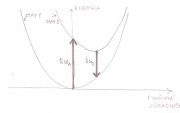
Tento jav možno kvalitatívne vysvetliť nasledovne. Hoci optický prechod sa odohráva v elektrónovom systéme, iónový systém pri ňom nie je úplne inertný. Rovnovážna konfigurácia iónov pre elektróny v základnom stave 1 totiž vo všeobecnosti nie je totožná s rovnovážnou konfiguráciou iónov pre elektróny v excitovanom stave 2. Na druhej strane, *proces emisie alebo absorpcie fotónov je rýchly*, takže konfigurácie iónov tesne pred a tesne po emisných alebo absorpčných procesoch sú totožné.

Pri výklade sa pre jednoduchosť obmedzíme na prípad nulovej teploty. Predpokladajme, že energie stavov 1 a 2 v elektrónovom sektore sú  $\epsilon_1$  a  $\epsilon_2$ . Podobne nech energia  $n$ -tého fonónového stavu pre elektróny v stave 1 je  $U_{1n}$  a pre elektróny v stave 2 je to  $U_{2n}$ . Podľa obrázku 38 potom absorpcia prebieha medzi počiatočným stavom s energiou  $\epsilon_1 + U_{10}$  a (vo fonóvovom sektore excitovaným) konečným stavom s energiou  $\epsilon_2 + U_{2n}$ , teda<sup>101</sup>

$$\hbar\omega_A = (\epsilon_2 - \epsilon_1) + (U_{2n} - U_{10}) > (\epsilon_2 - \epsilon_1) + (U_{20} - U_{10}).$$

<sup>100</sup>„Zakázanosť“ prechodu obvykle znamená nulovosť maticového elementu iba v najnižšom ráde poruchovej teórie - zvyčajne v tzv. priblížení elektrického dipólu, kedy zanedbávame konečnosť vlnovej dĺžky svetla. Po zohľadnení členov rádu (mriežková konštanta/vlnová dĺžka svetla)<sup>2</sup> sú obvykle možné aj zakázané prechody. V molekulových systémoch sú stavy 1 a 2, medzi ktorými sú možné priame prechody, obvykle singletné, t.j. ich spin je  $S = 0$ . Stav 3 je pritom často tripletným stavom, t.j. jeho spin je  $S = 1$ , a prechod  $3 \rightarrow 1$  je „zakázaný“.

<sup>101</sup>Ako ukážeme neskôr, v skutočnosti konečným stavom môžu byť všetky excitované stavy s energiami  $\epsilon_2 + U_{2n}$ , každý s pravdepodobnosťou  $P_n$ , pričom  $\sum_n P_n = 1$ . Rozdelenie  $P_n$  vykazuje maximum okolo  $n_{\max}$ , pričom hodnota  $n_{\max}$  aj tvar rozdelenia závisia od sily väzby medzi elektrónmi a iónmi. Náš zjednodušený výklad teda zodpovedá priblíženiu, v ktorom  $P_{n_{\max}} = 1$  a všetky ostatné pravdepodobnosti sú nulové.



Obr. 38: Závislosť energie Franckovho-Condonovho systému od zovšeobecnenej fonónovej súradnice popisujúcej deformáciu mriežky v okolí lokalizovaného elektrónu. Zobrazené sú energie pre dva stavy (1 a 2) lokalizovaného elektrónu. Hrubá šípka orientovaná nahor popisuje absorpciu svetla pri energii  $\hbar\omega_A$ . Šípka začína v minime krivky pre elektrónový stav 1 (pretože skúmame prípad  $T = 0$ ) a je zvislá, t.j. pri absorpcii sa nemení konfigurácia mriežky. Hrubá šípka orientovaná nadol popisuje emisiu svetla pri energii  $\hbar\omega_E$ . Šípka začína v minime krivky pre elektrónový stav 2, t.j. emisia prebieha zo zrelaxovanej mriežky.

Predpokladajme ďalej, že *fluorescencia je pomalá voči relaxačným procesom v iónovom systéme*. Potom prv, než dôjde k emisii, zrelaxuje iónová konfigurácia do optimálnej konfigurácie zodpovedajúcej elektrónu v stave 2. Teda počiatočný stav pred emisiou má energiu  $\varepsilon_2 + U_{20}$ , kým konečný stav po emisii má energiu  $\varepsilon_1 + U_{1n}$ , keďže podľa obrázku 38 ide o excitovaný stav vo fonónovom sektore. Potom však energia emitovaného žiarenia bude

$$\hbar\omega_E = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + (U_{20} - U_{1n}) < (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + (U_{20} - U_{10}).$$

Porovnaním výrazov pre  $\hbar\omega_A$  a  $\hbar\omega_E$  ľahko nahliadneme, že  $\omega_A > \omega_E$ . Všimnime si, že kľúčovým predpokladom bola pomalosť fluorescencie voči relaxačným procesom v iónovom systéme. Ak táto podmienka nebude splnená, nebude existovať prakticky žiaden rozdiel medzi  $\omega_A$  a  $\omega_E$ , pretože fonónový podsystem nebude meniť svoju vlnovú funkciu.

Stojí za zmienku, že úlohu iónového systému môže hrať akýkoľvek iný stupeň voľnosti naviazaný na elektróny, ktorý je pomalý voči elektrónom a v procese emisie/absorpcie sa nestihne prispôbiť zmene elektrónového stavu. Relaxačné procesy týchto stupňov voľnosti však musia byť dostatočne rýchle oproti času fluorescencie.

### Dvojhladinový systém s väzbou na fonónový mód

V tomto odstavci preskúmame emisiu a absorpciu v nasledovnom modelovom systéme pri teplote  $T = 0$ . Skúmaný systém nech pozostáva z dvoch stupňov voľnosti, elektrónového a iónového. Elektrón nech sa môže nachádzať v dvoch stavoch  $|1\rangle$  a  $|2\rangle$  s energiami  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ . Iónový stupeň voľnosti nech je popísaný zovšeobecnenou súradnicou  $x$ . Jeho hamiltonián nech má tvar harmonického oscilátora, ktorého rovnovážna poloha nech závisí od toho, v akom stave sa nachádza elektrón:

Pre elektrón v stave  $|1\rangle$  nech iónový hamiltonián má tvar

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} M \omega_0^2 x^2$$

s rovnovážnou hodnotou  $x = 0$ , vlastnými funkciami  $\phi_n(x)$  a im príslušnými energiami  $\hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$ .

Na druhej strane, pre elektrón v stave  $|2\rangle$  nech iónový hamiltonián má tvar posunutého oscilátora

$$\tilde{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} M \omega_0^2 (x - x_0)^2$$

s rovnovážnou hodnotou  $x = x_0$ , vlastnými funkciami  $\phi_n(x - x_0)$  a im príslušnými energiami  $\hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$ .

Pomocou teórie posunutého harmonického oscilátora sa dajú ukázať nasledovné vzťahy medzi vlnovými funkciami neposunutého a posunutého harmonického oscilátora (pozri cvičenia),

$$\int dx \phi_n(x - x_0)^* \phi_0(x) = (-1)^n \sqrt{\frac{\alpha^n}{n!}} e^{-\frac{\alpha}{2}}, \quad (111)$$

$$\int dx \phi_n(x)^* \phi_0(x - x_0) = \sqrt{\frac{\alpha^n}{n!}} e^{-\frac{\alpha}{2}}, \quad (112)$$

kde  $\alpha = \frac{M\omega_0 x_0^2}{2\hbar}$  je bezrozmerný parameter charakterizujúci silu väzby medzi elektrónom a iónmi.

### Absorpčný experiment

Keďže pracujeme pri nulovej teplote, počiatočným stavom absorpčného experimentu je základný stav elektrónového aj iónového stupňa voľnosti, t.j. stav  $\phi_0(x) \otimes |1\rangle$  s energiou  $\varepsilon_1 + \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ . Budeme predpokladať, že *absorpčný proces prebehne tak rýchlo, že fonónový stav sa pri absorpcii nezmení*, t.j. vlnová funkcia systému po absorpcii fotónu nadobudne tvar  $\phi_0(x) \otimes |2\rangle$ . Pokiaľ sa však elektrón nachádza v stave  $|2\rangle$ , vlastnými stavmi iónov sú vlnové funkcie  $\phi_n(x - x_0)$ . Preto po absorpcii sa elektrón ocitne v lineárnej superpozícii vlastných stavov  $\phi_n(x - x_0) \otimes |2\rangle$  s energiami  $\varepsilon_2 + \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$ :

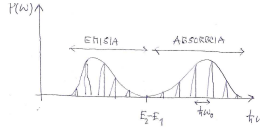
$$\phi_0(x) \otimes |2\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \phi_n(x - x_0) \otimes |2\rangle,$$

kde sme vlnovú funkciu základného stavu neposunutého oscilátora  $\phi_0(x)$  rozvinuli do úplného systému funkcií  $\phi_n(x - x_0)$  pre posunutý oscilátor, pričom  $a_n = \int dx \phi_n(x - x_0)^* \phi_0(x)$  a prekryvový maticový element poznáme (112). Podľa Fermiho zlatého pravidla preto hustota pravdepodobnosti absorpcie pri frekvencii  $\omega$  bude úmerná funkcii

$$P_a(\omega) = e^{-\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 + n\hbar\omega_0 - \hbar\omega),$$

teda absorpcia pri frekvencii  $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + n\hbar\omega_0$  prebehne s poissonovskou pravdepodobnosťou  $e^{-\alpha} \frac{\alpha^n}{n!}$ . Všimnime si, že  $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha} \frac{\alpha^n}{n!} = 1$ , ako aj má byť.

V limite  $\alpha \ll 1$  dominuje príspevok s  $n = 0$ , t.j. absorpcia prebehne rovnako, ako v systéme nenaviazanom na ióny. Naopak, v limite  $\alpha \gg 1$  bude absorpcia rozložená na veľa príspevkov, pričom maximum sa dosahuje pri počte vybudených fonónov  $n \approx \alpha$ .<sup>102</sup> Naviac, váha v maxime je iba  $\approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}}$ .<sup>103</sup>



Obr. 39: Schematický náčrt emisného a absorpčného spektra dvojhladinového systému naviazaného na iónové stupne voľnosti pre  $\alpha \gg 1$  pri teplote  $T = 0$ . Absorpčné spektrum pozostáva zo sady čiar pri  $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + n\hbar\omega_0$ , kým emisné spektrum pozostáva zo sady čiar pri  $\hbar\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 - n\hbar\omega_0$ . Pokiaľ je šírka čiar a/alebo rozlišovacia schopnosť spektrometra väčšia než  $\hbar\omega_0$ , potom pozorujeme iba široké obáľkové funkcie pre emisiu a absorpciu.

### Emisný experiment

Budeme predpokladať, že prv, než dôjde k emisii, iónový systém zrelaxuje do základného stavu pre elektrón v stave  $|2\rangle$ , t.j. počiatočným stavom emisného experimentu bude stav  $\phi_0(x - x_0) \otimes |2\rangle$  s energiou  $\varepsilon_2 + \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ . Inými slovami *predpokladáme, že relaxačný čas je kratší než doba života excitovaného elektrónového stavu*. Naviac, opäť predpokladáme, že emisný proces prebehne tak rýchlo, že fonónový stav sa nestihne zmeniť. Preto konečným stavom emisného experimentu bude stav

$$\phi_0(x - x_0) \otimes |1\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \phi_n(x) \otimes |1\rangle,$$

kde sme vlnovú funkciu  $\phi_0(x - x_0)$  tentokrát rozložili do úplného systému vlastných stavov iónov  $\phi_n(x)$ , ktoré sú vlastnými stavmi iónového systému, ak elektróny sú v stave  $|1\rangle$ . Prekryvový maticový element  $b_n = \int dx \phi_n(x)^* \phi_0(x - x_0)$  je opäť známy (112). Keďže energia stavov  $\phi_n(x) \otimes |1\rangle$  je  $\varepsilon_1 + \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$ , hustota pravdepodobnosti emisie pri frekvencii  $\omega$  bude úmerná funkcii

$$P_e(\omega) = e^{-\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - n\hbar\omega_0 - \hbar\omega).$$

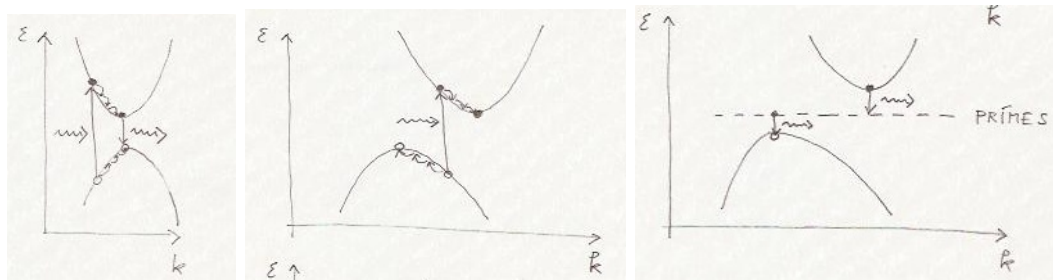
<sup>102</sup>Pri prechode od  $n$  k  $n + 1$  totiž treba násobiť funkciu  $\frac{\alpha^n}{n!}$  faktorom  $q = \frac{\alpha}{n+1}$ , aby sme dostali  $\frac{\alpha^{n+1}}{(n+1)!}$ . Pre malé  $n$  je  $q > 1$  a funkcia  $\frac{\alpha^n}{n!}$  rastie. Ale pri  $\alpha \approx n$  je  $q \approx 1$  a pri ďalšom raste  $n$  je  $q < 1$  a funkcia  $\frac{\alpha^n}{n!}$  klesá.

<sup>103</sup>V blízkosti maxima môžeme pri odhadoch používať Stirlingovu formulu  $n! \approx (\frac{n}{e})^n \sqrt{2\pi n}$ .

Všimnime si, že pre  $\alpha \ll 1$ , t.j. pre slabú väzbu medzi elektrónmi a iónmi, je  $P_a(\omega) \approx P_e(\omega)$ , teda absorpčné a emisné spektrá sú rovnaké. Ale pre  $\alpha \gg 1$  je absorpčné spektrum posunuté nahor oproti čisto elektrónovej hodnote  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ , kým emisné spektrum je posunuté nadol a je zrkadlovým obrazom absorpčného spektra s osou zrkadlenia pri energii  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ .

### Luminiscencia v polovodičoch a izolantoch

Vo zvyšku prednášky preskúmame luminiscenciu v systémoch s delokalizovanými elektrónmi. Obmedzíme sa pritom na skúmanie medzipásovej luminiscencie v polovodičoch a izolantoch. Pri štúdiu luminiscencie v systémoch s lokalizovanými elektrónmi sme videli, že o charaktere emisného žiarenia rozhoduje porovnanie rýchlosti rekombinácie s rýchlosťou alternatívnych procesov. Skúmame pre konkrétnosť fotoluminiscenciu s budiacou frekvenciou  $\hbar\omega > \Delta$ , kde  $\Delta$  je šírka zakázaného pásu polovodiča. Po absorbovaní fotónu v polovodiči vznikne voľný elektrón a voľná diera,<sup>104</sup> pozri obrázok 40. Excitačná energia elektrónu, t.j. rozdiel medzi energiou elektrónu a energiou dna vodivostného pásu, je pritom obvykle omnoho väčšia než teplota. Vďaka interakcii s fonónmi sa však elektrón termalizuje, t.j. jeho excitačná energia sa stane porovnateľnou s teplotou. Podobné úvahy platia aj pre diery. Keďže **termalizačný čas** (obvykle  $\sim 10^{-13}$  s) je omnoho kratší než rekombinačný čas (obvykle  $10^{-9} - 10^{-8}$  s), najprv elektróny klesnú k minimám vodivostného pásu a diery vystúpajú k maximám valenčného pásu, a až potom môže začať rekombinácia.



Obr. 40: Fotoluminiscencia v polovodičoch. Vľavo: priamy polovodič. Zobrazené sú všetky tri štádiá procesu, t.j. budenie, termalizácia elektrónov a dier a rekombinácia. V strede: budenie a termalizácia elektrónov a dier v nepriamom polovodiči. Vpravo: dvojkroková rekombinácia v nepriamom polovodiči prebiehajúca prostredníctvom pôvodne prázdnych prímiesnych stavov.

V priamych polovodičoch sa realizuje analóg fluorescencie: termalizované elektróny a diery rekombinujú, pričom vyžarujú fotóny s energiou zhruba  $\Delta$ . V nepriamych polovodičoch nemôžu elektróny a diery rekombinovať kvôli Pauliho vylučovaciemu princípu a realizuje sa analóg fosforescencie: Podobne ako pri absorpcii, rekombinácia môže nastať iba s prispením fonónov, prímiesnych stavov (pozri obrázok 40), alebo viacelektrónových procesov.<sup>105</sup> Preto je lumiscencia v nepriamych polovodičoch pomalšia. Navyše, značná časť energie sa môže vyžiariť na frekvenciách podstatne odlišných ako šírka zakázaného pásu.<sup>106</sup>

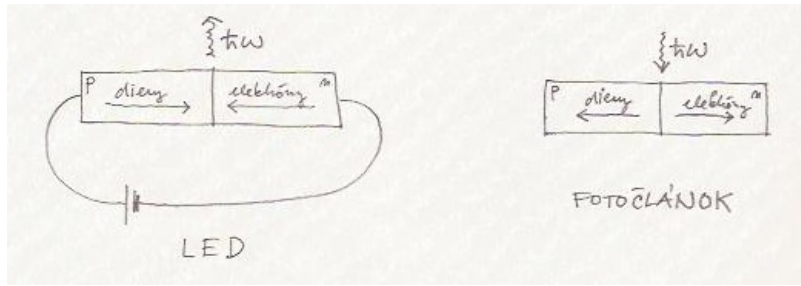
### LED diódy (light emitting diodes)

Ak priložíme na p-n spoj napätie v priepustnom smere, transport náboja cez spoj sa bude realizovať ako rekombinačný prúd dier a elektrónov, pozri I.20 a obrázok 41. Teda napríklad diery potečú z p-oblasti, kde sú majoritnými nosičmi náboja, do n-oblasti, kde sú majoritnými nosičmi náboja elektróny. Keďže ďaleko od spoja je prúd v n-oblasti nesený takmer výhradne elektrónmi, musia diery po prechode cez spoj v n-oblasti rekombinovať s elektrónmi. V priamych polovodičoch je dominantným rekombinač-

<sup>104</sup>Luminiscenciu z excitónového stavu v tomto odstavci neanalyzujeme, pretože sa podobá na luminiscenciu v systémoch s lokalizovanými elektrónmi.

<sup>105</sup>Pri luminiscencii cez neobsadené prímiesne stavy vodivostný elektrón v prvom kroku obsadí prímiesny stav a v druhom kroku nastane rekombinácia elektrónu z prímiesneho stavu s dierou vo valenčnom páse. Keďže v systémoch s prímiesami nemáme do činenia s translačne invariantným systémom, kvázihybnosť elektrónu  $\mathbf{k}$  sa nemusí v týchto procesoch zachovať. Dvojelektrónové procesy sú naopak možné aj v dokonalom kryštáli: napríklad v kremíku elektrón z minima vodivostného pásu v blízkosti  $\mathbf{k}_0$  spolu s iným elektrónom z minima vodivostného pásu v blízkosti  $-\mathbf{k}_0$  môžu zrekombinovať s dvomi dierami s hybnosťami  $\approx 0$  a kvázihybnosť bude v takomto procese zachovaná.

<sup>106</sup>Napríklad pri luminiscencii cez tzv. hlboké prímiesne hladiny, t.j. hladiny ďaleko od extrémov pásov.



Obr. 41: Využitie p-n spoja. Vľavo: princíp fungovania LED diódy, t.j. generácie svetla z elektrickej energie. Vpravo: princíp fungovania fotočlánku, t.j. generácie elektrickej energie zo svetla.

ným mechanizmom fluorescentný prechod; polovodič sa stáva zdrojom žiarenia s frekvenciou približne rovnakou, ako šírka zakázaného pásu.<sup>107</sup>

Účinnosť LED diód ako zdrojov svetla, t.j. podiel svetelného výkonu vo viditeľnej oblasti k elektrickému príkonu, je vyššia než účinnosť obyčajných žiaroviek. Bežné žiarovky totiž pracujú tak, že ohmovské teplo generované tečúcim prúdom zahrieva vlákno. Vlákno potom vyžaruje svetlo vďaka svojej vysokej teplote a vyžarované spektrum možno aproximovať spektrom žiarenia čierneho telesa. Preto veľká časť žiarivého výkonu je emitovaná v neviditeľnej oblasti. Na druhej strane, LED dióda môže vyžarovať prednostne pri energii zakázaného pásu, ktorú možno zvoliť vo viditeľnej oblasti. Na podobnom princípe ako LED diódy pracujú aj polovodičové lasery.

V čase obrátený proces k procesu generácie svetla LED diódou možno použiť na generáciu napätia (pozri obrázok 41): fotón pohltý v p-n spoji kreuje časticovo-dierový pár, pričom vďaka intrinzičnému poľu v p-n spoji diery driftujú do oblasti p a elektróny driftujú do oblasti n. Takto fungujú polovodičové fotočlánky.

### Cvičenia

1.\* Zaveďme bezrozmernú súradnicu  $\xi = x/l$ , kde  $l = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_0}}$  je typická výchylka harmonického oscilátora. Pomocou  $\xi$  možno iónový hamiltonián zapísať ako  $H = \frac{\hbar\omega_0}{2} [-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2]$ . Po zavedení anihilačného operátora  $a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\frac{d}{d\xi} + \xi)$  a kreačného operátora  $a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\frac{d}{d\xi} + \xi)$  vlastné stavy iónového hamiltoniánu  $H$  možno zapísať v tvare  $|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^\dagger)^n|0\rangle$ , kde  $|0\rangle$  je stav bez častíc, t.j.  $a|0\rangle = 0$ .

Na druhej strane, posunutý oscilátor možno zapísať ako  $\tilde{H} = \frac{\hbar\omega_0}{2} [-\frac{d^2}{d\xi^2} + (\xi - \sqrt{2\alpha})^2]$ , kde  $\alpha = \frac{1}{2}(\frac{x_0}{l})^2$ . Teda  $\tilde{H}$  má ten istý tvar ako  $H$ , ak ho vyjadríme cez posunutú súradnicu  $\tilde{\xi} = \xi - \sqrt{2\alpha}$ . Navyše, pretože  $d/d\tilde{\xi} = d/d\xi$ , posunuté anihilačné a kreačné operátory sú  $\tilde{a} = a - \sqrt{\alpha}$ ,  $\tilde{a}^\dagger = a^\dagger - \sqrt{\alpha}$  a vlastné stavy posunutého hamiltoniánu  $\tilde{H}$  možno zapísať v tvare  $|\tilde{n}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\tilde{a}^\dagger)^n|\tilde{0}\rangle$ , kde  $|\tilde{0}\rangle$  je posunutý stav bez častíc, t.j. stav spĺňajúci podmienku  $\tilde{a}|\tilde{0}\rangle = 0$ .

Podmienku  $\tilde{a}|\tilde{0}\rangle = 0$  možno zapísať pomocou pôvodného anihilačného operátora ako  $a|\tilde{0}\rangle = \sqrt{\alpha}|\tilde{0}\rangle$ . Ukážte, že normovaný vákuový stav posunutého oscilátora možno zapísať pomocou neposunutých operátorov ako tzv. koherentný stav v tvare  $|\tilde{0}\rangle = e^{-\frac{\alpha}{2}} e^{\sqrt{\alpha}a^\dagger}|0\rangle$ . Ďalej vyjadrite stavy  $|\tilde{0}\rangle$  a  $|\tilde{n}\rangle$  pomocou neposunutých operátorov, exponentu  $e^{\sqrt{\alpha}a^\dagger}$  rozviňte do Taylorovho radu, a následne ukážte, že platia vzťahy (112):

$$\begin{aligned}\langle n|\tilde{0}\rangle &= e^{-\frac{\alpha}{2}} \langle n|e^{\sqrt{\alpha}a^\dagger}|0\rangle = \sqrt{\frac{\alpha^n}{n!}} e^{-\frac{\alpha}{2}}; \\ \langle 0|\tilde{n}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{\alpha}{2}} \langle 0|(a^\dagger - \sqrt{\alpha})^n e^{\sqrt{\alpha}a^\dagger}|0\rangle = (-1)^n \sqrt{\frac{\alpha^n}{n!}} e^{-\frac{\alpha}{2}}.\end{aligned}$$

2. Skúmajte fotoluminiscenciu v GaAs s budiacim žiarením s frekvenciou  $\hbar\omega_0 > \Delta$ , kde  $\Delta$  je šírka zakázaného pásu.

a) Odhadnite počet fonónov, ktoré pri termalizácii vyžiari elektrón-dierový pár.

b) Ukážte, že po termalizácii (a pred začiatkom luminiscencie) je chemický potenciál  $\mu_v$  pre elektróny vo valenčnom páse rôzny od chemického potenciálu  $\mu_c$  pre elektróny vo vodivostnom páse.

c) Zdôvodnite, prečo luminiscenčné spektrum  $I(\omega)$  pri teplote  $T$  má tvar  $I(\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - \Delta} \exp(\frac{\mu_c - \mu_v - \hbar\omega}{T})$ . Návod: použite Fermiho zlaté pravidlo pre spontánnu emisiu a využite, že GaAs je priamy polovodič s dovoleným prechodom.

<sup>107</sup>Na generáciu červeného svetla 630-870 nm sa používajú p-n spoje na báze priameho polovodiča  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Zvyšnú spektrálnu oblasť pokrývajú diódy na báze priameho polovodiča  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ . Obidve zliatiny patria medzi tzv. III-V polovodiče, t.j. polovodiče pozostávajúce z troj- a päťmocných prvkov. Materské materiály zliatin majú pri 300 K zakázané pásy  $\Delta_{\text{GaAs}} = 1.42$  eV,  $\Delta_{\text{GaN}} = 3.4$  eV a  $\Delta_{\text{InN}} = 1.9$  eV. Zakázané pásy zliatin interpolujú medzi týmito hodnotami. Bohužiaľ, AlAs je nepriamy polovodič, preto zliatina  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  je priamym polovodičom iba pre  $x < 0.45$ .

3. Odhadnite rekombinačný čas pre elektrón na dne vodivostného pásu nepriameho polovodiča. Predpokladajte, že rýchlosť rekombinácie je kontrolovaná žiarivým prechodom do prázdnych prímiesných stavov s koncentráciou  $c_{\text{imp}}$ .
4. Nech  $\bar{n}$  a  $\bar{p}$  sú rovnovážne koncentrácie elektrónov a dier. Predpokladajme, že od času závislé koncentrácie elektrónov a dier sú  $n = \bar{n} + \rho$  a  $p = \bar{p} + \rho$ . Kinetiku generácie a rekombinácie párov elektrónov a dier možno popísať fenomenologickou rovnicou  $\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = A - Bnp$ . Nájdite vzťah medzi koeficientmi generácie  $A$  a rekombinácie  $B$ . Vypočítajte rekombinačný čas pre malé odchýlky  $\rho$  od rovnováhy.

## 24 Rozptyl svetla a fotoemisía

Doteraz sme študovali javy, pri ktorých fotóny buď vstupovali do vzorky (absorpcia) alebo z nej vystupovali (emisía). V tejto prednáške stručne opíšeme komplikovanejšie javy, pri ktorých žiarenie vstupuje do vzorky a vzorku opúšťa modifikované žiarenie. Začneme diskusiou o elastickom (Rayleighovom) rozptyle a potom sa budeme venovať neelastickým rozptylom, pri ktorých sa mení frekvencia svetla. Napokon krátko popíšeme fotoemisnú spektroskopiu.

### Rayleighov rozptyl

Skúmame šírenie elektromagnetickej vlny  $\mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x} - i\omega t}$  cez nehomogénne prostredie, ktorého permitivita je modulovaná v priestore okolo strednej hodnoty  $\epsilon$ , t.j. v mieste  $\mathbf{x}$  je permitivita  $\epsilon + \delta\epsilon(\mathbf{x})$ , pričom  $\delta\epsilon(\mathbf{x}) \ll \epsilon$ . O Rayleighovom rozptyle hovoríme, ak je dĺžka vlny  $\lambda$  omnoho väčšia než typický priestorový rozmer fluktuácií  $\delta\epsilon(\mathbf{x})$ .<sup>108</sup>

Vyčleňme v médiu objemový element  $\mathcal{V}_0(\mathbf{x})$  okolo bodu  $\mathbf{x}$ , ktorý je malý oproti  $\lambda$ , ale dosť veľký na to, aby sme médiu v jeho vnútri mohli popísať makroskopickou permitivitou. Oproti priemernému dipólovému momentu indukuje v tomto elemente dopadajúca vlna dodatkový dipólový moment

$$\mathbf{p} = \epsilon_0 \gamma(\mathcal{V}_0) \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x} - i\omega t},$$

kde  $\gamma(\mathcal{V}_0) = \int_{\mathcal{V}_0(\mathbf{x})} d^3\mathbf{x} \delta\epsilon_R(\mathbf{x})$  je odchýlka od priemernej polarizovateľnosti elementu  $\mathcal{V}_0(\mathbf{x})$ . Tento dipólový moment kmitá na frekvencii  $\omega$  a vyžaruje energiu, preto sa naň možno pozrieť ako na rozptyľovač žiarenia. Dá sa ukázať (pozri cvičenia), že účinný prierez pre rozptyl na takomto dipóle je

$$\sigma(\mathcal{V}_0) = \frac{\omega^4}{6\pi c^4} |\gamma(\mathcal{V}_0)|^2,$$

kde  $c$  je rýchlosť svetla vo vákuu. Ak budeme predpokladať, že celkový rozptyl svetla je nekoherentným súčtom rozptylov od jednotlivých objemových elementov, ľahko môžeme odhadnúť koeficient útlmu žiarenia v médiu.

Skúmame pre jednoduchosť šírenie žiarenia v tenkom vlákne s prierezom  $S$ . Smer šírenia nech je totožný s osou  $x$ . Nech celkový prúd fotónov v priereze  $x$  je  $I(x) = jS$ , kde  $j$  je hustota prúdu fotónov. Z tohto prúdu na intervale dĺžky  $dx$  ubudne rozptylený prúd  $dI = jd\sigma$ , kde  $d\sigma$  je účinný prierez pre rozptyl na fluktuáciách v objeme  $Sdx$ . Účinný prierez  $d\sigma$  je súčtom  $\frac{Sdx}{\mathcal{V}_0}$  fluktuujúcich príspevkov  $\sigma(\mathcal{V}_0)$ , preto ho možno písať ako súčin ich počtu  $\frac{Sdx}{\mathcal{V}_0}$  a strednej hodnoty  $\langle \sigma(\mathcal{V}_0) \rangle$ , t.j.  $d\sigma = \frac{\langle \sigma(\mathcal{V}_0) \rangle}{\mathcal{V}_0} Sdx$ . Preto  $I(x)$  spĺňa diferenciálnu rovnicu  $\frac{dI}{I} = -\frac{dx}{\ell}$ , kde sme zaviedli tzv. **extinkčnú dĺžku**

$$\frac{1}{\ell} = \frac{\langle \sigma(\mathcal{V}_0) \rangle}{\mathcal{V}_0} = \frac{\omega^4}{6\pi c^4} \frac{\langle |\gamma(\mathcal{V}_0)|^2 \rangle}{\mathcal{V}_0}.$$

Integráciou rovnice pre  $I(x)$  dostaneme  $I(x) = I_0 e^{-\frac{x}{\ell}}$ , teda extinkčná dĺžka  $\ell$  meria, ako ďaleko sa šíri žiarenie tenkým vláknom.<sup>109</sup> Všimnime si, že rozptyl žiarenia narastá so štvrtou mocninou frekvencie

<sup>108</sup>Opačným extrémom je prípad, kedy sa nehomogenita média realizuje striedaním opticky rôznych oblastí, pričom rozmery týchto oblastí sú veľké oproti  $\lambda$ . V takom prípade si vystačíme s geometrickou optikou: svetlo sa odráža a láme na rozhraniach medzi oblasťami. S takouto situáciou sa stretávame v polykryštáloch (kde dochádza k odrazom na hraniciach zŕn) alebo v heterogénnych zmesiach. Hoci tieto príklady sú prakticky dôležité, obvykle nenesú informáciu o atomárnej štruktúre a preto sa im v tomto kurze nevenujeme. Na záver pripomeňme, že najzložitejším prípadom je situácia (častá v koloidných roztokoch - napr. v mlieku), kedy rozmer nehomogenít je porovnateľný s vlnovou dĺžkou svetla. V tomto prípade hovoríme o Mieho rozptyle.

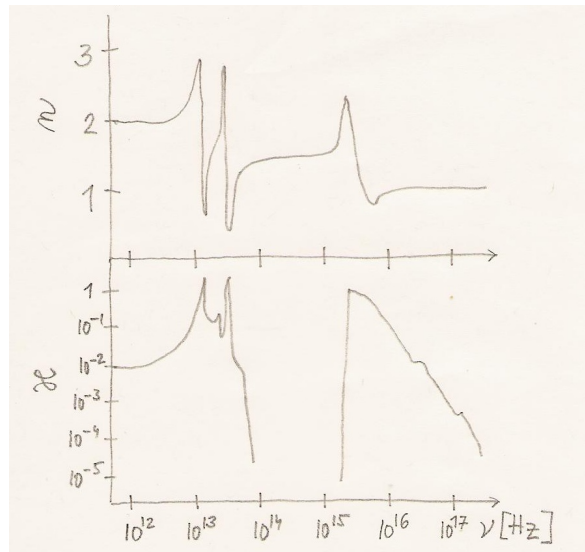
<sup>109</sup>Popis šírenia žiarenia cez masívny nehomogénny materiál je zložitejší, pretože rozptylené svetlo sa zo vzorky nestráca, iba mení smer šírenia. Dá sa očakávať, že na dostatočne dlhých škálach sa v takomto médiu svetlo šíri difúziou.

a s rastom fluktuácií vo vzorke.

Nakoniec ukážme, že extinkčná dĺžka  $\ell$  je určovaná iba intenzívnymi veličinami, t.j. že nezávisí od voľby objemu  $\mathcal{V}_0$ . Pre jednoduchosť predpokladajme, že permitivita je iba funkciou lokálnej hustoty  $\rho(\mathbf{x})$ . Potom  $\delta\epsilon_R(\mathbf{x}) = \frac{\partial\epsilon_R}{\partial\rho}\delta\rho(\mathbf{x})$ , a preto pre odchýlku polarizovateľnosti od priemernej hodnoty platí  $\gamma(\mathcal{V}) = \frac{\partial\epsilon_R}{\partial\rho} \int_{\mathcal{V}} d^3\mathbf{x} \delta\rho(\mathbf{x}) = \frac{\partial\epsilon_R}{\partial\rho} \delta N$ , kde  $\delta N$  je fluktuácia počtu častíc v objeme  $\mathcal{V}_0$ . V dodatku ukazujeme, že fluktuácie počtu častíc  $\langle\delta N^2\rangle$  súvisia so stlačiteľnosťou systému prostredníctvom vzťahu  $\frac{\langle\delta N^2\rangle}{\mathcal{V}_0} = T\rho\left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_T$ . Preto

$$\frac{1}{\ell} = \frac{\omega^4 T \rho}{6\pi c^4} \left(\frac{\partial\epsilon_R}{\partial\rho}\right)^2 \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_T.$$

V blízkosti kritického bodu (t.j. konca čiary koexistencie) kvapalina-plyn stlačiteľnosť tekutiny  $\left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_T$  diverguje. Prejavuje sa to nárastom Rayleighovho rozptylu a hovoríme o tzv. **kritickej opalescencii**. Treba však poznamenať, že vo veľmi tesnej blízkosti kritického bodu bude typický priestorový rozmer fluktuácií hustoty porovnateľný s vlnovou dĺžkou a Rayleighovu teóriu preto nemožno použiť.



Obr. 42: Reálna časť  $n$  a imaginárna časť  $\kappa$  indexu lomu skla na báze  $\text{SiO}_2$  ako funkcie frekvencie  $\nu$ . Rezonančné píky v infračervenej oblasti zodpovedajú optickým fonónom, kým rezonačný pík v ultrafialovej oblasti zodpovedá medzipásovému prechodu. Vo viditeľnej oblasti je  $n \approx 1.46$  a  $\kappa \ll 1$ .

### Optické vlákna

Na prenos informácie sa používajú optické vlákna, ktoré obvykle pozostávajú z jadra zo skla na báze  $\text{SiO}_2$  s priemerom  $\approx 10\mu\text{m}$  a z plášťa s nižším indexom lomu, ako má jadro. Svetlo je potom uväznené v jadre totálnym odrazom. To, že v optike sa používa amorfný materiál (sklo), nie je náhoda. V bežných polykryštalických materiáloch s rozmerom zrna aspoň porovnateľným s vlnovou dĺžkou svetla  $\lambda$  totiž dochádza k odrazom na rozhraniach zŕn, čo zhoršuje ich prenosové vlastnosti. Prenos svetla teda možno zlepšiť dvomi spôsobmi: buď používaním monokryštálov, alebo naopak zmenšením rozmerov priestorových nehomogenít pod škálu  $\lambda$ , t.j. používaním nanokryštalických alebo amorfných materiálov.

Pracovná frekvencia v optických vláknach sa volí v oblasti s minimálnymi stratami skla, t.j. v infračervenej oblasti s frekvenciou blízkou k  $1.94 \times 10^{14}$  Hz, pozri obrázok 42. Pre menšie frekvencie straty v skle rastú kvôli absorpcii na fonónoch. Pre väčšie frekvencie zas straty rastú kvôli Rayleighovmu rozptylu spôsobenému nehomogenitami polarizovateľnosti skla. Všimnime si, že nebyť Rayleighovho rozptylu, na frekvencii  $1.94 \times 10^{14}$  Hz (t.j. na vlnovej dĺžke  $1.55\mu\text{m}$  vo vákuu) by sklo nemalo vykazovať žiaden útlm svetla. Útlm svetla v bežne používaných optických vláknach je iba  $0.2\text{ db/km}$ , t.j. svetelný výkon klesne na  $1\text{ km}$  dĺžky vlákna faktorom  $10^{-0.2/10} \approx 0.955$ .

### Ramanov rozptyl

Skúmame šírenie elektromagnetickej vlny v médiu, ktoré má vnútorné kmitavé stupne voľnosti, napr. mechanické. Vo všeobecnosti možno očakávať, že polarizovateľnosť takéhoto média závisí od zovše-



obecnenej súradnice  $u$  kmitavého módu. V našej diskusii sa obmedzíme na jediný harmonický interný mód s frekvenciou  $\omega_0$  a budeme predpokladať, že elektrická susceptibilita je úmerná prvej mocnine súradnice  $u$  (tzv. **rozptyl prvého rádu**):

$$\alpha(u) = \alpha_0 + gu,$$

kde  $g$  je väzbová konštanta medzi elektrickým poľom a interným kmitavým módom. Pre konkrétnosť si môžeme predstaviť médium ako sadu dielektrických gúľ a interný mód ako kmitavý mód deformujúci guľu na rotačný elipsoid oscilujúci medzi pretiahnutým a splošteným tvarom (pri konštantnom objeme). Keďže polarizovateľnosť elipsoidu závisí od jeho tvaru (pozri cvičenia),  $\alpha$  bude funkciou  $u$ .

Vo všeobecnosti je nutné  $u$  považovať za kvantovomechanický operátor výchylky. V našom výklade sa však najprv obmedzíme na skúmanie teplôt  $T \gg \hbar\omega_0$ , kedy interné kmity môžeme popísať klasicky. Pre harmonické interné kmity  $u(t) = u_0 \cos \omega_0 t$  teda môžeme predpokladať, že susceptibilita závisí od času podľa

$$\alpha(t) = \alpha_0 + gu_0 \cos \omega_0 t.$$

Keďže amplitúda kmitov je typicky malá oproti rozmerom polarizovateľných entít, aj modulácia susceptibility  $gu_0$  je typicky malá, obvykle  $gu_0 \sim 10^{-3}$ . Ak dopadajúca vlna má tvar  $E_0 \cos \omega t$ , potom polarizácia vzorky bude  $P(t) = \epsilon_0 \alpha(t) E_0 \cos \omega t$ , čiže

$$P(t) = \epsilon_0 E_0 \left[ \alpha_0 \cos \omega t + \frac{gu_0}{2} \cos(\omega + \omega_0)t + \frac{gu_0}{2} \cos(\omega - \omega_0)t \right].$$

Teda vo vzorke sa okrem pôvodnej frekvencie objaví aj žiarenie pri tzv. **Stokesovej frekvencii**  $\omega - \omega_0$  a **anti-Stokesovej frekvencii**  $\omega + \omega_0$ .

V kvantovomechanickej teórii zodpovedá anti-Stokesov proces absorpcii fonónu a preto pravdepodobnosť takéhoto procesu bude úmerná  $n(\omega_0)$ . Podobne Stokesov proces zodpovedá emisii fonónu a jeho pravdepodobnosť je úmerná  $n(\omega_0) + 1$ . Preto podiel amplitúd oboch signálov bude

$$\frac{I(\omega + \omega_0)}{I(\omega - \omega_0)} = \frac{n(\omega_0)}{n(\omega_0) + 1} = e^{-\frac{\hbar\omega_0}{T}}.$$

Pri vysokých teplotách  $T \gg \hbar\omega_0$  tento výsledok reprodukuje náš klasický výsledok, podľa ktorého obidva procesy sú rovnako pravdepodobné. Pri nízkych teplotách  $T \ll \hbar\omega_0$  sú však pozorovateľné iba Stokesove procesy.

V translačne invariantnom systéme sa v procese emisie alebo absorpcie fonónu musí okrem energie zachovávať aj hybnosť.<sup>110</sup> Pri optických frekvenciách je však hybnosť fotónov omnoho menšia než typické hybnosti v Brillouinovej zóne, teda aj emitovaný alebo absorbovaný fonón musí mať porovnateľne malú hybnosť. Preto meraním Ramanovho rozptylu možno študovať iba fonónové módy v strede Brillouinovej zóny.

#### Výberové pravidlá pre Ramanov rozptyl

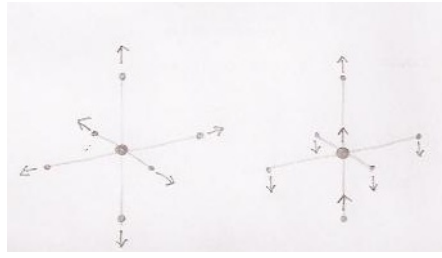
Nech zovšeobecnená súradnica fonónového módu je  $u$ . Z predchádzajúceho výkladu je zřejmé, že Ramanov rozptyl môže nastať iba na takých fonónových módoch, pre ktoré je derivácia tenzora elektrickej susceptibility  $\alpha_{ij}$  podľa  $u$  nenulová:

$$g_{ij} = \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial u} \neq 0.$$

Iba na základe symetrie kryštálu a symetrie fonónového módu však možno často ukázať, že daný mód nie je ramanovsky aktívny. Ako príklad študujme  $P$ -invariantné kryštály alebo molekuly. V takýchto systémoch možno fonónové módy rozdeliť do dvoch skupín: na párne a nepárne módy, pozri obrázok 43.

Podľa Neumannovho princípu sa pri inverzii susceptibilita  $P$ -invariantného systému nesmie zmeniť, čiže v invertovanej sústave musí platiť  $\tilde{\alpha}_{ij} = \alpha_{ij}$ . Pre *nepárne* módy sa zovšeobecnená súradnica fonónov pri inverzii transformuje z  $u$  na  $\tilde{u} = -u$ . Preto  $\tilde{g}_{ij} = \frac{\partial \tilde{\alpha}_{ij}}{\partial \tilde{u}} = -\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial u} = -g_{ij}$ . Na druhej strane však podľa Neumannovho princípu má platiť  $\tilde{g}_{ij} = g_{ij}$ . Porovnaním oboch výrazov pre  $\tilde{g}_{ij}$  dostaneme výsledok  $g_{ij} = 0$ , čiže *nepárne fonónové módy v  $P$ -invariantných systémoch nie sú ramanovsky aktívne*. Naopak,

<sup>110</sup>V kryštáloch sa namiesto hybnosti zachováva kvázihybnosť.



Obr. 43: Normálne vibračné módy  $P$ -invariantnej molekuly  $\text{SF}_6$ . Pri inverzii sa bod  $\mathbf{R}$  zobrazí do bodu  $-\mathbf{R}$ . Ak výchylku atómu v bode  $\mathbf{R}$  označíme ako  $\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$ , potom za párne označíme módy, pre ktoré platí  $\mathbf{u}_{-\mathbf{R}} = -\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$ , kým za nepárne označíme módy, pre ktoré platí  $\mathbf{u}_{-\mathbf{R}} = \mathbf{u}_{\mathbf{R}}$ . Vľavo: príklad párneho (ramanovsky aktívneho módu). Šípky znázorňujú výchylky atómov v danom móde. Zovšeobecnená súradnica  $u$  tohto módu je povedzme kladná, ak sa molekula nafúkne, a záporná, ak sa molekula zmrští. Všimnime si, že zovšeobecnená súradnica párneho módu sa pri invertovaní nemení, pretože nafúknutie sa pri inverzii transformuje na nafúknutie. Vpravo: príklad nepárneho (IR aktívneho) módu. Zovšeobecnená súradnica tohto módu je kladná povedzme pre pohyb centrálneho atómu S nahor. Pre nepárne módy zovšeobecnená súradnica pri invertovaní zmení znamienko.

pre párne módy sa zovšeobecnená súradnica fonónov pri inverzii transformuje z  $u$  na  $u$  a koeficient  $g_{ij}$  sa nemení. Symetria voči inverzii teda nekladie obmedzenia pre Ramanov rozptyl na párnych módoch.

Absorpcia svetla fonónmi v  $P$ -invariantných systémoch je komplementárna k Ramanovmu rozptylu. Pre susceptibilitu totiž platí  $\alpha_{ij} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial P_i}{\partial E_j}$ , kde  $\mathbf{P}$  je hustota dipólov vyvolaná fonónovým módom. Ale pre *párne* fonónové módy je dipólový moment od každej štruktúrnej jednotky nulový, pretože k sume  $\sum_{\mathbf{R}} q_{\mathbf{R}} \mathbf{u}_{\mathbf{R}}$  prispievajú inverziou združené dvojice bodov  $\mathbf{R}$  a  $-\mathbf{R}$  s nábojmi  $q_{-\mathbf{R}} = q_{\mathbf{R}}$  a výchylkami  $\mathbf{u}_{-\mathbf{R}} = -\mathbf{u}_{\mathbf{R}}$ , pozri obrázok 43. Čiže *párne fonónové módy v  $P$ -invariantných systémoch neprispievajú k absorpcii*, zatiaľ čo symetria voči inverzii nijako neobmedzuje absorpciu na nepárnych módoch, ktoré teda môžu prispievať k absorpcii svetla v IR oblasti.

### Brillouinov rozptyl

V prípade, ak k neelastickému rozptylu dochádza za súčasnej emisie akustických fonónov, hovoríme o Brillouinovom rozptyle. Ide tu o historizujúce názvoslovie, pretože medzi Brillouinovým a Ramanovým rozptylom niet principiálnych rozdielov. Pri analýze Brillouinovho rozptylu však nemôžeme zanedbať zmenu hybnosti fotónu, pretože nulovej hybnosti fonónu zodpovedá nulová energia fonónu.

Do rozptylového procesu nech vstupuje fotón s energiou  $\hbar\omega$ . Hybnosť tohto fotónu vo vákuu je  $\hbar\mathbf{k}$ , pričom  $\omega = ck$  a  $c$  je rýchlosť svetla vo vákuu. Ak index lomu materiálu je  $n$ , potom hybnosť toho istého fotónu v materiáli je  $\hbar n\mathbf{k}$ . Podobne, nech energia rozptýleného fotónu je  $\hbar\omega'$  a jeho hybnosť je  $\hbar\mathbf{k}'$  vo vákuu a  $\hbar n\mathbf{k}'$  v materiáli, pričom  $\omega' = ck'$ . Potom zákony zachovania hybnosti a energie v rozptylovom procese (ktorý sa realizuje *vnútri* materiálu) nadobudnú tvar

$$\hbar n\mathbf{k}' = \hbar n\mathbf{k} \pm \hbar\mathbf{q}, \quad \hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\nu q, \quad (113)$$

kde znamienko plus zodpovedá absorpcii a znamienko mínus emisii fonónu s hybnosťou  $\hbar\mathbf{q}$  a grupovou rýchlosťou  $v$ .<sup>111</sup> Keďže  $v \ll c$ , zo zákona zachovania energie (113b) zapísaného v tvare  $k' = k \pm \frac{v}{c}q$  vidno, že  $k' \approx k$ , t.j. *veľkosť* hybnosti fotónu v zrážke sa takmer nezmení.

Preto v zákone zachovania hybnosti (113a) zanedbáme rozdiel medzi veľkosťami  $k$  a  $k'$ . Ak rozptylový uhol, t.j. uhol medzi  $\mathbf{k}'$  a  $\mathbf{k}$  označíme  $\theta$ , potom zo zákona zachovania hybnosti pre veľkosť hybnosti fonónu dostaneme  $q = 2nk \sin \frac{\theta}{2} = \frac{2n\omega}{c} \sin \frac{\theta}{2}$ .

Po dosadení výrazu pre  $q$  do zákona zachovania energie (113b) dostaneme konečný výsledok pre zmenu frekvencie fotónov v rozptylovom procese:

$$\Delta\omega = \omega' - \omega = \pm \frac{2n\nu\omega}{c} \sin \frac{\theta}{2}.$$

Meraním frekvenčného posuvu  $\Delta\omega$  fotónov rozptýlených o uhol  $\theta$  voči primárnemu zväzku tak možno určiť grupovú rýchlosť fonónov. Meranie Brillouinovho rozptylu je komplikovanejšie než meranie bež-

<sup>111</sup>Namiesto o zachovaní hybnosti by sme mali hovoriť o zachovaní kvázihybnosti, t.j. zmenu hybnosti fotónu poznáme iba modulo  $\hbar\mathbf{G}$ , kde  $\mathbf{G}$  je vektor recipročnej mriežky. Ale kvôli zákonu zachovania energie musíme voliť  $\mathbf{G} = 0$ .

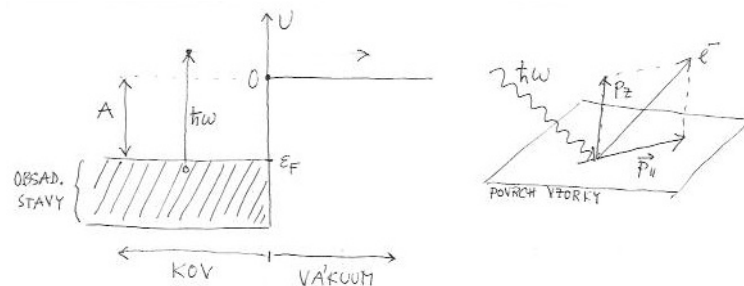
ného Ramanovho rozptylu na optických fonónoch, pretože frekvenčný posuv  $\Delta\omega$  je obvykle menší.

### Záverčné poznámky

1. Ako pri fotoluminiscencii, tak aj pri Ramanovom rozptyle do vzorky vstupuje fotón a opúšťa ju iný fotón. O fotoluminiscencii hovoríme, ak pohltienie a vyžiarenie fotónu sú *dva nezávislé* mikroskopické procesy. Na druhej strane, o Ramanovom rozptyle hovoríme, ak rozptylový proces možno popísať *jediným* mikroskopickým procesom. Inými slovami, pri fotoluminiscencii existuje medzi absorpciou a emisiou *reálny* elektrónovo-dierový pár, kým pri Ramanovom rozptyle existujú iba tzv. *virtuálne* elektrónovo-dierové páry.
2. Ramanovské posuvy energie sú charakteristické pre jednotlivé molekuly. Ramanov rozptyl preto možno použiť ako spektroskopickú metódu na určovanie prítomnosti tej-ktorej molekuly v študovanej vzorke.<sup>112</sup>
3. O elektrónovom Ramanovom rozptyle hovoríme, ak zmena energie fotónu nie je spôsobená emisiou alebo absorpciou fonónu, ale excitáciou elektrónovo-dierového páru a jeho následnou deexcitáciou do iného elektrónového stavu, než bol počiatočný stav.
4. Formálne veľmi podobné javy k Ramanovmu rozptylu sa študujú v nelineárnej optike. V tomto prípade však nie je polarizovateľnosť modulovaná mechanickými kmitmi, ale ich úlohu preberá elektrické pole svetelnej vlny.

### Fotoemisnia

Pri fotoemisnom experimente sa skúmaná vzorka ožaruje monochromatickým žiarením s energiou  $\hbar\omega$  a skúma sa energetické spektrum vyletujúcich elektrónov. Ak predpokladáme, že elektrón v procese emisie zo vzorky neexcituje iné častice, potom energia vyletujúceho elektrónu  $\frac{p^2}{2m}$  bude súčtom energie elektrónu vo vzorke  $\varepsilon$  a energie fotónu:  $\frac{p^2}{2m} = \varepsilon + \hbar\omega$ . Dobře známym výsledkom je, že fotoelektróny sú emitované iba žiarením s frekvenciou  $\hbar\omega > A$ , kde  $A$  je tzv. **výstupná práca**, t.j. minimálna energia, akú treba elektrónu dodať, aby mohol opustiť vzorku. Pri teplotách  $T \ll \varepsilon_F$  je v prípade kovu výstupná práca  $A$  daná rozdielom medzi minimálnou energiou elektrónu vo vákuu (t.j. nulou) a Fermiho energiou  $\varepsilon_F$  v kove,  $A = 0 - \varepsilon_F$ , pozri obrázok 44. Všimnime si, že Fermiho energia musí byť záporná,  $\varepsilon_F < 0$ , inak by elektróny spontánne opúšťali vzorku. Preto musí byť  $A > 0$ . Z merania početnosti fotoelektrónov s energiou  $\frac{p^2}{2m}$  možno rekonštruovať počet elektrónov vo vzorke s energiou  $\varepsilon$ , t.j. hustotu stavov vo vzorke.



Obr. 44: Vľavo: energetické spektrum elektrónov ako funkcia súradnice orientovanej kolmo na rovinný povrch kovu. Vnútri kovu sú (pri teplotách  $T \ll \varepsilon_F$ ) obsadené stavy s energiou  $\varepsilon \leq \varepsilon_F$ . Vonku kovu (vo vákuu) sú prípustné iba stavy s energiou  $\varepsilon \geq 0$ . Vpravo: kinematika fotoemisného experimentu. Počiatočným stavom je fotón a elektrón vo vzorke, konečným stavom je elektrón mimo vzorky. Počiatočný a konečný stav majú rovnakú energiu a zložku kvázihybnosti rovnobežnú s povrchom vzorky.

V tzv. **uhlovo rozlíšených fotoemisných experimentoch** (ARPES) sa okrem energie fotoelektrónov meria aj smer ich šírenia, teda vektor ich hybnosti. Ak opäť predpokladáme, že fotoelektrón neexcituje iné častice, a ak navyše uvažujeme, že povrch študovanej vzorky je dokonale hladký, potom okrem zákona zachovania energie bude platiť aj zákon zachovania pre zložku kvázihybnosti rovnobežnú s povrchom, pretože v tomto smere je skúmaný systém invariantný voči mriežkovým posunutiam. Pre nie príliš veľké frekvencie žiarenia možno hybnosť fotónov zanedbať, preto zložka hybnosti  $\mathbf{p}_{\parallel}$  vyletu-

<sup>112</sup>Máme tu na mysli kvapalnú a plynnú vzorky, ako aj molekulové kryštály.

júceho elektrónu sa musí rovnať hybnosti elektrónu vo vzorke  $\hbar\mathbf{k}_{\parallel}$ :

$$\mathbf{p}_{\parallel} = \hbar\mathbf{k}_{\parallel} + \hbar\mathbf{K}_{\parallel}.$$

Zmeraním hybnosti vyletujúceho elektrónu teda možno jednoznačne určiť hodnotu  $\mathbf{k}_{\parallel}$ . V prípade vrstevnatých materiálov, v ktorých energia je iba funkciou zložky hybnosti rovnobežnej s povrchom, potom pomocou ARPES spektroskopie možno zmerať disperzný zákon  $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{k}_{\parallel})$  pre obsadené elektrónové stavy, t.j. pre stavy s energiou  $\varepsilon \lesssim \mu$ , kde  $\mu$  je chemický potenciál.

Medzi najväčšie úspechy fotoemisnej spektroskopie patrí jej príspevok k štúdiu vysokoteplotných supravodičov, ktoré majú vrstevnatú štruktúru, a teda v nich možno ARPES spektroskopiu jednoducho interpretovať. Napríklad pri použití fotónov s energiou 21.2 eV možno dosiahnuť energetické rozlíšenie 1-2 meV a rozlíšenie vlnového vektora  $\sim 10^{-2}$  vektora inverznej mriežky (t.j. možno rozlíšiť  $\sim 10^4$  bodov v 1. Brillouinovej zóne). Toto rozlíšenie umožňuje s veľkou presnosťou študovať zmeny spektra elektrónov medzi supravodivým a normálnym stavom vysokoteplotných supravodičov.

### Cvičenia

- Dá sa ukázať, že v čase oscilujúci dipól  $\mathbf{p} \cos \omega t$  vyžaruje na veľkých vzdialenostiach  $\mathbf{r} = r\mathbf{n}$  (kde  $\mathbf{n}$  je jednotkový vektor v smere  $\mathbf{r}$ ) elektromagnetické pole s magnetickou zložkou  $\mathbf{B} = \frac{\mu_0 \omega^2}{4\pi cr} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \cos(kr - \omega t)$ , kde  $k = \omega/c$ . Pomocou Maxwellových rovníc ukážte, že pre elektrickú zložku poľa platí  $\mathbf{E} = c\mathbf{B} \times \mathbf{n}$ . Ďalej využite vzťah  $\mathbf{B} \perp \mathbf{n}$  a ukážte, že pre Poyntingov vektor platí  $\mathbf{S} = \frac{cB^2}{\mu_0} \mathbf{n}$  a pre (v čase ustrednený) žiarivý výkon dipólu platí  $P = \frac{\mu_0 \omega^4 p^2}{12\pi c}$ . Napokon predpokladajte, že dipól je budený elektromagnetickou vlnou s elektrickou zložkou s amplitúdou  $\mathbf{E}_0$ , t.j. že platí  $\mathbf{p} = \epsilon_0 \gamma \mathbf{E}_0$  a vypočítajte účinný prierez dipólu definovaný ako podiel  $\sigma = P/\bar{j}$ , kde  $\bar{j} = \frac{\epsilon_0 c}{2} E_0^2$  je v čase ustrednená hustota toku energie v budiacej vlne.
- Vypočítajte účinný prierez  $\sigma$  pre rozptyl svetla s vlnovým vektorom  $k$  na kovovej guľôčke s polomerom  $a$ .
  - Pre  $ka \ll 1$  použite výsledok pre polarizovateľnosť kovovej guľôčky s objemom  $V$ ,  $\gamma = 3V$ , a ukážte, že  $\frac{\sigma}{\pi a^2} = \frac{8}{3}(ka)^4$ .
  - Pre  $ka \gg 1$  použite geometrickú optiku a ukážte, že  $\frac{\sigma}{\pi a^2} = 1$ .
- Ukážte, že formulu pre extinkčnú dĺžku  $\ell$  ideálneho plynu polarizovateľných častíc s hustotou  $n$  možno interpretovať ako strednú voľnú dráhu svetla  $\ell = \frac{1}{n\sigma}$  v médiu s koncentráciou defektov  $n$  a účinným prierezom jedného defektu  $\sigma$ .
- Skúmame prechod svetla cez masívne nehomogénne materiály s lineárnym rozmerom  $L$  a so strednou voľnou dráhou svetla  $\ell$ . Aký je charakter šírenia svetla v prípade  $L \ll \ell$  a v prípade  $L \gg \ell$ ? Odhadnite  $\ell$  pre prechod viditeľného svetla cez atmosféru.
- K Ramanovmu javu: presvedčte sa, že rotačné elipsoidy z rovnakého materiálu a s rovnakým objemom (ale rôznym tvarom) nesú v externom poli  $\mathbf{E}_0$  rôzne dipólové momenty  $\mathbf{p}$ . Podstatu javu vidno už pri porovnaní troch ľahko analyzovateľných tvarov: (i) tenkej ihly v smere  $\mathbf{E}_0$ , (ii) gule a (iii) tenkej platne kolmej na  $\mathbf{E}_0$ .
- Čím sa líši fotoemisnia od absorpcie svetla?

## 25 Dodatok

### Priestorová Fourierova transformácia

Obvykle skúmame systémy v tvare (veľkého) rovnobežnostenu s objemom  $\mathcal{V}$  a s periodickými okrajovými podmienkami. Dovoľené hodnoty vlnových vektorov  $\mathbf{q}$  sú potom diskkrétne a Fourierove transformácie pre ľubovoľnú veličinu  $F(\mathbf{r})$  definujeme vzťahmi

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.$$

Fourierovsky transformovanú funkciu  $F_{\mathbf{q}}$  teda obvykle označujeme tým istým písmenom ako pôvodnú funkciu  $F(\mathbf{r})$ . Aby sme tieto dve rôzne funkcie rozlíšili, závislosť od vlnových vektorov  $\mathbf{q}$  píšeme ako index. Inverzná Fourierova transformácia má tvar:

$$F_{\mathbf{q}} = \int d^3\mathbf{r} F(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.$$

### Časová Fourierova transformácia

K ľubovoľnej časovo závislej veličine  $F(t)$  definujeme jej Fourierovu transformáciu  $F_{\omega}$  vzťahom

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} F_{\omega} e^{-i\omega t}.$$

Inverzná Fourierova transformácia má tvar:

$$F_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} dt F(t) e^{i\omega t}.$$

### Atómové jednotky

dĺžka:  $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.529 \text{ \AA}$

energia:  $\epsilon_B = \frac{1}{2} \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} = 13.6 \text{ eV}$

### Štatistická fyzika a termodynamika

*Fluktuácie počtu častíc*

Pre systém pri teplote  $T$  s objemom  $\mathcal{V}$  a chemickým potenciálom  $\mu$ , ktorého stavy sme označili  $n$ , definujeme veľkú štatistickú sumu

$$\mathcal{Z}(T, \mathcal{V}, \mu) = \sum_n e^{\frac{\mu N_n - E_n}{T}}.$$

Potom stredná hodnota počtu častíc je  $\langle N \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n N_n e^{\frac{\mu N_n - E_n}{T}}$ . Explicitným derivovaním podľa  $\mu$  dostaneme  $T \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_T = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle \delta N^2 \rangle$ , kde sme uvažili, že  $\mathcal{Z}$  je tiež funkciou  $\mu$ . Ak zavedieme hustotu  $\rho = \frac{\langle N \rangle}{\mathcal{V}}$ , tento výsledok možno zapísať v tvare

$$\frac{\langle \delta N^2 \rangle}{\mathcal{V}} = T \left( \frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_T.$$

*Termodynamická identita*

Voľná energia systému je extenzívna veličina. Preto pri konštantnej teplote môžeme písať

$$F(N, \mathcal{V}, T) = \mathcal{V} f \left( \frac{N}{\mathcal{V}}, T \right),$$

kde  $f(\rho, T)$  je hustota voľnej energie v systéme s hustotou  $\rho$  pri teplote  $T$ . Odtiaľto vyplýva:

(i) Chemický potenciál je definovaný vzťahom  $\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\mathcal{V}, T} = f'_{\rho}(\rho, T)$ , preto platí  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T = f''_{\rho\rho}(\rho, T)$ .

(ii) Tlak je daný vzťahom  $p = - \left( \frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} = -f(\rho, T) + \rho f'_{\rho}(\rho, T)$ , preto platí  $\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = \rho f''_{\rho\rho}(\rho, T)$ .

Porovnaním (i) a (ii) dostávame termodynamickú identitu

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_T = \frac{1}{f''_{\rho\rho}(\rho, T)} = \rho \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T.$$

## 26 Literatúra

1. Ashcroft N. W., N. D. Mermin, Solid State Physics, Thomson, 1976
2. Celý J., Kvazičástice v pevných látkách, VUT Brno, 2004
3. Fox M., Optical Properties of Solids, Oxford, 2001
4. Hrivnák Ľ., V. Bezák, J. Foltin, M. Ožvold, Teória tuhých látok, Veda, 1985
5. Ibach H., H. Lüth, Solid-State Physics, Springer, 2003
6. Kittel C., Úvod do fyziky pevných látok, Academia, 1985
7. Kittel C., Kvantová teória tuhých látok, Alfa, 1977
8. Landau L. D., E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon, 1984
9. Marder M. P., Condensed Matter Physics, Wiley, 2000
10. Singleton J., Band Theory and Electronic Properties of Solids, Oxford, 2001
11. Sólyom J., Fundamentals of the Physics of Solids, Vols. 1-3, Springer 2007 - 2010
12. Sze S. M. and K. H. Ng, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, 2007
13. Yu P. Y. and M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Springer, 2010
14. "Zelená kniha": J. Pišút, L. Gomolčák a V. Černý, Úvod do kvantovej mechaniky, Alfa, 1983
15. Ziman J. M., Principles of the Theory of Solids, Cambridge, 1965
16. Množstvo ďalších kníh s heslom "condensed matter physics" alebo "solid state physics" v názve.