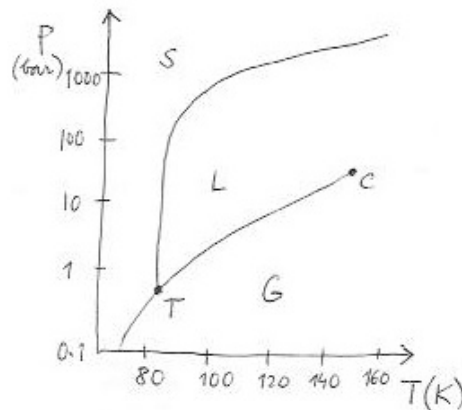


1. Základné pojmy

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

Termodynamické fázy

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



Obrázok 1: Fázový diagram argónu. T=trojný bod: $T_T = 84$ K, $p_T = 69$ kPa. C=kritický bod: $T_C = 151$ K, $p_C = 4.9$ MPa

Makroskopický stav daného (veľkého) počtu N argónových atómov v jednotlivých fázach $\alpha = G, L, S$ je jednoznačne daný zadaním iba dvoch intenzívnych parametrov, teploty a tlaku. Z termodynamiky vieme, že pri zadaní týchto dvoch parametrov sa minimalizuje Gibbsova voľná energia $G(T, p, N)$ systému. Rozloženie jednotlivých fáz v rovine T, p možno jednoducho zdôvodniť, ak uvažíme, že Gibbsova voľná energia $G = E - TS + pV$, kde E je energia, S je entropia a V je objem systému. Pri vysokých teplotách a malých tlakoch sa minimum G bude realizovať stavom s maximálnou entropiou, t.j. plynom. Naopak, pri nízkych teplotách alebo vysokých tlakoch budú stabilné fázy s minimálnou energiou alebo objemom, t.j. tuhé látky.¹

Spontánne narušenie symetrie

Z mikroskopického hľadiska si látky za bežných laboratórnych podmienok možno predstaviť ako obrovský súbor jadier a elektrónov. Pri veľkých energiách alebo teplotách musíme pripustiť, že jadrá majú zložitú vnútornú štruktúru a môžu byť nestabilné, ale v tomto kurze sa takými prípadmi nebudeme zaoberať. Naviac, budeme predpokladať, že všetky častice možno popísať nerelativistickou fyzikou.² Ak hmotnosti jadier a elektrónov označíme m_i a ich náboje q_i , potom ak sa obmedzíme na elektrostatické interakcie medzi časticami, hamiltonián látky má tvar

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \quad (1)$$

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

¹Prítomnosť kvapalnej fázy však z podobných úvah nevyplýva.

²Tento predpoklad nie je zakaždým splnený. Napríklad v mnohoelektrónových atómoch je rýchlosť elektrónov porovnateľná s rýchlosťou svetla.

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

Translačná invariancia: Pri posunutí všetkých častíc o $\mathbf{R}$ sa hamiltonián nezmení.

Rotačná invariancia: Pri otočení všetkých častíc okolo pevnej osi o ten istý uhol sa hamiltonián nezmení.

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

Fázy L,G: $n(\mathbf{x})$ nezávisí od $\mathbf{x}$. Takéto fázy nazveme translačne a rotačne invariantnými.

Fáza S: $n(\mathbf{x})$ závisí od $\mathbf{x}$.³ Teda veličina $n(\mathbf{x})$ nie je invariantná voči symetriám hamiltoniánu.

Zistili sme teda, že symetria stavu môže byť nižšia než symetria hamiltoniánu. Takýto stav nazývame stavom so spontánne narušenou symetriou.

Klasifikácia fáz

Fázy možno rozlišovať alebo na základe rozdielov v symetrii (príklad 1), alebo na základe kvantitatívneho rozdielu intenzívnych termodynamických veličín (napr. hustoty) v jednotlivých fázach (príklad 2).

Príklad 1: pevná fáza S má inú symetriu než tekutiny L,G. Na základe merania symetrie možno pre akýkoľvek bod roviny T,p rozhodnúť, či skúmaná fáza je typu S alebo typu L,G. Dôsledkom rôznosti symetrií fáz S a L,G je, že čiara oddeľujúca S od fáz L,G nemôže nikde skončiť.

Príklad 2: kvapaliny a plyny majú tie isté symetrie. L a G možno rozlíšiť iba na čiare koexistencie, pretože vtedy možno súčasne pozorovať dve odlišné fázy a rozhranie medzi nimi. Mimo čiary koexistencie nemožno, striktné vzaté, rozlíšiť L a G. Naozaj, keďže čiara koexistencie L a G končí v kritickom bode, z akéhokoľvek bodu v $T-p$ rovine (v tekutej oblasti) možno spojiť prejsť do akéhokoľvek iného bodu - t.j. sú súčasťou jedinej termodynamической fázy.

Fyzikálne vlastnosti fáz

Tekutiny (L,G) sa líšia od tuhej látky absenciou tvarovej pamäti. Keď položíme na stôl hore dnom pohár s vodou a následne pohár odstránime, voda sa vyleje-zmení svoj tvar z valcovitého na machuľu s rozmermi diktovanými povrchovým napätím. Keď urobíme to isté s pohárom s ľadom, ľad si ponechá valcovitý tvar.⁴ V ďalších prednáškach uvidíme, že rozdiel medzi tekutinami a tuhými látkami súvisí s nenulovosťou šmykových modulov pružnosti v tuhých látkach. Tie sú zas dôsledkom spontánneho narušenia symetrie v tuhých látkach.

Na druhej strane, kondenzované fázy (S,L) sa od plynu líšia tým, že nie je potrebné uzatvárať ich do balóna, aby mali konečný objem. Inými slovami, kondenzované fázy držia samé od seba pohromade, atómy "skondenzovali" do kvapiek alebo kryštálikov.⁵

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

1. v tuhej fáze majú stály objem a tvar
2. v kvapalnej fáze majú stály objem, ale nestály tvar
3. v plynnej fáze majú nestály objem a nestály tvar

Fázové prechody 1. druhu (náhle prechody)

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

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

Veličinu $\mu(T, p)$, závislú od intenzívnych veličín T a p , nazývame chemickým potenciálom. Chemické potenciály rôznych fáz α sú dané rôznymi funkciami $\mu_\alpha(T, p)$. V termodynamike sa ukazuje, že pri zmene

³Máme na mysli stredovanie cez nie príliš dlhé časy, kedy vplyv tečenia možno zanedbať. Viď ďalšie poznámky.

⁴Iba na rozumne dlhej časovej škále. Na veľmi dlhých časových škálach tečú aj tuhé látky - viď napr. okenné tabule v starých kostoloch.

⁵Máme tu na mysli rozumne krátke časy, pri ktorých netreba uvažovať o vyparovaní alebo sublimácii. Zo striktné termodynamického hľadiska budú aj kondenzované fázy stabilné iba po ich vložení do balóna: proces vyparovania alebo sublimácie spôsobí vznik plynnej fázy okolo študovanej kondenzovanej látky. Tento proces sa zastaví až po dosiahnutí tlaku nasýtených pár v plyne.

teploty a tlaku sa chemický potenciál mení podľa vzťahu

$$d\mu_\alpha = -s_\alpha dT + v_\alpha dp \quad (2)$$

kde $s = S/N$ je entropia na časticu a $v = V/N$ je objem na časticu. Dôsledkom rovnice (2) je napríklad skutočnosť, že zo znalosti chemického potenciálu možno odvodiť stavovú rovnicu danej fázy:

$$v_\alpha(T, p) = \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p} \right)_T.$$

Chemické potenciály rôznych fáz α sú dané rôznymi funkciami $\mu_\alpha(T, p)$. Teraz ukážeme, že ak fázy α a β sú pri teplote T a tlaku p v rovnováhe, potom ich chemické potenciály musia byť rovnaké. Naozaj, nech v balóne je N atómov, z nich N_α vo fáze α a N_β vo fáze β . Teda $N = N_\alpha + N_\beta$. Gibbsova voľná energia systému je⁶ $G(T, p, N) = N_\alpha \mu_\alpha(T, p) + N_\beta \mu_\beta(T, p)$. V rovnováhe pri danom T, p je G minimálna. Preto pri malej zmene $dN_\alpha = -dN_\beta$ prerozdelenia častíc medzi fázami musí byť $dG = 0$. Ale $dG = dN_\alpha \mu_\alpha(T, p) + dN_\beta \mu_\beta(T, p) = dN_\alpha (\mu_\alpha(T, p) - \mu_\beta(T, p))$. Preto v rovnováhe medzi fázami α, β pri teplote T a tlaku p musí platiť

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p)$$

Táto rovnica definuje čiaru v rovine T, p . Vysvetlili sme teda experimentálny fakt, že dve rôzne fázy α a β koexistujú iba pozdĺž špeciálnych čiar čiar v rovine T, p . V trojnom bude musia koexistovať G a L, a tiež G a S. Preto trojný bod musí ležať na priesečníci čiar, čo je možné⁷ len pre diskrétny počet bodov.

Všimnime si, že fázy α a β sú lokálne stabilné⁸ v páse konečnej šírky po oboch stranách čiary koexistencie fáz. Teda čiara koexistencie fáz nie je výnimočným bodom pre fázu α ani pre fázu β . Niet dôvodu očakávať, že v bode koexistencie majú jednotlivé fázy singularity a podobne niet dôvodu očakávať rovnosť termodynamických veličín, samozrejme okrem μ . Napríklad entropie oboch fáz budú v bode koexistencie rôzne, čo spôsobí existenciu konečného skupenského tepla $q = T(s_\beta - s_\alpha)$, t.j. množstva tepla na jednu časticu, ktoré je potrebné dodať na zmenu fázy α na fázu β .

Pozdĺž čiary koexistencie medzi fázami α a β musí byť $d\mu_\alpha(T, p) = d\mu_\beta(T, p)$. Ale ak použijeme rovnicu (2), potom rovnicu pre čiaru koexistencie dvoch fáz možno písať v tvare

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{q}{T(v_\beta - v_\alpha)} \quad \text{Clausiusova – Clapeyronova rovnica}$$

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

Napokon skúmame takú zmenu stavových premenných (napríklad tlaku a teploty v prípade z obr.1), pri ktorej pretneme čiaru koexistencie fáz α a β a prejdeme z oblasti stability fázy α cez bod koexistencie fáz do oblasti stability fázy β . Ak je zmena dostatočne rýchla, skúmaný systém zostane v stave α . Hovoríme, že stav α je metastabilný, pretože skutočne stabilnou fázou je v tejto oblasti fáza β . Dobou životou metastabilného stavu voláme čas, ktorý musí uplynúť, kým sa systém transformuje z metastabilnej do stabilnej termodynamickej fázy. Teda ak meníme stavové premenné v blízkosti čiary koexistencie dostatočne rýchlo, potom termodynamický stav systému bude závisieť od hodnôt stavovej premennej v predošlých časoch. Takúto závislosť nazývame hystérezia.

Fázové prechody 2. druhu (spojité prechody)

Vo fázovom diagrame argónu sa realizujú iba fázové prechody 1. druhu, ktoré súvisia s globálnou stabilitou lokálne stabilných fáz. V prírode však existujú aj fázové prechody 2. druhu, ktorých podstatou je strata lokálnej stability fáz. Obvykle má vysokoteplotná fáza vyššiu symetriu ako nízokoteplotná fáza. Pri štúdiu feromagnetizmu a supravodivosti spoznáme konkrétne realizácie fázových prechodov 2. druhu.

Skúmame fázový prechod 2. druhu medzi vysokoteplotnou a nízokoteplotnou fázou. Pre konkrétnosť nech vysokoteplotná fáza je nemagnetická a nízokoteplotná fáza je feromagnetická. Pýtajme sa, čo sa deje v bode prechodu. Pri znižovaní teploty vznikajú v nemagnetickej fáze zmagnetizované ostrovčeky, ktorých smer zmagnetizovania fluktuuje od ostrovčeka k ostrovčeku, pričom rozmer a doba života takýchto ostrovčekov narastá s približovaním k bodu prechodu. Presne v bode prechodu rozmer aj doba života

⁶Zanedbávame pritom energiu rozhrania.

⁷Ak vylúčime patologické prípady.

⁸T.j. stabilné voči malým fluktuáciám. Inými slovami, lokálne fluktuácie zvyšujú hodnotu termodynamického potenciálu.

ostrovčekov diverguje: celá vzorka je pokrytá jediným ostrovčekom a symetrická nemagnetická fáza sa stáva lokálne nestabilnou voči spontánnemu narušeniu symetrie.

Preskúmame teraz, čo sa deje pri približovaní k bodu prechodu od nízkych teplôt. V tomto prípade začíname v dokonale zmagnetizovanom stave a zvyšovanie teploty spôsobuje vznik ostrovčekov s “nesprávnou” orientáciou magnetizácie. Pri približovaní k bodu prechodu rozmery a doba života fluktuujúcich ostrovčekov rastú a podiel “správne” orientovaných ostrovčekov klesá. V bode prechodu sú fluktuácie orientácie úplne náhodné a usporiadanie (magnetizácia) zaniká.

Plán prednášok

1. Čo drží kondenzované látky pokope? Typy väzby.
2. Štruktúra látok:
koľko typov kryštálov existuje?
ako možno merať polohy atómov v látke?
3. Mechanické vlastnosti látok:
v čom je rozdiel medzi tuhými látkami a kvapalinami?
prečo sú niektoré látky krehké a iné kujné?
4. Elektrické vlastnosti látok:
v čom je rozdiel medzi kovmi a izolantmi?
ako funguje FET tranzistor?
5. Optické vlastnosti látok:
čím sa líšia priehľadné látky a zrkadlá?
čo určuje farbu látok?
6. Magnetizmus:
prečo existujú diamagnetické a paramagnetické látky?
ako vzniká feromagnetizmus a čo sú magnetické domény?
7. Supravodivosť

Literatúra

1. C. Kittel, Úvod do fyziky pevných látok, Academia, 1985
2. N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, Solid State Physics, Thomson, 1976
3. D. L. Goodstein, States of Matter, Dover, 1985
4. H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics, Springer, 2003
5. J. M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge, 1965
6. M. P. Marder, Condensed Matter Physics, Wiley, 2000
7. P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge University Press, 1995
8. J. Celý, Kvazičastice v pevných látkách, VUT Brno, 2004
9. C. Kittel, Kvantová teória tuhých látok, Alfa, 1977
10. Ľ. Hrivnák, V. Bezák, J. Foltin, M. Ožvold, Teória tuhých látok, Veda, 1985
11. Množstvo ďalších kníh s heslom “condensed matter physics” alebo “solid state physics” v názve.