

4. Kovová väzba

Fermiho plocha

V tejto prednáške zavedieme najjednoduchší model tuhej látky. Budeme uvažovať o homogénnom kuse materiálu. Látku si predstavíme ako plyn elektrónov s danou hustotou n . Budeme predpokladať, že elektróny navzájom coulombovsky neinteragujú. Jadrá¹ explicitne nezahrnieme do našich úvah a ich prítomnosť opíšeme tak, že vytvárajú potenciálovú jamu konštantnej hĺbky v celom objeme materiálu.

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

$$\begin{aligned}\psi(x+L, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) &= \psi(x, y, z)\end{aligned}$$

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

$$H\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}), \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

kde H je operátor kinetickej energie elektrónov.

Úplný ortonormálny systém vlastných stavov Schrödingerovej rovnice pre voľné elektróny potom je tvorený systémom rovinových vln

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

kde $\Omega = L^3$ je objem zvolenej kocky a vlnové vektory musia byť (kvôli okrajovým podmienkam) volené v tvare

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(m, n, l)$$

kde m, n, l sú celé čísla. Kinetická energia elektrónu v stave s hybnosťou $\hbar\mathbf{k}$ pritom je $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}$.

Uvažujme teraz prípad, kedy teplota $T = 0$. Kvôli Pauliho vylučovaciemu princípu vtedy $N = nL^3$ elektrónov zaplní $N/2$ stavov s najnižšou energiou, každý stav bude obsadený elektrónom so spinom hore aj dole. Celková energia systému elektrónov potom bude

$$E(0) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}},$$

pričom sumácia beží cez obsadené stavy. Ak $N \gg 1$, čo predpokladáme, obsadené stavy v $\mathbf{k}$ priestore zaplnia útvar veľmi podobný guli (Fermiho guľa).

Pýtajme sa teraz, aký je polomer Fermiho gule k_F . Objem gule v $\mathbf{k}$ -priestore je $V = (4/3)\pi k_F^3$. Dovoľené $\mathbf{k}$ -body vytvárajú kubickú mriežku, v ktorej na jeden bod mriežky pripadá objem $(2\pi/L)^3$. Vnútri gule je preto približne $V/(2\pi/L)^3$ dovoľených $\mathbf{k}$ -bodov. Na druhej strane, počet obsadených $\mathbf{k}$ -bodov má byť $N/2$. Porovnaním oboch výrazov nájdeme

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

Keďže L možno voliť veľmi veľké, sieťku dovoľených bodov možno považovať za spojitú. Body v $\mathbf{k}$ -priestore, ktoré spĺňajú podmienku $|\mathbf{k}| = k_F$, vytvárajú plochu v $\mathbf{k}$ priestore, ktorá sa nazýva Fermiho plocha.

Vďaka veľkej hustote rozdelenia dovoľených $\mathbf{k}$ -bodov možno integrál cez $\mathbf{k}$ -priestor reprezentovať ako Riemannovu sumu:

$$\int d^3\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \sum_{\mathbf{k}}, \quad (1)$$

kde suma na pravej strane sa vedie cez dovoľené $\mathbf{k}$ -body.

¹ Alebo ióny, podľa toho, či chceme hovoriť o všetkých, alebo len o valenčných elektrónoch.

Energiu základného stavu elektrónového plynu potom možno písať v tvare

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

kde sme zaviedli Fermiho energiu $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m)$, t.j. energiu najvyšších ešte obsadených stavov.

Záverečné poznámky: pojem Fermiho plochy ako plochy v $\mathbf{k}$ -priestore, ktorá pri $T = 0$ oddeľuje obsadené a neobsadené stavy možno definovať aj v reálnych kovoch. Tam Fermiho plocha nemusí mať tvar gule. V reálnych kovoch $\varepsilon_F \sim 1$ eV.

Kovová väzba

Teraz ukážeme, že delokalizácia elektrónov znižuje celkovú energiu a teda vedie na príťažlivú interakciu medzi atómami.

Nech každý z N atómov v kocke L^3 má 1 valenčný elektrón. Modelujme pohyb elektrónu v atómoch ako pohyb častice v kockovej potenciálovej jame s hranou $a = L/N^{1/3}$ a nekonečným potenciálom mimo jamy. Vlnová funkcia základného stavu atómu je potom úmerná

$$\psi(x, y, z) \propto \sin(\pi x/a) \sin(\pi y/a) \sin(\pi z/a)$$

a preto energia základného stavu N izolovaných atómov je

$$\frac{E_{\text{lok}}(0)}{N} = \frac{3\pi^2}{2} \frac{\hbar^2}{ma^2}.$$

Energiu systému delokalizovaných elektrónov však možno písať v tvare

$$\frac{E(0)}{N} = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \frac{\hbar^2}{ma^2} < \frac{E_{\text{lok}}(0)}{N},$$

teda delokalizácia elektrónov znižuje celkovú energiu systému. Keďže takáto delokalizácia je možná iba pre tesne natlačené atómy, dostávame kovovú väzbu.

Hustota stavov

Zaveďme najprv funkciu $G(\varepsilon)$ merajúcu počet stavov s danou projekciou spinu v jednotkovom objeme, ktorých energia je menšia než ε :

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \theta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}),$$

kde $\theta(x) = 1$ pre $x > 0$ a ináč $\theta(x) = 0$ (Heaviside). Derivácia tejto funkcie $N(\varepsilon)$ podľa energie potom meria hustotu počtu stavov na jednotkový interval energie,

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

kde $\delta(x)$ je Diracova funkcia. V jednoduchom modeli s kvadratickým disperzným zákonom dostaneme

$$N(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}, \quad N(\varepsilon_F) = \frac{3}{4} \frac{n}{\varepsilon_F}$$

Elektrónový plyn pri konečných teplotách

Nakoniec ukážeme, že pri izbovej teplote a pri nižších teplotách je merné teplo kovov pri konštantnom objeme

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

kovov určené iba stavmi v blízkosti Fermiho plochy. Neskôr uvidíme, že aj transportné vlastnosti kovov, supravodivosť, atď., sú určené stavmi v blízkosti Fermiho plochy.

Pri konečnej teplote budú pravdepodobnosti obsadenia elektrónových hladín určené Fermiho-Diracovou distribučnou funkciou,

$$f^0(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) + 1}$$

kde μ je chemický potenciál, ktorý treba nastaviť tak, aby vo vzorke bola požadovaná koncentrácia elektrónov n , t.j. musí platiť²

$$n = 2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) f^0(\varepsilon). \quad (3)$$

Energia systému elektrónov pri konečnej teplote potom je

$$E(T) = 2\Omega \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) \varepsilon f^0(\varepsilon).$$

Pomocou tzv. Sommerfeldovho rozvoja možno ukázať,³ že

$$E(T) = E(0) + \frac{\pi^2}{3} T^2 N(\varepsilon_F) \Omega, \quad (4)$$

a teda merné teplo pri nízkych teplotách je

$$c_V = \frac{2\pi^2}{3} N(\varepsilon_F) T = \gamma T. \quad (5)$$

Merné teplo sa teda blíži k nule pre $T \rightarrow 0$.

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

Nakoniec budeme interpretovať výsledok (5) pre merné teplo. Ak použijeme vzťah pre hustotu stavov jednoduchého modelu voľných elektrónov, dostaneme pri nízkych teplotách $T \ll \varepsilon_F$

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

Na druhej strane, pri teplotách $T \gg \varepsilon_F$ sa plyn elektrónov správa ako klasický plyn, a preto vtedy merné teplo nezávisí od teploty,

$$c_V = \frac{3}{2} n.$$

Pri nízkych teplotách je teda merné teplo zhruba T/ε_F krát menšie ako pri vysokých teplotách. Je tomu tak preto, lebo tepelné excitácie menia pri nízkych teplotách rozloženie iba tých elektrónov, ktorých vzdialenosť od Fermiho energie je najvyšš T . Podiel takých elektrónov je zhruba T/ε_F .

Dodatok 1: Sommerfeldov rozvoj

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

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

Dôkaz možno urobiť použitím Taylorovho rozvoja funkcie $K(\varepsilon)$ v bode $\varepsilon = \mu$ a počítaním integrálov $\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^n \left(-\frac{\partial f^0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)$.

Predpokladajme teraz, že funkciu $K(\varepsilon)$ možno reprezentovať ako $K(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon' H(\varepsilon')$. Alternatívnu formu Sommerfeldovho rozvoja dostaneme, ak budeme počítať integrál na ľavej strane rovnice (6) metódou per partes. Po úprave dostaneme

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon H(\varepsilon) f^0(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon H(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} T^2 H'(\mu) + O(T^4) \quad (7)$$

²Keďže hustota stavov je nulová pre záporné energie, dolnú medzu integrácie možno položiť $-\infty$.

³Pozri dodatok na konci prednášky

Rozvoj (7) platí pre také funkcie $H(\varepsilon)$, pre ktoré $\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} K(\varepsilon) f^0(\varepsilon) = 0$.

Dodatok 2: odvodenie rovnice (4)

Použijeme Sommerfeldov rozvoj (7) v rovnici (3). Do rádu T^2 dostaneme

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

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

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

čo potvrdzuje náš predpoklad $\delta\mu \propto T^2$. Sommerfeldov rozvoj (7) pre energiu potom do rádu T^2 dáva

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

Ale súčet druhého a tretieho člena je nula, čím sme dokázali (4).