

20. Elementárne modely dielektrickej funkcie

Príspevky k polarizovateľnosti

Celkovú polarizovateľnosť materiálov možno modelovať ako súčet príspevkov nezávislých stupňov voľnosti. V tuhej látke obvykle existujú tri typy príspevkov k polarizovateľnosti: polarizovateľnosť vodivostných elektrónov χ_ω^{el} (prítomná iba v kovoch), polarizovateľnosť tesne viazaných elektrónov $\chi_\omega^{\text{core}}$ (t.j. posun elektrónov na hlbokých hladinách voči jadru) a iónová polarizovateľnosť χ_ω^{ion} (t.j. posun jadier z rovnovážnych polôh). Okrem toho v materiáloch, ktorých základné štruktúrne jednotky nesú nenulový dipólový moment, ktorého orientácia môže fluktuovať, napr. vo vode, existuje tzv. orientačný príspevok k polarizovateľnosti χ_ω^{or} . Preto celkovú relatívnu permitivitu možno písať v tvare

$$\epsilon_R(\omega) = 1 + \chi_\omega^{\text{el}} + \chi_\omega^{\text{core}} + \chi_\omega^{\text{ion}} + \chi_\omega^{\text{or}}$$

Polarizovateľnosť vodivostných elektrónov

Najprv sa budeme venovať príspevku vodivostných elektrónov. Skonstruujeme najjednoduchšiu fenomenologickú teóriu, ktorá zhruba popisuje optické vlastnosti kovov. Skúmame pohyb elektrónovej kvapaliny v časovo premenlivom poli $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$. Označme driftovú rýchlosť “reprezentatívneho” elektrónu $\mathbf{v}(t)$. Potom pohybová rovnica reprezentatívneho elektrónu je

$$m\dot{\mathbf{v}} + m\frac{\mathbf{v}}{\tau} = -e\mathbf{E}(t), \quad \mathbf{v}(t) = -\frac{e\tau}{m(1-i\omega\tau)}\mathbf{E}(t), \quad \sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau/m}{1-i\omega\tau},$$

kde druhú rovnicu sme dostali z predpokladu $\mathbf{v} \propto e^{-i\omega t}$. Vzťah pre vodivosť sme dostali uvažovaním výrazu pre prúdovú hustotu $\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}$. Pre $\omega = 0$ sa vzorec pre vodivosť redukuje na Drudeho formulu.¹ Ak využijeme vzťah $\chi_\omega = i\sigma(\omega)/(\epsilon_0\omega)$, dostaneme

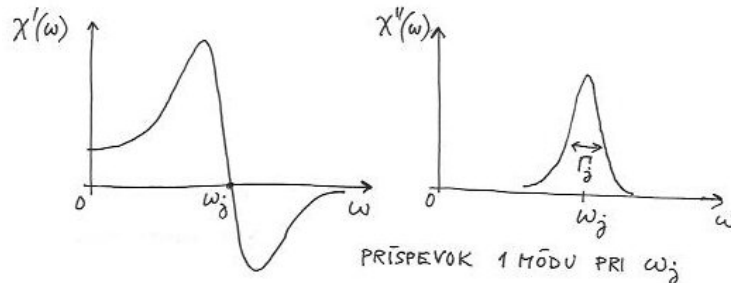
$$\chi_\omega^{\text{el}} = -\frac{\Omega_0^2}{\omega(\omega + i/\tau)}, \quad \Omega_0^2 = \frac{ne^2}{m\epsilon_0}$$

Typické hodnoty frekvencie Ω_0 v bežných kovoch sú $\hbar\Omega_0 \sim 10$ eV.

Polarizovateľnosť tesne viazaných elektrónov

Dipólový moment atómu v základnom stave je nulový. V prítomnosti vonkajšieho poľa sa ťažiská kladného (jadrového) a záporného (elektrónového) náboja navzájom posunú, čo vedie k vzniku konečného dipólového momentu. V tejto časti popíšeme jednoduchý klasický model pre polarizovateľnosť atómov.

Podľa kvantovej mechaniky sú prechody medzi rôznymi stavmi atómov, ktoré sú spojené s emisiou alebo absorpciou fotónov, možné iba pri frekvenciách fotónov ω_j , charakteristických pre daný atóm. Ak atóm budeme modelovať ako sadu klasických oscilátorov s vlastnými frekvenciami ω_j a ak budeme predpokladať, že tieto oscilátory sú budené poľom $E_0 e^{-i\omega t}$, potom atómy budú schopné pohlcovať žiarenie, iba ak je splnená podmienka $\omega \approx \omega_j$ pre niektorú z vlastných frekvencií. Dá sa ukázať, že takýto klasický opis reprodukuje výsledky úplného kvantovomechanického výpočtu.



Budeme predpokladať, že v j -tom móde sa ťažisko elektrónového náboja q_j vychýli o x_j voči (takmer nehybnému) jadrovému náboju. Výchylka x_j popisujúca kmitavý stav j -teho oscilátora potom spĺňa nasledovnú pohybovú rovnicu:

$$m(\ddot{x}_j + \Gamma_j \dot{x}_j + \omega_j^2 x_j) = q_j E_0 e^{-i\omega t},$$

¹Výsledok pre $\sigma(\omega)$ možno odvodiť pre izotropný systém z linearizovanej Boltzmannovej rovnice v priblížení relaxačného času.

kde Γ_j popisuje tlmenie j -teho oscilátora. Obvykle platí $\Gamma_j \ll \omega_j$. Riešením pohybovej rovnice je

$$x_j = \frac{q_j}{m} \frac{E_0 e^{-i\omega t}}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j \omega}$$

Ak označíme koncentráciu atómov ako n_{ion} ,² potom príspevok tesne viazaných elektrónov k objemovej hustote dipólového momentu (t.j. polarizácii) je $P^{\text{core}} = \sum_j P_j = \sum_j n_{\text{ion}} q_j x_j$. Ak sem dosadíme za x_j a výsledný vzťah porovnáme s definíciou polarizovateľnosti $P^{\text{core}} = \epsilon_0 \chi_\omega^{\text{core}} E_0 e^{-i\omega t}$, dostaneme

$$\chi_\omega^{\text{core}} = \sum_j \frac{\Omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega(\omega + i\Gamma_j)}, \quad \Omega_j^2 = \frac{n_{\text{ion}} q_j^2}{m \epsilon_0}$$

Z kvantovomechanického výpočtu pritom vyplýva $\sum_j q_j^2 = Ze^2$, kde Z je počet elektrónov v atóme. Za povšimnutie stojí formálna podobnosť $\chi_\omega^{\text{core}}$ s polarizovateľnosťou voľných elektrónov $\chi_\omega^{\text{core}}$. Keďže frekvencie ω_j sú dané elektrónovými energiami, typicky ležia v intervale od 1 eV do 10^3 eV.³

Iónová polarizovateľnosť

Iónová polarizovateľnosť je relevantným javom v iónových kryštáloch, napr. NaCl. Budeme skúmať jednoduchý klasický model iónovej polarizovateľnosti, v ktorom budeme predpokladať, že vektor posunutia podmriežky atómov Na je $\mathbf{u}_+$ a vektor posunutia podmriežky atómov Cl je $\mathbf{u}_-$. Inými slovami, budeme skúmať dlhovlnný optický fonón. Ak hmotnosti iónov označíme ako M_+ , M_- a krátkodosahové sily medzi nimi popíšeme harmonickými oscilátormi s pružnosťou K , potom pohybové rovnice nadobudnú tvar

$$M_+ \ddot{\mathbf{u}}_+ = -K(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + q\mathbf{E}, \quad M_- \ddot{\mathbf{u}}_- = -K(\mathbf{u}_- - \mathbf{u}_+) - q\mathbf{E},$$

kde $\pm q$ je iónový náboj. Ak zavedieme relatívnu výchylku $\mathbf{u} = \mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$ podmriežky atómov Na voči podmriežke atómov Cl, redukovanú hmotnosť $M^{-1} = M_+^{-1} + M_-^{-1}$ a iónovú frekvenciu $\omega_T^2 = K/M$, potom pohybová rovnica sa redukuje na tvar

$$\ddot{\mathbf{u}} = -\omega_T^2 \mathbf{u} + \frac{q}{M} \mathbf{E}$$

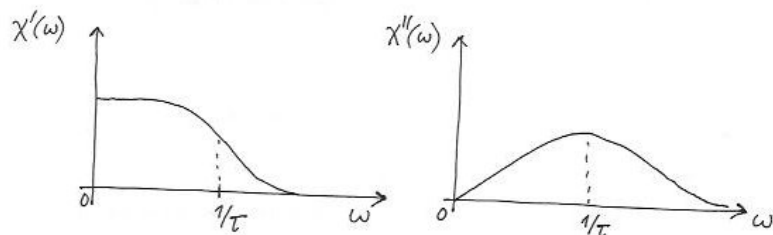
Ak teraz uvažíme, že v prítomnosti konečnej výchylky $\mathbf{u}$ existuje v materiáli nenulová polarizácia $\mathbf{P}^{\text{ion}} = n_{\text{ion}} q \mathbf{u}$ kde n_{ion} je koncentrácia jedného typu iónov a ak budeme predpokladať $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, potom dostaneme

$$\mathbf{P}^{\text{ion}} = \epsilon_0 \chi_\omega^{\text{ion}} \mathbf{E}, \quad \chi_\omega^{\text{ion}} = \frac{\Omega_{\text{ion}}^2}{\omega_T^2 - \omega^2}, \quad \Omega_{\text{ion}}^2 = \frac{n_{\text{ion}} q^2}{M \epsilon_0}$$

Keďže frekvencie ω_T aj Ω_{ion} sú úmerné $M^{-1/2}$, ich hodnoty sú zhruba $\sqrt{M/n} \sim 40$ krát menšie než elektrónové frekvencie.

Orientačná polarizovateľnosť

Tento mechanizmus je relevantný v materiáloch, ktorých stavebné jednotky nesú nenulový dipólový moment, ktorý je však v neprítomnosti aplikovaného poľa neusporiadaný (t.j. nespôsobuje konečnú hodnotu polarizácie $\mathbf{P}$). Orientačná polarizovateľnosť je zodpovedná za dielektrické vlastnosti vody pri nízkych frekvenciách.



²Pre jednoduchosť sme sa obmedzili na jeden typ atómov.

³Väzobná energia najtesnejšie viazaných elektrónov v atóme s atómovým číslom Z je totiž $\sim Z^2 \times 13.6$ eV.

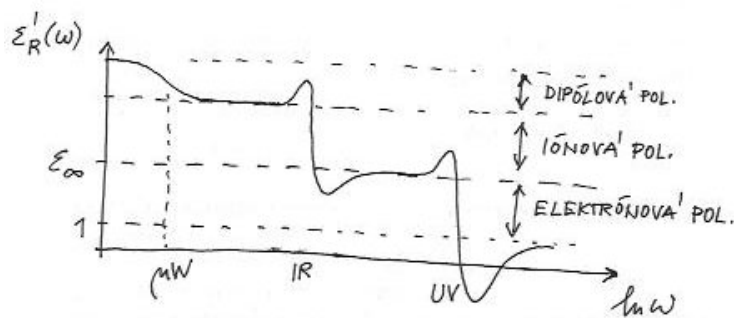
V prítomnosti nenulového poľa $\mathbf{E}(t)$ vznikne v materiáli nenulová polarizácia $\mathbf{P}(t)$ kvôli preferenčnému natočeniu dipólov v smere poľa. Predpokladajme, že rovnovážna hodnota polarizácie $\mathbf{P}_0^{\text{or}}$ v poli $\mathbf{E}$ je $\mathbf{P}_0^{\text{or}} = \epsilon_0 \chi_0 \mathbf{E}$. Predpokladajme ďalej, že dynamika vektora $\mathbf{P}$ je dominovaná relaxačnými procesmi, t.j.

$$\dot{\mathbf{P}}^{\text{or}} = -\frac{1}{\tau^{\text{or}}}(\mathbf{P}^{\text{or}} - \mathbf{P}_0^{\text{or}})$$

kde τ^{or} je relaxačný čas. Pre harmonický časový priebeh $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ potom dostaneme $\mathbf{P}_0^{\text{or}}(t) = \epsilon_0 \chi_0 \mathbf{E}(t)$ a preto

$$\mathbf{P}^{\text{or}}(t) = \frac{\mathbf{P}_0^{\text{or}}(t)}{1 - i\omega\tau^{\text{or}}} = \epsilon_0 \chi^{\text{or}} \mathbf{E}(t), \quad \chi^{\text{or}} = \frac{\chi_0}{1 - i\omega\tau^{\text{or}}}$$

Charakteristická frekvencia orientačnej polarizovateľnosti je teda $1/\tau^{\text{or}}$. V porovnaní s iónovou polarizovateľnosťou ide o pomalý jav, napr. vo vode pri izbovej teplote $\hbar/\tau^{\text{or}} \sim 0.1$ meV.



Obrázok 1: Schematický náčrt frekvenčnej závislosti $\epsilon_R(\omega)$ pre vodu v širokom intervale frekvencií od mikrovlnnej oblasti cez infračervenú až po ultrafialovú oblasť spektra.

Príklad 1: Optické vlastnosti kovov

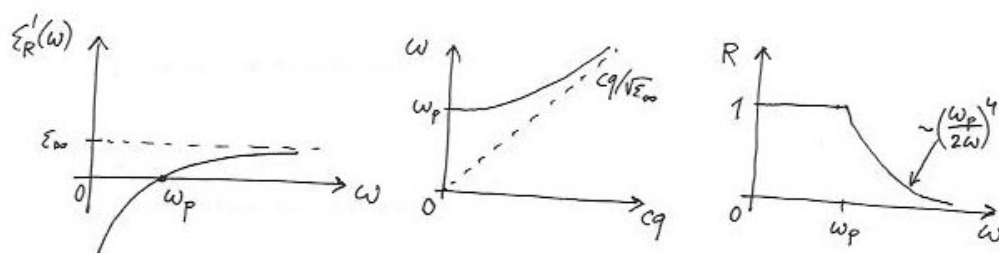
Vo zvyšku prednášky preskúmame dve špeciálne triedy materiálov: jednoduché kovy a iónové kryštály. Začneme štúdiom optických vlastností kovov.

Ak zanedbáme (obvykle malý) príspevok od iónov a ak sa obmedzíme na štúdium materiálov v ktorých $\omega_j > \Omega_0$, potom pre frekvencie porovnateľné a menšie než Ω_0 možno zanedbať frekvenčnú závislosť polarizovateľnosti $\chi_\omega^{\text{core}}$ a permitivitu kovu možno písať

$$\epsilon_R(\omega) = 1 + \chi^{\text{core}} + \chi_\omega^{\text{el}} = \epsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})} \right], \quad \epsilon_\infty = 1 + \chi^{\text{core}}, \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\epsilon_0\epsilon_\infty}$$

Všimnime si, že polarizovateľnosť vodivostných elektrónov je zanedbateľne malá pre $\omega \gg \omega_p$, kedy $\epsilon_R(\omega) = \epsilon_\infty$ (preto názov ϵ_∞). Frekvencia ω_p sa nazýva plazmová. Jej hodnota závisí od koncentrácie vodivostných elektrónov, ich efektívnej hmotnosti a od polarizovateľnosti vnútorných elektrónov a jej typické hodnoty sú:

	Li	Na	K	Al	Mg
$\hbar\omega_p$ (eV)	7.1	5.7	3.7	15.3	10.6



Kolektívne módy v kovoch

Keďže typické hodnoty $\hbar/\tau$ pri izbovej teplote sú $\hbar/\tau \sim 0.03 \text{ eV} \ll \hbar\omega_p$, v ďalšom výklade zanedbáme τ^{-1} oproti ω_p .

1. Spontánne pozdĺžne kmity (plazmóny) sa realizujú pre frekvencie spĺňajúce $\epsilon_R(\omega) = 0$, čiže pre $\omega \approx \omega_p$.
2. Spontánne priečne kmity sa realizujú pri $\omega^2 \epsilon_R(\omega) = c^2 q^2$, preto disperzný zákon priečných kmitov je

$$\omega = \sqrt{\omega_p^2 + v^2 q^2}, \quad v = c/\sqrt{\epsilon_\infty}$$

Teda minimálna frekvencia priečného elektromagnetického žiarenia, ktoré sa môže šíriť v kove, je ω_p . Pre frekvencie $\omega \gg \omega_p$ máme $\omega \approx vq$, kde v je rýchlosť šírenia svetla.

Pri analýze optických vlastností kovov budeme skúmať nasledovné tri režimy:

1. Oblasť absorpcie $\omega \ll \tau^{-1}$:

$$\epsilon_R = i \frac{\epsilon_\infty \omega_p^2 \tau}{\omega}, \quad n = \kappa = \sqrt{\frac{\epsilon_\infty \omega_p^2 \tau}{2\omega}} \gg 1, \quad \delta = \frac{c}{\omega \kappa} = \frac{c}{\omega_p} \sqrt{\frac{2}{\epsilon_\infty \omega \tau}}$$

Elektromagnetické vlnenie vniká do hĺbky δ , ktorá klesá s frekvenciou ω (skinový jav).⁴ Odrazivosť $R \approx 1$.

2. Oblasť odrážania $\tau^{-1} \ll \omega < \omega_p$ (zanedbávame konečnosť doby života, $\tau^{-1} = 0$):

$$\epsilon_R = -\epsilon_\infty \left[\frac{\omega_p^2}{\omega^2} - 1 \right], \quad n = 0, \quad \delta = \frac{c}{\omega \kappa} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_\infty (\omega_p^2 - \omega^2)}},$$

teda žiarenie nemá propagujúcu zložku ($q = 0$). Hĺbka vniku je konečná a diverguje pre $\omega \rightarrow \omega_p$. Odrazivosť v tomto režime je $R \approx 1$. Kov sa chová ako zrkadlo.

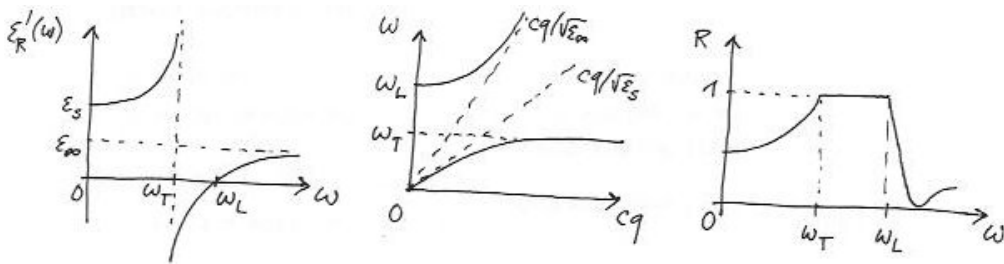
3. Priezračná oblasť $\omega > \omega_p$ (opäť zanedbávame konečnosť doby života, $\tau^{-1} = 0$): $n = \sqrt{\epsilon_\infty (1 - \omega_p^2/\omega^2)}$ a $\kappa = 0$. V tomto režime žiarenie vniká do kovu takmer dokonale (len s malým tlmením).

Príklad 2: optické vlastnosti iónových kryštálov

Pri analýze sa obmedzíme na štúdium izolujúcich iónových kryštálov. K relatívnej permitivite teda prispievajú χ_ω^{ion} a $\chi_\omega^{\text{core}}$. Obmedzíme sa ďalej na štúdium frekvencií porovnateľných s ω_T , preto opäť môžeme nahradiť $1 + \chi_\omega^{\text{core}}$ konštantou ϵ_∞ :

$$\epsilon_R(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Omega_{\text{ion}}^2}{\omega_T^2 - \omega^2} = \frac{\epsilon_s \omega_T^2 - \epsilon_\infty \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}, \quad \epsilon_s = \epsilon_\infty + \frac{\Omega_{\text{ion}}^2}{\omega_T^2}$$

kde sme zaviedli statickú permitivitu $\epsilon_s = \epsilon_R(0)$.



Kolektívne módy v iónových kryštáloch

1. Spontánne pozdĺžne kmity sa dejú pri frekvencii $\epsilon_R(\omega_L) = 0$, čiže

$$\omega_L^2 = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \omega_T^2, \quad \text{Lyddane, Sachs, Teller}$$

⁴Pri frekvenciách, pri ktorých δ klesne na hodnoty porovnateľné so strednou voľnou dráhou $l = v_F \tau$, treba použiť nelokálny vzorec pre vzťah medzi prúdovou hustotou a aplikovaným poľom.

Keďže $\epsilon_s > \epsilon_\infty$, máme $\omega_L > \omega_T$.

2. Spontánne priečne kmity spĺňajú rovnicu $c^2 q^2 = \omega^2 \epsilon_R(\omega)$, čiže

$$c^2 q^2 = \epsilon_\infty \omega^2 \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

čo je kvadratická rovnica pre ω^2 s riešeniami

$$\omega_{\pm}^2(q) = \frac{1}{2} \left[\omega_L^2 + \frac{c^2 q^2}{\epsilon_\infty} \pm \sqrt{\left(\omega_L^2 + \frac{c^2 q^2}{\epsilon_\infty} \right)^2 - 4 \omega_T^2 \frac{c^2 q^2}{\epsilon_\infty}} \right]$$

Vzorec sa redukuje na jednoduché vzťahy v limite dlhých a krátkych vĺn:

Pre $q \rightarrow 0$ máme $\omega_+(q) = \omega_L$, $\omega_-(q) = cq/\sqrt{\epsilon_s}$, t.j. horná vetva má charakter optického fonónu, kým dolná vetva popisuje fotón v médiu s indexom lomu $\sqrt{\epsilon_s}$.

Pre $q \rightarrow \infty$ máme $\omega_+(q) = cq/\sqrt{\epsilon_\infty}$ a $\omega_-(q) = \omega_T$, t.j. horná vetva má fotónový charakter, kým dolná vetva zodpovedá optickému fonónu.

Dostali sme teda dva módy, ktoré majú zmiešaný fotónovo-fonónový charakter. Tieto dva nové módy nazývame polaritóny.

Optické vlastnosti iónových kryštálov

1. Oblasť $\omega < \omega_T$: index lomu je rastúca funkcia ω , mení sa od $n(0) = \sqrt{\epsilon_s}$ do $n(\omega_T) \rightarrow \infty$, absorbčný koeficient $\kappa = 0$, odrazivosť R rastie ako funkcia ω . Materiál je priehľadný.
2. Oblasť $\omega_T < \omega < \omega_L$: index lomu $n = 0$ a $\kappa > 0$. V celej oblasti $R = 1$, materiál odráža žiarenie podobne ako kov. Súvisí to s absenciou kolektívnych módov v tejto oblasti frekvencií.
3. Oblasť $\omega > \omega_L$: index lomu je rastúca funkcia ω , mení sa od $n(\omega_L) = 0$ do $n(\infty) = \sqrt{\epsilon_\infty}$, absorbčný koeficient $\kappa = 0$, odrazivosť $R < 1$. Materiál je priehľadný. Pri frekvencii, pri ktorej je index lomu $n = 1$, je odrazivosť nulová. (Materiál je neviditeľný.)