

Seminár z elektrických a optických vlastností materiálov

verzia 24.3.2013

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

Predhovor

Seminár z elektrických a optických vlastností materiálov je doplnkom k prednáške *Elektrické a optické vlastností materiálov*, ktorá má z rôznych dôvodov iba minimálny rozsah 2/0. Hlavným cieľom seminára je budovanie formálneho aparátu a dopĺňanie výsledkov, ktoré boli v prednáške z rozsahových dôvodov spomenuté bez dôkazu (napr. semiklasická pohybová rovnica pre blochovské elektróny, Hartreeho-Fockove rovnice, druhé kvantovanie, energia coulombovského plynu elektrónov, energia zviazaného systému elektrónov a fonónov, Kubova formula, Franckov-Condonov jav). Okrem toho na seminári preberáme aj niektoré nové fyzikálne systémy a javy (pásová štruktúra kremíka, de Haasov-van Alphenov jav, Andersonova lokalizácia v jednorozmerných drôtoch, polarizačná katastrofa), na ktoré v prednáške nezvýšil priestor.

Podmienka na udelenie kreditov:

Prednesenie seminára v rozsahu 30 minút (20 minút prezentácia + 10 minút diskusia) na dohodnutú tému.

Odkazy na iné texty

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

“Úvod do fyziky materiálov”: prednáška číslo n citovaná ako I. n

“Elektrické a optické vlastností materiálov”: prednáška číslo n citovaná ako II. 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.

Obsah

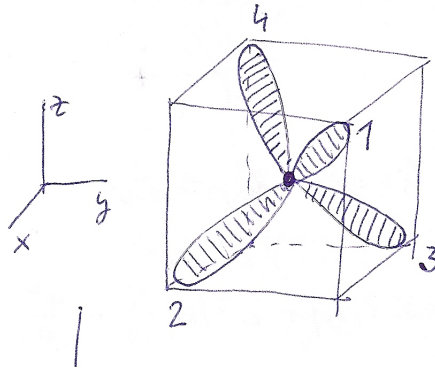
1	Pásová štruktúra kremíka	4
2	Semiklasická dynamika elektrónov	8
3	de Haasov- van Alphenov jav	12
4	Andersonova lokalizácia v jednorozmerných drôtoch	16
5	Priblíženie Hartreeho-Focka	20
6	Druhé kvantovanie	25
7	Prechod kov-izolant v priblížení Hartreeho-Focka	30
8	Interakcia elektrónov s fonónmi	36
9	Polarizačná katastrofa	40
10	Teória lineárnej odozvy	46
11	Medzipásové prechody v izolantoch	51
12	Excitóny a Franckov-Condonov jav	55
13	Literatúra	60

1 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.



Obr. 1: Hybridizované orbitály okolo kremíkového 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 ϵ_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 ϵ_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

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

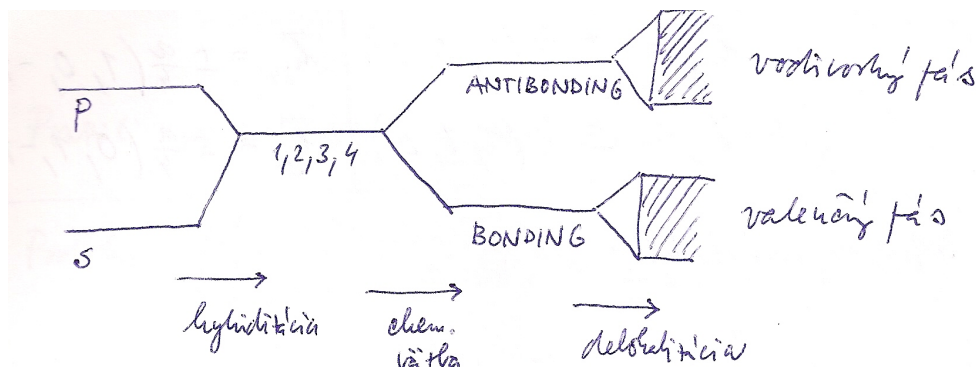
Pre jednoduchosť fixujme takú vzdialenosť r od jadra, pre ktorú funkcie $\varphi_s(r)$ aj $\varphi_p(r)$ majú rovnaké znamienka. Pýtajme sa, v ktorom smere je pravdepodobnosť $|\psi_1(\mathbf{r})|^2$ výskytu elektrónu v hybridizovanom orbitáli 1 najväčšia (pre danú vzdialenosť r). Je zrejmé, že maximum 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 $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$. Navyiac, 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

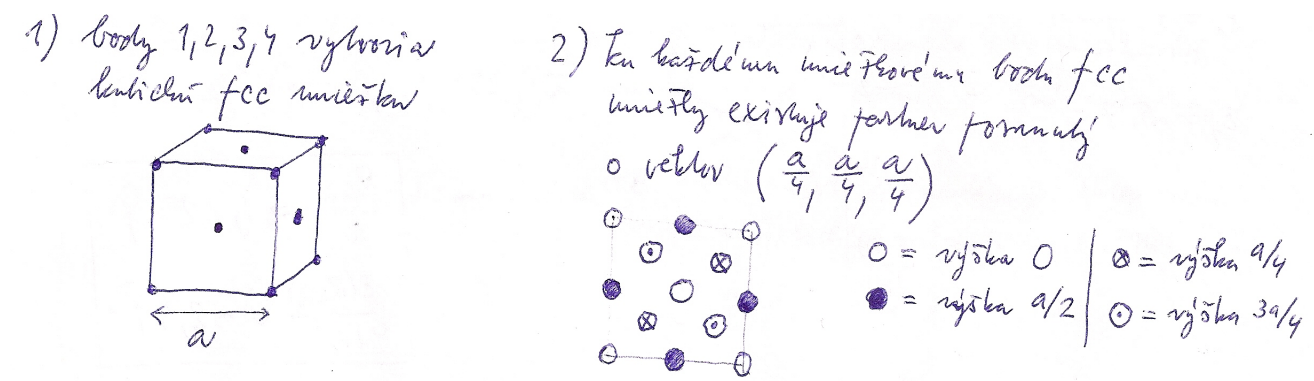
V I.13 sme ukázali, že chemická väzba medzi atómami A a B, ktoré majú po jednom voľnom elektróne, vzniká nasledovne. Ak elektróny môžu obsadzovať orbitál φ_A atómu A a orbitál φ_B atómu B, potom obsadením obidvoma väzobnými elektrónmi vhodnej lineárnej kombinácie $\varphi = c_A\varphi_A + c_B\varphi_B$, tzv. väzobného orbitálu, dôjde k vytvoreniu chemickej väzby medzi A a B. Sila väzby je pritom úmerná prekryvu vlnových funkcií φ_A a φ_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 štvorstenom 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 $\vec{\rho} = (\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$, 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.¹ 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

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

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 4×4 (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 ε_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

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

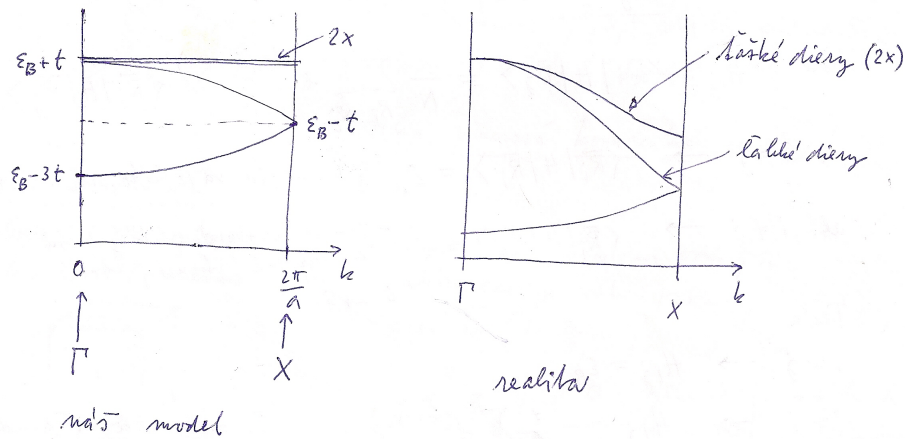
pre nediagonálne maticové elementy, kde suma beží cez spojnice $\mathbf{h}_{ij}$ stredov takých orbitálov typu i a j , ktoré zdieľajú spoločný atóm kremíka. Z obrázkov 1,3 po dlhšom zapozzeraní vidno, že pre každú dvojicu i a j existujú práve dve prípustné hodnoty $\mathbf{h}_{ij}$, ktoré sa líšia iba 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 4×4 :

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

¹ 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.



Obr. 4: Disperzné zákony pre 4 valenčné pásy v kremíku pozdĺž čiar ΓX . Vľavo: náš model. Vpravo: experiment.

Spektrum na čiare ΓX

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 dirové, pretože dopované diery budú prednostne obsadzovať tieto pásy. Najvyššiu energiu majú dva degenerované pásy $h1$ a $h2$, ktorých disperzia v smere ΓX 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 Γ degenerovaný s pásmi ťažkých dier, nazývame pásom 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.

Presnejší popis hrany valenčných pásov

Pri väčšom rozlíšení na energetickej osi by sme videli, že v maxime experimentálne pozorovaných valenčných pásov v bode Γ sú v skutočnosti degenerované iba dva pásy. Tretí pás má energiu zníženú o $\delta = 0.044$ eV, t.j. zhruba o 440 K.² Preto pri izbovej teplote a nižších teplotách sú diery dominantne excitované do dvoch vyšších pásov, ktoré sú degenerované v bode Γ . Disperzné zákony týchto pásov nie sú kvadratické, ale komplikovanejšie.³ 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 .

² Toto rozštiepenie je dôsledkom malého, ale konečného relativistického efektu: tzv. spinovo-orbitálnej väzby.

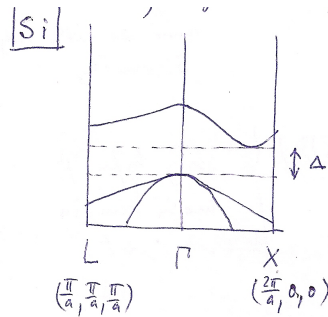
³ Pozri napríklad učebnicu Kittel II. Numerické údaje pre efektívne hmotnosti, atď., som prevzal z novšej učebnice Solyoma.

Disperzný zákon pre vodivostný pás

Vodivostné pásy kremíka vznikajú delokalizáciou štyroch antivázobných 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 ΓX 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 $(k_0, 0, 0)$:

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

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.



Obr. 5: Experimentálne disperzné zákony pre najvyššie valenčné pásy a najnižší vodivostný pás v kremíku pozdĺž čiar ΓX a ΓL .

Námety na seminárnu prácu

1. Skonstruujte podobným spôsobom teóriu pre vodivostné pásy kremíka a výsledky porovnajte s experimentom.
2. Naštudujte $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ poruchovú teóriu pre štruktúru hrany valenčného pásu kremíka s uvažovaním spinovo-orbitálnej väzby.
3. 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. π -pásy, ktoré pochádzajú z delokalizácie elektrónov v orbitáli p_z . Ďalej ukážte, že antivázobné pásy z sp^2 orbitálov majú energiu omnoho väčšiu, než Fermiho energia.

2 Semiklasická dynamika elektrónov

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

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

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 $\mathbf{R}$.⁴

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

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

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

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:

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

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 páse v blízkosti mriežkového bodu $\mathbf{R}$. Ide o tzv. **obáľkovú vlnovú funkciu**. Po dosadení tohto rozvoja do časovej SchR, pre násobení 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:

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

⁴Pre 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.

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 ∇ pôsobí na $\mathbf{R}$, potom prvý člen na pravej strane môžeme upraviť nasledovným spôsobom:⁵

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

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

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

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_{eff} . Takto sme napríklad postupovali v bakalárskej prednáške pri výpočte prímesných 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 naviac v prvom člene využijeme, že operátor H_{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:

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

⁵Striktne 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 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 je⁶ $\mathbf{r} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}$. 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.

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**. Jednospasový 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 ε_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 účinok spĺňa kvantovaciu podmienku $\oint p dx = (n + \gamma)h$, kde n je celé číslo a γ 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 τ_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**.

⁶Lahko sa overí, že $[r_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$, ako aj má byť.

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 τ_E musí byť kratšia než relaxačný čas elektrónov τ . Túto nerovnosť možno alternatívne písať v tvare

$$\frac{\hbar}{\tau} < eEa.$$

To znamená, že elektrické pole musí byť silné a relaxačný čas τ 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 τ .

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 ε_0 a zakázaný pás medzi n -tým a $n+1$ -vým pásom je Δ . Analýza ukazuje, pravdepodobnosť (tzv. Zenerovho) tunelovania elektrónu pod vplyvom poľa E z n -tého pásu do $n+1$ -vého pásu je zanedbateľná, ak

$$eEa < \frac{\Delta^2}{\varepsilon_0}. \quad (5)$$

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 $\frac{\hbar}{\tau} \ll \frac{\Delta^2}{\varepsilon_0}$.

Námety na seminárnu prácu

1. Výsledok (5) overte priamym výpočtom amplitúdy medzipásového tunelovania (3) v modeli Kroniga-Penneyho. Naštudujte aj kváziklasickú teóriu Zenerovho tunelovania vo WKB priblížení.
2. Pomocou Boltzmannovej rovnice v priblížení relaxačného času vypočítajte prúdovú hustotu $\mathbf{j}_{q\omega} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-i\omega t}$, ktorú v elektrónovom plyne s disperzným zákonom $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$ indukuje priečne elektrické pole $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{q\omega} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-i\omega t}$, a nájdite tzv. priečnu vodivosť definovanú vzťahom $\mathbf{j}_{q\omega} = \sigma_{\perp}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}_{q\omega}$. 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.

3 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 magnetickým analógom Blochových oscilácií a Wannierovho-Starkovho rebríka v externom elektrickom poli.

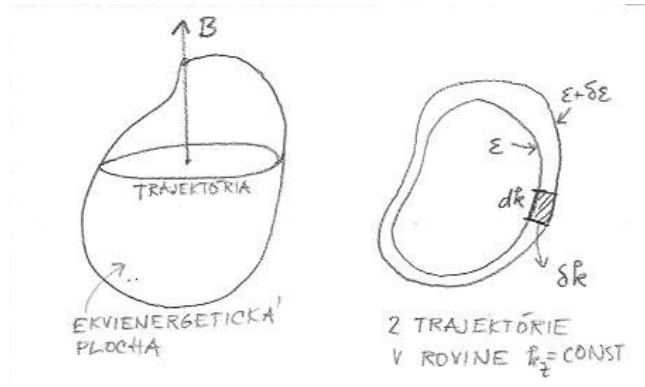
Efektívnu Schrödingerovu rovnicu pre obáľkovú vlnovú funkciu nabitej častice v magnetickom poli možno riešiť presne, ak disperzný zákon má tvar $\epsilon(-i\nabla) = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*}$. Keďže nás však zaujíma pohyb elektrónov so všeobecným disperzným zákonom $\epsilon(-i\nabla)$, presné 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 teda skúmať semiklasickú pohybovú rovnicu

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \times \mathbf{B}. \quad (6)$$

Zvoľme pre jednoduchosť os z rovnobežnú so smerom aplikovaného poľa. Nech počiatočná energia elektrónu je ε a jeho počiatočná hybnosť v smere poľa je k_z . Trajektóriu elektrónu v recipročnom priestore tvorí priesečnica ekvivalentnej plochy pre energiu ε s rovinou $k_z = \text{konštanta}$. Označme



Obr. 6: 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 ε a $\varepsilon + \delta\varepsilon$.

veľkosť plochy (v $\mathbf{k}$ -priestore) obopnutej takouto trajektóriou $A(\varepsilon, k_z)$. V ďalšom výklade budeme skúmať prírastok plochy δA pri náraste energie $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \delta\varepsilon$ a pri fixovanom k_z . Nech dk je element pozdĺž trajektórie a nech δk je kolmá vzdialenosť študovaných trajektórií v zvolenom bode. Z pohybovej rovnice (6) vyplýva:

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

Tu sme uvažili, že do vektorového súčinu v (6) prispieva iba zložka rýchlosti $v_{\perp}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\delta\varepsilon}{\delta k}$ kolmá na $\mathbf{B}$. Pre element plochy medzi ekvienienergetickými hladinami dostávame $dA = dk\delta k = \frac{eB}{\hbar^2} \delta\varepsilon dt$. Preto celková plocha medzi ekvienienergetickými hladinami je

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

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 ε) je daná vzťahom

$$\omega_c(\varepsilon, k_z) = \frac{2\pi eB}{\hbar^2} \left(\frac{dA}{d\varepsilon} \right)^{-1}. \quad (7)$$

Teda cyklotrónová frekvencia závisí od zmeny plochy trajektórie pri zmene energie. Všimnime si, že vo všeobecnosti ω_c závisí aj od hybnosti v smere osi z , pretože pre rôzne k_z obopínajú trajektórie rôzne plochy.⁷

Semiklasické kvantovanie pohybu v magnetickom poli.

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

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

nadobúda celočíselné násobky n Planckovej konštanty h .⁸ 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, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} - e\mathbf{A}$.

⁷ Ak použijeme vyjadrenie $\delta A = \oint dk\delta k = \delta\varepsilon \oint \frac{dk}{\hbar v_{\perp}(\mathbf{k})}$, 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 ε, k_z nezávisí, ako sme ukázali aj v II.2.

⁸ γ je fázový faktor rovnaký pre všetky orbity.

Počítajme najprv Bohrov-Sommerfeldov integrál **pre mechanickú hybnosť**. Všimnime si, že z pohybovej rovnice (6) vyplýva semiklasická rovnica

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} \quad (8)$$

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 Φ 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

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

Z pohybovej rovnice (8) však vyplýva, že dĺžkový element v $\mathbf{k}$ -priestore súvisí s dĺžkovým elementom v $\mathbf{r}$ -priestore vzťahom $dk = \frac{eB}{\hbar} dr$. Preto dovolené plochy trajektórií v $\mathbf{k}$ -priestore majú veľkosť

$$A_n = \left(\frac{eB}{\hbar} \right)^2 S_n = (n + \gamma) \frac{(2\pi)^2 B}{\Phi_0},$$

čiže plochy A_n vytvárajú rebrík dovolených hodnôt, pričom rozdiel plôch v $\mathbf{k}$ -priestore pre dve susedné trajektórie je

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

Ak použijeme výsledok pre minimálny prírastok plochy v rovnici (7) 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

$$\varepsilon_n(k_z) = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \quad (9)$$

pre spektrum elektrónov s parabolickým disperzným zákonom, pozri II.3. Vo všeobecnom prípade však cyklotrónová frekvencia ω_c môže závisieť od excitačnej energie, a preto závislosť od indexu n bude komplikovanejšia ako pre harmonický oscilátor.

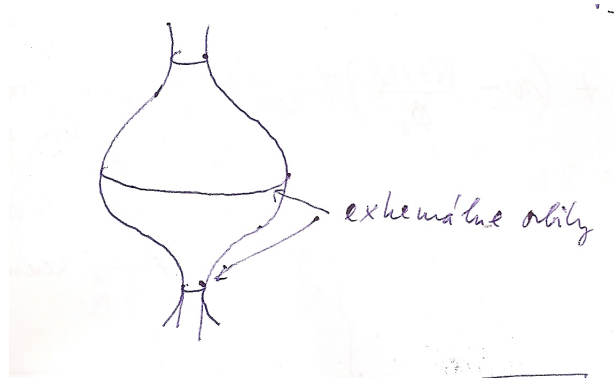
de Haasov-van Alphenov jav

V ďalšom výklade ukážeme, že:

1. magnetizácia M kovov je v silných magnetických poliach oscilujúcou funkciou $\frac{1}{B}$
2. z periódy oscilácií $\delta \left(\frac{1}{B} \right)$ možno určiť plochu tzv. extrémnych orbít A_{extrem} :

$$\boxed{\delta \left(\frac{1}{B} \right) = \frac{(2\pi)^2}{\Phi_0 A_{\text{extrem}}}} \quad (10)$$

Čo je extrémna orbita? Pre dané natočenie magnetického poľa sú orbity tvorené priesečnicami rovín kolmých na $\mathbf{B}$ a ekvienetických plôch. Nás budú zaujímať priesečnice s Fermiho plochou. Plochy A (v $\mathbf{k}$ -priestore) obopnuté orbitami na Fermiho ploche závisia od hybnosti v smere poľa k_z . Extrémálne



Obr. 7: Extremálne orbity na Fermiho ploche pre magnetické pole orientované zvislo.

orbity sú také orbity, pre ktoré má funkcia $A(k_z)$ lokálne minimum alebo maximum. De Haasov-van Alphenov jav teda možno použiť na mapovanie Fermiho plôch: natáčaním aplikovaného poľa voči monokryštalickej vzorke možno určiť 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

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

V prvej nerovnosti žiadame, aby neurčitosť 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 (9). Naviac, keďže na každú hladinu n pripadá plocha $\delta A = (2\pi)^2 B / \Phi_0$ v rovine (k_x, k_y) , z rozmerových dôvodov musíme integrál cez (k_x, k_y) nahradiť nasledovnou sumáciou cez jednotlivé hladiny n :

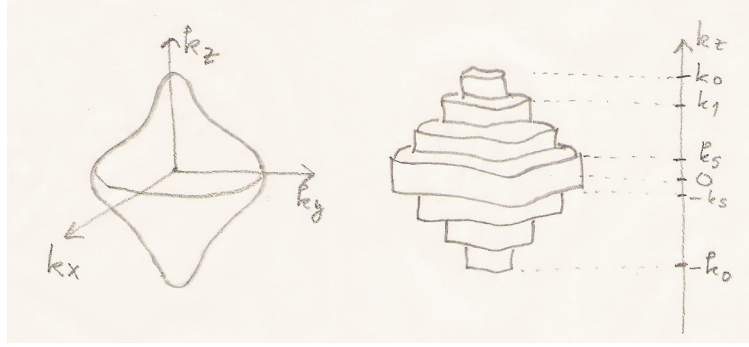
$$\int \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2} = \frac{\delta A}{(2\pi)^2} \sum_{n=0}^{\infty} = \frac{B}{\Phi_0} \sum_{n=0}^{\infty}.$$

Fyzikálnym zmyslom tohto priradenia je, že každá hladina n vo vzorke s prierezom $\mathcal{S}$ (v smere kolmom na magnetické pole) je degenerovaná faktorom $\delta AS / (2\pi)^2 = BS / \Phi_0 = \Phi / \Phi_0$, kde Φ je celkový magnetický tok pretekajúci cez vzorku, pozri aj II.3.

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 určiť pomocou chemického potenciálu μ elektrónov zo vzťahu $\varepsilon_n(k_n) = \mu$. Hladká Fermiho plocha pri $B = 0$ je teda v konečnom poli nahradená sadou valcovitých útvarov z podstavami s plochami A_n , pozri obrázok 8. 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

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

Obrázok 8 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 , definujeme tzv. **plniaci**



Obr. 8: Vľavo: Fermiho plocha obopínajúca obsadené stavy $\mathbf{k}$ -priestoru pri $T = 0$. Vpravo: vo vonkajšom poli sú obsadené stavy vnútri $s + 1$ valcovitých útvarov.

faktor $\nu(k_z) = A(k_z)/\delta A$. Pri zmene magnetického poľa B sa mení krok δA 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 $\partial E/\partial B$ zaznamenaná 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

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

Tento výsledok už má tvar postulovaný v rovnici (10). Problémom však je, že rôzne “výšky” k_z prispievajú rôznymi frekvenciami. Dá sa však ukázať (pozri námet č. 1), že po sčítaní všetkých príspevkov oscilujúcich na rôznych frekvenciách prežijú len príspevky od extrémálnych prierezov, odkiaľ plynie výsledok (10).

V tomto texte podporíme intuitívne zrejmý výsledok (10) nasledovným argumentom. Amplitúda oscilácií pochádzajúcich od disku n bude zrejmé 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.

Námety na seminárnu prácu

1. 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

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

Magnetizáciu preto môžeme počítať ako $M = -\frac{1}{\nu} (\partial\Omega/\partial B)_{\mu, \nu}$. Pomocou Poissonovej sumačnej formuly dokážte výsledok (10).

2. Semiklasické výsledky porovnajte s exaktným riešením pre kvadratický disperzný zákon $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$.

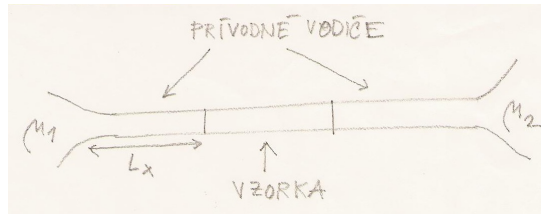
4 Andersonova lokalizácia v jednorozmerných drôtoch

V tejto prednáške ukážeme, že v neusporiadanom jednorozmernom drôte sú všetky stavy lokalizované.⁹

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 jednokanálovým. Predpokladáme, že drôt možno rozdeliť na 3 oblasti: dokonalý ľavý prírodný vodič pripojený na ľavú elektródu s chemickým potenciálom μ_1 , skúmaný neusporiadaný vodič a napokon dokonalý pravý prírodný vodič pripojený na pravú elektródu s chemickým potenciálom μ_2 . Prúd tečúci zľava doprava je nesený elektrónmi pochádzajúcimi z ľavej elektródy, preto rozdeľovacia

⁹Podrobnejší 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.



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

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

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

kde $\mathcal{T}_k$ je pravdepodobnosť transmisie cez neusporiadaný drôt pre elektrón v stave k . Faktor 2 zohľadňuje spin elektrónov. Celkový prúd cez drôt potom je

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

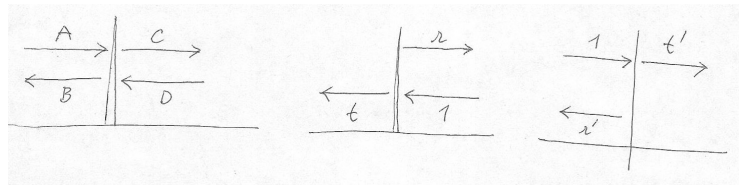
kde $V = \phi_1 - \phi_2$ je rozdiel elektrochemických potenciálov medzi elektródami a $\mathcal{T}(\varepsilon_F)$ je pravdepodobnosť transmisie pri Fermiho energii.¹⁰ Pre odpor drôtu tak dostávame výsledok

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

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

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

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.¹¹ 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 (11). 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.

¹⁰Pre jednoduchosť predpokladáme, že teploty v oboch elektródach sú rovnaké. Predpokladali sme navyše, že naložené napätie V je infinitezimálne malé. Zaujímame sa totiž iba o tzv. lineárnu vodivosť, t.j. lineárny koeficient v Taylorovom rozvoji $I = GV + G_2 V^2 + \dots$

¹¹Tento výsledok sa ukazuje napríklad vo výberovej prednáške o mezoskopickkej fyzike.

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

$$\psi(x < 0) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}; \quad \psi(x > 0) = Ce^{ikx} + De^{-ikx}, \quad (11)$$

kde A, D sú amplitúdy vln dopadajúcich na bariéru a B, C sú amplitúdy vln odchádzajúcich od bariéry. Zavedme 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 nalietaťavajúcu na bariéru zľava. Potom amplitúdy odlietavajúcich vln B, C možno vyskladať z amplitúd dopadajúcich vln nasledovne:

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r' & t \\ t' & r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}, \quad (12)$$

kde sme zaviedli **maticu rozptylu** S (scattering matrix). Pre bezrozmerný štvorbodový odpor jednej bariéry ρ 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 počítať 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

$$|r|^2 + |t|^2 = |r'|^2 + |t'|^2 = 1; \quad r't^* + r^*t' = 0. \quad (13)$$

Inverzia času

Predpokladajme, že hamiltonián popisujúci pohyb elektrónu je reálny,¹² $H = H^*$. Potom ak ψ je riešenie SchR, $H\psi = \varepsilon\psi$, potom aj ψ^* 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 (12). Keďže druhá rovnica musí platiť pre všetky A, D , musí byť $S^* S = \mathbf{1}$, alebo explicitne

$$|r|^2 + |t|^2 = |r'|^2 + |t'|^2 = 1; \quad r'^*t + r^*t' = r't'^* + r^*t' = 0. \quad (14)$$

Porovnaním rovníc (13,14) napokon dostaneme nasledovné podmienky pre t, r, t', r' :

$$\boxed{|r|^2 + |t|^2 = 1; \quad t' = t; \quad r' = -\frac{t}{t^*} r^*}. \quad (15)$$

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

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

¹²Vo všeobecnosti stačí žiadať nezávislosť systému voči otočeniu smeru plynutia času.

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

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

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

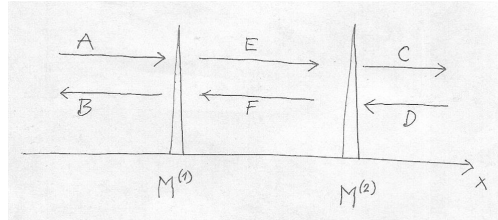
$$\boxed{\bar{t} = \bar{t}' = t; \quad \bar{r} = e^{-2ikl}r; \quad \bar{r}' = e^{2ikl}r'.} \quad (16)$$

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 (12) pre neznáme C, D . Posledná rovnica platí, ak uvažujeme zachovanie počtu častíc a symetriu voči inverzii času. Všimnime si, že bezrozmerný odpor ρ 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

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + 2\rho_1\rho_2 + 2\sqrt{\rho_1\rho_2(1+\rho_1)(1+\rho_2)}\cos(\phi_1 - \phi_2 + 2\chi_2). \quad (17)$$

V klasickom prípade je odpor sériového zapojenia jednoducho súčtom odporov. Preto klasický odpor dvojbariérového systému by bol $\rho_1 + \rho_2$. Naš 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 ρ_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. Predpokladajme, že odpor ρ_n drôtu s n bariérami poznáme. Potom odpor drôtu s $n + 1$ bariérami môžeme počítať pomocou dvojbariérovej formuly (17):

$$\rho_{n+1} = \rho_n + \rho_1 + 2\rho_n\rho_1 + 2\xi_n\sqrt{\rho_n(1+\rho_n)\rho_1(1+\rho_1)}, \quad (18)$$

kde ξ_n je náhodne oscilujúca fáza. 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 prepíšme 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

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

kde dĺžka $\xi = \frac{2a}{\ln(1+2\rho_1)}$ má význam polomeru lokalizácie: ak dĺžka vzorky je menšia než ξ , potom $\rho(L) \approx L/\xi$ a drôt sa správa ako klasický Ohmov odpor, pretože ρ 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 ξ : elektrón “necíti” rozdiel potenciálov medzi koncami vzorky.

Námety na seminárnu prácu

1. Iteračnú rovnicu (18) riešte numericky. Predpokladajte, že veličina ξ_n je náhodne rozložená v intervale $(-1, 1)$. Nájdite rozdeľovaciu funkciu pre $\ln \rho_n$ ako funkciu n .
2. 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.

5 Priblíženie Hartreeho-Focka

V tejto prednáške odvodíme rovnice pre Hartreeho-Fockove orbitály $\varphi_a(\mathbf{x}, s)$. Pre elektróny, ktorých spin $S = \frac{1}{2}$, môže priemet spinu s na zvolenú os nadobúdať dve hodnoty: $s = \frac{1}{2}$ alebo $s = -\frac{1}{2}$. Elektrón v jednočasticovom stave a sa potom s amplitúdou pravdepodobnosti $\varphi_a(\mathbf{x}, s)$ nachádza v mieste $\mathbf{x}$ a s priemetom spinu s .

Budeme predpokladať, že hamiltonián interagujúceho systému N elektrónov možno písať ako súčet jednočasticových 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:

$$H = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \quad (19)$$

Pripomínáme, že interakčnú energiu V_{ij} pritom možno zakaždým vybrať tak, aby bola párna, t.j. aby platilo $V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) = V(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i)$.

Stredná hodnota energie v Hartreeho-Fockovom stave

Našou prvou úlohou bude skonštruovať funkcionál $E[\psi] = \langle \psi | H | \psi \rangle$, kde $|\psi\rangle$ je Slaterov determinant Hartreeho-Fockových orbitálov $\varphi_{a_1}(\mathbf{x}, s)$, $\varphi_{a_2}(\mathbf{x}, s)$, ..., $\varphi_{a_N}(\mathbf{x}, s)$. 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:

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

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

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

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

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

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 počítat 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 rozpíšeme symbolické integrácie, pre **strednú hodnotu dvojčasticovej energie** napokon dostaneme

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

Jednočasticové orbitály s predpísaným priemetom spinu

Odteraz budeme predpokladať, že jednočasticové stavy a môžu byť dvoch typov: $a = \alpha \uparrow$ a $a = \alpha \downarrow$. 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 stavov $a = \alpha \sigma$ možno celkovú energiu $E[\psi]$ písať ako nasledovný funkcionál stavu $|\psi\rangle$:

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

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 $\varepsilon_{\alpha \sigma}$. Variováním podľa $\varphi_{\alpha \sigma}^*(\mathbf{x})$ dostaneme¹³

$$h(\mathbf{x}) \varphi_{\alpha \sigma}(\mathbf{x}) + \sum_{\beta \sigma'} \int d^3\mathbf{y} \varphi_{\beta \sigma'}^*(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) [\varphi_{\beta \sigma'}(\mathbf{y}) \varphi_{\alpha \sigma}(\mathbf{x}) - \delta_{\sigma \sigma'} \varphi_{\alpha \sigma}(\mathbf{y}) \varphi_{\beta \sigma'}(\mathbf{x})] = \varepsilon_{\alpha \sigma} \varphi_{\alpha \sigma}(\mathbf{x}), \quad (20)$$

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 (20) možno písať ako obyčajnú Schrödingerovu rovnicu $H_{HF}^{\sigma} \varphi_{\alpha \sigma}(\mathbf{x}) = \varepsilon_{\alpha \sigma} \varphi_{\alpha \sigma}(\mathbf{x})$. Ako uvidíme neskôr, za istých okolností možno $\varepsilon_{\alpha \sigma}$ interpretovať ako

¹³Pri 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, striktno vzaté, iba podmienku *extremálnosti* a nie *minima*.

Hartreeho-Fockovu energiu častice v jednočasticovom stave $\varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{x})$. Efektívny hamiltonián H_{HF} pritom na vlnovú funkciu $\varphi_{\sigma}(\mathbf{x})$ pôsobí nasledovným spôsobom:

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

Hartreeho potenciál $V_H(\mathbf{x})$ a hustota Fockovho výmenného potenciálu $v_{\sigma}(\mathbf{x}-\mathbf{y})$ sú pritom dané výrazmi

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

kde sumy bežia cez obsadené stavy. Všimnime si, že Fockova časť operátora pôsobí nelokálne, pretože výsledok v bode $\mathbf{x}$ závisí od vlnovej funkcie $\varphi_{\alpha\sigma}(\mathbf{y})$ vo všetkých bodoch priestoru $\mathbf{y}$.

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}^{σ} 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}^{σ} je hermitovský. Stačí teda preskúmať Fockovu časť H_F^{σ} operátora H_{HF}^{σ} . Všimnime si, že keďže potenciál $V(\mathbf{r})$ je párny, platí aj $v_{\sigma}^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = v_{\sigma}(\mathbf{y}, \mathbf{x})$. Preto pre ľubovoľné funkcie φ a ψ 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}^{σ} 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.

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 $\varepsilon_{\alpha\sigma}$ je energiou elektrónu v stave $\alpha\sigma$. 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 $\alpha\sigma$.

Dôkaz začneme výpočtom veľkosti energie $\varepsilon_{\alpha\sigma}$. Násobením rovnice (20) 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

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

Pre párny 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

$$E[\psi] = \sum_{\alpha\sigma} f_{\alpha\sigma} \varepsilon_{\alpha\sigma}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma} \sum_{\beta\sigma'} V_{\alpha\sigma, \beta\sigma'} f_{\alpha\sigma} f_{\beta\sigma'}. \quad (21)$$

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 (21) dostaneme

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

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.

Poznámka na záver. Všimnime si, že na rozdiel od výrazu pre celkovú energiu systému $E[\psi]$, v interakčnom príspevku k $\varepsilon_{\alpha\sigma}$ nefiguruje faktor $1/2$. To znamená, že celková energia $E[\psi]$ nie je jednoduchým súčtom energií $\varepsilon_{\alpha\sigma}$.¹⁴

$$E[\psi] = \sum_{\alpha\sigma} f_{\alpha\sigma} \varepsilon_{\alpha\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma} \sum_{\beta\sigma'} V_{\alpha\sigma,\beta\sigma'} f_{\alpha\sigma} f_{\beta\sigma'}. \quad (22)$$

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

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 (20) 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. izotropná, 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 .

Počítajme potenciálnu energiu $V_H(r)$ buďenú rozložením náboja $-e|\varphi(r)|^2$. Za tým účelom definujme 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

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

Odteraz 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 tvare¹⁵

$$\left[-\frac{1}{2x^2} \frac{d}{dx} \left(x^2 \frac{d}{dx} \right) - \frac{2}{x} + \int_x^\infty dt \frac{z(t)}{t^2} \right] \varphi(x) = \frac{\epsilon}{E_0} \varphi(x); \quad z(x) = \frac{\int_0^x dt t^2 \varphi^2(t)}{\int_0^\infty dt t^2 \varphi^2(t)}. \quad (23)$$

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:

$$f''(x) + 2 \left[\frac{2}{x} - \int_x^\infty dt \frac{z(t)}{t^2} + \frac{\epsilon}{E_0} \right] f(x) = 0; \quad z(x) = \frac{\int_0^x dt f^2(t)}{\int_0^\infty dt f^2(t)}. \quad (24)$$

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 $f(x)$.

Námety na seminárnu prácu

1. Numericky vyriešte Hartreeho-Fockov problém (24) pre vlastnú funkciu $f(x)$ a vlastnú energiu $\frac{\epsilon}{E_0}$. Celkovú energiu atómu He vypočítajte pomocou vzťahu¹⁶

$$\frac{E}{E_0} = 2 \frac{\epsilon}{E_0} - \frac{1}{E_0} \frac{\int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} |\varphi(\mathbf{x})|^2 V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) |\varphi(\mathbf{y})|^2}{\int d^3\mathbf{x} |\varphi(\mathbf{x})|^2} = 2 \frac{\epsilon}{E_0} - 2 \frac{\int_0^\infty \frac{dx}{x} f^2(x) \int_0^x dt f^2(t)}{\left[\int_0^\infty dx f^2(x) \right]^2} \quad (25)$$

¹⁴Mohla by vzniknúť otázka, prečo pri výpočte energie elektrónu v stave $\alpha\sigma$ nepočítame $\delta E[\psi]$ pomocou rovnice (22). Dôvod je taký, že energia $\varepsilon_{\alpha\sigma}$ závisí od obsadzovacích čísel $f_{\beta\sigma'}$.

¹⁵Kinetickú 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 $\varphi(x)$.

¹⁶Podobne ako vzťah (24) pre $z(x)$, aj konečný výraz pre energiu základného stavu atómu vodíka (25) nezávisí od normy vlnovej funkcie $f(x)$. Ku konečnému výrazu sme dospeli nasledovne: Najprv sme v prvej rovnici interakčný člen

a výsledok porovnajte s experimentálnou hodnotou $-2.9E_0$.

2. 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.

3. Metódou Hartreeho-Focka numericky hľadajte energiu základného stavu molekuly H_2 . Zvoľte vhodnú bázu jednočasticových orbitálov a rovnice (20) prepíšte do maticového tvaru.

6 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:¹⁷

$$\psi_{N_1, N_2, \dots}(1, 2, \dots, N) = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \dots}{N!}} \sum_{\{P\}} \varphi_{P_1}(1) \varphi_{P_2}(2) \dots \varphi_{P_N}(N), \quad (26)$$

V jazyku druhého kvantovania možno vlnové funkcie zapísať jednoduchšie. Základnými pojmi 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:

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad [a_i, a_j] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0. \quad (27)$$

- 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.

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

- (a) vlastné hodnoty operátora $N_i = a_i^\dagger a_i$ sú nezáporné
- (b) 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 $n_i + 1$

vydelili 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 (25) potom dostaneme prechodom k bezrozmerným cylindrickým súradniciam a využitím vzťahu (24) pre $z(x)$.

¹⁷Predpokladáme, že jednočasticové stavy $a_1, a_2, \dots$ vytvárajú úplný ortonormálny systém.

(c) 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

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

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 (26).

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

$$\psi_{a_1, a_2, \dots, a_N}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\{P\}} (-1)^P \varphi_{P_1}(1) \varphi_{P_2}(2) \dots \varphi_{P_N}(N), \quad (28)$$

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 $(-1)^P$ 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 vákuu, 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:

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad \{c_i, c_j\} = \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0. \quad (29)$$

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 (28) možno v druhom kvantovaní zapísať nasledovne:

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

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 nanačtyrky znamienko 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. nepárnu) 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

$$F = \sum_{i=1}^N f_i = \sum_{\alpha\beta} \langle \alpha | f | \beta \rangle c_\alpha^\dagger c_\beta; \quad \langle \alpha | f | \beta \rangle = \int di \varphi_\alpha^*(i) f_i \varphi_\beta(i). \quad (30)$$

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), dostaneme¹⁸

$$G = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle \alpha\beta | g | \gamma\delta \rangle c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger c_\delta c_\gamma; \quad \langle \alpha\beta | g | \gamma\delta \rangle = \int di \int dj \varphi_\alpha^*(i) \varphi_\beta^*(j) g_{ij} \varphi_\gamma(i) \varphi_\delta(j). \quad (31)$$

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 bázoové vektory $|\alpha\rangle$ úplnej ortonormálnej bázy jednočasticových stavov s vlnovými funkciami φ_α .

Odvoodenie 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

$$|\alpha\rangle = \sum_a U_{\alpha a} |a\rangle; \quad \langle \alpha | = \sum_a U_{\alpha a}^* \langle a |, \quad (32)$$

¹⁸Všimnime si, že pre dvojčasticové maticové elementy platí $\langle ab | g | cd \rangle^* = \langle cd | g | ab \rangle$. Naviac, 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.

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

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

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 $UU^\dagger = 1$ 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 $\sum_a U_{\alpha a}^* U_{a\beta} = \delta_{\alpha\beta}$. 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:

$$c_a^\dagger = \sum_{\alpha} U_{\alpha a}^* c_{\alpha}^\dagger, \quad c_a = \sum_{\alpha} U_{\alpha a} c_{\alpha}. \quad (33)$$

Ak dosadíme výrazy (32), (33) 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 (30) pre jednočasticové operátory, ktorý platí pre fermióny aj bozóny.

Odvodenie pre dvojčasticové operátory

Pracujme 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 $P_{ab} = c_a^\dagger c_a c_b^\dagger c_b - \delta_{ab} c_a^\dagger c_a$ a v našej špeciálnej jednočasticovej báze môžeme písať

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

V poslednej rovnosti sme uvážili, že pre fermióny aj bozóny platí identita $c_a^\dagger c_c c_b^\dagger c_d - \delta_{cb} c_a^\dagger c_d = c_a^\dagger c_b^\dagger c_d c_c$, ktorú možno dokázať pomocou kánonických komutačných (resp. antikomutačných) vzťahov.

V ďalšom kroku prepíšeme náš výsledok pre G do všeobecnej bázy, pričom využijeme transformačné vzťahy (32) a (33):

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

Tým sme dokázali výsledok (31) 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**

$$H = -t \sum_{\sigma} (c_{1\sigma}^{\dagger} c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma}) + U(n_{1\uparrow} n_{1\downarrow} + n_{2\uparrow} n_{2\downarrow}), \quad (34)$$

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 σ , 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 (31) 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 .

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 α 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 α , 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 α , 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 (30) a (31) využijeme definíciu operátorov poľa, dostaneme pre ne nasledovné elegantné výrazy:

$$F = \int d^3\mathbf{x} \psi^{\dagger}(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}), \quad (35)$$

$$G = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} \psi^{\dagger}(\mathbf{x}) \psi^{\dagger}(\mathbf{y}) g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \psi(\mathbf{y}) \psi(\mathbf{x}). \quad (36)$$

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.

Námety na seminárnu prácu

1. Nájdite vlnovú funkciu a energiu základného stavu molekuly vodíka popísanej modelom (34). Návod:

(a) V molekule vodíka sú dva elektróny. 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 6×6 . S využitím symetrií problému možno túto úlohu vyriešiť analyticky.

(b) Definujte operátory

$$S^{+} = \sum_a c_{a\uparrow}^{\dagger} c_{a\downarrow}, \quad S^{-} = \sum_a c_{a\downarrow}^{\dagger} c_{a\uparrow}, \quad S^z = \frac{1}{2} \sum_a (c_{a\uparrow}^{\dagger} c_{a\uparrow} - c_{a\downarrow}^{\dagger} c_{a\downarrow}), \quad (37)$$

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). Definujme tiež operátor celkového spinu $\mathbf{S}^2 = (S^x)^2 + (S^y)^2 + (S^z)^2$. Ukážte ďalej, že hamiltonián (34) komutuje s operátormi $\mathbf{S}^2$ a S^z , t.j. $[H, \mathbf{S}^2] = [H, S^z] = 0$.

(c) Definujme 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 $[P, \mathbf{S}^2] = [P, S^z] = 0$.

(d) 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 . Začneme so stavom s kvantovými číslami $S = 1$ a $S^z = 1$ a aplikujeme 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 $P = -1$.

(e) 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 $\langle S_2|H|S_1\rangle$.

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

3. 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.

7 Prechod kov-izolant v priblížení Hartreeho-Focka

V tejto prednáške budeme v priblížení Hartreeho-Focka študovať prechody kov-izolant. V prvej časti odhadneme energiu hustého coulombovského plynu elektrónov, ktorú sme v II.7 potrebovali pri analýze stability Wignerovho kryštálu. V druhej časti najprv zavedieme Hubbardov model a potom odhadneme kritickú interakciu U_c pre prechod kov-izolant.

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 σ , 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 (30) 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 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.¹⁹ Elektrónovú hustotu budeme reprezentovať pomocou priamej a spätnej Fourierovej transformácie v systéme s objemom $\mathcal{V}$ a s periodickými okrajovými podmienkami,²⁰

$$\rho^e(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}^e e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}; \quad \rho_{\mathbf{q}}^e = \int d^3\mathbf{r} \rho^e(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.$$

¹⁹S touto hustotou je asociovaná nábojová hustota $\varrho^e(\mathbf{r}) = -e\rho^e(\mathbf{r})$.

²⁰Tu zavedené konvencie pre priamu a spätnú Fourierovu transformáciu používame aj pri transformovaní ostatných veličín, napr. coulombovských interakcií.

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 $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ zaviedieme 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 počítat 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 odvodennej 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 (30) 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

$$H_{\text{coul}} = \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} \left[\sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} - \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \right].$$

Využitím kánonických komutačných vzťahov možno výraz pre coulombovskú interakciu zjednodušiť a po pripočítaní kinetickej energie bude výsledný hamiltonián coulombovského plynu v modeli žele²¹

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (38)$$

Výpočet energie coulombovského plynu do 1. rádu poruchovej teórie

V tomto odstavci budeme skúmať hustý coulombovský plyn elektrónov. Podľa II.6 preto interakčný člen v hamiltoniáne (38) môžeme považovať za malú poruchu. Základným stavom neinteragujúceho

²¹Tento 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).

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 vypočítať 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 (38) 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

$$E_1 = \frac{1}{2\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \sum_{\sigma} \frac{e^2}{\epsilon_0(\mathbf{k}' - \mathbf{k})^2} \langle FS | c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} | FS \rangle = -\frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{e^2}{\epsilon_0(\mathbf{k}' - \mathbf{k})^2} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'},$$

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 σ . 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

$$E_1 = -\frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, \mathbf{k}} \frac{e^2}{\epsilon_0 \mathbf{q}^2} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} = -\frac{\mathcal{V} e^2}{\epsilon_0 (2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{\mathbf{q}^2} F(\mathbf{q}), \quad (39)$$

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 gúľ so stredmi posunutými o vektor $\mathbf{q}$, pozri obrázok 12. 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 (39) možno triviálne vykonať vo sférických súradniciach a takto dostaneme $E_1 = -\frac{3}{16\pi^2} N \frac{e^2 k_F}{\epsilon_0}$.

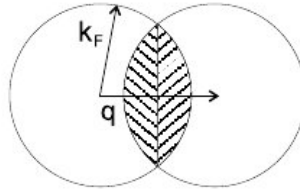
Pre energiu základného stavu coulombovského plynu elektrónov do prvého rádu v interakčnom člene platí $E_{FS} = E_0 + E_1$, čiže

$$\frac{E_{FS}}{N} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - \frac{3}{16\pi^2} \frac{e^2 k_F}{\epsilon_0}.$$

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 v jednotkách Bohrových polomerov $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$ a energiu meriame v jednotkách $E_B = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{ma_B^2} = 13.6 \text{ eV}$ dostaneme napokon

$$\boxed{\frac{E_{FS}}{NE_B} = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s}}, \quad (40)$$

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.



Obr. 12: Oblasť v $\mathbf{k}$ -priestore, ktorej objem definuje funkciu $F(\mathbf{q})$.

Coulombovský plyn v Hartreeho-Fockovom priblížení.

Teraz ukážeme, že stav $|FS\rangle$, t.j. Slaterov determinant rovinných vln s vlnovými vektormi $k \leq k_F$, je riešením Hartreeho-Fockových rovníc. Preto výsledok poruchového výpočtu energie coulombovského plynu je zároveň Hartreeho-Fockovým priblížením k energii coulombovského plynu.

Pri dôkaze budeme postupovať tak, že budeme predpokladať, že riešením Hartreeho-Fockových rovníc je sada rovinných vln vyplňajúcich Fermiho more. Ukážeme, že tento predpoklad je vnútorne konzistentný.

Ak je stav $|FS\rangle$ riešením Hartreeho-Fockových rovníc, potom podľa III.5 je súčet Hartreeho potenciálu a interakcie s iónovým nábojom 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 železa preto majú tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} \varphi(\mathbf{x}) - \int d^3\mathbf{y} v(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \varphi(\mathbf{y}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{x}).$$

Lahko sa presvedčíme, že rovinné vlny sú riešením týchto rovníc, t.j. náš pôvodný predpoklad naozaj bol vnútorne konzistentný.

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 tieňená, podobne ako v modeli atómu vodíka (34). Tak dostaneme tzv. **Hubbardov model** na kubickej mriežke

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} \left(c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} = H_{\text{kin}} + H_U, \quad (41)$$

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 σ vo Wannierovom orbitáli i .

Prechod kov-izolant v Hubbardovom modeli

Odtiaľ sa obmedzíme na štúdium Hubbardovho modelu v prípade, že v systéme sa pohybuje $N = \mathcal{N}$ elektrónov. 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 $\mathbf{k} + \mathbf{Q}$ 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.

Atómová limita $t = 0$. V tejto limite má základný stav energiu $E = 0$ a je $2^{\mathcal{N}}$ krát degenerovaný. Prvý excitovaný stav pozostáva z jedného holónu (t.j. orbitálu bez elektrónu) a jedného dublónu (t.j. dvojnásobne obsadeného orbitálu). Tento stav je tiež makroskopicky degenerovaný a na jeho vytvorenie je potrebné dodať konečnú energiu U . Preto základný stav je v tejto limite izolantom.

Odhad kritickej interakcie U_c

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 .

Odhad U_c z globálnej nestability kovu. V tomto odstavci budeme porovnávať energie dvoch variačných stavov: kovového stavu $|FS\rangle$ a niektorého z $2^{\mathcal{N}}$ izolujúcich základných stavov $|I\rangle = \left(\prod_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}\sigma\mathbf{R}}^\dagger \right) |0\rangle$. Stredná hodnota energie v kovovom stave je

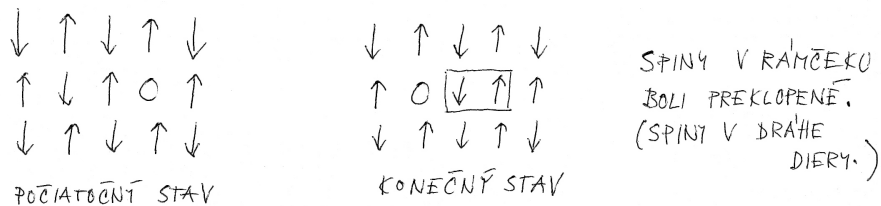
$$E_{FS} = \langle FS|H|FS\rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} + U \sum_{\mathbf{R}} \langle n_{\mathbf{R}\uparrow} \rangle \langle n_{\mathbf{R}\downarrow} \rangle = 2\mathcal{N} \int_{-6t}^0 d\varepsilon N(\varepsilon) \varepsilon + \frac{1}{4} \mathcal{N} U,$$

kde sme využili, že $\langle n_{\mathbf{R}\sigma} \rangle = \frac{1}{2}$, keďže celkový počet elektrónov so spinom σ je $\frac{\mathcal{N}}{2}$ 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_{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

$$U_c = 8 \int_0^{6t} d\varepsilon N(\varepsilon) \varepsilon \approx 12t,$$



Obr. 13: Obrázok demonštruje, že pohyb holónu cez Hubbardov izolant vo všeobecnosti mení spinovú konfiguráciu izolantu. V počiatočnom stave sú všetky susedné spiny antiparalelné, kým v konečnom stave (po dvoch skokoch holónu smerom doľava) existujú štyri dvojice rovnobežných spinov.

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 stavu $|I\rangle$ a prvého excitovaného (holón-dublónového) stavu izolantu $|HD\rangle$. Obrázok 13 ukazuje, že pri pohybe holónu cez rozloženie spinov v izolujúcom stave 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. Uvažujme preto feromagnetický izolant so všetkými spinmi nadol $|I\rangle = \left(\prod_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}\downarrow}^\dagger\right) |0\rangle$, z ktorého vyberieme elektrón s hybnosťou $\mathbf{p}$ a vložíme ho do stavu s hybnosťou $\mathbf{k}$ a spinom nahor:

$$|HD\rangle = c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{p}\downarrow} \prod_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}\downarrow}^\dagger |0\rangle \propto c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{p}\downarrow} \prod_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}\downarrow}^\dagger |0\rangle,$$

kde v poslednej rovnici sme uvažili, že $\prod_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}\downarrow}^\dagger |0\rangle \propto \prod_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}\downarrow}^\dagger |0\rangle$, 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 $E_{\text{HD}} = U - 12t$. Izolant sa stáva nestabilným voči tvorbe párov, ak $E_{\text{HD}} = E_{\text{I}}$. 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.

Námety na seminárnu prácu

1. V priblížení Hartreeho-Focka vypočítajte jednočasticové energie coulombovského plynu elektrónov v stave $|FS\rangle$. Overhauser ukázal, že existuje iné riešenie HF rovníc s nižšou energiou, v ktorom je spinová hustota modulovaná v priestore. Naštudujte Overhauserovo riešenie, ako aj jeho kritiku.

2. Skúmajte Hubbardov model (41) na štvorcovej mriežke metódou Hartreeho-Focka. Predpokladajte, že na 1 bod mriežky pripadá v priemere 1 elektrón. Za variačný Slaterov determinant vezmite základný stav $|\psi_0\rangle$ jednočasticového 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 Δ 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 2Δ . Vypočítajte stredné hodnoty $\langle \psi_0 | c_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{R}\sigma} | \psi_0 \rangle$. Akému magnetickému stavu zodpovedá vlnová funkcia $|\psi_0\rangle$? Našu voľbu vlnovej funkcie porovnajte s diskusiou o magnetickom usporiadaní Hubbardovho izolantu v II.7.

(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 (41). 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 Δ .

3. Numerickým výpočtom overte tvrdenie z prednášky II.7, že kritická hodnota tienia pre Mottov prechod v dopovanom kremíku je $k_s a_B^* = 1.19$.

8 Interakcia elektrónov s fonónmi

V tejto prednáške najprv skonštruujeme hamiltonián pre zviazaný systém elektrónov a fonónov. Potom v druhom ráde poruchovej teórie, kde za poruchu vezmeme elektrón-fonónovú interakciu, vypočítame energiu ľubovoľného stavu s fixovanými počtami elektrónov a fonónov. Výsledok ďalej aplikujeme na výpočet doby života elektrónov a elektrického odporu. Napokon sa oboznámime s fonónmi indukovanou elektrón-elektrónovou interakciou.

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 σ . 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

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}s} \hbar\omega_{\mathbf{q}s} \left[a_{\mathbf{q}s}^\dagger a_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{2} \right], \quad (42)$$

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.

V II.8 sme ukázali, že v kmitajúcej mriežke existuje poruchový potenciál $\delta V(\mathbf{r})$ pôsobiaci na jednotlivé elektróny. Preto systém elektrónov a fonónov treba opísať dodatočným jednočasticovým 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 písať v tvare $H_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \delta V | \mathbf{k} \rangle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}$. Ak teraz využijeme výsledok pre maticový element $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \delta V | \mathbf{k} \rangle$ odvodený v II.8, hamiltonián popisujúci interakciu elektrónov a fonónov môžeme zapísať v tvare²²

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, s} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^s c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} (a_{\mathbf{q}s} + a_{-\mathbf{q}s}^\dagger). \quad (43)$$

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.

Energia zviazaného systému elektrónov a fonónov

Hamiltonián zviazaného systému elektrónov a fonónov je súčtom člena popisujúceho voľné elektróny a fonóny H_0 a väzbového člena H_{int} , čiže $H = H_0 + H_{\text{int}}$. V našich úvahách budeme predpokladať, že interakčný člen H_{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_{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 nultom ráde poruchovej teórie potom máme

$$E_0(\psi) = \langle \psi | H_0 | \psi \rangle = \sum_{\mathbf{k}\sigma} f_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}s} \left(N_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{\mathbf{q}s}.$$

²²V tejto prednáške pracujeme v tzv. opakovanej zóne, preto nemusíme explicitne vypisovať posunutia o vektory recipročnej mriežky $\mathbf{K}$.

V prvom ráde poruchovej teórie platí $E_1(\psi) = \langle \psi | H_{\text{int}} | \psi \rangle$. Keďže operátor H_{int} mení počet fonónov, stavy $H_{\text{int}}|\psi\rangle$ a $|\psi\rangle$ majú zaručene rôzne počty fonónov, čiže musia byť ortogonálne.²³ 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_{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 ako²⁴

$$|\chi_{\mathbf{k},\sigma,\mathbf{q},s}^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\mathbf{q}s}}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{q}s} |\psi\rangle; \quad |\chi_{\mathbf{k},\sigma,\mathbf{q},s}^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\mathbf{q}s}+1}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{q}s}^\dagger |\psi\rangle.$$

Pre tieto dve možnosti dostávame nasledovné výsledky:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{\mathbf{k},\sigma,\mathbf{q},s}^- | H_{\text{int}} | \psi \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s f_{\mathbf{k}\sigma} (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}) \sqrt{N_{\mathbf{q}s}}, \\ \langle \chi_{\mathbf{k},\sigma,\mathbf{q},s}^+ | H_{\text{int}} | \psi \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}^s f_{\mathbf{k}\sigma} (1 - f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}) \sqrt{N_{\mathbf{q}s}+1}, \end{aligned}$$

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 uvažíme, že rozdeľovacia funkcia $f_{\mathbf{k}\sigma}$ nadobúda iba hodnoty 0 a 1, dostaneme pre korekciu k energii druhého rádu napokon výraz

$$E_2(\psi) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, s} \left[|g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s|^2 \frac{f_{\mathbf{k}\sigma}(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}) N_{\mathbf{q}s}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}s}} + |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}^s|^2 \frac{f_{\mathbf{k}\sigma}(1 - f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\sigma}) (N_{\mathbf{q}s} + 1)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}s}} \right].$$

Keďže celková energia stavu $|\psi\rangle$ je $E = E_0(\psi) + E_2(\psi)$, tvrdenie z prednášky II.8 je preto dokázané.

Doba života elektrónov

Pomocou Fermiho zlatého pravidla teraz vypočítame dobu života elektrónu v stave $\mathbf{k}\sigma$ s energiou $\varepsilon_{\mathbf{k}} > 0$, teda žiadame $k > k_F$.²⁵ 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 :

$$|i\rangle = c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |FS\rangle |0\rangle_{\text{ph}}; \quad |f\rangle = c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger |FS\rangle a_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'s}^\dagger |0\rangle_{\text{ph}},$$

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_{int} a stavov $|i\rangle$ a $|f\rangle$ odtiaľto dostaneme

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'s} |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^s|^2 (1 - f_{\mathbf{k}'}^0) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}s}).$$

²³Tu 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.

²⁴Použitím 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.

²⁵Stále používame konvenciu, podľa ktorej je $\varepsilon_{\mathbf{k}} = 0$ na Fermiho ploche.

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 θ medzi $\mathbf{k}$ a $\mathbf{k}'$, pričom $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}| \approx 2k_F \sin \frac{\theta}{2}$, pozri II.8. Sumu cez koncové hybnosti elektrónu $\mathbf{k}'$ teraz nahradíme integrálom cez energie a cez priestorový uhol,

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} = v_0 \int d\varepsilon' N(\varepsilon') \int \frac{d\Omega}{4\pi} \approx N(0)v_0 \int d\varepsilon' \int \frac{d\Omega}{4\pi}$$

kde v_0 je objem primitívnej bunky kryštálu a $d\Omega = d\varphi d\theta \sin \theta$ je element priestorového uhla. V druhej rovnosti sme zanedbali závislosť hustoty elektrónových stavov $N(\varepsilon)$ od energie. 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 θ . Integrál cez ε' možno triviálne vykonať a ako výsledok dostávame

$$\boxed{\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{\hbar} N(0)v_0 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \sum_s |g^s(\theta)|^2 \Theta[\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_s(\theta)]}, \quad (44)$$

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 ω_0 je maximálna akustická frekvencia) existuje pri rozptyle na akustickom móde s maximálny rozptylový uhol θ_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 explicitne vykonáme integráciu podľa φ , pre dobu života elektrónu nakoniec 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 použijeme odhad dominantného maticového elementu pre väzbu medzi elektrónmi a pozdĺžnymi akustickými fonónmi $|g_q^\parallel|^2 \sim U^2 \frac{\hbar q}{M v_\parallel}$, kde M je hmotnosť iónov, $v_\parallel$ je rýchlosť pozdĺžneho zvuku a U je typická interakčná energia medzi elektrónmi a iónmi.²⁶ Ak ďalej použijeme odhad $q \sim k_F \theta$, dostaneme odtiaľto $|g^\parallel(\theta)|^2 \sim U^2 \frac{\hbar k_F}{M v_\parallel} \theta$. Po dosadení tohto výsledku do výrazu pre dobu života elektrónu dostávame

$$\frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}} \sim N(0)v_0 \frac{U^2 \hbar k_F}{M v_\parallel} \theta_\parallel^3 \sim n v_0 \frac{U^2}{\varepsilon_F M v_\parallel^2} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^3}{(\hbar v_\parallel k_F)^2},$$

kde sme hustotu stavov odhadli vzťahom $N(0) = \frac{3n}{4\varepsilon_F}$. Ak budeme predpokladať, že máme zhruba 1 elektrón na elementárnu bunku, potom $n v_0 \sim 1$ a maximálnu 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 λ (pozri II.8), pre dobu života elektrónu dostaneme napokon

$$\boxed{\frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}} \sim \lambda \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^3}{(\hbar\omega_0)^2}}.$$

²⁶Pri odvodení tohto výsledku sme Blochove vlnové funkcie nahradili rovinými vlnami, pozri II.8. Väzbu na priečne módy zanedbávame.

Poznámka 1. Analogický výpočet možno urobiť pre dobu života diery, t.j. ak počiatočným stavom je Fermiho more mínus jeden elektrón v stave $\mathbf{k}\sigma$, kde $k < k_F$ a teda $\varepsilon_{\mathbf{k}} < 0$. Dostali by sme $\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} \propto |\varepsilon_{\mathbf{k}}|^3$.

Poznámka 2. 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 3. Výsledok (44) pre dobu života elektrónov úzko súvisí s výsledkom pre zmenu spektra elektrónov (pozri II.8). Ak totiž využijeme, že pre logaritmus komplexného čísla $z = |z|e^{i\varphi}$ platí $\ln z = \ln |z| + i\varphi$, obidva výsledky 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 η 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.

Poznámka 4. 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 sprostredkovanvej) elektrón-elektrónovej interakcie. Podľa II.6 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 izotrópného disperzného zákona stačí rozptyl o uhol θ váhovať faktorom $1 - \cos\theta$. Pre transportný relaxačný čas elektrónu s energiou $\varepsilon_{\mathbf{k}} > 0$ pri teplote $T = 0$, ktorý sa rozptyľuje na dlhových akustických fonónoch, tak dostaneme:

$$\frac{\hbar}{\tau_{\mathbf{k}}^{\text{tr}}} \approx \pi N(0)v_0 \sum_s \int_0^{\theta_s} d\theta \sin\theta |g^s(\theta)|^2 (1 - \cos\theta) \sim \lambda \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^5}{(\hbar\omega_0)^4}$$

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_{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_{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.

Študujeme 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_{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:

$$|m_1\rangle = c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{p}\downarrow}^\dagger |FS\rangle a_{-\mathbf{q}s}^\dagger |0\rangle_{\text{ph}}; \quad |m_2\rangle = c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{p}-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger |FS\rangle a_{\mathbf{q}s}^\dagger |0\rangle_{\text{ph}}$$

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 tienené 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.

Námety na seminárnu prácu

1. Naštudujte teóriu Peierlsovej nestability, napríklad podľa Kittelovej učebnice. Výsledky vysvetlite pomocou renormalizácie fonónového spektra $\tilde{\omega}_{\mathbf{q}s}$, pozri II.8. Pomocou Peierlsovej nestability zdôvodnite štruktúru a elektrické vlastnosti polyacetylénu.
2. V II.8 sme našli tvar 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 . Pre malé $\mathbf{q}$ nájdite závislosť $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^s$ od $\mathbf{q}$ v nasledovných 8 prípadoch: (tienené alebo netienené interakcie medzi elektrónmi a iónmi) $\times$ (akustické alebo optické módy) $\times$ (pozdlžne alebo priečne módy). Rozhodnite, za akých podmienok je ten-ktorý prípad relevantný.
3. Riešte Boltzmannovu rovnicu pre elektróny rozptyľované na fonónoch a dokážte platnosť Blochovej-Grüneisenovej formuly pre teplotnú závislosť merného odporu.

9 Polarizačná katastrofa

V prvej časti tejto prednášky odvodíme Lorentzov vzťah medzi lokálnym a makroskopickým poľom v dielektriku. V druhej časti prednášky preskúmame dve aplikácie predstavy o polarizačnej katastrofe: Mottov prechod kov-izolant a feroelektrické materiály.

Rozdiel medzi lokálnym a makroskopickým poľom

V makroskopickej elektrodynamike označuje $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ hodnotu elektrického poľa spriemerovanú cez elementárnu bunku okolo bodu $\mathbf{r}$.²⁷ 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:

$$\mathbf{E}^{\text{lok}} = \mathbf{E}^{\text{ext}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{r}_i} \frac{3\mathbf{r}_i(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i) - r_i^2 \mathbf{p}_i}{r_i^5},$$

²⁷ V tomto odstavci pre zjednodušenie zápisu explicitne nevyznačujeme frekvenčné závislosti polí.

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

$$\mathbf{E}^{\text{lok}} - \mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{\mathbf{r}_i} \frac{3\mathbf{r}_i(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i) - r_i^2\mathbf{p}_i}{r_i^5} - \int d^3\mathbf{r} \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{r}) - r^2\mathbf{P}}{r^5} \right].$$

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 tvare²⁸

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0; \quad \nabla \times \mathbf{E} = 0.$$

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

$$\mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{R} = \mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{R}; \quad \mathbf{E}_1 \times \mathbf{R} = \mathbf{E}_2 \times \mathbf{R}.$$

Ľahko 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 jednoduchej 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^{mikro} použijeme nasledovné identity, ktoré vyplývajú z kubickej symetrie:

$$\sum'_{i,j,k} \frac{ij}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum'_{i,j,k} \frac{ik}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = 0; \quad \sum'_{i,j,k} \frac{i^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum'_{i,j,k} \frac{j^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}} = \sum'_{i,j,k} \frac{k^2}{(i^2 + j^2 + k^2)^{5/2}}.$$

²⁸Prvá 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.

Ľahko 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 izotrópnych 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:

$$\boxed{\mathbf{E}^{\text{lok}} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0}\mathbf{P}.} \quad (45)$$

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.²⁹

Mottov prechod kov-izolant

Skúmame prechod kov-izolant v dopovanom polovodiči. Tento problém sme už analyzovali v prednáške II.7. V tomto odstavci budeme prezentovať alternatívny pohľad na tento prechod.

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, ϵ_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 izotrópnej 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 ϵ_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 prímесí. Naším cieľom je nájsť relatívnu permitivitu ϵ_R dopovaného polovodiča, definovanú vzťahom $\mathbf{D} = \epsilon_0\epsilon_R\mathbf{E}$. Porovnaním oboch výrazov pre $\mathbf{D}$ pre izotrópne systémy dostávame vzťah

$$\epsilon_R = \epsilon_s + \frac{P_{\text{imp}}}{\epsilon_0 E}.$$

V zelenej učebnici kvantovej mechaniky sa ukazuje, že statická polarizovateľnosť atómu vodíka v základnom stave, t.j. koeficient úmernosti γ_s vo vzťahu $\mathbf{p} = \epsilon_0\gamma_s\mathbf{E}^{\text{lok}}$, je³⁰ $\gamma_s = 18\pi a_B^3$. Ak v tomto odvodení zohľadníme, že v našom prípade $\epsilon_s \neq 1$ a $\frac{m^*}{m} \neq 1$, pre polarizovateľnosť γ_s vodíku podobných viazaných stavov dopovaných elektrónov dostaneme $\gamma_s = 18\pi\epsilon_s(a_B^*)^3$. Preto pre príspevok k polarizácii od prímесí platí

$$\mathbf{P}_{\text{imp}} = \epsilon_0\epsilon_s\alpha_s^0\mathbf{E}^{\text{lok}},$$

kde sme zaviedli susceptibilitu prímесí $\alpha_s^0 = 18\pi n(a_B^*)^3$.

Na druhej strane, keďže v nami študovanom prípade sú nábojové hustoty tienené faktorom ϵ_s , Lorentzov vzťah (45) medzi lokálnym a makroskopickým poľom nadobudne tvar

$$\mathbf{E}^{\text{lok}} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0\epsilon_s}\mathbf{P}_{\text{imp}}.$$

²⁹Naozaj, 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 $\langle \mathbf{E}_{\text{von}} \rangle$.

³⁰Výsledok $\gamma_s \sim a_B^3$ možno odvodiť aj z klasickej teórie pre polarizovateľnosť tesne viazaných elektrónov, podľa ktorej $\gamma_s \sim \sum_j \frac{q_j^2}{m\epsilon_0\omega_j^2}$, pozri napr. I.22, ak za typickú energiu medzipásových prechodov $\hbar\omega_j$ vezmeme energiu základného stavu atómu vodíka a ak urobíme odhad $q_j \sim e$.

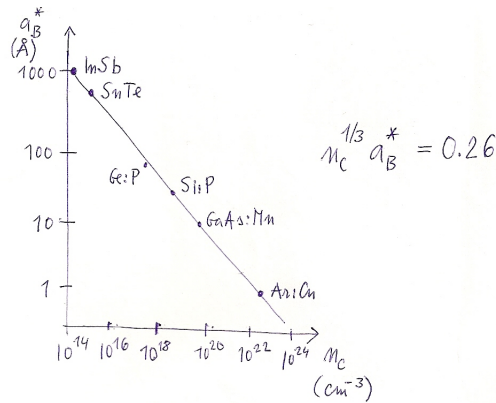
Ak pomocou tohto výrazu vylúčime lokálne pole $\mathbf{E}^{\text{lok}}$ zo vzťahu pre $\mathbf{P}_{\text{imp}}$, pomocou výsledného vzťahu medzi $\mathbf{P}_{\text{imp}}$ a makroskopickým poľom $\mathbf{E}$ napokon nájdeme hľadaný výraz pre relatívnu permitivitu dopovaného polovodiča:

$$\epsilon_R = \epsilon_s \left(1 + \frac{\alpha_s^0}{1 - \alpha_s^0/3} \right).$$

Teda pri dosiahnutí hodnoty $\alpha_s^0 = 3$ relatívna permitivita diverguje, čo možno interpretovať tak, že elektróny prestávajú byť viazané k prímestným atómom a nastáva prechod z izolantu do kovu. Prechod nastane pri kritickej koncentrácii n_c , ktorú môžeme odhadnúť z podmienky $\alpha_s^0 = 3$. Tak dostaneme

$$n_c^{1/3} a_B^* = \left(\frac{1}{6\pi} \right)^{1/3} \approx 0.38.$$

Je pozoruhodné, že odhad vychádzajúci z predstavy o polarizačnej katastrofe (t.j. nestabilite *izolantu*) je takmer totožný s odhadom $n_c^{1/3} a_B^* \approx 0.36$, ktorý bol v II.7 odvodený z úvah o nestabilite *kovu*. Obrázok 14 ukazuje, že experimentálne dáta pre množstvo dopovaných polovodičov s atómovými polomermi v rozmedzí 1 až 1000 Å možno veľmi dobre fitovať formulou $n_c^{1/3} a_B^* = 0.26$, v kvalitatívnej zhode s jednoduchou teóriou založenou na predstave polarizačnej katastrofy (alebo, ekvivalentne, na Mottovej teórii). Uvedený fit platí pre zmeny koncentrácie v rozmedzí ôsmich rádov!



Obr. 14: V rovine so súradnicami n_c (t.j. kritická koncentrácia n_c dopantov) a a_B^* (efektívny Bohrov polomer) sú znázornené experimentálne dáta pre rôzne dopované polovodiče v širokom intervale n_c a a_B^* . Experimentálne dáta možno dobre fitovať formulou $n_c^{1/3} a_B^* = 0.26$.³¹

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

$$\ddot{\mathbf{u}} = -\tilde{\omega}_T^2 \mathbf{u} + \frac{Q}{M} \mathbf{E}^{\text{lok}} - \gamma \dot{\mathbf{u}},$$

³¹Stojí za zmienku, že obrázok 14 vyzerá až príliš dobre: použitá teória polarizovateľnosti nezohľadňuje degenerácie minimálnych vodivostných pásov ani anizotropiu disperzných zákonov. Dobrý súlad teórie s experimentom môže súvisieť s metodikou odhadu a_B^* , čo obvykle nie je priamo meraná, ale iba odvodená veličina.

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_{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 $\mathbf{P}^{\text{ion}} = \epsilon_0 (\alpha_{\omega}^{\text{ion}})^0 \mathbf{E}^{\text{lok}}$, kde sme zaviedli lokálnu iónovú susceptibilitu

$$(\alpha_{\omega}^{\text{ion}})^0 = \frac{\Omega_{\text{ion}}^2}{\tilde{\omega}_T^2 - \omega(\omega + i\gamma)},$$

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 Ω_{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 α_{ω}^0 teda prispievajú tesne viazané elektróny a ióny, $\alpha_{\omega}^0 = (\alpha_{\omega}^{\text{core}})^0 + (\alpha_{\omega}^{\text{ion}})^0$. Ak sa ďalej obmedzíme na štúdium frekvencií porovnateľných s iónovými, potom $(\alpha_{\omega}^{\text{core}})^0$ môžeme nahradiť konštantou α_{core}^0 . Podľa Clausiovej-Mossottiho formuly preto pre dielektrickú funkciu platí

$$\epsilon_R(\omega) = 1 + \frac{\alpha_{\omega}^0}{1 - \alpha_{\omega}^0/3}.$$

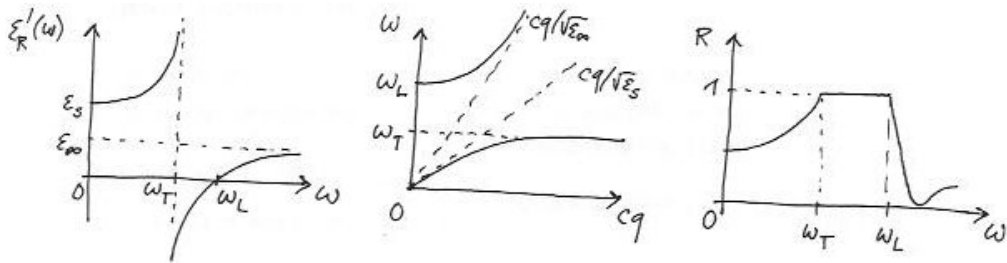
Všimnime si, že funkcia $\epsilon_R(\omega)$ je charakterizovaná tromi parametrami Ω_{ion} , $\tilde{\omega}_T$ a α_{core}^0 , ako aj tlmením γ . Po jednoduchých, ale zdĺhavých úpravách môžeme dielektrickú funkciu napísať do tvaru

$$\epsilon_R(\omega) = \frac{\epsilon_s \omega_T^2 - \epsilon_{\infty} \omega(\omega + i\gamma)}{\omega_T^2 - \omega(\omega + i\gamma)}, \quad (46)$$

kde sme tri parametre Ω_{ion} , $\tilde{\omega}_T$ a α_{core}^0 nahradili tromi novými parametrami ϵ_s , ϵ_{∞} a ω_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 (46) ľahko nahliadneme, že ϵ_s označuje (statickú) hodnotu permitivity pri frekvencii $\omega = 0$, kým ϵ_{∞} označuje vysofrekvenčnú 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 Ω_{ion} platí nerovnosť $\epsilon_s > \epsilon_{\infty}$. Fyzikálny zmysel veličiny ω_T ozrejníme neskôr.



Obr. 15: 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 preskúmame optické vlastnosti média s dielektrickou konštantou danou vzťahom (46). Pre jednoduchosť v našich úvahách zanedbáme (obvykle malé) tlmenie a položíme $\gamma = 0$. Začneme analýzou

kolektívnych módoch:

Spontánne pozdĺžne kmity sa dejú pri takej frekvencii ω , ktorá je riešením rovnice $\epsilon_R(\omega) = 0$, pozri I.21. Frekvenciu spontánnych pozdĺžnych kmitov označujeme ω_L a platí pre ňu vzťah

$$\omega_L^2 = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \omega_T^2, \quad (47)$$

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.21.³² 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 ω^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 uvažíme, 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-Sachsovo-Tellerovho (LST) vzťahu, sú merateľné. Tabuľka 1 ukazuje, že tento vzťah výborne popisuje vzťah medzi vibračnými a optickými vlastnosťami kryštálov.

	Si	GaAs	AlAs	BN	MgO	AgF
ω_L/ω_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 1: Experimentálne hodnoty veličín vstupujúcich do LST vzťahu. S rastúcim iónovým charakterom kryštálu rastie aj pomer ω_L/ω_T . Všimnime si, že pre kovalentne viazaný kremík je v dlhovlnnej limite $q \rightarrow 0$ frekvencia pozdĺžnych a priečných optických módoch 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 ω_L .

Optické vlastnosti iónových kryštálov

Komplexný index lomu média je daný vzťahom $n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon_R(\omega)}$. Koeficient 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 ω 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 $\kappa = 0$,

³²Táto 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.

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 módo v tejto oblasti frekvencií.

Oblasť $\omega > \omega_L$: Index lomu je rastúcou funkciou ω 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 ϵ_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 ϵ_s rastie do veľkých hodnôt, potom podľa Lyddaneovho-Sachsovo-Tellerovho vzťahu frekvencia priečnych optických fonónov ω_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. Spontánna prítomnosť takýchto statických (deformačných) módo je však ekvivalentná nenulovej polarizácii.

Vysokoteplotná dielektrická fáza perovskitov má nulovú spontánnu polarizáciu, $\mathbf{P} = 0$. Keďže v nízko teplotnej 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.

Námety na seminárnu prácu

1. Skúmame skrutkovitú molekulu dĺžky $l = Na$, ktorá je tvorená sadou N dipólov kolmých na os molekuly, pričom ich ťažiská ležia na osi molekuly. Nech n -tý dipól je okolo osi molekuly pootočený o uhol $\theta_n = \frac{2\pi n}{N}$. Predpokladajte, že dipóly sú tvorené kladným a záporným atómom spojeným pružinou, ktorá v nulovom externom poli nie je natiahnutá. Nech pružiny majú fixovaný smer v priestore a v externom poli sa atómy tvoriace dipól môžu posúvať iba pozdĺž pružín. Skúmajte plyn z takýchto molekúl s koncentráciou n . Nájdite dielektrický tenzor $\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$ skúmaného plynu. Bude takýto plyn kruhovo dvojfarebný? Návod. Označme jednotkový vektor v smere osi molekuly ako $\mathbf{n}$. Najprv skúmajte dipólový moment $\mathbf{p}$ molekuly indukovaný vlnou $\mathbf{E}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-i\omega t}$ a vypočítajte koeficient polarizovateľnosti $\gamma_{ij}(\mathbf{n}, \mathbf{q}, \omega)$ definovaný vzťahom $p_i = \epsilon_0 \gamma_{ij}(\mathbf{n}, \mathbf{q}, \omega) E_j$. Potom stredujte veličinu $\gamma_{ij}(\mathbf{n}, \mathbf{q}, \omega)$ cez všetky orientácie vektora $\mathbf{n}$.
2. 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, pozri hamiltonián (51) v III.10.

10 Teória lineárnej odozvy

V tejto prednáške najprv odvodíme všeobecnú formulu, ktorá umožňuje počítat zmeny fyzikálnych veličín v skúmanom systéme po aplikovaní externých polí. Predpokladáme pritom, že aplikované polia sú malé. Preto zmeny počítame poruchovou metódou. Obmedzíme sa na prvý rád poruchovej teórie, teda na tzv. lineárnu odozvu. V druhej časti prednášky budeme všeobecnú teóriu aplikovať na výpočet optickej vodivosti dokonalých kryštálov.

Poruchová teória: Kubova formula

Predpokladajme, že skúmaný systém interaguje s externe aplikovaným poľom prostredníctvom poruchového hamiltoniánu

$$V(t) = \left[F e^{-i\omega t} + F^\dagger e^{i\omega t} \right] e^{\gamma t}.$$

Predpokladáme teda harmonický priebeh poruchy s frekvenciou $\pm\omega$. Poruchový hamiltonián je explicitne hermitovský. V hamiltoniáne je zahrnutý faktor $e^{\gamma t}$, kde γ je infinitezimálne malá kladná frekvencia, ktorý popisuje pomalé zapínanie poruchy z počiatočnej nulovej hodnoty pre $t \rightarrow -\infty$. Naším cieľom bude nájsť (časovo závislú) zmenu strednej hodnoty veličiny G oproti jej hodnote v rovnovážnom systéme.

Predpokladajme, že neporušený systém je popísaný *od času nezávislým* hamiltoniánom H_0 s vlastnými stavmi $|n\rangle$ a vlastnými energiami E_n . Potom rovnovážna stredná hodnota veličiny G v neporušenom stave bude daná vzťahom

$$\langle G \rangle = \sum_n \rho_n \langle n | G | n \rangle, \quad (48)$$

kde $\rho_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/T}$ je rovnovážna pravdepodobnosť obsadenia stavu $|n\rangle$ a $Z = \sum_n e^{-E_n/T}$ je štatistická suma. V prítomnosti časovo závislej poruchy $V(t)$ musíme hovoriť a časovo závislých stavoch $|\psi(t)\rangle$ systému. Pre malé poruchy očakávame, že ku každému neporušenému stavu $|n\rangle$ prislúcha časovo závislý stav $|\psi_n(t)\rangle$. Ak budeme predpokladať, že obsadenie stavov zostane popísané funkciou ρ_n ,³³ potom zmenu strednej hodnoty veličiny G môžeme počítat pomocou vzťahu

$$\langle \delta G(t) \rangle = \sum_n \rho_n [\langle \psi_n(t) | G | \psi_n(t) \rangle - \rho_n \langle n | G | n \rangle]. \quad (49)$$

Našou prvou úlohou pri výpočte $\langle \delta G(t) \rangle$ je nájsť vlnovú funkciu $|\psi_n(t)\rangle$. Riešenie časovo závislej SchR

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

s hamiltoniánom $H(t) = H_0 + V(t)$ hľadáme nasledovným rozvojom do úplného systému stavov $|k\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k a_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} |k\rangle.$$

Po dosadení vlnovej funkcie $|\psi(t)\rangle$ do časovo závislej SchR, násobením výslednej rovnice zľava vektorom $\langle m|$ a po jednoduchej úprave, pri ktorej využijeme ortonormálnosť systému vlastných stavov $|k\rangle$, dostaneme systém diferenciálnych rovníc pre $a_k(t)$:

$$\dot{a}_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \langle m | V | k \rangle e^{i\omega_{mk}t} a_k,$$

kde sme zaviedli označenie $\hbar\omega_{mk} = E_m - E_k$.

Systém rovníc pre $a_k(t)$ budeme riešiť poruchovou metódou, t.j. hľadáme rozvoj $a_k(t) = a_k^{(0)} + a_k^{(1)}(t) + \dots$ podľa mocnín V . Zaujímajme sa o vlnovú funkciu $|\psi_n(t)\rangle$, ktorá vznikne z neporušeného vlastného stavu $|n\rangle$ časovým vývojom v prítomnosti poruchy. V nultom ráde poruchovej teórie preto žiadame, aby $a_k^{(0)} = \delta_{kn}$.

V prvom ráde poruchovej teórie preto pre koeficienty s $m \neq n$ dostávame pohybovú rovnicu $\dot{a}_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle m | V | n \rangle e^{i\omega_{mn}t}$, alebo po integrovaní cez čas

$$a_m^{(1)}(t) = -\frac{1}{\hbar} e^{i\omega_{mn}t} \left[\frac{\langle m | F | n \rangle}{\omega_{mn} - \omega - i\gamma} e^{-i\omega t} + \frac{\langle m | F^\dagger | n \rangle}{\omega_{mn} + \omega - i\gamma} e^{i\omega t} \right] e^{\gamma t},$$

kde sme využili počiatočnú podmienku, že pre $t \rightarrow -\infty$ je $a_m^{(1)} = 0$. Na druhej strane, koeficient $a_n^{(1)}(t)$ musí byť rýdzo imaginárny³⁴ a preto s presnosťou do 1. rádu vo V možno písať $a_n(t) = 1 + i\phi = e^{i\phi}$, kde ϕ je reálne číslo rádu V . Preto s presnosťou do 1. rádu vo V pre vlnovú funkciu $|\psi_n(t)\rangle$ platí

$$|\psi_n(t)\rangle = e^{i\phi} e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle + |\delta\psi_n(t)\rangle,$$

³³V čase t sa hladina E_n posunie na hodnotu $E_n(t) = E_n + \langle n | V(t) | n \rangle$, preto by sme mohli očakávať, že vďaka pomalosti zapínania poruchy bude rozdelenie stavov v čase t dané zmenou pravdepodobnosťou $\rho_n(t) = \frac{1}{Z(t)} e^{-E_n(t)/T}$. Ak však budeme predpokladať, že frekvencia ω je dostatočne vysoká, potom obsadenie stavov nebude stíhať oscilovať. Preto do rozdelenia $\rho_n(t)$ bude vstupovať hodnota $\overline{E_n(t)} = E_n$ spriemerovaná cez niekoľko períód, t.j. rozdelenie zostane v čase nemenné, $\rho_n(t) = \rho_n$. Pri optických frekvenciách, ktoré sú predmetom nášho záujmu, vyzerá tento predpoklad rozumne.

³⁴Norma vlnovej funkcie $|\psi_n(t)\rangle$ počítaná do 1. rádu podľa V je totiž $1 = \sum_k |a_k(t) e^{-iE_k t/\hbar}|^2 = |1 + a_n^{(1)}(t)|^2 + \sum_{k \neq n} |a_k^{(1)}(t)|^2 = 1 + a_n^{(1)}(t) + a_n^{(1)*}(t)$. Porovnaním začiatku a konca zistíme, že $a_n^{(1)}(t)$ musí byť rýdzo imaginárne.

kde sme zaviedli označenie $|\delta\psi_n(t)\rangle = \sum_{m \neq n} a_m^{(1)}(t) e^{-iE_m t/\hbar} |m\rangle$ pre prímes stavov s $m \neq n$ do vlnovej funkcie $|\psi_n(t)\rangle$. Ak tento výsledok použijeme pri výpočte maticových elementov $\langle\psi_n(t)|G|\psi_n(t)\rangle$, do 1. rádu vo V dostaneme

$$\langle\psi_n(t)|G|\psi_n(t)\rangle - \langle n|G|n\rangle = \langle\delta\psi_n(t)|G|n\rangle e^{i\phi} e^{-iE_n t/\hbar} + \langle n|G|\delta\psi_n(t)\rangle e^{-i\phi} e^{iE_n t/\hbar}.$$

Ak si teraz uvedomíme, že s presnosťou do 1. rádu vo V navyše platí $|\delta\psi_n(t)\rangle e^{-i\phi} = |\delta\psi_n(t)\rangle$, fázové faktory $e^{\pm i\phi}$ môžeme vynechať a po dosadení do (49) napokon pre zmenu strednej hodnoty veličiny G dostaneme tzv. **Kubovu formulu**:

$$\langle\delta G(t)\rangle = -\frac{1}{\hbar} \sum_{m \neq n} (\rho_n - \rho_m) \left[\frac{\langle n|G|m\rangle \langle m|F|n\rangle}{\omega_{mn} - \omega - i\gamma} e^{-i\omega t} + \frac{\langle n|G|m\rangle \langle m|F^\dagger|n\rangle}{\omega_{mn} + \omega - i\gamma} e^{i\omega t} \right] e^{\gamma t}. \quad (50)$$

Táto rovnica je hlavným výsledkom teórie lineárnej odozvy. Vo zvyšku tejto prednášky použijeme Kubovu formulu na výpočet optickej vodivosti. Za tým účelom musíme najprv identifikovať hamiltonián interakcie s elektromagnetickým poľom $V(t)$.

Hamiltonián systému častíc v elektromagnetickom poli

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

$$H(t) = H_0 - \frac{1}{2} \sum_i \frac{q_i}{m_i} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i + \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{p}_i) + \sum_i \left(\frac{q_i^2 \mathbf{A}_i^2}{2m_i} + q_i \phi_i \right), \quad (51)$$

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 navyše obmedzíme na slabé polia, môžeme zanedbať členy úmerné $\mathbf{A}^2$ a (51) môžeme zapísať v tvare $H(t) = H_0 + V(t)$, kde

$$V(t) = \frac{e}{2m} \sum_i (\mathbf{A}_i \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i). \quad (52)$$

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.

Ako obvykle, obmedzíme sa na skúmanie systémov vo veľkej krabici s objemom $\mathcal{V}$ s periodickými okrajovými podmienkami. Priamu a spätnú piestorovú Fourierovu transformáciu ľubovoľnej veličiny budeme definovať vzťahmi

$$X_{\mathbf{k}} = \int d^3\mathbf{r} X(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}; \quad X(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} X_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (53)$$

pričom vlnový vektor $\mathbf{k}$ prebieha cez diskretnú sadu hodnôt konzistentných s okrajovými podmienkami.

V ďalšom výklade budeme hľadať odozvu na nasledovný harmonický časopriestorový priebeh (reálneho) vektorového potenciálu:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\mathcal{V}} (\mathbf{A}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i\omega t} + \mathbf{A}_{-\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + i\omega t}) e^{\gamma t}. \quad (54)$$

Predpokladáme pritom, že vlnový vektor $\mathbf{q}$ je konzistentný s okrajovými podmienkami a nie identicky nulový. Keďže potenciál $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ je transversálny, musí platiť $\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{q}} = 0$ a z reálnosti potenciálu vyplýva, že $\mathbf{A}_{-\mathbf{q}} = \mathbf{A}_{\mathbf{q}}^*$. Faktor $e^{\gamma t}$ opäť popisuje pomalé zapínanie poruchy.

Operátory nábojovej a prúdovej hustoty

Skúmame najprv jediný elektrón popísaný vlnovou funkciou $\psi(\mathbf{r})$. Naším cieľom je nájsť operátor hustoty náboja $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ v bode $\mathbf{r}$ a operátor hustoty prúdu $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r})$ v bode $\mathbf{r}$, ktorých strednými hodnotami sú známe výrazy pre nábojovú hustotu $\rho(\mathbf{r})$ a prúdovú hustotu $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ pre elektrón v stave s vlnovou funkciou

$\psi(\mathbf{r})$. Budeme pracovať v $\mathbf{x}$ -reprezentácii a spinový stupeň voľnosti pre jednoduchosť zanedbáme. Má teda platiť, pozri napr. I.26:

$$\begin{aligned}\hat{\varrho}(\mathbf{r}) &= \int d^3\mathbf{x} \psi^*(\mathbf{x}) \hat{\varrho}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{x}) = -e |\psi(\mathbf{r})|^2, \\ \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) &= \int d^3\mathbf{x} \psi^*(\mathbf{x}) \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{x}) = \frac{i\hbar e}{2m} [\psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \nabla \psi^*(\mathbf{r})] - \frac{e^2}{m} \mathbf{A} |\psi(\mathbf{r})|^2.\end{aligned}$$

Všimnime si, že $\mathbf{r}$ v týchto výrazoch je parametrom a $\mathbf{x}$ je operátorom polohy častice. Ak uvážime, že v $\mathbf{x}$ -reprezentácii má operátor hybnosti tvar $\mathbf{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}$, ľahko nahliadneme, že nasledovné operátory merajú nábojovú a prúdovú hustotu *jednočasticových stavov*.³⁵

$$\hat{\varrho}(\mathbf{r}) = -e\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}); \quad \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{2m} [\mathbf{p}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x})\mathbf{p}] - \frac{e^2}{m} \mathbf{A}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}).$$

Preto operátory nábojovej a prúdovej hustoty *systému častíc* s polohovými vektormi $\mathbf{r}_i$ sú

$$\hat{\varrho}(\mathbf{r}) = -e \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i); \quad \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{2m} \sum_i [\mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{p}_i] - \frac{e^2}{m} \sum_i \mathbf{A}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

Ďalej počítajme Fourierove komponenty operátorov nábojovej a prúdovej hustoty $\hat{\varrho}_{\mathbf{q}}$ a $\hat{\mathbf{j}}_{\mathbf{q}}$. Ak použijeme definície (53) a ak prúdovú hustotu vyjadríme ako súčet $\hat{\mathbf{j}}_{\mathbf{q}} = \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} + \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}^{\text{dia}}$ “mechanickej” prúdovej hustoty $\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}$ a “diamagnetickej” prúdovej hustoty $\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}^{\text{dia}}$, dostaneme

$$\hat{\varrho}_{\mathbf{q}} = -e \sum_i e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}; \quad \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} = -\frac{e}{2m} \sum_i [\mathbf{p}_i e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} + e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \mathbf{p}_i]; \quad \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}^{\text{dia}} = -\frac{e^2}{m} \sum_i \mathbf{A}_i e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (55)$$

Po zohľadnení explicitného tvaru funkcie $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ pre operátor “diamagnetickej” prúdovej hustoty dostaneme výraz

$$\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}^{\text{dia}} = -\frac{ne^2}{m} \mathbf{A}_{\mathbf{q}} e^{-i\omega t + \gamma t} - \frac{e^2}{m\mathcal{V}} \mathbf{A}_{-\mathbf{q}} e^{i\omega t + \gamma t} \sum_i e^{-2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i},$$

kde n je koncentrácia elektrónov a m je hmotnosť elektrónu vo vákuu.

Ak sa napokon vrátime k poruchovému hamiltoniánu (52) a opäť využijeme explicitný priestoro-časový priebeh (54) funkcie $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, potom zohľadniac definíciu operátora $\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}$ môžeme písať

$$V(t) = \left[F e^{-i\omega t} + F^\dagger e^{i\omega t} \right] e^{\gamma t}; \quad F = -\frac{1}{\mathcal{V}} \mathbf{A}_{\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{J}}_{-\mathbf{q}}; \quad F^\dagger = -\frac{1}{\mathcal{V}} \mathbf{A}_{-\mathbf{q}} \cdot \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}.$$

Poruchový hamiltonián sme teda explicitne vyjadrili v takom tvare, pre ktorý sme odvodili Kubovu formulu.

Dôsledky translačnej symetrie

Pri posunutíach $T(\mathbf{R})$ všetkých elektrónov o akýkoľvek mriežkový vektor $\mathbf{R}$ sa hamiltonián H_0 nezmení, čiže $[T(\mathbf{R}), H_0] = 0$. Preto (mnohočasticové) vlastné stavy $|n\rangle$ hamiltoniánu H_0 možno vybrať tak, aby boli zároveň vlastnými stavmi operátorov $T(\mathbf{R})$. Keďže posunutia tvoria (abelovskú) grupu, dá sa ukázať, že $T(\mathbf{R})|n\rangle = e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}/\hbar} |n\rangle$, kde veličinu $\mathbf{P}$ nazveme kvázihybnosťou stavu $|n\rangle$. Teda všetky vlastné stavy operátora H_0 majú ostrú hodnotu kvázihybnosti.

Nech kvázihybnosť vlastného stavu $|n\rangle$ je $\mathbf{P}$, t.j. nech $T(\mathbf{R})|n\rangle = e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}/\hbar} |n\rangle$. Teraz ukážeme, že kvázihybnosť stavu $(\sum_i e^{-2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i})|n\rangle$ je $\mathbf{P} - 2\hbar\mathbf{q}$. Naozaj, pri posunutí všetkých častíc $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{R}$ sa faktor $\sum_i e^{-2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}$ zmení na $e^{-2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \sum_i e^{-2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}$, a preto $T(\mathbf{R})(\sum_i e^{-2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i})|n\rangle = e^{i(\mathbf{P} - 2\hbar\mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}/\hbar} (\sum_i e^{-2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i})|n\rangle$, č.b.t.d.

Dôsledok 1: ak $2\mathbf{q}$ nie je vektorom recipročnej mriežky, potom stredná hodnota $\langle \sum_i e^{-2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \rangle$ je nulová, pretože podľa (48) je definovaná ako súčet maticových elementov $\langle n | \sum_i e^{-2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} | n \rangle$. Tieto maticové elementy sú nulové, pretože sú to prekryvy stavov s rôznymi kvázihybnosťami.

³⁵Výraz pre $\hat{\varrho}(\mathbf{r})$ je očividný. Pri kontrole výrazu pre $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r})$ si stačí uvedomiť, že (pretože $\mathbf{p}$ je hermitovský operátor)

$$\int d^3\mathbf{x} \psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{x} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) [\mathbf{p} \psi(\mathbf{x})]^* = i\hbar \psi(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi^*(\mathbf{r}).$$

Dôsledok 2: maticový element $\langle n|\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|m\rangle$ môže byť nenulový, iba ak pre hybnosti stavov $|n\rangle$ a $|m\rangle$ platí $\mathbf{P}_n = \mathbf{P}_m - \hbar\mathbf{q}$. Toto tvrdenie vyplýva z pozorovania $T(\mathbf{R})\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|m\rangle = e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}T(\mathbf{R})|m\rangle = e^{i(\mathbf{P}_m - \hbar\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}/\hbar}\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|m\rangle$.

Kubova formula pre elektrickú vodivosť

Našou úlohou je vypočítať strednú hodnotu operátora prúdovej hustoty $\mathbf{j}_{\mathbf{q}}(t) = \langle \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} \rangle + \langle \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}^{\text{dia}} \rangle$ do prvého rádu podľa $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$. Keďže operátor $\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}^{\text{dia}}$ je lineárne úmerný vektorovému potenciálu, strednú hodnotu $\langle \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}^{\text{dia}} \rangle$ treba počítať v neporušenom stave. Tak dostaneme

$$\langle \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}^{\text{dia}} \rangle = -\frac{ne^2}{m}\mathbf{A}_{\mathbf{q}}e^{-i\omega t + \gamma t} - \frac{e^2}{m\mathcal{V}}\mathbf{A}_{-\mathbf{q}}e^{i\omega t + \gamma t} \left\langle \sum_i e^{-2i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \right\rangle.$$

Odtiaľ sa obmedzíme na štúdium *dokonalých kryštálov*, t.j. kryštálov bez porúch, ktoré sú invariantné voči transláciám o mriežkové vektory. Z translačnej symetrie vyplýva, že ak $2\mathbf{q}$ nie je vektorom recipročnej mriežky (čo predpokladáme), potom druhý člen vo výraze pre $\langle \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}^{\text{dia}} \rangle$ vypadne. Pre diamagnetický prúd tak dostaneme výsledok $\langle \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}^{\text{dia}} \rangle = -\frac{ne^2}{m}\mathbf{A}_{\mathbf{q}}e^{-i\omega t + \gamma t}$.

O mechanickej prúdovej hustote predpokladáme, že jej stredná hodnota v neporušenom systéme je nulová. Preto z Kubovej formuly (50) dostávame priamo strednú hodnotu mechanickej prúdovej hustoty:

$$\langle \hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} \rangle = \frac{1}{\hbar\mathcal{V}} \sum_{m \neq n} (\rho_n - \rho_m) \left[\frac{\langle n|\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|m\rangle \langle m|\hat{\mathbf{J}}_{-\mathbf{q}}|n\rangle \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{q}} e^{-i\omega t} + \frac{\langle n|\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|m\rangle \langle m|\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|n\rangle \cdot \mathbf{A}_{-\mathbf{q}} e^{i\omega t}}{\omega_{mn} + \omega - i\gamma} \right] e^{\gamma t}.$$

Z translačnej invariantnosti opäť vyplýva, že druhý člen v hranatej zátvorke je nulový. Aby totiž platilo $\langle n|\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|m\rangle \neq 0$, musí byť $\mathbf{P}_n = \mathbf{P}_m - \hbar\mathbf{q}$. Na druhej strane, aby platilo $\langle m|\hat{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|n\rangle \neq 0$, musí byť $\mathbf{P}_m = \mathbf{P}_n - \hbar\mathbf{q}$. Obe rovnice možno splniť, iba ak je $2\mathbf{q}$ vektorom recipročnej mriežky, čo však vylučujeme.

Po sčítaní mechanickej a diamagnetických prúdov napokon dostávame pre strednú hodnotu celkovej prúdovej hustoty výsledok

$$j_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t) = \left[\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) - \frac{ne^2}{m}\delta_{\alpha\beta} \right] A_{\mathbf{q}}^{\beta} e^{-i\omega t + \gamma t}, \quad (56)$$

kde indexy α, β označujú kartézské súradnice prúdov a polí. Tenzorová funkcia $\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ je definovaná vzťahom

$$\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\hbar\mathcal{V}} \sum_{m \neq n} (\rho_n - \rho_m) \frac{\langle n|\hat{J}_{\mathbf{q}}^{\alpha}|m\rangle \langle m|\hat{J}_{-\mathbf{q}}^{\beta}|n\rangle}{\omega_{mn} - (\omega + i\gamma)}. \quad (57)$$

Všimnime si, že výsledok (56) pre $\mathbf{j}_{\mathbf{q}}$ je zmysluplný: Fourierova komponenta $\mathbf{q}$ prúdu je generovaná (iba) Fourierovou komponentou $\mathbf{q}$ vektorového potenciálu. Prúd navyše osciluje v čase podľa $e^{-i\omega t + \gamma t}$, t.j. rovnako ako budiaca Fourierova komponenta. Ak ďalej uvažujeme, že komponenta vektorového potenciálu $A_{\mathbf{q}}^{\beta} e^{-i\omega t + \gamma t}$ generuje komponentu elektrického poľa $E_{\mathbf{q}}^{\beta}(t) = -\frac{\partial}{\partial t} A_{\mathbf{q}}^{\beta} e^{-i\omega t + \gamma t} = E_{\mathbf{q}}^{\beta} e^{-i\omega t + \gamma t}$ kde $E_{\mathbf{q}}^{\beta} = i(\omega + i\gamma)A_{\mathbf{q}}^{\beta}$, potom výsledok pre prúdovú hustotu môžeme zapísať v tvare

$$j_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t) = \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) E_{\mathbf{q}}^{\beta} e^{-i\omega t + \gamma t},$$

kde sme zaviedli **tenzor optickej vodivosti** $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$. Porovnaním s (56) napokon dostávame hlavný výsledok tejto prednášky, tzv. Kubovu formulu pre tenzor vodivosti dokonalých kryštálov

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i}{\omega + i\gamma} \left[\frac{ne^2}{m}\delta_{\alpha\beta} - \Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) \right]. \quad (58)$$

Všimnime si, že keďže do výrazov pre $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ a $\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ vstupuje frekvencia iba v kombinácii $\omega + i\gamma$, všetky singularities funkcie $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ ako funkcie komplexnej frekvencie ω musia ležať v dolnej polrovine. Inými slovami, funkcia $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ je *analytická* v hornej polrovine komplexnej roviny ω . Z I.21 vieme, že ide o všeobecnú vlastnosť akejkoľvek funkcie odozvy na pole s časovým priebehom $e^{-i\omega t}$.

V I.21 sme tiež ukázali, že táto vlastnosť je ekvivalentná s predpokladom kauzality systému, t.j. s predpokladom, že následok nasleduje až za príčinou.

Symetria voči obráteniu času

V tomto odstavci preskúmame symetriu funkcie $\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$. Budeme predpokladať, že hamiltonián H_0 systému bez pôsobenia vonkajšieho poľa explicitne nezávisí od spinových premenných a že je reálny, t.j. $H_0 = H_0^*$. Tento predpoklad má fyzikálny význam invariantnosti voči zámene času. Jedným z dôsledkov tohto predpokladu je, že vlastné stavy $|n\rangle$ hamiltoniánu H_0 možno vybrať reálne, t.j. tak, aby platil vzťah $|n\rangle^* = |n\rangle$.

Najprv vzťahom $\hat{X}(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \hat{X} e^{-iH_0 t/\hbar}$ definujeme časovú závislosť operátorov. Všimnime si, že $\hat{X}(t)$ popisuje heisenbergovský vývoj operátora X v systéme s hamiltoniánom H_0 . Ďalej si všimnime, že výraz (57) možno prepísať do tvaru

$$\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i}{\hbar V} \sum_n \rho_n \int_0^\infty dt e^{i\omega t - \gamma t} \langle n | [\hat{J}_{\mathbf{q}}^\alpha(t), \hat{J}_{-\mathbf{q}}^\beta] | n \rangle. \quad (59)$$

Dôkaz najľahšie urobíme prepísaním (59) do pôvodného tvaru (57): ak využijeme najprv úplnosť systému vlastných stavov, t.j. identitu $\sum_m |m\rangle\langle m| = 1$, a potom definíciu heisenbergovského časového vývoja operátorov, môžeme písať

$$\int_0^\infty dt e^{i\omega t - \gamma t} \langle n | \hat{J}_{\mathbf{q}}^\alpha(t) \hat{J}_{-\mathbf{q}}^\beta | n \rangle = \int_0^\infty dt e^{i\omega t - \gamma t} \sum_m \langle n | \hat{J}_{\mathbf{q}}^\alpha(t) | m \rangle \langle m | \hat{J}_{-\mathbf{q}}^\beta | n \rangle = \int_0^\infty dt e^{i(\omega + \omega_{nm} + i\gamma)t} \langle n | \hat{J}_{\mathbf{q}}^\alpha | m \rangle \langle m | \hat{J}_{-\mathbf{q}}^\beta | n \rangle.$$

Po vykonaní triviálnej časovej integrácie a po zopakovaní identického postupu pre druhý člen komutátora v (59) napokon ľahko overíme platnosť výsledku (59), ktorého fyzikálnym zmyslom je, že funkcia $\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ je (časovou) Fourierovou transformáciou *rovnovážnej korelačnej funkcie mechanických prúdov* $\langle [\hat{J}_{\mathbf{q}}^\alpha(t), \hat{J}_{-\mathbf{q}}^\beta] \rangle$.

Teraz si všimnime, že z T -invariantnosti hamiltoniánu, t.j. z $H_0 = H_0^*$, vyplýva všeobecná vlastnosť heisenbergovského vývoja $[\hat{X}(t)]^* = \hat{X}^*(-t)$, kde X^* je operátor komplexne združený k operátoru X . Ďalej si všimnime, že $(\hat{J}_{\mathbf{q}}^\alpha)^* = -\hat{J}_{-\mathbf{q}}^\alpha$, ako vidno napríklad zo vzťahov (55). Preto platí $[\hat{J}_{\mathbf{q}}^\alpha(t)]^* = -\hat{J}_{-\mathbf{q}}^\alpha(-t)$. Napokon si všimnime, že pre strednú hodnotu ľubovoľnej veličiny platí $(\langle n | X | n \rangle)^* = \langle n | X^* | n \rangle$, pretože môžeme predpokladať, že $|n\rangle^* = |n\rangle$. Ak využijeme tieto poznatky vo výraze (59), dostaneme

$$\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)^* = \frac{i}{\hbar V} \sum_n \rho_n \int_0^\infty dt e^{-i\omega t - \gamma t} \langle n | [\hat{J}_{\mathbf{q}}^\beta, \hat{J}_{-\mathbf{q}}^\alpha(-t)] | n \rangle = \frac{i}{\hbar V} \sum_n \rho_n \int_0^\infty dt e^{-i\omega t - \gamma t} \langle n | [\hat{J}_{\mathbf{q}}^\beta(t), \hat{J}_{-\mathbf{q}}^\alpha] | n \rangle,$$

kde sme v druhom kroku využili, že hamiltonián H_0 nezávisí od času, t.j. že korelačné funkcie závisia iba od rozdielov času. Ukázali sme teda, že

$$\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)^* = \Lambda_{\beta\alpha}(\mathbf{q}, -\omega).$$

Ak teraz využijeme výraz (58), ľahko nahliadneme, že z tejto “symetrie” tenzora $\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$ vyplýva aj “symetria” $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)^* = \sigma_{\beta\alpha}(\mathbf{q}, -\omega)$. Ak ďalej použijeme vzťah medzi dielektrickou funkciou a optickou vodivosťou $\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{i}{\omega\epsilon_0} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)$, pozri napr. I.21, dostaneme tiež “symetriu” $\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega)^* = \epsilon_{\beta\alpha}(\mathbf{q}, -\omega)$, ako sme tvrdili bez dôkazu v II.9.

Námety na seminárnu prácu

1. Predpokladajte, že v systéme pôsobí harmonický elektrostatický potenciál $\phi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V} (\phi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i\omega t} + \phi_{-\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + i\omega t}) e^{\gamma t}$. Modifikáciou výkladu v prednáške nájdite ním indukovanú nábojovú hustotu $\rho_{\mathbf{q}}$ v študovanom systéme.
2. Nájdite formulu pre príspevok iónových stupňov voľnosti k tenzoru optickej vodivosti kryštálu typu CsCl. Všetky operátory vyjadrite cez kreačné a anihilačné operátory normálnych fonónových módo.

11 Medzipásové prechody v izolantoch

V tejto prednáške najprv zjednodušíme Kubovu formulu pre dokonalé kryštály na špeciálny prípad vodivosti izotrópného izolantu pri optických frekvenciách. Ďalej ukážeme, ako vyplýva jednočasticová formula z plnej Kubovej formuly. Nakoniec vypracujeme teóriu, ktorá nám pri výpočte optickej vodivosti umožní zohľadniť excitónové efekty.

Optická vodivosť elektricky izotrópných systémov

Odtiaľ sa obmedzíme na štúdium viditeľného svetla, ktorého vlnové dĺžky sú rádovo stovky nm. Teda vlnové vektory $\mathbf{q}$ sú omnoho kratšie než typický rozmer Brillouinovej zóny a môžeme ich nahradiť nulou. Do Kubovej formuly (58) preto prostredníctvom výrazu (57) vstupuje operátor mechanickej prúdovej hustoty $\hat{\mathbf{J}}_0$, ktorý vďaka vzťahu (55) môžeme nahradiť výrazom $\hat{\mathbf{J}}_0 = -\frac{e}{m} \hat{\mathbf{P}}$, kde $\hat{\mathbf{P}} = \sum_i \mathbf{p}_i$ je operátor celkovej hybnosti elektrónov.

Vo všeobecnom prípade je vodivosť $\sigma_{\alpha\beta}(0, \omega)$ tenzorová veličina, a preto smer prúdu môže byť vo všeobecnom prípade rozdielny ako smer elektrickej zložky elektromagnetickej vlny. V ďalšom výklade sa obmedzíme na analýzu *opticky izotropných* látok, t.j. budeme predpokladať, že $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha\beta}$. V izotropnom prípade teda môžeme písať

$$\sigma(0, \omega) = \frac{i}{\omega + i\gamma} \left[\frac{ne^2}{m} - \Lambda(0, \omega) \right]; \quad \Lambda(0, \omega) = \frac{e^2}{3m^2\hbar\mathcal{V}} \sum_{m \neq n} \left| \langle m | \hat{\mathbf{P}} | n \rangle \right|^2 \frac{\rho_n - \rho_m}{\omega_{mn} - (\omega + i\gamma)}.$$

Pre makroskopický systém s kvázispojitém spektrom možno sumy cez mnohočasticové stavy m, n vo výraze pre $\Lambda(0, \omega)$ písať ako integrály. Vzniká preto otázka, ako máme počítat integrály typu $\lim_{\gamma \rightarrow 0} \int dx \frac{1}{x \pm i\gamma}$. Najprv si všimnime, že pre konečné hodnoty γ platí $\frac{1}{x \pm i\gamma} = \frac{x}{x^2 + \gamma^2} \mp i \frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2}$. Ak je γ malé, potom imaginárna časť predstavuje úzky a vysoký lorentzián s plochou $\mp\pi$. Preto v limite $\gamma \rightarrow 0$ imaginárnu časť možno nahradiť funkciou $\mp i\pi\delta(x)$.

Na druhej strane, reálna časť $\frac{x}{x^2 + \gamma^2}$ nám dáva predpis, ako počítat integrály z funkcie $\frac{1}{x}$. Skúmame povedzme integrál $\int_{-a}^a \frac{dx}{x}$. Podľa bežných definícií integrálu je tento objekt divergentný. Z názoru je ale zrejmé, že tento integrál je súčtom dvoch rovnako veľkých (hoci nekonečných) plôch, jednej kladnej a druhej zápornej. Preto je rozumné definovať predpis, ktorý dá v tomto prípade výsledok 0. Jednou možnosťou je počítat integrál z $\frac{x}{x^2 + \gamma^2}$ pre konečné γ a potom študovať limitu $\gamma \rightarrow 0$. Takýto predpis nazývame počítaním integrálu v zmysle vlastnej hodnoty a označujeme ho symbolom P (od principal value). Ukázali sme teda tzv. **Weierstrassovu vetu**:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\gamma} = P \left(\frac{1}{x} \right) \mp i\pi\delta(x).$$

Využívajúc Weierstrassovu vetu teda reálnu a imaginárnu časť funkcie $\Lambda(0, \omega)$ môžeme zapísať v tvare:

$$\begin{aligned} \Lambda'(0, \omega) &= \frac{e^2}{3m^2\hbar\mathcal{V}} \sum_{m \neq n} \left| \langle m | \hat{\mathbf{P}} | n \rangle \right|^2 \frac{\rho_n - \rho_m}{\omega_{mn} - \omega}, \\ \Lambda''(0, \omega) &= \frac{\pi e^2}{3m^2\mathcal{V}} \sum_{m \neq n} \left| \langle m | \hat{\mathbf{P}} | n \rangle \right|^2 (\rho_n - \rho_m) \delta(E_m - E_n - \hbar\omega). \end{aligned}$$

Integrály pre reálnu časť $\Lambda'(0, \omega)$ treba chápať v zmysle vlastnej hodnoty. Imaginárna časť $\Lambda''(0, \omega)$ v konečnom systéme pozostáva zo sady Diracových delta-funkcií. V makroskopickom systéme so spojitým spektrom bude funkcia $\Lambda''(0, \omega)$ konečná na konečnom intervale frekvencií.

Pre reálnu a imaginárnu časť elektrickej vodivosti dostávame nasledovné výrazy:

$$\sigma'(0, \omega) = \pi \left[\frac{ne^2}{m} - \Lambda'(0, 0) \right] \delta(\omega) + \frac{1}{\omega} \Lambda''(0, \omega); \quad \sigma''(0, \omega) = \frac{1}{\omega} \left[\frac{ne^2}{m} - \Lambda'(0, \omega) \right].$$

Reálna časť vodivosti teda pozostáva z dvoch príspevkov. Príspevok úmerný $\delta(\omega)$ popisuje ideálny vodič: ak je jeho váha nenulová, potom vodivosť v statickej limite $\omega = 0$ je nekonečná.³⁶ V našom idealizovanom modeli bez rozptylových procesov takýto prípad môže nastať, ak skúmaný materiál je kov. V reálnych systémoch v normálnom (t.j. nesupravodivom) stave prítomnosť konečne veľkých rozptylových procesov obvykle možno popísať zámenou $\pi\delta(\omega) \rightarrow \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2}$ vo výraze pre $\sigma'(0, \omega)$. Takýto príspevok k vodivosti sa obvykle nazýva Drudeho vodivosť.

Na druhej strane, ako vidno z explicitného výrazu pre $\Lambda''(0, \omega)$, druhý príspevok k reálnej časti vodivosti možno priamo interpretovať ako absorpciu kvánt žiarenia s energiou $\hbar\omega$ pri súčasnej zmene mnohoelektrónového stavu.

Ak budeme predpokladať, že pri optických frekvenciách môžeme príspevok Drudeho vodivosti k celkovej vodivosti zanedbať, pre optickú vodivosť napokon dostávame výraz

$$\boxed{\sigma'(\omega) = \frac{\pi e^2}{3m^2\omega\mathcal{V}} \sum_{\beta \neq \alpha} \left| \langle \beta | \hat{\mathbf{P}} | \alpha \rangle \right|^2 (\rho_\alpha - \rho_\beta) \delta(E_\beta - E_\alpha - \hbar\omega),} \quad (60)$$

³⁶V idealizovaných systémoch bez nečistôt závisí hodnota funkcie $\Lambda(\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0)$ od poradia limit. Dá sa ukázať, že Drudeho vodivosť dostaneme tak, že najprv položíme $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Ak použijeme opačné poradie limit, t.j. ak najprv položíme $\omega \rightarrow 0$, potom nenulová váha pri $\delta(\omega)$ znamená prítomnosť Meissnerovho javu, čiže supravodivosť. Pozri D. J. Scalapino, S. R. White, and S. C. Zhang, Phys. Rev. B **47**, 7995 (1993).

kde sme odteraz začali mnohočasticové stavy označovať α a β namiesto n a m .

Priblíženie nezávislých elektrónov

V tomto priblížení predpokladáme, že hamiltonián systému elektrónov bez aplikovaného poľa má tvar

$$H_0 = \sum_{n\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{n\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{n\mathbf{k}\sigma},$$

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 σ je projekcia spinu na zvolenú kvantovaciu os.³⁷

Pravdepodobnosť obsadenia akéhokoľvek mnohočasticového stavu ρ_α 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 α . Potom pre rovnovážnu pravdepodobnosť ρ_α 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 α a β , pre ktoré je maticový element $\langle \beta | \hat{\mathbf{P}} | \alpha \rangle$ nenulový. Operátor celkovej hybnosti však možno písať v tvare³⁸

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{nm} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} c_{m\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{n\mathbf{k}\sigma}. \quad (61)$$

Keďže prípustné stavy α a β majú v jednočasticovom priblížení presne zadané počty elektrónov v jednotlivých Blochových stavoch, nenulovosť maticového elementu znamená, že mnohočasticové stavy α a β musia byť takmer identické: všetky jednočasticové stavy sú v oboch stavoch α a β 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 α je Blochov stav $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$ obsadený a $|m\mathbf{k}\sigma\rangle$ je prázdny, kým v mnohočasticovom stave β 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 α a β 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 α , β . Potom pravdepodobnosti mnohočasticových stavov α a β 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 α , β vo výraze (60) 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

³⁷ Zanedbávame teda spinovo-orbitálnu väzbu a predpokladáme, že energia elektrónu v stave $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$ nezávisí od σ .

³⁸ Použijúc explicitný tvar Blochových vlnových funkcií $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, pre maticové elementy operátora $\mathbf{p}$ dostávame

$$\begin{aligned} \langle m\mathbf{k}' | \mathbf{p} | n\mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{N} \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} u_{m\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) (-i\hbar\nabla) \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] \\ &= \hbar\mathbf{k} \langle m\mathbf{k}' | \mathbf{p} | n\mathbf{k} \rangle + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} \int_{v_0} d^3\mathbf{r} u_{m\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) (-i\hbar\nabla) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

kde v druhom člene druhého riadku sme integrál cez objem zamenili integrálom cez objem elementárnej bunky kryštálu v_0 a sumou cez bunky $\mathbf{R}$. Využili sme pritom periodicitu modulačných funkcií, $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Ľahko nahliadneme, že výsledok možno písať v tvare $\langle m\mathbf{k}' | \mathbf{p} | n\mathbf{k} \rangle = \mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, t.j. operátor hybnosti je diagonálny v kvázihybnosti, pričom $\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn} = \hbar\mathbf{k} \delta_{mn} + \int_{v_0} d^3\mathbf{r} u_{m\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) (-i\hbar\nabla) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

sčítajme cez všetky dvojice Blochových stavov $|n\mathbf{k}\sigma\rangle$ a $|m\mathbf{k}\sigma\rangle$. Po dosadení výrazov pre ρ_α a ρ_β do (60) 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 súčinu, 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

$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{m \neq n} |\mathbf{p}(\mathbf{k})_{mn}|^2 (f_{n\mathbf{k}} - f_{m\mathbf{k}}) \delta(\varepsilon_{m\mathbf{k}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega),$$

kde sme využili, že rovnovážne Fermiho-Diracovo rozdelenie nezávisí od projekcie spinu, a faktor 2 pochádza od sumácie cez spinový index.

Medzipásové prechody v izolantoch s uvažovaním excitónových efektov

V tomto odstavci budeme skúmať optické vlastnosti dokonalého izolantu s priamymi dovolenými optickými prechodmi medzi stavmi z valenčného pásu v a vodivostného pásu c . Budeme predpokladať, že teplota je omnoho nižšia ako šírka zakázaného pásu Δ . V takom prípade bude v rovnováhe obsadený iba základný stav $|0\rangle$, ktorý budeme aproximovať stavom s plne obsadeným valenčným pásom a prázdny vodivostným pásom.³⁹ Kubova formula (60) sa preto zjednoduší na tvar

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi e^2}{3m^2\omega\mathcal{V}} \sum_{\beta \neq 0} |\langle \beta | \mathbf{P} | 0 \rangle|^2 \delta(E_\beta - E_0 - \hbar\omega),$$

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 (61) 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:

$$c_{n\mathbf{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} c_{n\mathbf{R}}^\dagger; \quad c_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} c_{n\mathbf{R}}.$$

³⁹Je dobré si uvedomiť, že tento stav nie je skutočným vlastným stavom systému, ak zahrnieme aj coulombové interakcie medzi elektrónmi. Ak však energetická medzera Δ je omnoho väčšia než coulombové interakcie, potom nami uvažovaný stav bude dobrým priblížením k skutočnému základnému stavu.

Pomocou wannierovských operátorov preto možno stav $|\beta\rangle$ zapísať nasledovne:

$$|\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{r}_c \mathbf{r}_v} \varphi(\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_v) c_{\mathbf{r}_c}^\dagger c_{\mathbf{r}_v} |0\rangle,$$

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 obáľková 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 diery⁴⁰. Pre systémy s redukovanou hmotnosťou m^* páru elektrón+diera ju možno určiť riešením Schrödingerovej rovnice (pozri II.10)

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} \right] \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}), \quad (62)$$

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, $\langle \beta | \mathbf{P} | 0 \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}(\mathbf{k})_{cv} \langle \beta | c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{v\mathbf{k}} | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}(\mathbf{k})_{cv} \varphi_{\mathbf{k}}^*$. Ak ďalej využijeme, že prechod $v \rightarrow c$ je dovolený, a teda $\mathbf{p}(0)_{cv} \neq 0$, odtiaľto dostaneme⁴¹

$$\langle \beta | \mathbf{P} | 0 \rangle \approx \mathbf{p}(0)_{cv} \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^* = \mathbf{p}(0)_{cv} \sqrt{\mathcal{N}} \varphi^*(0),$$

pričom 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

$$\sigma'(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3m^2\omega v_0} |\mathbf{p}(0)_{cv}|^2 \sum_n |\varphi_n(0)|^2 \delta(\Delta + \varepsilon_n - \hbar\omega), \quad (63)$$

kde faktor 2 pochádza od sumácie cez spiny a $v_0 = \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{N}}$ je objem jednotkovej bunky kryštálu.

Námety na seminárnu prácu

1. Študujte bodové poruchy (prímiesné atómy, F-centrá, atď.) v izolantoch. Preskúmajte jednak prechody medzi rôznymi viazanými stavmi tej istej poruchy, ale aj medzi viazanými stavmi a delokalizovanými blochovskými stavmi. Ako možno použiť techniku EPR na štúdium vlnových funkcií F-centier? Vysvetlite úlohu defektov pri luminiscencii v nepriamych polovodičoch a pri zafarbení izolantu s veľkým zakázaným pásom.
2. Vypočítajte dobu života stavu 2p atómu vodíka. Naštudujte teóriu fosforescencie v molekulových systémoch.

12 Excitóny a Franckov-Condonov jav

V tejto prednáške preskúmame medzipásové prechody s uvažovaním interakčných efektov. V prvej časti použijeme výsledok (63) na výpočet optickej vodivosti izolantov so zahrnutím excitónových efektov. V druhej časti popíšeme Franckov-Condonov jav.

Medzipásová vodivosť so zahrnutím excitónových efektov⁴²

Z kvantovej mechaniky vieme, že hamiltonián systému častica+diera (62) má vlastné stavy dvoch typov: viazané stavy s energiou $\epsilon < 0$ a rozptyľové stavy s energiou $\epsilon > 0$. Spektrum viazaných stavov je pritom diskkrétne a spektrum rozptyľových stavov je spojité. Obe dva príspevky preskúmame osobitne.

⁴⁰Keďže celková hybnosť stavu $|\beta\rangle$ je nulová, ťažisko excitónu sa nachádza v stave s nulovou hybnosťou. Všimnime si tiež, že vlnová funkcia interného pohybu je normovaná: $\sum_{\mathbf{r}} |\varphi(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\mathcal{N}^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{k}}^* \varphi_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}|^2 = 1$.

⁴¹Medzipásový 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 rozptyľové stavy alebo pre slabo viazané Wannierove excitóny.

⁴²Tento odstavec je napísaný podľa článku R. J. Elliott, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).

Príspevok od viazaných stavov

Keďže úloha (62) 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 $r \rightarrow 0$, skúmajme 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 ν 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 izotropné riešenia s $l = 0$, $\varphi(\mathbf{r}) = R(r)$, ktorých vlnové funkcie spĺňajú rovnicu

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m^*}{\hbar^2} \left(\varepsilon + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} \right) R = 0. \quad (64)$$

Rovnica (64) je rovnicou pre vlastné stavy $R(r)$ a vlastné energie ε . Riešenia rovnice (64) so zápornou energiou vytvárajú dobre známe diskrétné spektrum atómu vodíka. Vlastné stavy a ich energie možno očíslovať indexom $n = 1, 2, \dots$, pričom pre vlastné energie platí $\varepsilon_n = -\frac{E_B^*}{n^2}$, kde $E_B^* = \frac{m^*}{m\epsilon_s^2} E_B$ a $E_B = \frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} = 13.6 \text{ eV}$.⁴³ 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

$$|R_n(0)|^2 = \frac{1}{\pi(a_B^*)^3 n^3},$$

kde $a_B^* = \frac{m\epsilon_s}{m^*} a_B$ a $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ je Bohrov polomer. 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 (63) po využití identity $E_B^* = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s a_B^*}$ pre optickú vodivosť pri frekvenciách $\hbar\omega < \Delta$ napokon dostaneme

$$\sigma'(\omega) = \frac{8\pi\epsilon_0\epsilon_s}{3\omega} \frac{|\mathbf{p}(0)_{cv}|^2}{(ma_B^*)^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2E_B^*}{n^3} \delta\left(\Delta - \frac{E_B^*}{n^2} - \hbar\omega\right); \quad \hbar\omega < \Delta. \quad (65)$$

K absorpcii svetla teda dochádza pri sade frekvencií $\hbar\omega = \Delta - \frac{E_B^*}{n^2}$, ktoré sa s rastom n nahusťujú, ale váha jednotlivých príspevkov klesá ako $\sim \frac{1}{n^3}$. Dá sa ukázať, že optická vodivosť $\sigma'(\omega)$ pritom nadobúda konečnú hodnotu, keď sa frekvencia $\hbar\omega$ blíži zdola k naivne očakávanej absorpčnej hrane Δ .⁴⁴

Príspevok od rozptylových stavov

Ak v Schrödingerovej rovnici (62) 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 riešením⁴⁵ 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 (63) sa redukuje na výsledok pre nezávislé elektróny uvedený v II.10, 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.

⁴³Napríklad v CdTe je väzobná energia excitónu $\varepsilon_0 = 10.1 \text{ meV}$, pozri linky.

⁴⁴Pri frekvencii $\hbar\omega = \Delta - \varepsilon$ v limite $\varepsilon \rightarrow 0^+$ môžeme sumu v (65) odhadnúť ako integrál:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2E_B^*}{n^3} \delta\left(\varepsilon - \frac{E_B^*}{n^2}\right) \approx \int dx \frac{2E_B^*}{x^3} \delta\left(\varepsilon - \frac{E_B^*}{x^2}\right) = \frac{2E_B^*}{x_0^3} \frac{1}{\left|\frac{2E_B^*}{x_0^3}\right|} = 1,$$

kde sme pri integrovaní použili formulu $\int dx f(x) \delta(g(x)) = \sum_i \frac{f(x_i)}{|g'(x_i)|}$, v ktorej sa sumuje cez riešenia x_i rovnice $g(x) = 0$; riešenie rovnice $\varepsilon = \frac{E_B^*}{x^2}$ sme pritom označili x_0 .

⁴⁵Opäť pracujeme v normalizácii $\sum_{\mathbf{R}} |\varphi_n(\mathbf{R})|^2 = 1$.

Rozptylové riešenia si môžeme predstaviť ako spojito 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 rovinnej 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 rovinnej 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 $\alpha = \pi \sqrt{\frac{E_B^*}{\varepsilon}}$ 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 (63) 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

$$\sigma'(\omega) = \frac{8\pi\epsilon_0\epsilon_s}{3\omega} \frac{|\mathbf{p}(0)_{cv}|^2}{(ma_B^*)^2} \frac{1}{1 - \exp\left[-2\pi\sqrt{\frac{E_B^*}{\hbar\omega - \Delta}}\right]}; \quad \hbar\omega > \Delta. \quad (66)$$

Porovnaním výsledkov (65) a (66) 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 E_B^* . V tomto frekvenčnom intervale pozorujeme dodatočnú absorpciu svetla oproti predpovedi pre neinteragujúce elektróny. Pokiaľ však $|\hbar\omega - \Delta| \gg E_B^*$, potom interakčné efekty možno zanedbať.

Franckov - Condonov jav

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 $\hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$.

Posunutý harmonický oscilátor

Zaveďme bezrozmernú súradnicu $\xi = x/l$, kde $l = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_0}}$ je typická výchylka harmonického oscilátora. Pomocou ξ 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 $\tilde{H} = \frac{\hbar\omega_0}{2} [-\frac{d^2}{d\tilde{\xi}^2} + (\xi - \sqrt{2\alpha})^2]$, 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 $\tilde{\xi} = \xi - \sqrt{2\alpha}$. Naviac, 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 $\tilde{a}|\tilde{0}\rangle = 0$. Túto podmienku možno zapísať pomocou pôvodného anihilačného operátora ako $a|\tilde{0}\rangle = \sqrt{\alpha}|\tilde{0}\rangle$.

Lahko overíme (pozri napr. IV.2), že normovaný vákuový stav posunutého oscilátora možno zapísať pomocou neposunutých operátorov ako tzv. koherentný stav v tvare $|\tilde{0}\rangle = e^{-\frac{\alpha}{2}} e^{\sqrt{\alpha}a^\dagger}|0\rangle$. Ak teraz vyjadríme stavy $|\tilde{0}\rangle$ a $|\tilde{n}\rangle$ pomocou neposunutých operátorov a ak pritom rozvineme exponentu $e^{\sqrt{\alpha}a^\dagger}$ do Taylorovho radu, ľahko nahliadneme, že platia vzťahy

$$\begin{aligned}\langle n|\tilde{0}\rangle &= e^{-\frac{\alpha}{2}} \langle n|e^{\sqrt{\alpha}a^\dagger}|0\rangle = \sqrt{\frac{\alpha^n}{n!}} e^{-\frac{\alpha}{2}}; \\ \langle 0|\tilde{n}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{\alpha}{2}} \langle 0|(a^\dagger - \sqrt{\alpha})^n e^{\sqrt{\alpha}a^\dagger}|0\rangle = (-1)^n \sqrt{\frac{\alpha^n}{n!}} e^{-\frac{\alpha}{2}}.\end{aligned}$$

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 prekryvový maticový element je známy z teórie harmonického oscilátora:

$$a_n = \int dx \phi_n(x - x_0)^* \phi_0(x) = \langle \tilde{n}|0\rangle = (-1)^n \sqrt{\frac{\alpha^n}{n!}} e^{-\frac{\alpha}{2}},$$

kde $\alpha = \frac{M\omega_0 x_0^2}{2\hbar}$ je bezrozmerný parameter charakterizujúci silu väzby medzi elektrónom a iónmi. Podľa Fermiho zlatého pravidla preto hustota pravdepodobnosti absorpcie pri frekvencii ω 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 neviazanom na ióny. Naopak, v limite $\alpha \gg 1$ bude absorpcia rozložená na veľa príspevkov, pričom maximum sa dosahuje pri počte vybudných fonónov $n \approx \alpha$.⁴⁶ Naviac, váha v maxime je iba $\approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}}$.⁴⁷

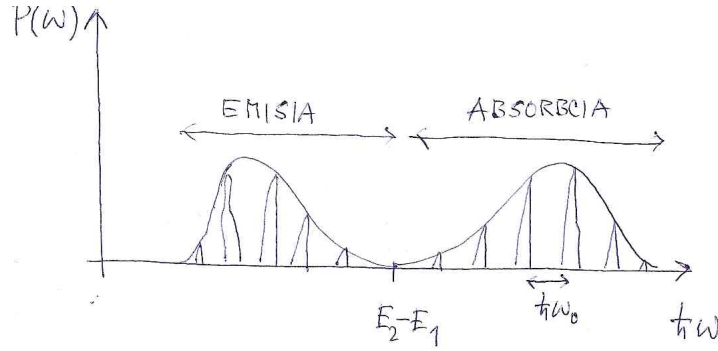
Emisný experiment

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

$$\phi_0(x - x_0) \otimes |1\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \phi_n(x) \otimes |1\rangle,$$

⁴⁶Pri 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.

⁴⁷V blízkosti maxima môžeme pri odhadoch používať Stirlingovu formulu $n! \approx (\frac{n}{e})^n \sqrt{2\pi n}$.



Obr. 16: 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 obálkové funkcie pre emisiu a absorpciu.

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 je opäť známy z teórie harmonického oscilátora:

$$b_n = \int dx \phi_n(x)^* \phi_0(x - x_0) = \langle n | \tilde{0} \rangle = \sqrt{\frac{\alpha^n}{n!}} e^{-\frac{\alpha}{2}}.$$

Keďže energia stavov $\phi_n(x) \otimes |1\rangle$ je $\varepsilon_1 + \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$, hustota pravdepodobnosti emisie pri frekvencii ω bude úmerná funkcii

$$P_e(\omega) = e^{-\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - n\hbar\omega_0 - \hbar\omega).$$

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 $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$.

Námety na seminárnu prácu

1. Výsledky (65,66) 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) γ , pričom $\int_{-\infty}^{\infty} d\nu K(\nu) = 1$. Preskúmajte tvar funkcie $\tilde{\sigma}'(\omega)$ pre rôzne hodnoty $\frac{\hbar\gamma}{E_F}$ a výsledky porovnajte s experimentálnymi dátami pre CdTe, pozri linky.
2. V hamiltoniáne pre systém častíc v elektromagnetickom poli odvodenom v III.10 nahraďte klasické elektromagnetické pole $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ kvantovaným fotónovým poľom. Výsledný hamiltonián porovnajte s hamiltoniánom pre systém elektrónov a fonónov. Formalizmus ďalej aplikujte na štúdium Ramanovho rozptylu na jednej molekule. Sformulujte výberové pravidlá pre tzv. elektrónový Ramanov rozptyl, pri ktorom sa systém molekula + fotón dostane z počiatočného stavu, v ktorom elektróny sú v stave $|n\rangle$ a na molekulu nalietať fotón $|\mathbf{k}\lambda\rangle$ s hybnosťou $\mathbf{k}$ a polarizáciou λ , do konečného stavu, v ktorom elektróny sú v stave $|n'\rangle$ a od molekuly odlietať fotón $|\mathbf{k}'\lambda'\rangle$. Predpokladajte, že Ramanov rozptyl prebehne v dvoch krokoch: v prvom kroku molekula absorbuje fotón $|\mathbf{k}\lambda\rangle$ a elektróny sa vybudia do stavu $|m\rangle$, v druhom kroku molekula vyžiari fotón $|\mathbf{k}'\lambda'\rangle$. Pre jednoduchosť predpokladajte, že molekula je nekonečne ťažká a zanedbajte spätné impulzy pri vyžiarení a absorpcii fotónov.
3. Naštudujte kinetiku elektrónov a diér pri luminiscencii. Najprv kvalitatívne opíšte termalizáciu elektrónov a diér rozptylom na fonónoch. Po ukončení termalizácie možno stav kryštálu charakterizovať koncentráciou elektrónov $n(t)$ a koncentráciou diér $p(t)$. Preskúmajte časový vývoj $n(t)$ a $p(t)$ v priamych a nepriamych polovodičoch (v nepriamych polovodičoch predpokladajte, že dominantným procesom je rekombinácia cez prímiesné stavy).

13 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.