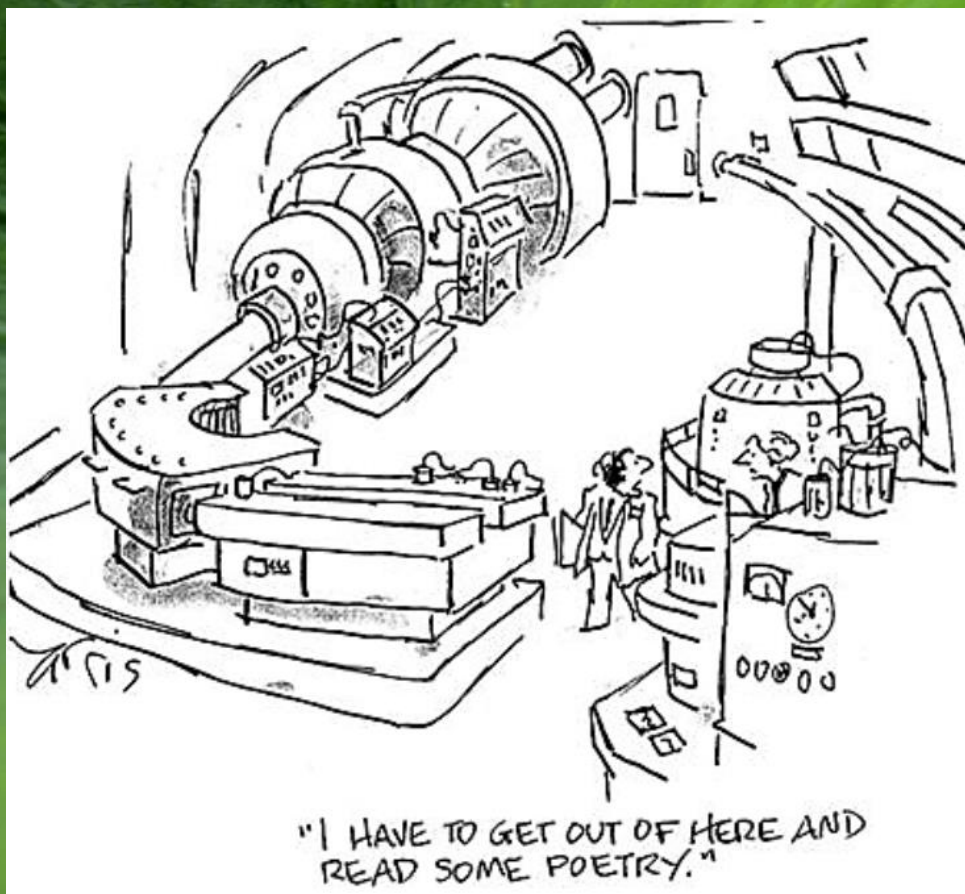


Wstęp do Optyki i Fizyki Materii Skondensowanej

1100-3003



Ciało stałe 3

Wydział Fizyki UW

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl

Piotr.Fita@fuw.edu.pl

Krystalografia

Atomic form factor (czynnik atomowy)

$$\Delta = (\Delta_2 - \Delta_1) = \frac{(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{\xi}}{k} = \frac{\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}}{k}$$

$$\varphi = \frac{2\pi\Delta}{\lambda} = k\Delta = \Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}$$

Gęstość ładunku w $\vec{\xi} = 0$

$$\Psi(0) = \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \rho_e(\vec{\xi} = 0)$$

$$\Psi(\vec{\xi}) = \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t - \Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi})] \rho_e(\vec{\xi})$$

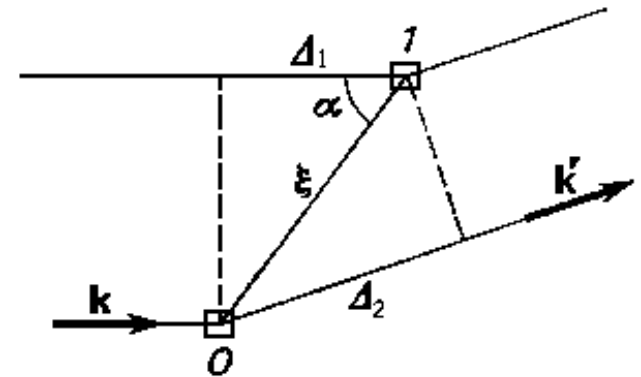
Fala rozproszona

$$\Psi(\vec{\xi}) d\vec{\xi} = \frac{A}{r} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \rho_e(\vec{\xi}) \exp[-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}] d\vec{\xi}$$

Atomic form factor

$$f = -\frac{1}{e} \int \rho_e(\vec{\xi}) \exp[-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{\xi}] d\vec{\xi}$$

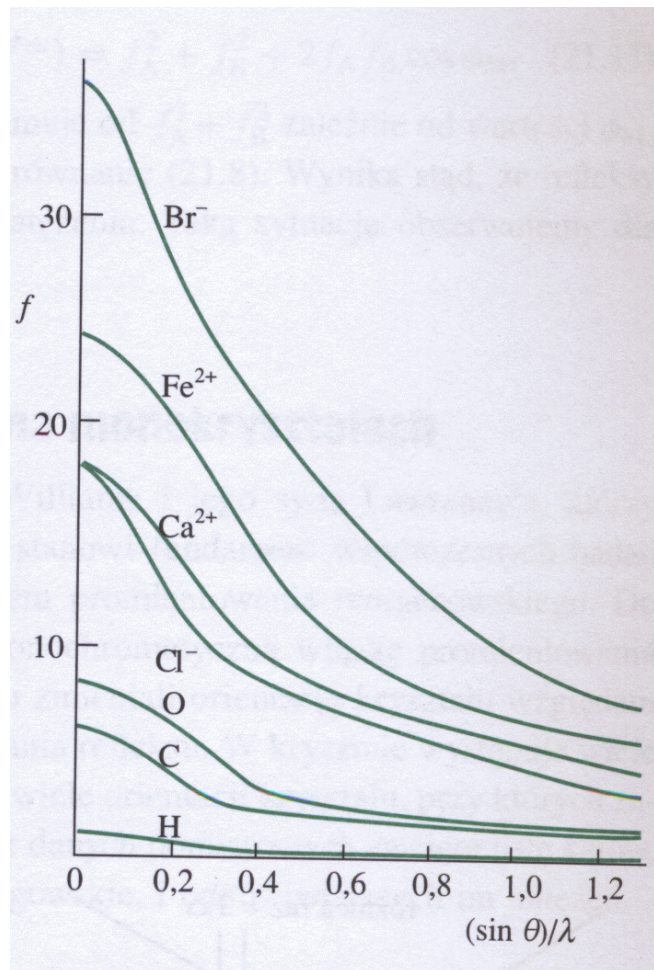
Gęstość ładunku



Rys. 8.3. Oznaczenia używane w obliczeniach

Krystalografia

Atomic form factor (*czynnik atomowy*)



For small angles of scattering
 $ef = Q$ (total charge)

Key:

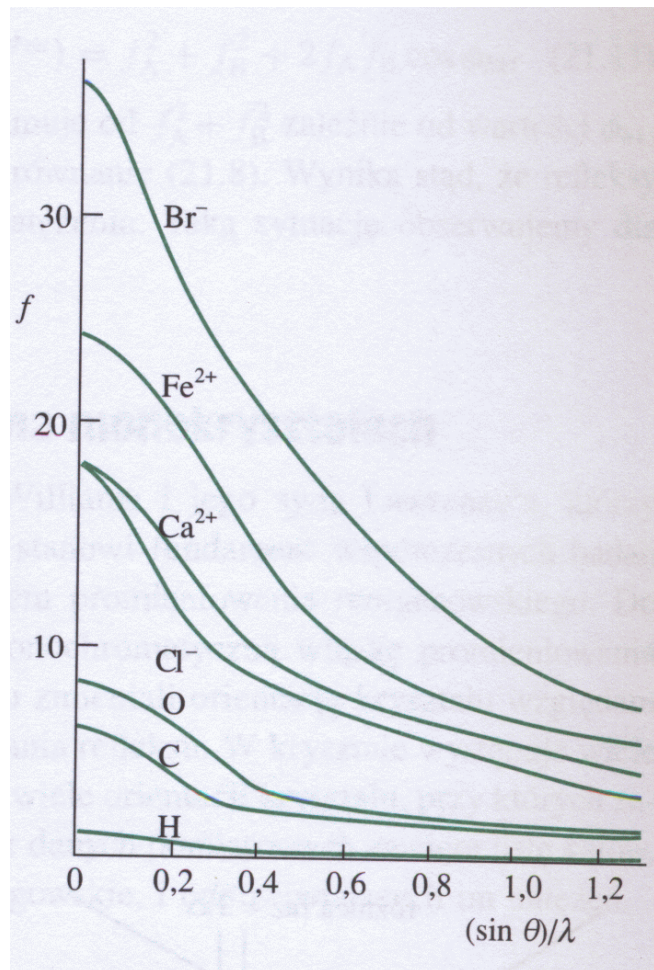
- Metals
- Nonmetals
- Metalloids

1A (1)	2A (2)																3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)																							
Li	Be																B	C	N	O	F	Ne																							
Na	Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	112	113	114	115	116																														
		<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

$$f = -\frac{1}{e} \int \rho_e(\vec{\xi}) \exp[-i\Delta\vec{k}\vec{\xi}] d\vec{\xi}$$

Krystalografia

Atomic form factor (*czynnik atomowy*)



For small angles of scattering
 $ef = Q$ (total charge)

Key:

- Metals
- Nonmetals
- Metalloids

1A (1)	2A (2)														3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)																												
Li	Be														B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Al	Si	P	S	Cl	Ar																															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																															
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																															
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																															
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	112	113	114	115	116																																	
<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																					Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																			
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																			

$$f = -\frac{1}{e} \int \rho_e(\vec{R}) \exp[-i\Delta\vec{k}\vec{R}] d\vec{R}$$

Krystalografia

Fala rozproszona na jednym atomie: (j)

$$\Psi = A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j$$

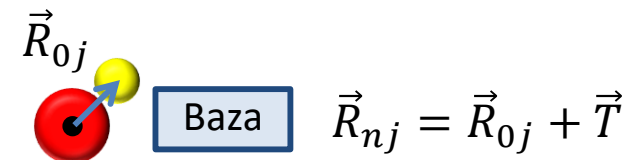
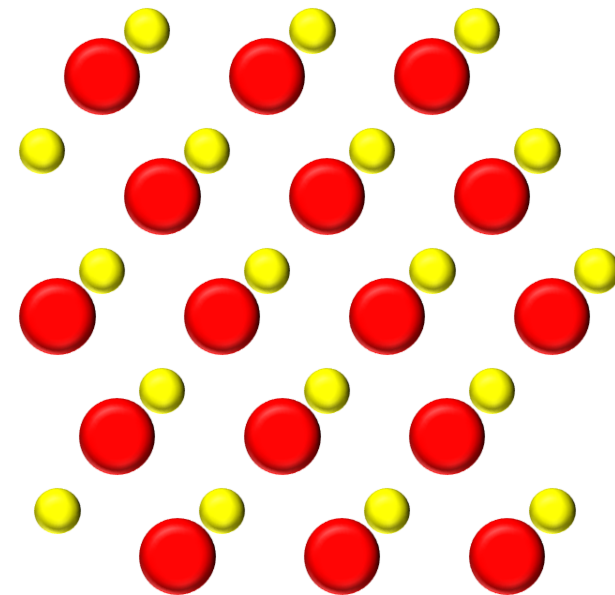
Fala rozproszona na wszystkich atomach (w kierunku \vec{k}'):

$$\Psi = A \sum_n \sum_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j}+\vec{T})}$$

$\Delta\vec{k} = (\vec{k}' - \vec{k})$

Atomy w bazie

Period sieci



Krystalografia

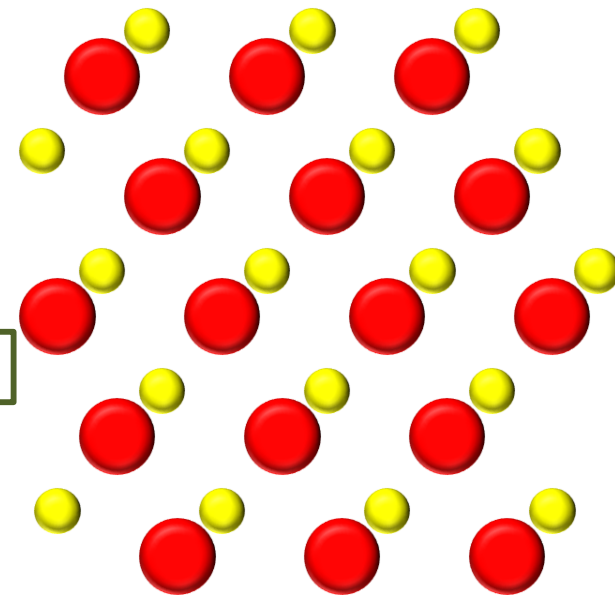
Fala rozproszona na jednym atomie: (j)

$$\Psi = A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j$$

Fala rozproszona na wszystkich atomach (w kierunku \vec{k}'):

$$\begin{aligned}\Psi &= A \sum_n \sum_j e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j}+\vec{T})} = \\ &= A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \sum_n \sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{T})} = \\ &= A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} \sum_n e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1+n_2\vec{t}_2+n_3\vec{t}_3)} = \\ &= A e^{i(\vec{k}'\vec{r}-\omega t)} \left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} \right] \left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1)} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta\vec{k}(n_2\vec{t}_2)} \right] \left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta\vec{k}(n_3\vec{t}_3)} \right]\end{aligned}$$

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$



Krystalografia

Maksymalna intensywność

$$\left[\sum_{n_1} e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1)} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-i\Delta\vec{k}(n_2\vec{t}_2)} \right] \left[\sum_{n_3} e^{-i\Delta\vec{k}(n_3\vec{t}_3)} \right]$$

Kiedy $e^{-i\Delta\vec{k}(n_1\vec{t}_1)} = 1$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_1 = 2\pi h$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_2 = 2\pi k$$

$$\Delta\vec{k}\vec{t}_3 = 2\pi l$$

Warunki Lauego

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$

$$\Delta\vec{k} \equiv G = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$\vec{g}_i\vec{t}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

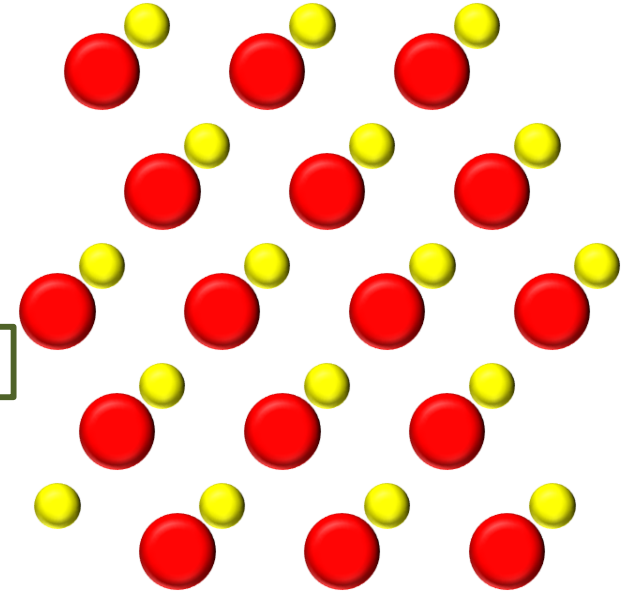
$$|\vec{g}_i| = \frac{2\pi}{a_i}$$

$$\vec{g}_i = 2\pi \frac{\vec{t}_j \times \vec{t}_k}{\vec{t}_i(\vec{t}_j \times \vec{t}_k)}$$

Sieć odwrotna

Geometryczny czynnik strukturalny S_G

$$S_G = \int_{cell} dV \rho(\vec{R}) e^{-i\vec{G}\vec{R}}$$



Krystalografia

$$\begin{aligned}\Delta\vec{k}\vec{t}_1 &= 2\pi h \\ \Delta\vec{k}\vec{t}_2 &= 2\pi k \\ \Delta\vec{k}\vec{t}_3 &= 2\pi l\end{aligned}$$

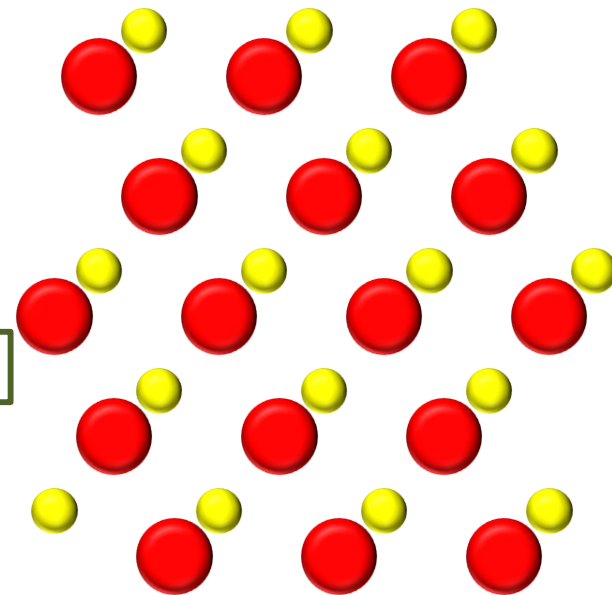
Warunki Lauego

$$\Delta\vec{k} \equiv G = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

sieć odwrotna

$$\vec{g}_i\vec{t}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$



$$S_G = \int_{cell} dV\rho(\vec{R})e^{-i\vec{G}\vec{R}}$$

Geometryczny czynnik strukturalny S_G

$$\left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} \right] = \left[\sum_j f_j e^{-i\vec{G}(\vec{R}_{0j})} \right] = \sum_j f_j e^{-i2\pi(n_1h+n_2k+n_3l)}$$

Krystalografia

$$\begin{aligned}\Delta\vec{k}\vec{t}_1 &= 2\pi h \\ \Delta\vec{k}\vec{t}_2 &= 2\pi k \\ \Delta\vec{k}\vec{t}_3 &= 2\pi l\end{aligned}$$

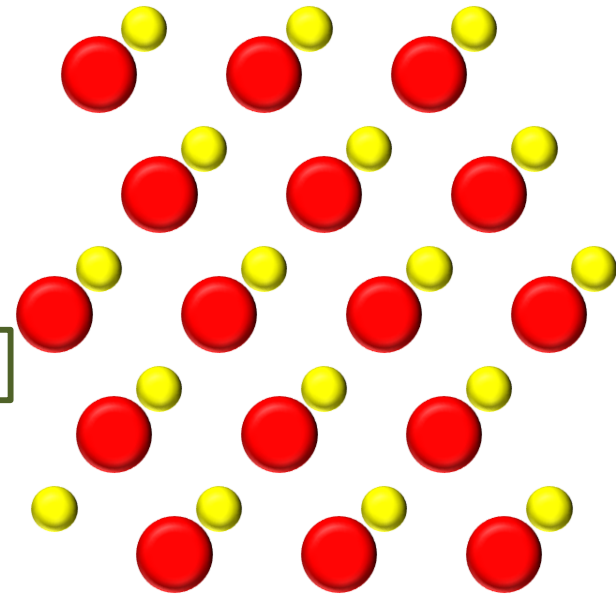
Warunki Lauego

sieć odwrotna

$$\vec{g}_i\vec{t}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

$$\Delta\vec{k} \equiv G = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

$$\vec{T} = n_1\vec{t}_1 + n_2\vec{t}_2 + n_3\vec{t}_3$$



$$S_G = \int_{cell} dV\rho(\vec{R})e^{-i\vec{G}\vec{R}}$$

Geometryczny czynnik strukturalny S_G

$$\left[\sum_j f_j e^{-i\Delta\vec{k}(\vec{R}_{0j})} \right] = \left[\sum_j f_j e^{-i\vec{G}(\vec{R}_{0j})} \right] = \sum_j f_j e^{-i2\pi(n_1h+n_2k+n_3l)}$$

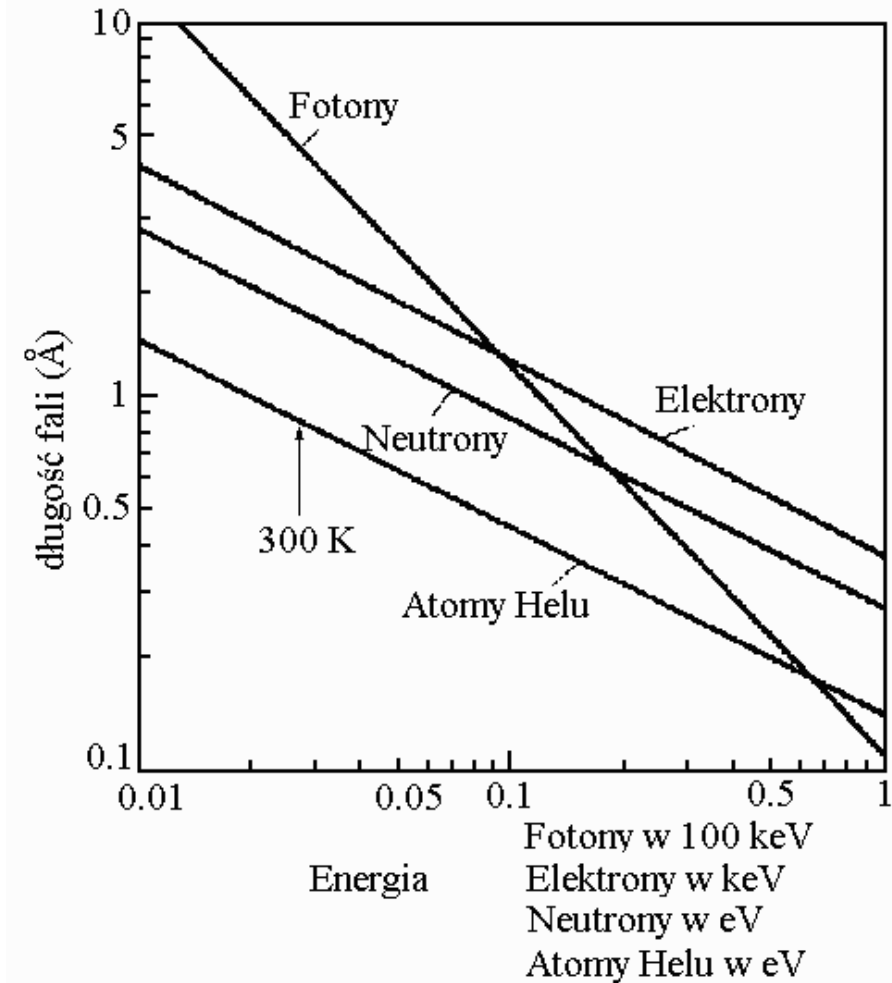
Gęstość ładunku

Atomic form factor $f = -\frac{1}{e} \int \rho_e(\vec{R}) \exp[-i\Delta\vec{k}\vec{R}] d\vec{R}$

Crystallography

Planes in the crystal

The crystalline structure is studied by means of the diffraction of photons, neutrons, electrons or other light particles



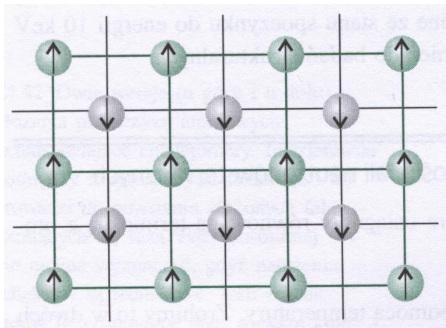
Krystalografia

Neutrons

Neutrony – generowane w reaktorze są spowalniane w wyniku zderzeń z moderatorem (grafitem) do $V = 4 \text{ km/s}$, co odpowiada energii $E=0.08 \text{ eV}$ a energia ta odpowiada $\lambda = 1 \text{ \AA}$

Neutrony oddziałują z :

jądrami (można wyznaczyć gęstość prawdopodobieństwa znalezienia jąder), wyznaczyć krzywe dyspersyjne fononów momentami magnetycznymi jąder.

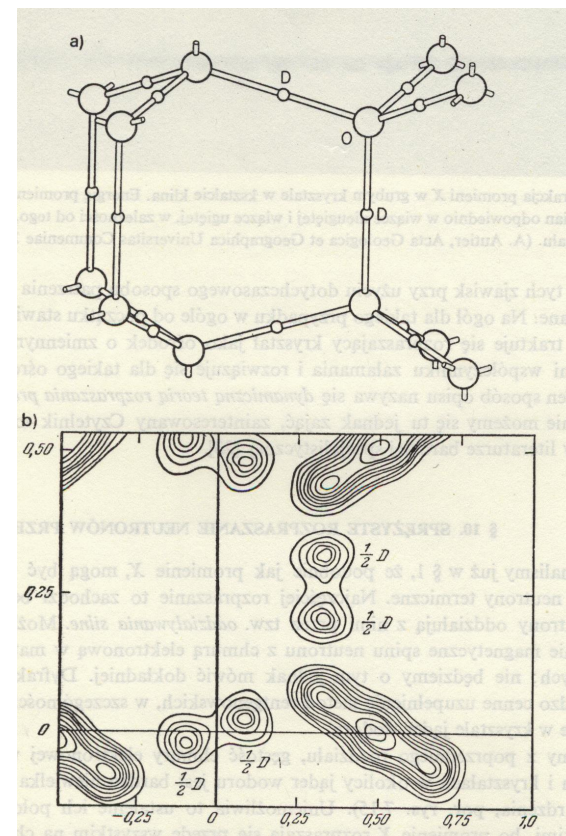


$$E = \frac{\hbar^2}{2M\lambda^2}$$

$$M = 1,675 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{0,28}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

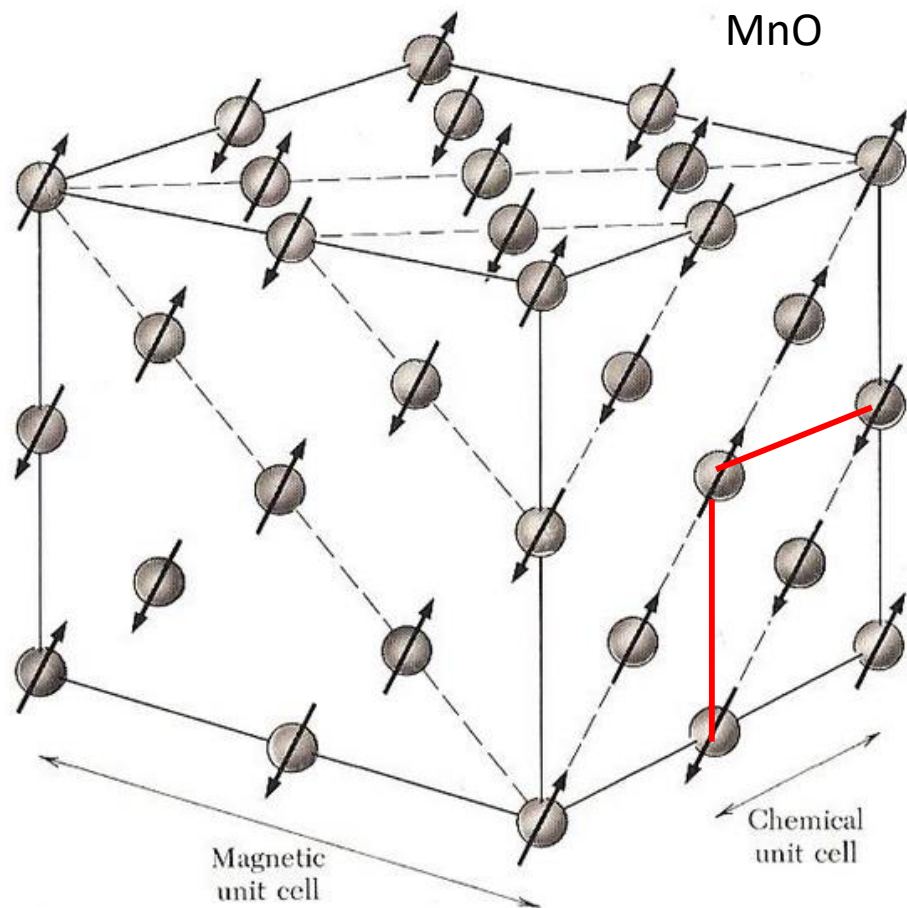
$$1 \text{ \AA} \text{ for } E=0,08 \text{ eV}$$



J. Ginter

Krystalografia

Neutrons



Detection of Antiferromagnetism by Neutron Diffraction*

C. G. SHULL

Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee

AND

J. SAMUEL SMART

Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Silver Spring, Maryland

August 29, 1949

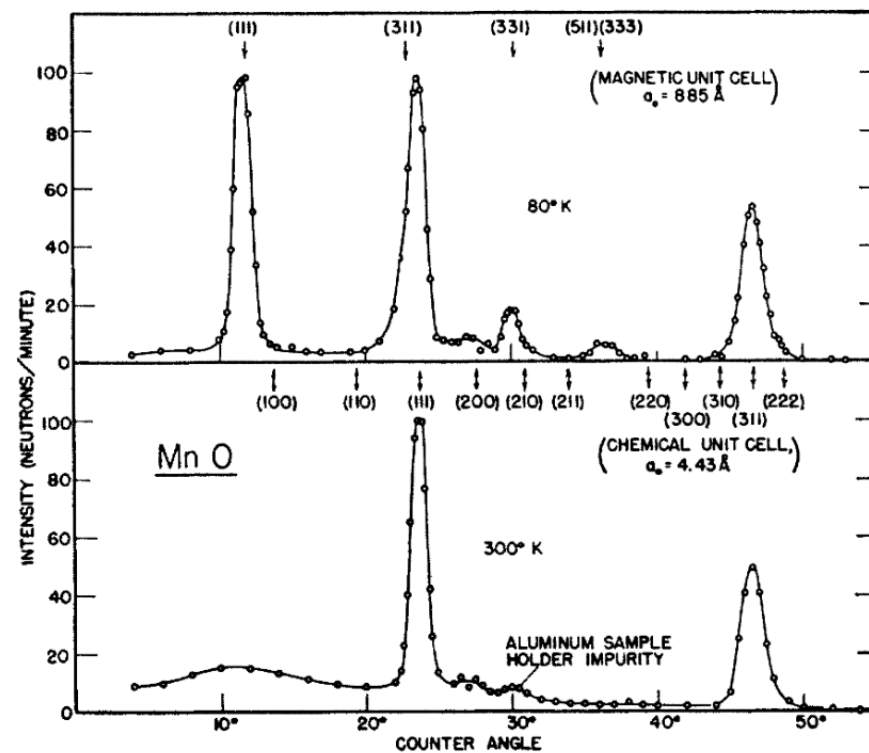


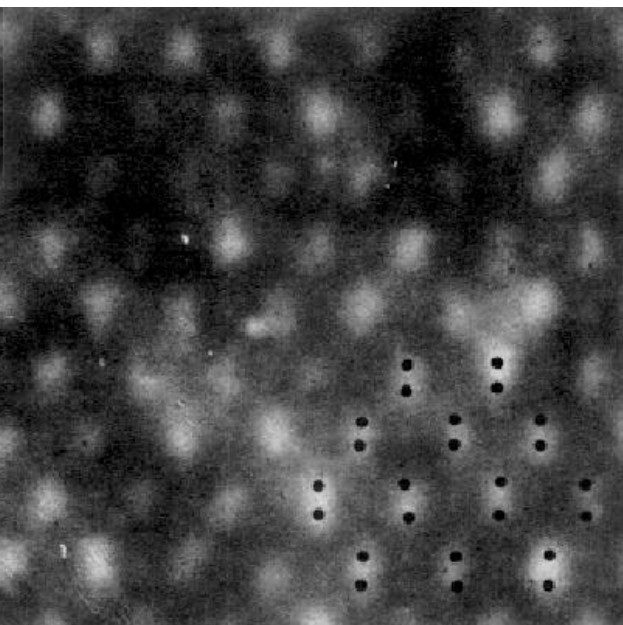
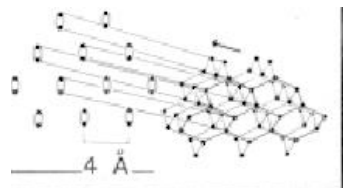
FIG. 1. Neutron diffraction patterns for MnO at room temperature and at 80°K.

Krystalografia

Elektrony

Elektrony mają ładunek elektryczny i oddziałują silnie z materią, wnikają bardzo płytko.

Zjawisko ugięcia elektronów pozwala na badania strukturalne powierzchni oraz bardzo cienkich warstw

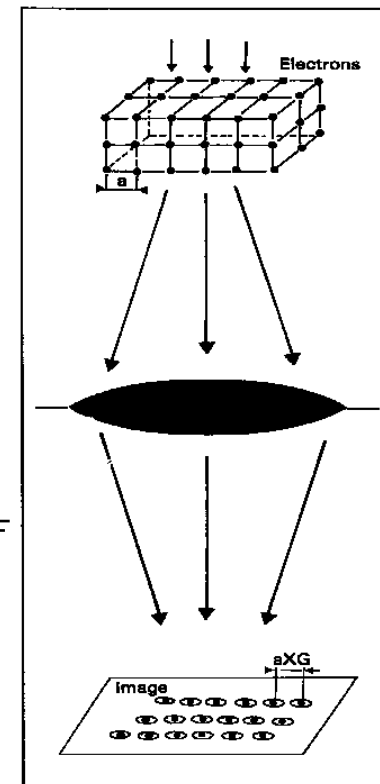


$$E = \frac{\hbar^2}{2M\lambda^2}$$

$$M = 0,911 \times 10^{-27} \text{ g}$$

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

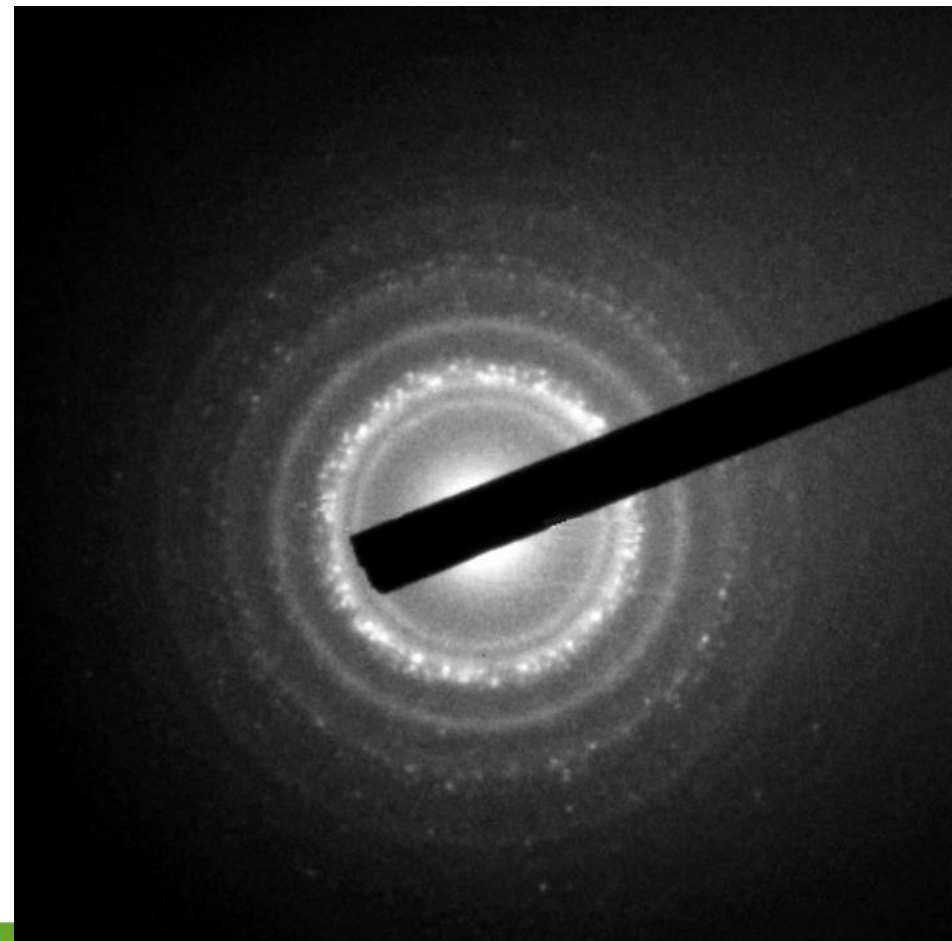
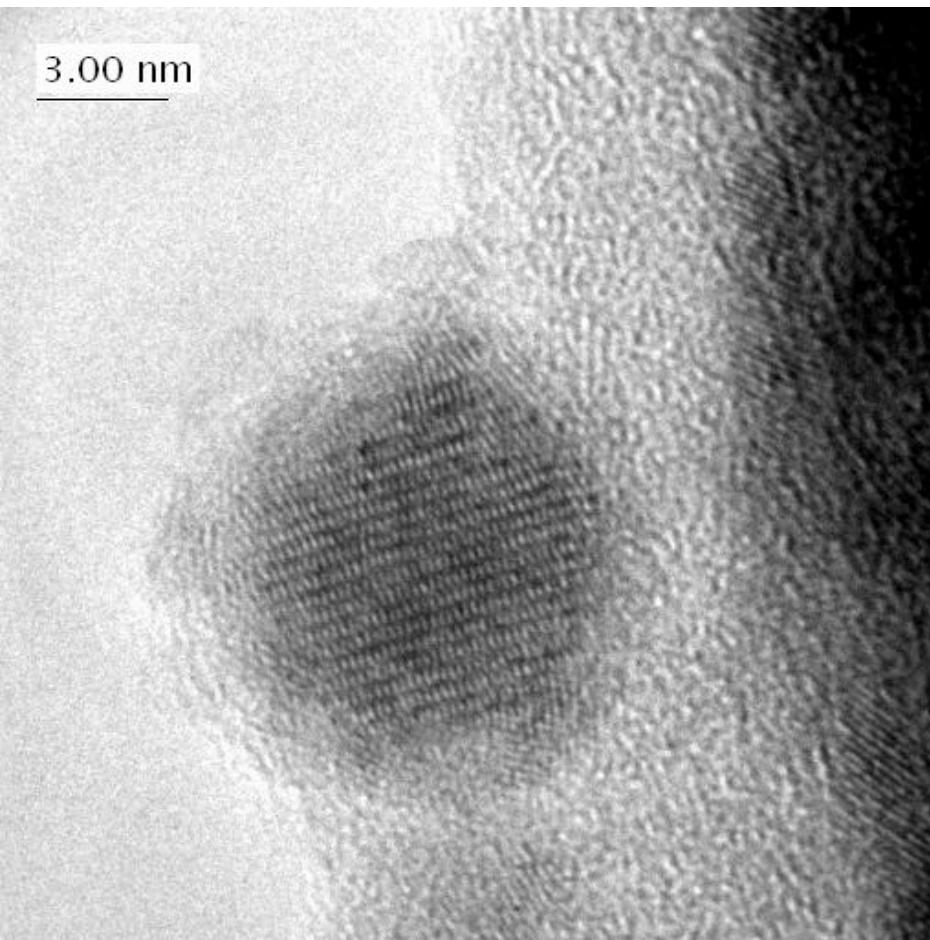
$$1 \text{ Å for } E = 144 \text{ eV}$$



T. Stacewicz & A. Witowski

Krystallografia

Elektrony

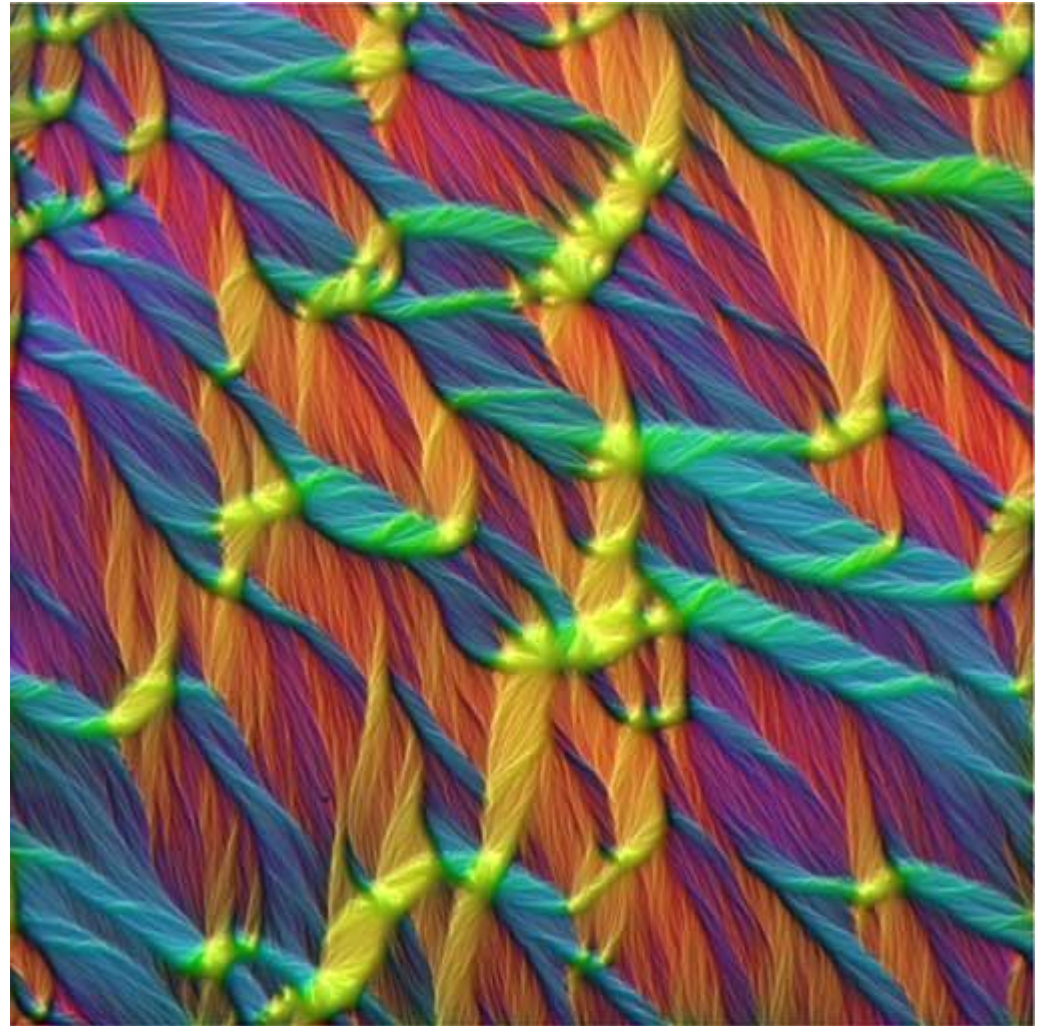


Crystallography

Electrons

Rafał Dunin-Borkowski

Magnetic domains in a thin cobalt film The colors in the image show the different directions of the magnetic field in a layer of polycrystalline cobalt that has a thickness of only 20 nm. The field of view is approximately 200 microns



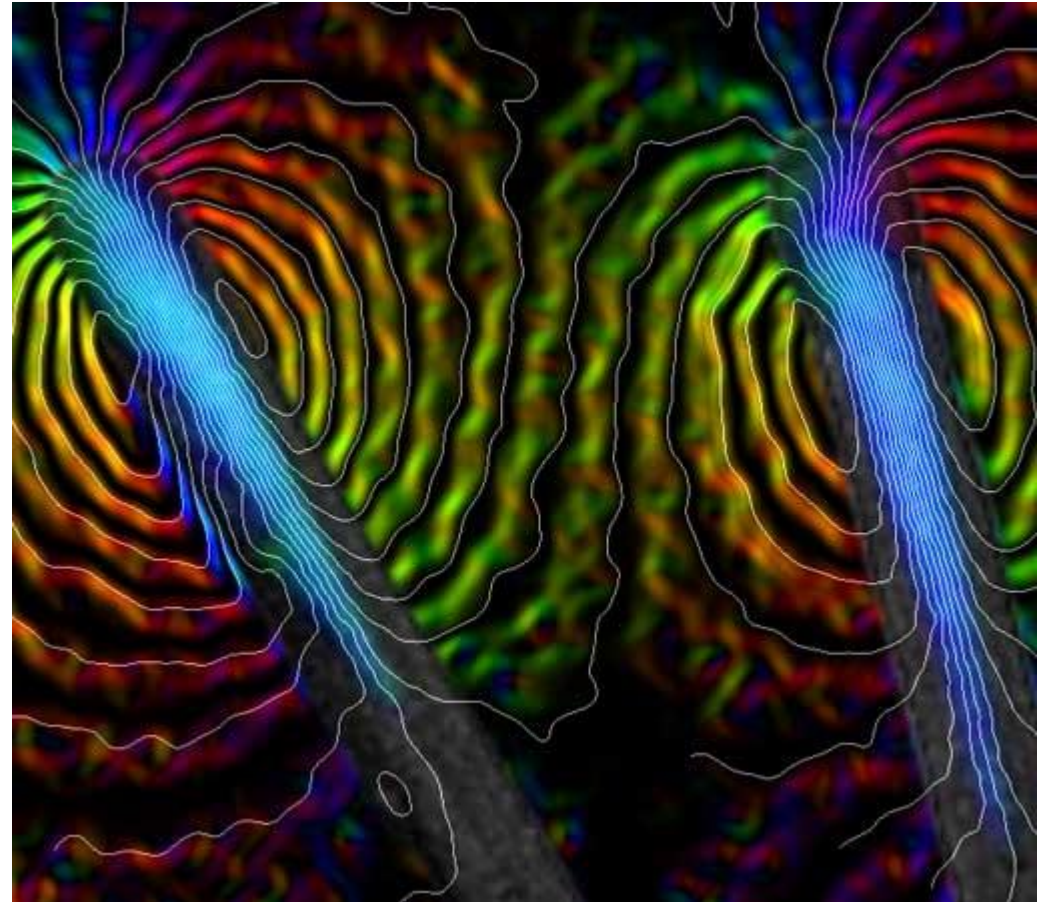
<http://www.rafaledb.com/pictures-micrographs/index.html>

Crystallography

Electrons

Rafał Dunin-Borkowski

Magnetic nanotubes. The nanotubes were fabricated in the University of Cambridge Engineering department by Yasuhiko Hayashi, who grew them using a Cobalt-Palladium catalyst. This alloy remains present in the ends of the nanotubes, and is magnetic. The nanotubes you see here have a 70-100 nm diameter.



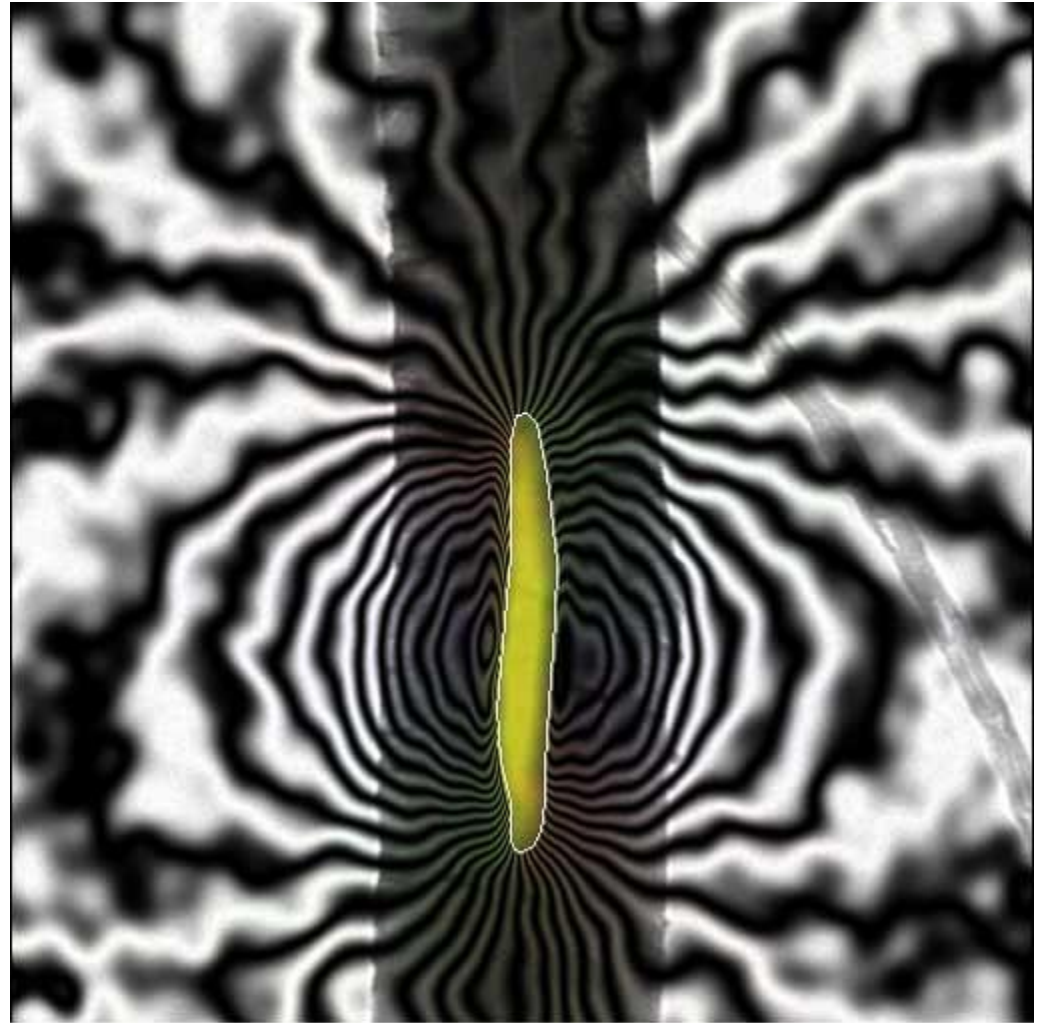
<http://www.rafaledb.com/pictures-micrographs/index.html>

Crystallography

Electrons

Rafał Dunin-Borkowski

This image won First Prize in the "Science Close-Up" category in the Daily Telegraph Visions of Science competition. The image shows a **multi-walled carbon nanotube**, approximately 190 nm in diameter, containing a 35-nm-diameter **iron crystal** encapsulated inside it. Electron holography has been used to obtain a map of the magnetic field surrounding the iron particle, at a spatial resolution of approximately 5 nm.



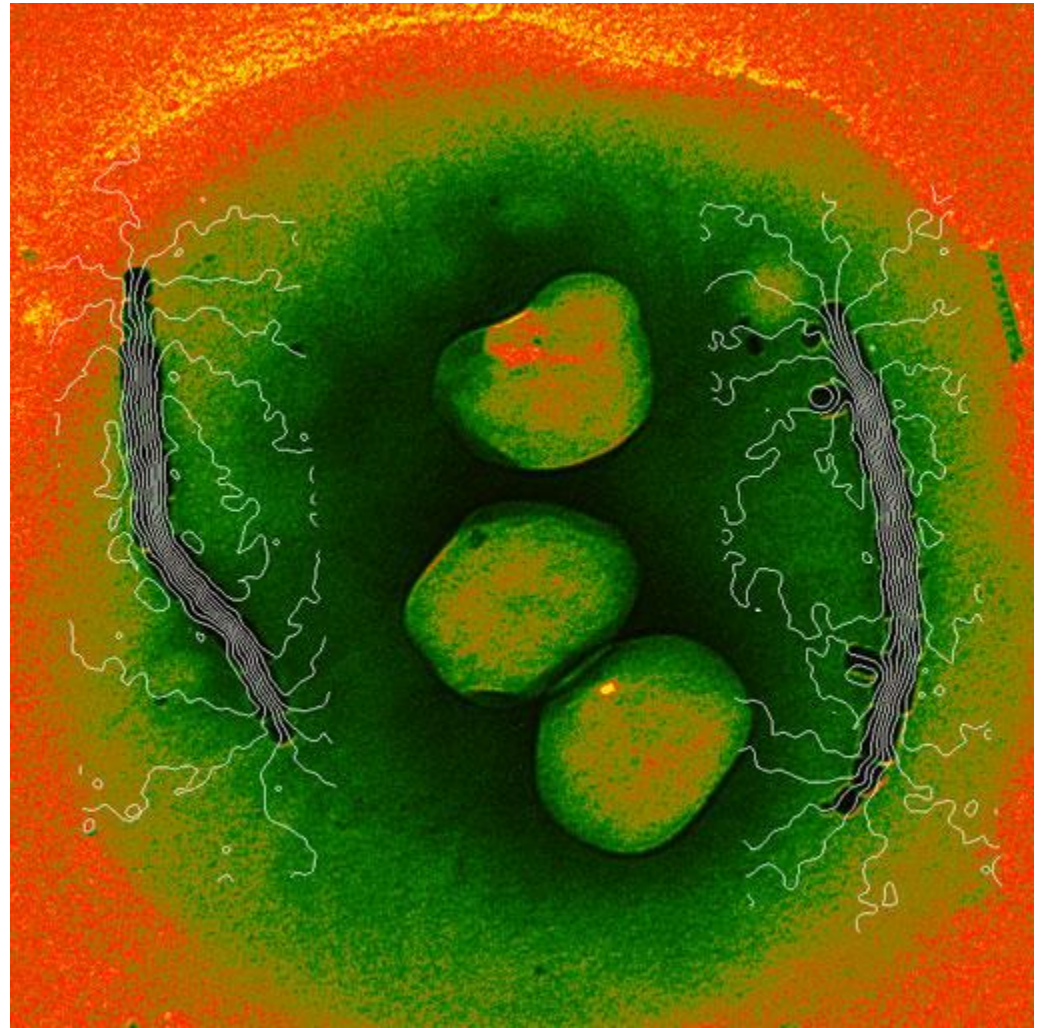
<http://www.rafaldb.com/pictures-micrographs/index.html>

Crystallography

Electrons

Rafał Dunin-Borkowski

The image shows the magnetic field lines in a single **magnetosome chains** in a **bacterial cell**. The fine white lines are the magnetic field lines in the cell, which were measured using off-axis electron holography.

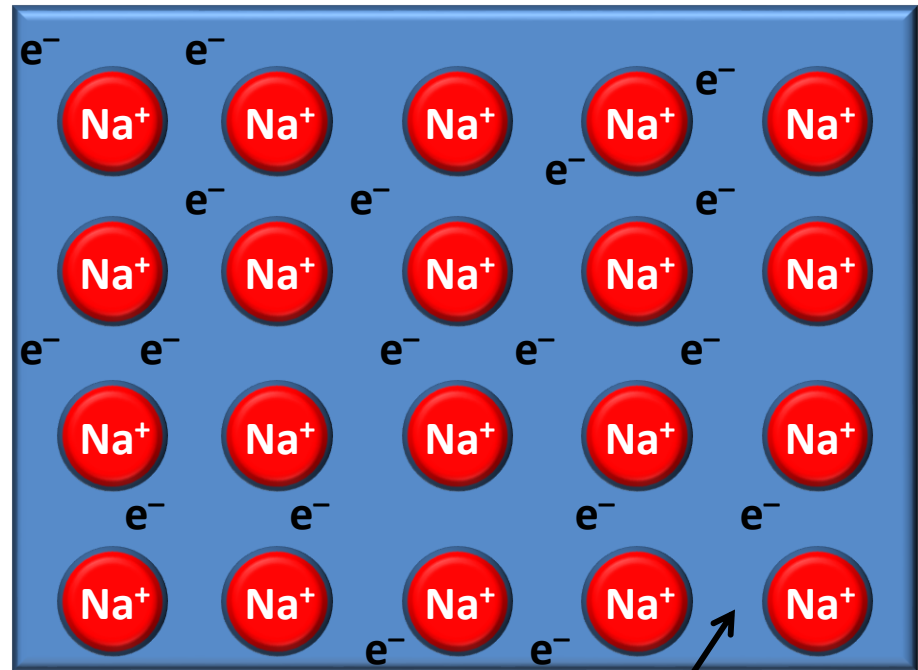
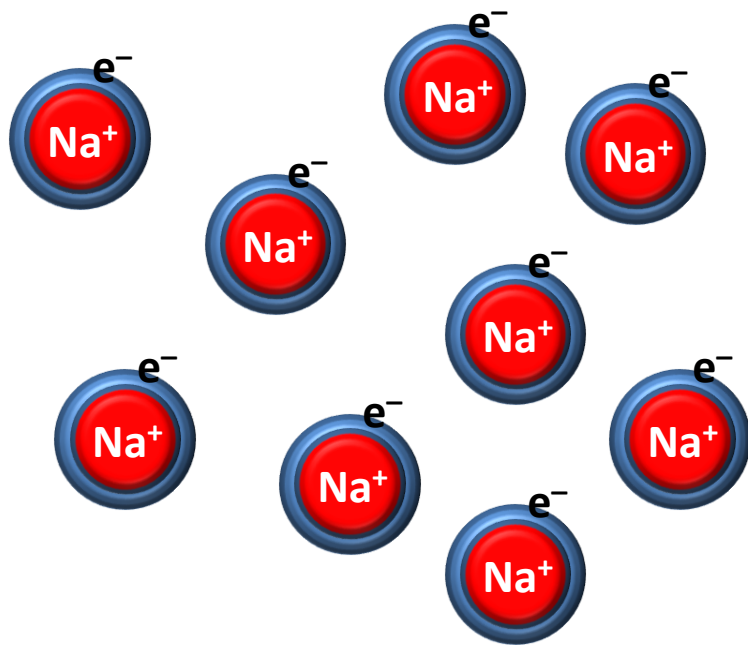


<http://www.rafaldb.com/pictures-micrographs/index.html>

Rodzaje wiązań

Wiązanie metaliczne

Wiązanie chemiczne w metalach, utworzone w wyniku elektrodynamicznego oddziaływania między dodatnio naładowanymi rdzeniami atomowymi, które znajdują się w węzłach sieci krystalicznej, a ujemnie naładowaną **plazmą elektronową (elektronami zdelokalizowanymi, gazem elektronowym)**. Podobne do wiązania kowalencyjnego, ale elektrony tworzące wiązanie są wspólne dla wielkiej liczby atomów.



Electron gas

Klasyczny model współczynnika załamania

Fala e-m w różnych ośrodkach:

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\vec{x}}{dt} + \omega_0^2 \vec{x} = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t} \quad \boxed{\text{model Lorentza}}$$

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\vec{x}}{dt} + \omega_0^2 \vec{x} = \mathbf{0} \quad \boxed{\text{widmo emisji}}$$

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \mathbf{0} + \mathbf{0} = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t} \quad \boxed{\text{fale plazmowe}}$$

Rozwiązanie stacjonarne (*steady state*):

$$\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{i\omega t}$$

Klasyczny model współczynnika załamania

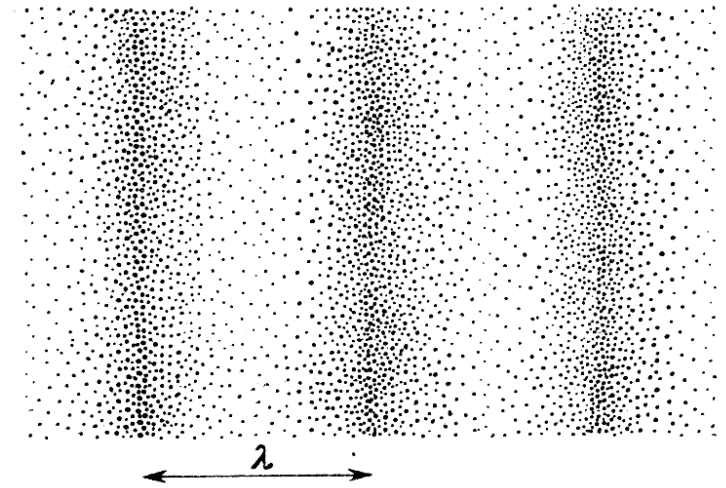
$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \mathbf{0} + \mathbf{0} = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t}$$

fale plazmowe

Rozwiązanie stacjonarne:
 $\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{i\omega t}$

Swobodne nośniki: $\vec{j} = \sigma \vec{E}$

$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\epsilon_L - \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \right) \vec{E}$$



- zjonizowane gazy, (np. w lampach gazowych, w atmosferach gwiazd i jonosferach planet),
- plazma,
- plazma w ciele stałym - czyli gaz swobodnych nośników znajdujący się w metalach lub półprzewodnikach,
- ciecze - jak elektrolity czy roztopione przewodniki.

Fale plazmowe

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \mathbf{0} + \mathbf{0} = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t}$$

fale plazmowe

Rozwiązanie stacjonarne:

$$\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{i\omega t}$$

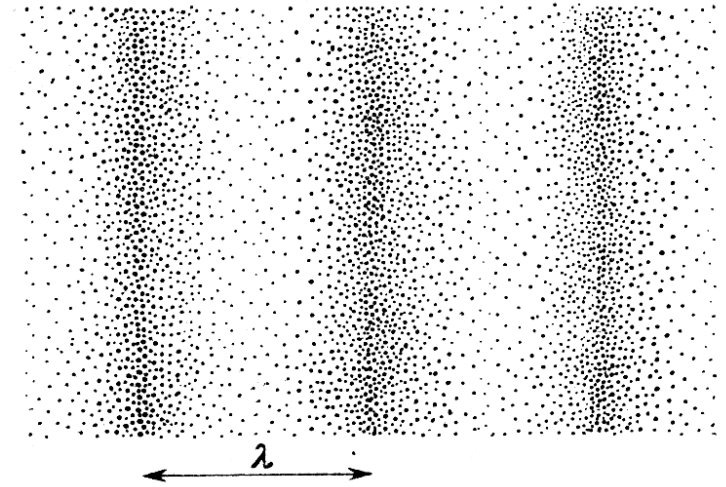
$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = -\frac{\omega^2}{c^2} \left(\varepsilon_L - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m \omega^2} \right) \vec{E}$$

Longitudinal wave (*fala podłużna*): $\vec{k} \parallel \vec{E}$

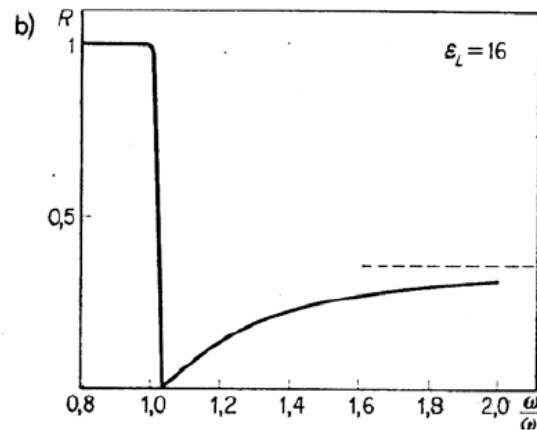
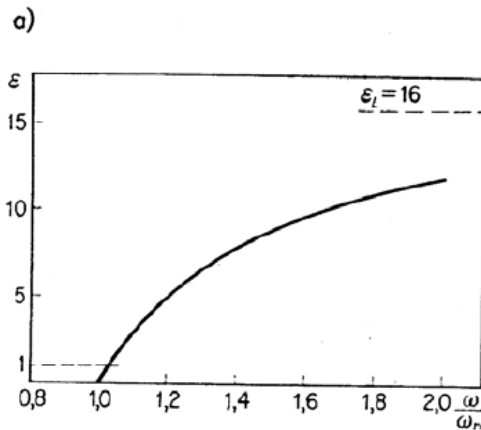
$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = 0 \quad \omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_L m}$$

The transverse wave (*fala poprzeczna*): $\vec{k} \perp \vec{E}$

$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_L \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_L \varepsilon(\omega)$$



$$R = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$



Fale plazmowe

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \mathbf{0} + \mathbf{0} = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t}$$

$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = -\frac{\omega^2}{c^2} \left(\epsilon_L - \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \right) \vec{E}$$

Longitudinal wave (*fala podłużna*): $\vec{k} \parallel \vec{E}$

$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = 0 \quad \omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\epsilon_0 \epsilon_L m}$$

The transverse wave (*fala poprzeczna*): $\vec{k} \perp \vec{E}$

$$-\vec{k}(\vec{E}_0 \vec{k}) + k^2 \vec{E}_0 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_L \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_L \epsilon(\omega)$$

$$R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (\text{with damping})$$

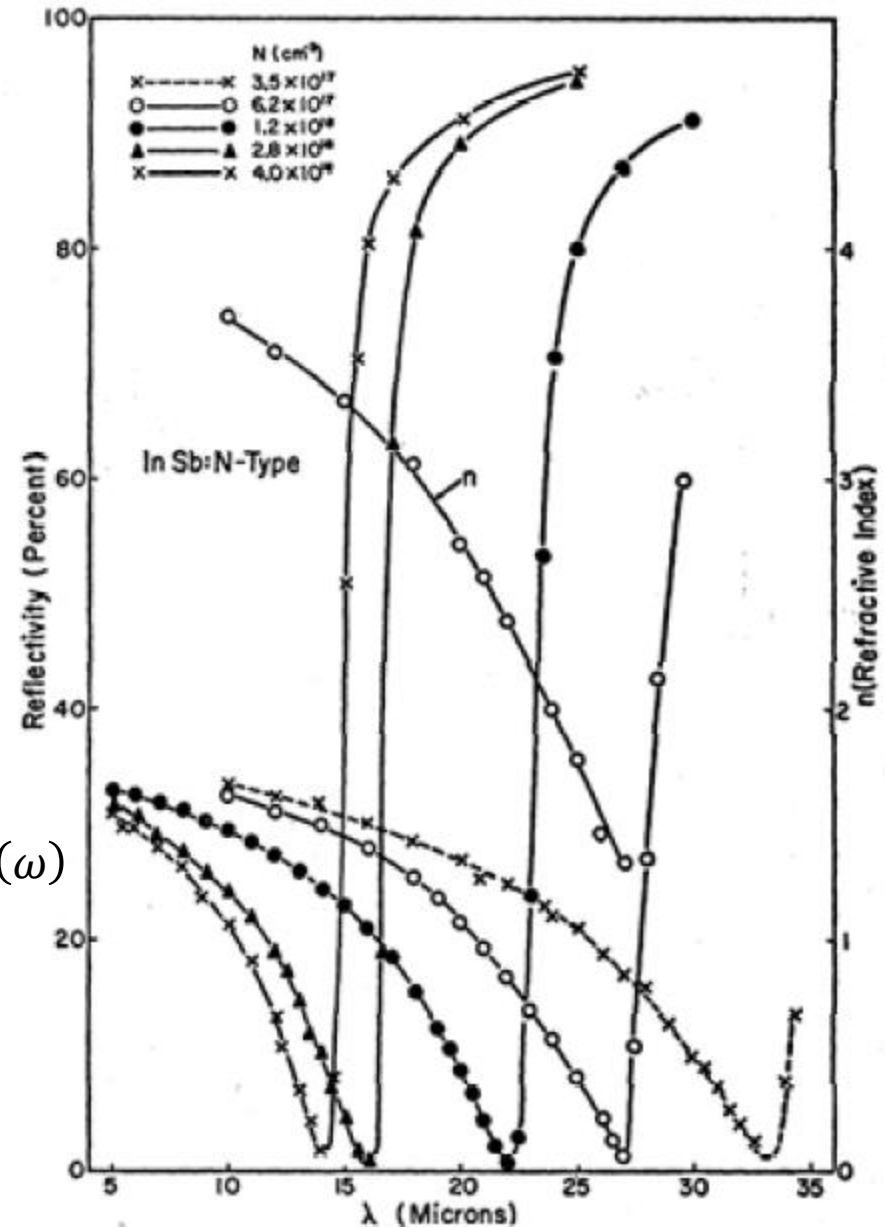
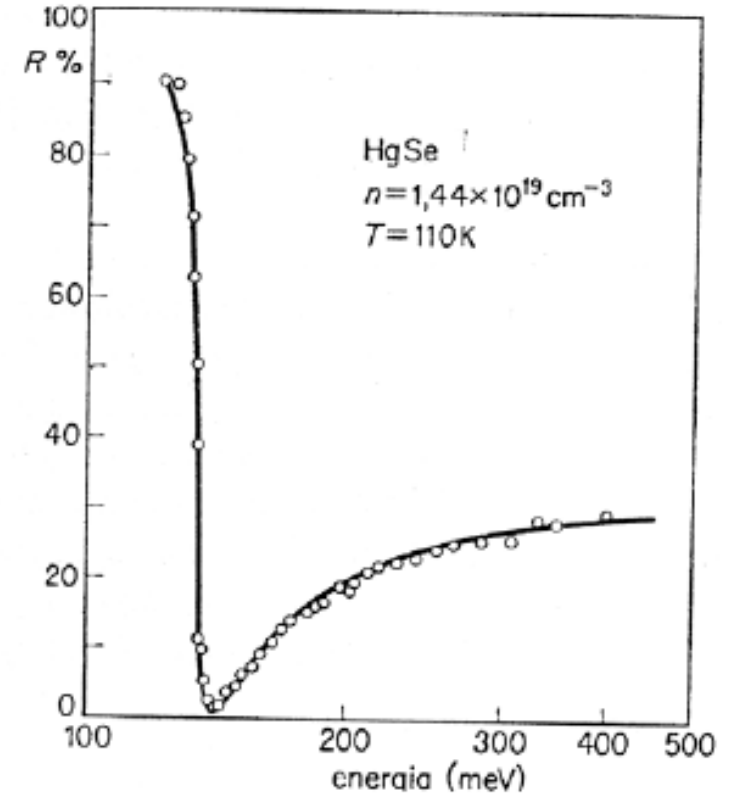
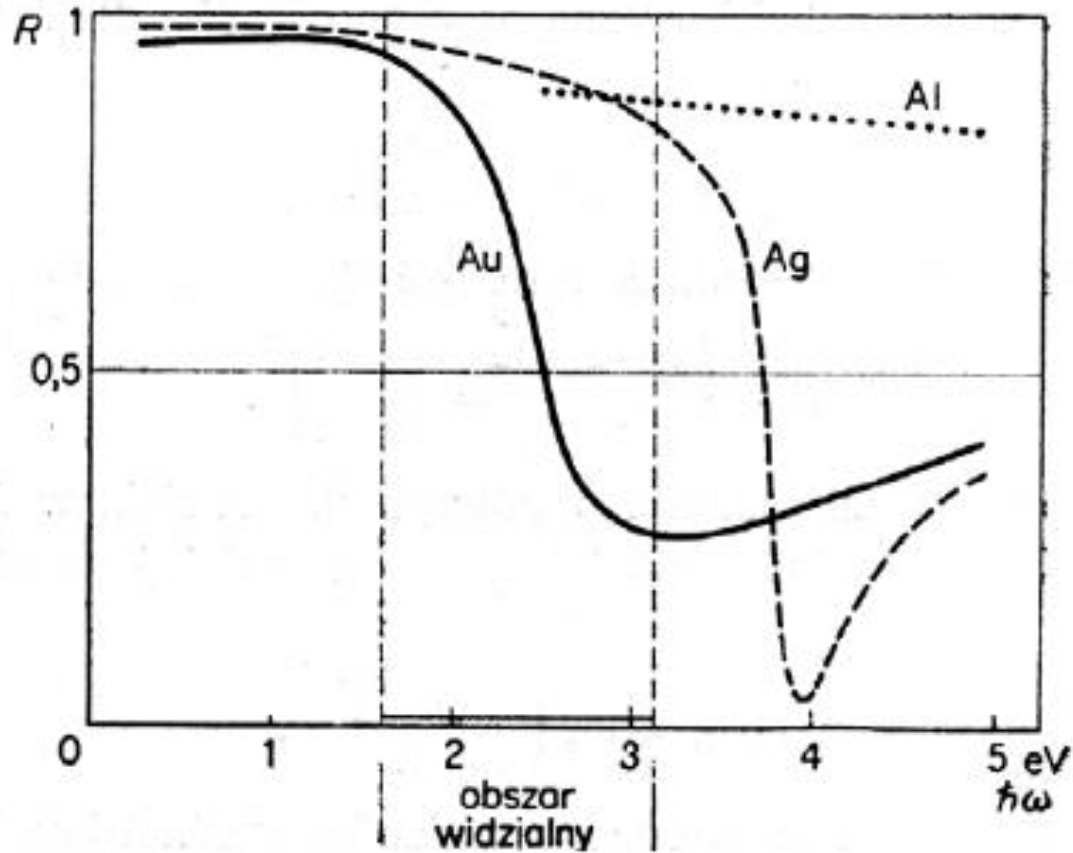


FIG. 8. Reflectivity vs wavelength for five *n*-type indium antimonide samples. The refractive index curve labeled *n* is for the sample with $N = 6.2 \times 10^{17}$ cm⁻³.

Fale plazmowe

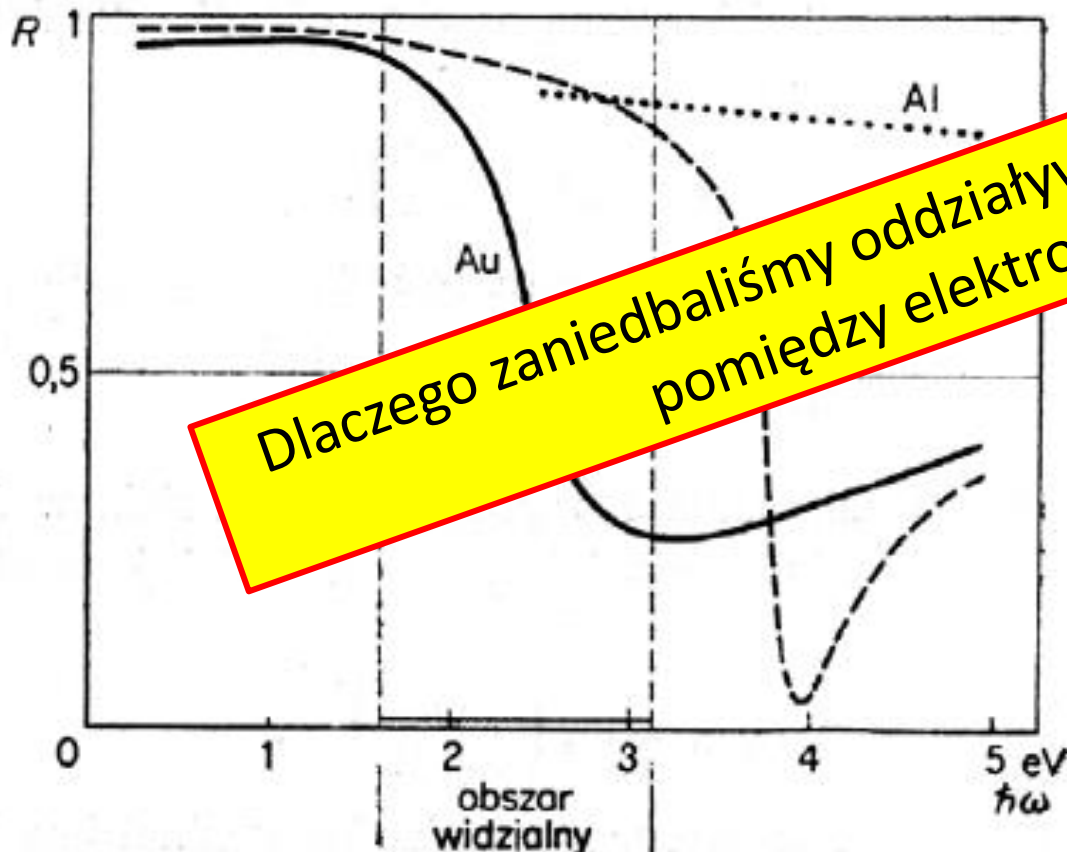
$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \mathbf{0} + \mathbf{0} = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t}$$



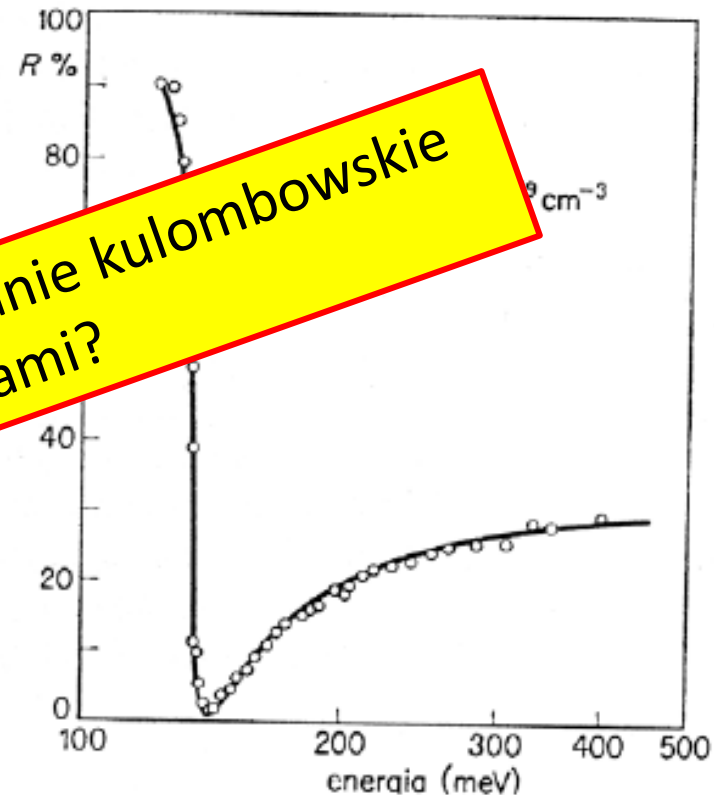
$$R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

Fale plazmowe

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + 0 + 0 = \frac{q}{m} \vec{E} e^{i\omega t}$$



Dlaczego zaniedbaliśmy oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami?



$$R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



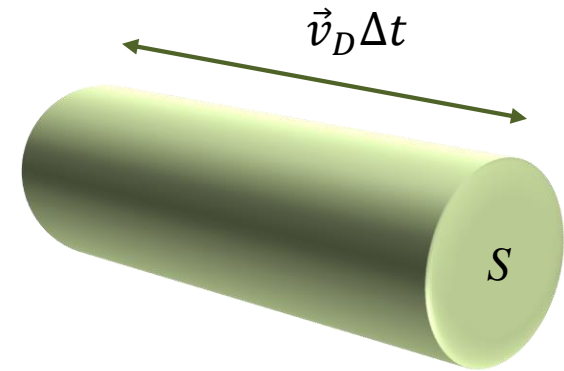
Paul Karl Ludwig Drude
1863-1906

Current density:

$$\vec{j} = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{1}{S} \frac{\Delta(-enV)}{\Delta t} = \frac{neS\vec{v}_D\Delta t}{S\Delta t}$$

$$\vec{j} = -en\vec{v}_D$$

Prędkość dryfu $\vec{v}_D = \langle \vec{v} - \vec{v}_{therm} \rangle$



Model Drudego. Model przewodnictwa metali zaproponowany ok. 1900 r., wkrótce po odkryciu elektronu.

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{m}{\tau} \vec{v} = -e\vec{E}$$

Po wyłączeniu pola \vec{E} prędkość \vec{v} powraca do prędkości termicznej (wykładniczo: τ)

Dla stanu stacjonarnego: $\frac{d\vec{v}}{dt} = 0 \Rightarrow \vec{v} \equiv \vec{v}_D = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}$

Ruchliwość: $\mu = \frac{e\tau}{m}$

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



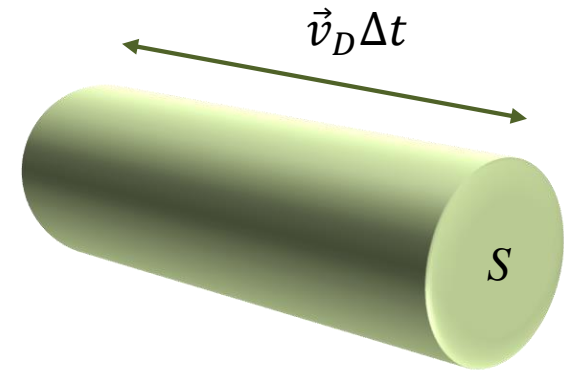
Paul Karl Ludwig Drude
1863-1906

Gęstość prądu:

$$\vec{j} = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{1}{S} \frac{\Delta(-enV)}{\Delta t} = \frac{ne}{S} \frac{S\vec{v}_D \Delta t}{\Delta t}$$

$$\vec{j} = -en\vec{v}_D$$

Prędkość dryfu $\vec{v}_D = \langle \vec{v} - \vec{v}_{therm} \rangle$



$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2}{m} \tau \approx \frac{ne^2}{m} \frac{l}{\langle v \rangle}$$

W jaki sposób policzyć średnią prędkość elektronów?

$$\tau \sim 1 - 500 \text{ fs}$$

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



Paul Karl Ludwig Drude
1863-1906

W jaki sposób policzyć średnią prędkość elektronów?

Drude: gaz doskonały, rozkład Boltzmana $\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \dots 300K \dots = 1,2 \cdot 10^5 \frac{m}{s}$$

Czyste metale w $T = 300 K$ $\langle l \rangle \approx 0,1 \mu m$,
w $T = 4 K$ $\langle l \rangle \approx 1cm$



Arnold Johannes
Wilhelm Sommerfeld
(1868 –1951)

Sommerfeld: zdegenerowany gaz Fermiego (rozkład Fermiego-Diraca):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = 1,3 \cdot 10^6 \frac{m}{s} \quad \langle l \rangle \approx 0.05 - 1 \mu m$$

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



Paul Karl
1868

W jaki sposób policzyć średnią prędkość elektronów?

Drude: gaz doskonały, rozkład Boltzmana

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

$$= \frac{3}{2} k_B T$$

W niskich temperaturach i czystych metalach $\langle l \rangle$ może być jeszcze większe (rzędu milimetrów)!

W oparciu o mechanikę klasyczną nie da się wytłumaczyć „przeźroczystości” metalu dla nośników!

Koniec modeli klasycznych.

Sommerfeld.

gaz Fermiego (rozkład Fermiego-Diraca):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = 1,3 \cdot 10^6 \frac{m}{s}$$

$$\langle l \rangle \approx 0.05 - 1 \mu m$$



Arnold Johannes
Wilhelm Sommerfeld
(1868 – 1951)

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Przewodnictwo elektryczne plazmy:



Paul Karl Ludwig Drude
1868–1906

W jaki sposób policzyć średnią prędkość elektronów?

Drude: gaz doskonały, rozkład Boltzmana $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \dots 300K \dots$$

Czyste metale
w T₀ ...

Dygresja: Drude, Sommerfeld
Który KLASYCZNY model lepszy?



Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld
(1868–1951)

Sommerfeld: zdegenerowany gaz Fermiego (rozkład Fermiego-Diraca):

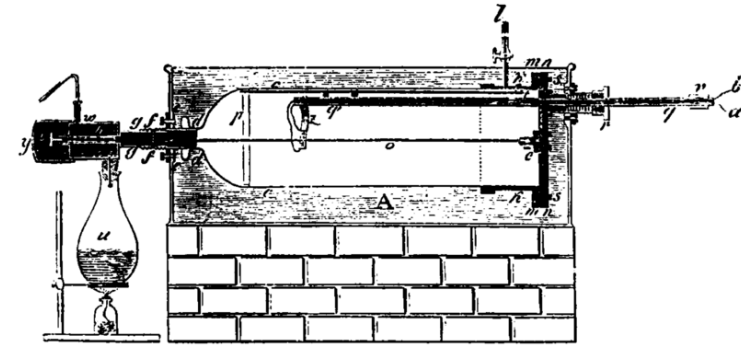
$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = 1,3 \cdot 10^6 \frac{m}{s} \quad \langle l \rangle \approx 0.05 - 1 \mu m$$

Klasyczny model przewodnictwa prądu

Prawo Wiedemanna-Franza: stosunek przewodnictwa cieplnego κ i przewodnictwa elektrycznego σ w dowolnym metalu jest wprost proporcjonalny do temperatury (L – stała Lorentza)

$$L_{Drude} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1,11 \cdot 10^{-8} \frac{W\Omega}{K^2}$$

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$



$$L_{Sommerfeld} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \frac{W\Omega}{K^2}$$



Lepszy wynik!

Table 5 Experimental Lorenz numbers

$L \times 10^8$ watt-ohm/deg ²			$L \times 10^8$ watt-ohm/deg ²		
Metal	0°C	100°C	Metal	0°C	100°C
Ag	2.31	2.37	Pb	2.47	2.56
Au	2.35	2.40	Pt	2.51	2.60
Cd	2.42	2.43	Sn	2.52	2.49
Cu	2.23	2.33	W	3.04	3.20
Mo	2.61	2.79	Zn	2.31	2.33

Ch. Kittel

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Przybliżenie Borna Oppenheimera

Pełny nierelatywistyczny hamiltonian układu jąder i elektronów:

$$H(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\begin{aligned} H(\vec{r}, \vec{R}) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \frac{\hbar^2}{2M_N} \nabla_N^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N,i} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} + \\ &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N<K} \frac{Z_N Z_K e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_K|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r}) + G(\vec{R}) \end{aligned}$$

Współrzędne podukładu elektronowego i podukładu jądrowego (jonowego) są przemieszane, separacja zmiennych elektronowych i jądrowych jest niemożliwa

Trzeba zastosować **przybliżenie adiabatyczne Borna-Oppenheimera**

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Metoda LCAO

Rozwiązanie równania elektronowego wymaga metod numerycznych

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = [\hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r})] \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}^k(\vec{R}) \Psi_{el}^k(\vec{r}, \vec{R})$$

Jedna z metod: LCAO-MO z przybliżeniem Hartree-Focka – metoda samouzgodniona (rozwiązania iteracyjne), n -elektronowa funkcja falowa w postaci pojedynczego wyznacznika Slatera, automatycznie zapewniającego antysymetryczność funkcji falowej ze względu na przestawienie dwóch dowolnych elektronów:

$$\Psi_{el}^k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, s_1, s_2, s_3, \dots) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_1^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_1^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \\ \varphi_2^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_2^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_2^{sp}(\vec{r}_n, s_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n^{sp}(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_n^{sp}(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n) \end{vmatrix}$$

Każdy z jednoelektronowych spinorbitali $\varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n)$ musi być inny – dwa spinorbitale mogą np. mieć tę samą część orbitalną, ale wtedy muszą się różnić spinem

$$\varphi_n^{sp}(\vec{r}_n, s_n) = \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \text{ lub } \varphi_n^{sp}(\vec{r}_n) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Metoda DFT



The Nobel Prize in Chemistry 1998
Walter Kohn, John Pople

The Nobel Prize in Chemistry 1998

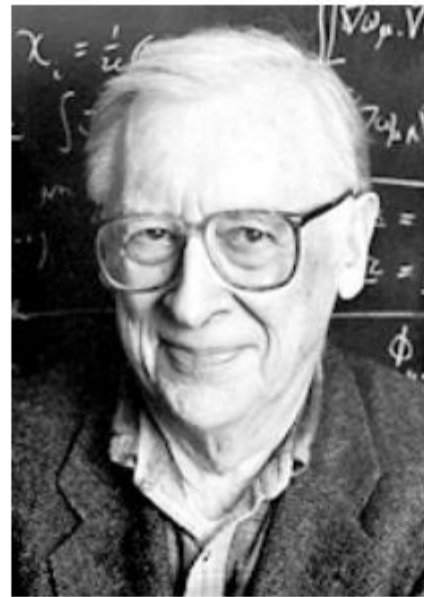
Nobel Prize Award Ceremony

Walter Kohn

John Pople



Walter Kohn



John A. Pople

The Nobel Prize in Chemistry 1998 was divided equally between Walter Kohn "for his development of the density-functional theory" and John A. Pople "for his development of computational methods in quantum chemistry".

Opis teoretyczny materii skondensowanej

Przybliżenie Hartree (jednoelektronowe)

$$\Psi_{el}^k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \varphi_1(\vec{r}_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2) \cdot \varphi_3(\vec{r}_3) \cdot \dots \cdot \varphi_n(\vec{r}_n)$$

Zakładamy, że na każdy elektron działa średni potencjał pochodzący od jonów i pozostałych elektronów:

$$\left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i V_i(\vec{r}_i) \right) \Psi_{el}^k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = E_{tot}^k \Psi_{el}^k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots)$$

Czyli

$$\left(\frac{p_i^2}{2m} + V_i(\vec{r}_i) \right) \varphi_i(\vec{r}_i) = E_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad \sum_i E_i = E_{tot}$$

Jeśli każdy potencjał jest taki sam $V_1(\vec{r}_1) \approx V_2(\vec{r}_2) \approx \dots \approx V_n(\vec{r}_n) \approx V(\vec{r})$ dostajemy jednoelektronowe równanie Schrödingera:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}_i) = E_i \varphi_i(\vec{r}_i)$$

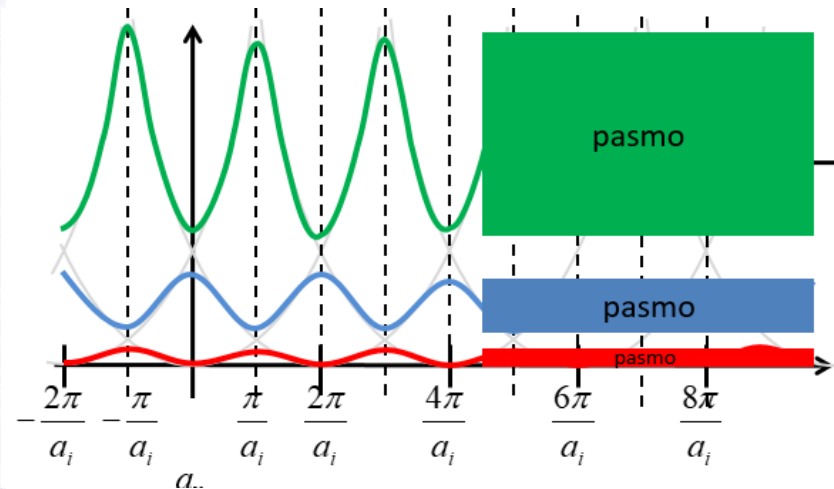
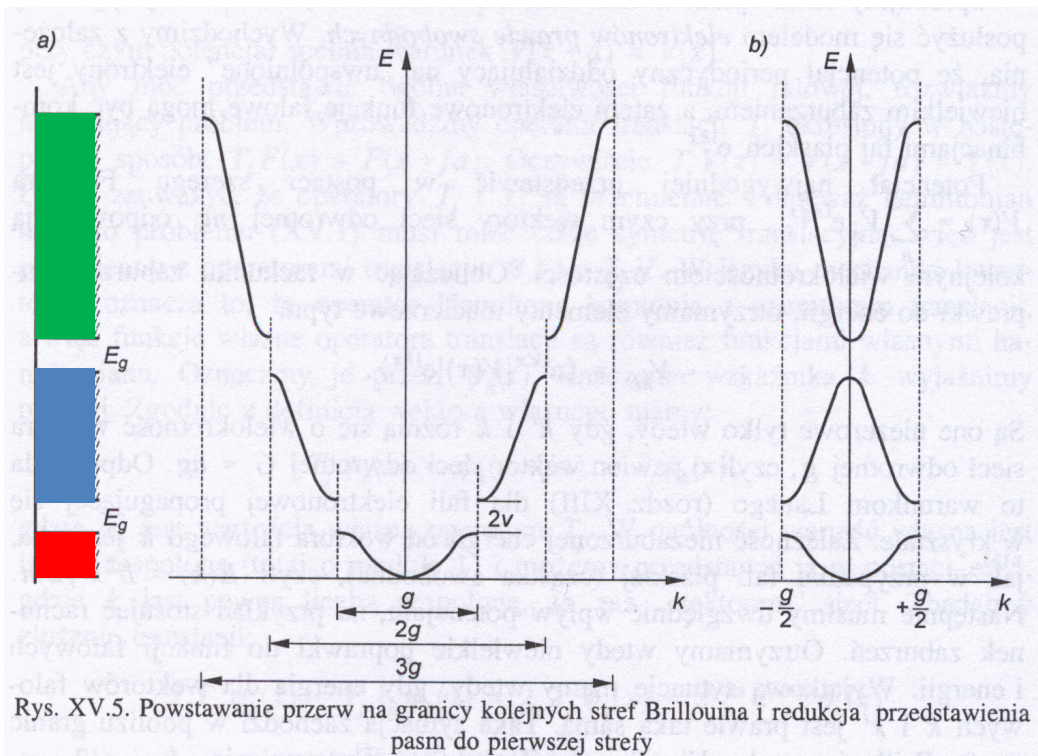
Tym razem i oznacza zbiór liczb kwantowych numerujących jednocząstkowe stany kwantowe $\varphi_i(\vec{r}_i)$ o energiach E_i . Stany jednocząstkowe podlegają zasadzie Pauliego.

Trzeba pamiętać, że jeśli np. zmienimy istotnie liczbę elektronów w danym paśmie, to możemy spodziewać się modyfikacji potencjału $V(\vec{r})$ i zmiany widma jednocząstkowego! (np. renormalizacja przerwy energetycznej)

Nasz cel:

Twierdzenie Blocha

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Przybliżenia:

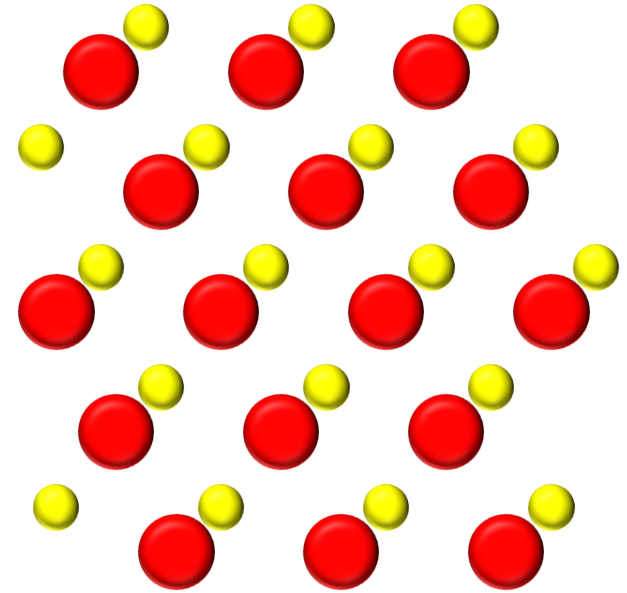
Rdzenie nieruchome, ustawione w sieć przestrzenną.

Przybliżenie jednoelektronowe (przybliżenie Hartree'ego)

$$\Psi_{el}^k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \varphi_1(\vec{r}_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2) \cdot \varphi_3(\vec{r}_3) \cdot \dots \cdot \varphi_n(\vec{r}_n)$$

lub przybliżenie Hartree-Focka (wyznacznik Slatera).

Metoda pola samouzgodnionego - sprowadzamy zagadnienie wieloelektronowe do rozważania jednego elektronu znajdującego się w potencjale pochodzącym od jonów w węzłach i pozostałych elektronów.



$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi_n(\vec{r}_n) = E_n \varphi_n(\vec{r}_n)$$

„Jednoelektronowe” równanie Schrödingera

Potencjał efektywny, periodyczny z okresem sieci, jednakowy dla wszystkich elektronów.

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$$

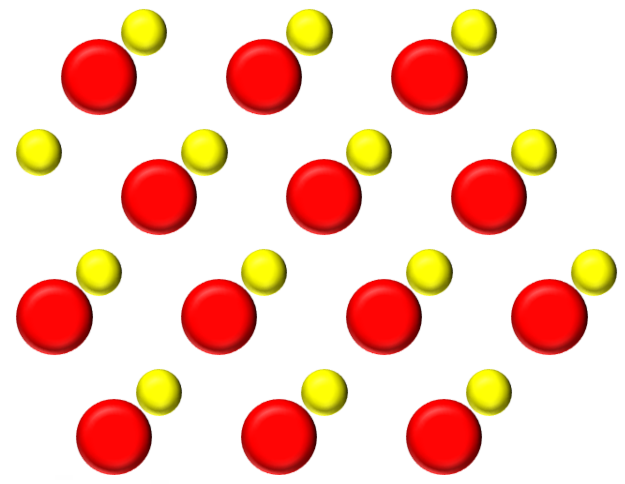
Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Jeśli potencjał jest periodyczny $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$
to rozwiązania równania Schrödingera

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n,\vec{k}} \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Wektory sieci Bravais



mają postać:

fala płaska

funkcja Blocha, stan Blocha

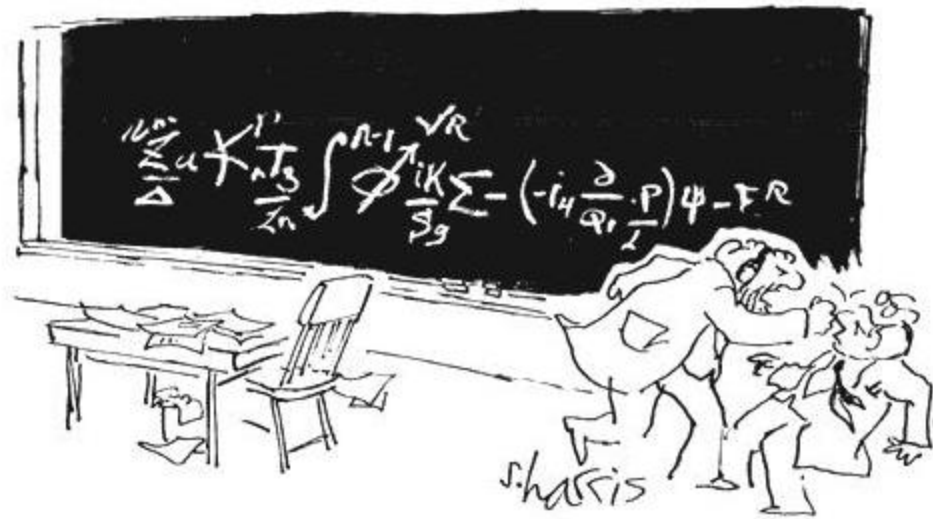
amplituda Blocha, obwiednia Blocha

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

gdzie tzw. f. Blocha:

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$$

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$$



"You want proof? I'll give you proof!"

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Dowód:

Operator translacji $\hat{T}_{\vec{R}}$ $\hat{T}_{\vec{R}}(f(\vec{r})) = f(\vec{r} + \vec{R})$

Potencjał periodyczny z okresem sieci $\hat{T}_{\vec{R}}(V(\vec{r})) = V(\vec{r} + \vec{R})$

Taki hamiltonian z potencjałem periodycznym:

$$\hat{T}_{\vec{R}}(\hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r})) = \hat{H}(\vec{r} + \vec{R})\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{H}(\vec{r})\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{H}(\vec{r})\hat{T}_{\vec{R}}(\psi(\vec{r}))$$

$$\hat{T}_{\vec{R}}\hat{T}_{\vec{R}'}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R} + \vec{R}') = \hat{T}_{\vec{R}'}\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) \quad \text{operatory translacji są przemienne!}$$

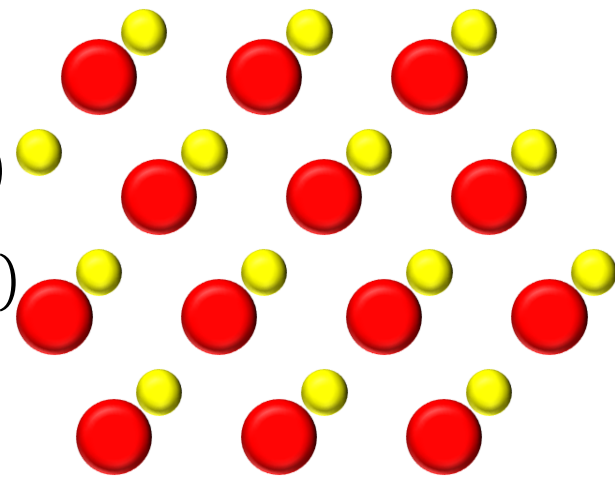
Funkcje własne $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ operatora translacji $\hat{T}_{\vec{R}}$:

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = C(\vec{R})\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{if(\vec{R})}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad |C(\vec{R})|^2 = 1$$

$$\text{gdzie } f(\vec{R} + \vec{R}') = f(\vec{R}) + f(\vec{R}')$$

$$f(0) = 0$$

$$\Rightarrow f(\vec{R}) = \vec{k}\vec{R}$$



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Dowód:

Operator translacji $\hat{T}_{\vec{R}}$ $\hat{T}_{\vec{R}}(f(\vec{r})) = f(\vec{r} + \vec{R})$

Funkcje własne $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ operatora translacji $\hat{T}_{\vec{R}}$:

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = C(\vec{R})\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{if(\vec{R})}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Oznaczmy naszą funkcję $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ gdzie n odróżnia różne funkcje o tym samym \vec{k} .

Zdefiniujmy:

$$u_{n,\vec{k}} = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{-i\vec{k}\vec{r}}$$

$$\hat{T}_{\vec{R}}(u_{n,\vec{k}}) = \hat{T}_{\vec{R}}(\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{-i\vec{k}\vec{r}}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{-i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R})} = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{-i\vec{k}\vec{r}} = u_{n,\vec{k}}$$

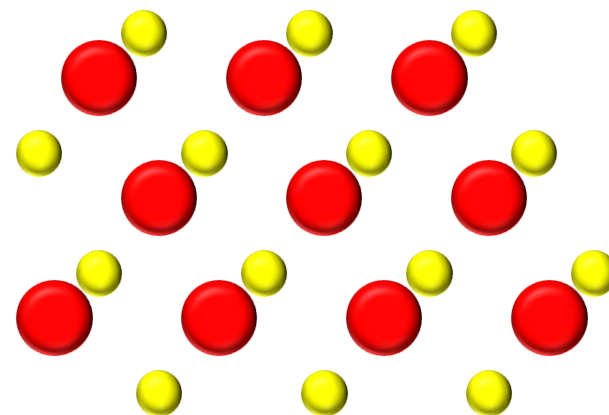
Stąd:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Stany własne elektronu w potencjale periodycznym opisują dwie liczby kwantowe n i \vec{k} , gdzie:

\vec{k} – wektor falowy

n – opisuje pasma energetyczne (za chwilę!)



funkcja okresowa



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Funkcją Blocha nazywamy rozwiązanie w postaci:

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

w ogólności funkcja
nieperiodyczna

funkcja periodyczna,
tzw. czynnik Blocha

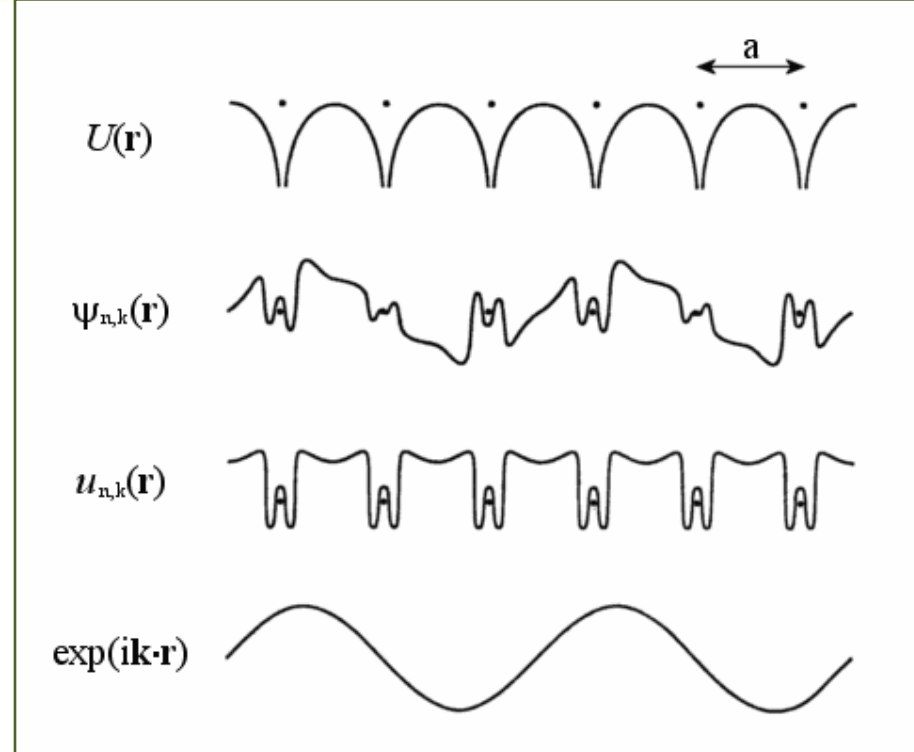
Przykład: Ruch elektronu w stałym potencjale

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$$

podstawiamy $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = 1 e^{i\vec{k}\vec{r}}$

Rozwiązaniem jest $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V$

Operator pędu $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ dostajemy $\hat{p}\psi(\vec{r}) = \hbar k \psi(\vec{r})$. Dla stałego potencjału rozwiązania równania Schrödingera są funkcjami własnymi operatora pędu. Pęd jest dobrze określony, wartość własna operatora pędu $\hat{p} = \hbar k$ (sens fizyczny wektora falowego \vec{k}).



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Przykład:

Ruch elektronu w potencjale periodycznym.

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\vec{r})$$
$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$$

Rozwiązaniem jest oczywiście:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

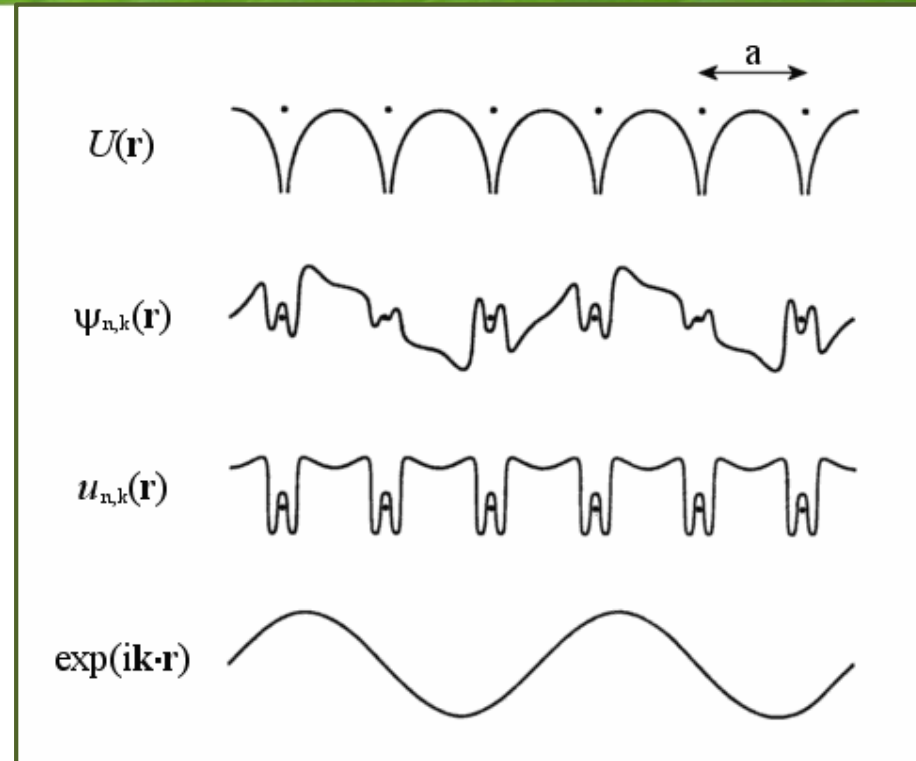
Łatwo można pokazać (*Ibach, Luth*):

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

Tym razem $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ dostajemy $\hat{p}\psi(\vec{r}) = -i\hbar(i\vec{k} + \nabla u_{n,\vec{k}})e^{i\vec{k}\vec{r}} \neq \hbar\vec{k}\psi(\vec{r})$.

Funkcja Blocha nie opisuje elektronu o dobrze określonym pędzie!

$\hbar\vec{k}$ nazywa się *kwazipędem* lub *pędem krystalicznym*.



Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

$$\hat{p}\psi(\vec{r}) = -i\hbar(i\vec{k} + \nabla u_{n,\vec{k}})e^{i\vec{k}\vec{r}} \neq \hbar\vec{k}\psi(\vec{r}).$$

$\hbar\vec{k}$ nazywa się kwazipędem lub pędem krystalicznym.

Przy oddziaływaniu z innymi kwazicząstkami (elektrony, fonony, magnony etc.) uwięzionymi w kryształach i prawdziwymi cząstkami przenikającymi przez kryształ (np. fotony, neutrony) prawo zachowania pędu należy zastąpić **prawem zachowania kwazipędu**:

$$\sum_i \hbar\vec{k}_i + \sum_i \vec{p}_i = \sum_i \hbar\vec{k}_i' + \sum_i \vec{p}_i' + \hbar\vec{G}$$

Zasada zachowania energii nie ulega zmianie

$$\sum_i E_i = \sum_i E_i'$$

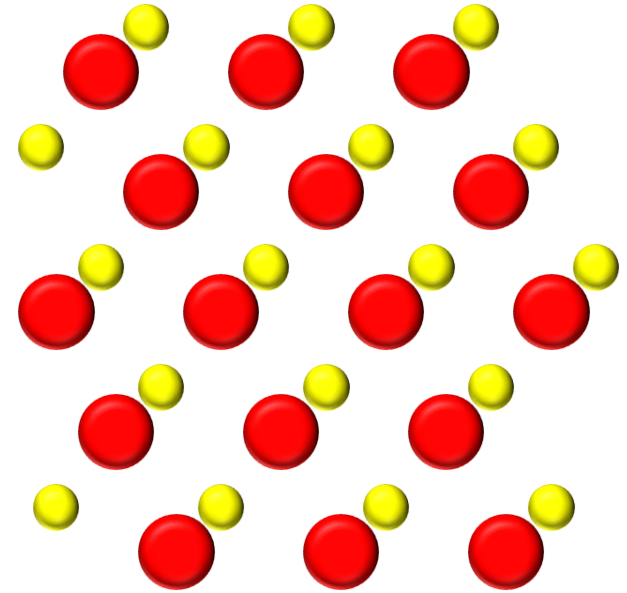
Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

funkcja Blocha,
stan Blocha

amplituda Blocha,
obwiednia Blocha



Pokazaliśmy, że rozwiązanie jednoelektronowego równania Schrödingera w potencjale periodycznym ma postać modulowanej fali płaskiej o okresie sieci:

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$$

Wprowadziliśmy oznaczenie n dla różnych rozwiązań odpowiadających temu samemu \vec{k} (*indeks pasm*). Wektor \vec{k} należy wtedy do *pierwszej strefy Brillouina*.

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

Potencjał periodyczny

Twierdzenie Blocha

Właściwości funkcji Blocha: $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$

1. $u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$
2. $\varphi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$
3. $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G})$
4. Inwersja w przestrzeni $E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$
5. Inwersja w czasie (bez pola magnetycznego)
 $E_n(\vec{k}, \uparrow) = E_n(-\vec{k}, \downarrow)$

