

Józef Spatek

wstęp do fizyki
materii
skondensowanej

 PWN

Spis treści

Słowo wstępne	XIII
Podziękowania	XVI
I Podstawy: układy wielocząstkowe jako gazy kwantowe	1
1. Przedmiot rozważań i podstawowe własności kwantowe: omówienie jakościowe	3
1.1. Czym zajmuje się ta dziedzina?	3
1.1.1. Uwaga: emergentność w prawach Przyrody	5
1.2. Kwantowa natura gazu bozonów i fermionów	6
1.3. Skąd bierze się gaz idealny? (opis jakościowy)	7
1.4. Elementarna mechanika kwantowa: „wyprowadzenie” równania Schrödingera i kwantowanie stanów w gazie idealnym	9
1.5. Kwantowanie geometryczne wektora falowego (pędu) fal materii i wybór warunków brzegowych	13
1.6. Gęstość stanów jednocząstkowych w gazie idealnym	17
1.7. Podział cząstek na bozony i fermiony	20
1.8. Uwaga: uogólnienie koncepcji symetrii względem przestawień cząstek	22
1.9. Uzupełnienie: gęstość stanów dla d -wymiarowego gazu	23
1.10. Uwaga o koherencji kwantowej nieoddziałujących cząstek i fizycznej realizowalności symetrii względem przestawień pary cząstek	24
1.11. Przypomnienie: skala atomowa	26
2. Gaz idealny fermionów: podstawowe charakterystyki i ograniczenia	28
2.1. Energia Fermiego i podstawowe własności fizyczne	28
2.1.1. Uwaga: mały wkład gazu elektronowego do ciepła właściwego	31
2.2. Granica niezależności cząstek	32
2.3. Kryterium lokalizacji Motta–Wignera	33
2.4. Wpływ ruchów termicznych na własności gazu fermionów – elementarne oszacowania	35
2.4.1. Ciepło właściwe	35
2.4.2. Rozpraszanie elektronów wskutek ich wzajemnego oddziaływania	36
2.5. Spinowa podatność magnetyczna: paramagnetyzm Pauliego	38

2.6.	Uzupełnienie 1: liniowy współczynnik ciepła właściwego dla dowolnej zależności $\epsilon_{\mathbf{k}}$ od masy efektywnej m^*	41
2.7.	Uzupełnienie 2: własności magnetyczne układu niezależnych spinów zlokalizowanych	42
2.8.	Uwaga: granica spinów klasycznych	43
3.	Rozkład statystyczny Fermiego–Diraca dla gazu fermionów w temperaturze $T \geq 0$	45
3.1.	Gęstość stanów i energia układu dla $T = 0$: podejście ogólne	45
3.2.	Rozkład statystyczny Fermiego–Diraca	47
3.3.	Energia wewnętrzna i entropia gazu fermionów	52
3.4.	Gaz Fermiego cząstek dla $T > 0$	53
3.5.	Uzupełnienie 1*: rozwinięcie niskotemperaturowe dla fermionów o dowolnej gęstości stanów	55
3.6.	Uzupełnienie 2*: wyprowadzenie rozkładu Fermiego bez odniesienia się do wzoru Stirlinga	59
3.7.	Uzupełnienie 3*: jednolite wyprowadzenie rozkładów Fermiego–Diraca i Bosego–Einsteina	60
4.	Gazy kwantowe w działaniu: fermiony	63
4.1.	Ciekły ^3He oraz ^4He : kanoniczny przypadek cieczy fermionów i bozonów	63
4.2.	Ciekły ^3He jako gaz kwantowy	65
4.3.	Relatywistyczny gaz fermionów w astrofizyce	67
4.3.1.	Biały karzeł	68
4.3.2.	Pulsar jako kula gazowa neutronów	69
4.3.3.	Jonizacja helu w białym karle jako przejście Motta	69
4.4.	Elektrony w metalu jako gaz idealny fermionów	70
4.5.	Statystyka elektronów i dziur w półprzewodniku samoistnym	70
4.6.	Statystyka elektronów w półprzewodnikach domieszkowanych: korekta rozkładu Fermiego–Diraca	75
4.7.	Korekta rozkładu Fermiego dla podwójnie obsadzonych donorów/akceptorów	78
4.7.1.	Uwaga: donory dwuelektronowe	79
4.7.2.	Statystyka stanów akceptorowych	80
5.	Własności gazu bozonów i kondensacja Bosego–Einsteina	82
5.1.	Statystyka kwantowa cząstek bezmasowych: fotony i fonony – wyprowadzenie kwaziklasyczne w obu przypadkach	82
5.1.1.	Uwaga historyczna	83
5.1.2.	Średnia liczba kwantów w stanie równowagi termodynamicznej	84
5.1.3.	Gęstość stanów energii drgań	86
5.1.4.	Uwaga 1: niestosowalność koncepcji ciągłego rozkładu promieniowania	87
5.1.5.	Własności termodynamiczne gazu bozonów bezmasowych	88
5.2.	Drgania harmoniczne sieci monoatomowej i ich kwantowanie	90
5.2.1.	Uwaga 2: wybór rozwiązania w postaci fal płaskich	92
5.2.2.	Uwaga 3: drgania w przybliżeniu ośrodka ciągłego	92
5.2.3.	Uwaga 4: kwantowanie drgań sieci – fonony (ujęcie jakościowe)	93

5.2.4.	Przypomnienie: pierwsza strefa Brillouina dla fal sieciowych raz jeszcze	93
5.3.	Drgania sieci dwuatomowej naprzemiennej	94
5.3.1.	Uwaga 5: gęstość stanów fononowych dla łańcucha monoatomowego	96
5.3.2.	Uwaga 6: uogólnienie drgań sieci na trzy wymiary przestrzenne	97
6.	Gazy kwantowe w działaniu: bozony	98
6.1.	Rozkład Bosego–Einsteina dla cząstek materialnych	98
6.2.	Gaz idealny bozonów – termodynamika	100
6.3.	Kondensacja Bosego–Einsteina w gazie idealnym	102
6.4.	Dokładniejsza analiza wzoru (6.23) na liczbę cząstek	106
6.5.	Równanie falowe dla słabo oddziałującego skondensowanego gazu Bosego	107
6.6.	Kondensat atomowy w pułapce atomowej	109
6.7.	Uzupełnienie 1: kwantowanie poziomów energetycznych oscylatora harmonicznego	112
6.8.	Uzupełnienie 2: kwantowanie drgań harmonicznyc sieci atomowej – podejście formalne	115
7.	Dynamika kwaziklasyczna elektronów w gazie: przewodnictwo elektryczne i klasyczny efekt Halla	118
7.1.	Opór elektryczny: definicje, podstawowe własności	118
7.2.	Oporność właściwa: kilka charakterystyk (jakościowych)	120
7.2.1.	Przykład: Cu (1 elektron przewodnictwa na atom)	120
7.3.	Uwagi o oporze elektrycznym	121
7.4.	Dynamika ruchu elektronów w polach \mathbf{E} i \mathbf{B}	121
7.5.	Klasyczny efekt Halla	123
7.5.1.	Interpretacja klasycznego efektu Halla	124
7.6.	Przewodnictwo zależne od częstości	125
7.7.	Uzupełnienie 1: oszacowanie temperaturowej zależności oporności elektrycznej	127
8.	Elektrony w silnym polu magnetycznym	129
8.1.	Kwantowanie Landaua poziomów cząstki w polu magnetycznym	129
8.2.	Gęstość stanów dla poziomów Landaua	133
8.3.	Transport ładunku w gazie dwuwymiarowym – uwagi ogólne	134
8.4.	Kwantowy efekt Halla	137
8.5.	Diamagnetyzm Landaua gazu elektronowego	140
8.6.	Efekt de Haasa–van Alphen dla gazu dwuwymiarowego: granica silnego pola magnetycznego	143
8.7.	Uzupełnienie 1: pęd całkowity cząstki o ładunku q w polu magnetycznym	148
8.8.	Ważna uwaga: niezgodność funkcji falowej dla cząstek w gazie dla $H_a = 0$ ze stanami Landaua dla $H_a \neq 0$	148
8.9.	Uwagi końcowe do części I	149
II	Własności jednocząstkowe na sieci: ciała stałe	151
9.	Funkcje falowe Blocha elektronu w sieci krystalicznej (prostej)	153
9.1.	Twierdzenie Blocha	153

9.2. Warunki brzegowe dla funkcji Blocha: kwantowanie \mathbf{k} i jego interpretacja . . .	157
9.2.1. Interpretacja 1: $\hbar\mathbf{k}$ jako kwazipęd	158
9.2.2. Interpretacja 2: liczba stanów w strefie Brillouina i w paśmie	159
9.3. Uzupelnienie 1: sumy sieciowe	160
9.4. Uzupelnienie 2: sieć odwrotna formalnie	161
9.5. Równanie falowe Blocha w przestrzeni odwrotnej	163
10. Funkcje Wanniera i przybliżenie ciasnego wiązania	164
10.1. Funkcje Wanniera	164
10.2. Uzupelnienie 1: przejście do bazy Wanniera jako transformacja unitarna i jej komplementarność do bazy Blocha	165
10.3. Przybliżenie ciasnego wiązania dla pojedynczego pasma	166
10.4. Uwaga: intuicyjna konstrukcja funkcji Blocha i Wanniera	168
10.5. Konkretny przykład 1: stany typu $1s$ w kryształach na sieci kwadratowej	172
10.6. Uwaga 1: wybór poziomu odniesienia liczenia energii cząstek w pasmach oraz asymptotyczne zachowanie parametrów	174
10.7. Konkretny przykład 2: topologia powierzchni Fermiego dla sieci kwadratowej	175
10.8. Cząstki i dziury	176
10.9. Ogólna postać funkcji Wanniera dla pojedynczego pasma	177
11. Model Kroniga–Penneya i studnie kwantowe	179
11.1. Równanie falowe i warunki brzegowe	180
11.2. Analiza rozwiązania modelu	182
11.2.1. Zadanie	184
11.3. Interpretacja modelu Kroniga–Penneya: studnie potencjału	186
11.4. Uzupelnienie: równanie Mathieu	187
12. Ogólne własności pasmowych stanów jednocząstkowych i sieci atomowych	188
12.1. Masa efektywna jako tensor	188
12.2. Symetria względem inwersji przestrzennej	189
12.3. Symetria względem odwrócenia w czasie	190
12.4. Hamiltonian z oddziaływaniem spin–orbita w pierwszym przybliżeniu: równanie Pauliego	190
12.5. Ogólny hamiltonian dla pojedynczego elektronu w ciele stałym	191
12.5.1. Uwaga 1: oddziaływanie spin–orbita typu Rashby	191
12.5.2. Uwaga 2: nietrywialna postać sfery Fermiego dla cząstek z oddziaływaniem Rashby	192
12.6. Klasyfikacja ciał stałych i typy wiązań chemicznych (dyskusja jakościowa)	193
12.7. Sieć i struktura krystaliczna: symetria struktur	200
12.7.1. Sieci Bravais’go	200
12.7.2. Do czego potrzebna jest symetria sieci?	203
12.8. Uwaga końcowa: stany pasmowe ze stanów atomowych raz jeszcze	204

13. Grafen jako przykład układu kwantowego ściśle dwuwymiarowego	206
13.1. Struktura elektronowa grafenu: charakterystyki ogólne	207
13.2. Relacja dyspersji w przybliżeniu ciasnego wiązania	209
13.3. Relacja dyspersji dla sieci plastra miodu w pobliżu punktów Diraca	212
13.4. Uzupełnienie: modelowanie grafenu jako układu bezmasowych fermionów	214
13.5. Uwagi końcowe do części II	215
III Układy oddziałujących cząstek: ciecze kwantowe, spontaniczne złamanie symetrii, przejścia fazowe i własności kolektywne	217
14. Koncepcja kwazicząstki i wzbudzenia kolektywnego: teoria Landaua cieczy Fermiego	219
14.1. Pojęcie kwazicząstki	219
14.2. Teoria fenomenologiczna Landaua cieczy fermionów	222
14.3. Własności fizyczne cieczy Fermiego – podsumowanie	224
15. Magnetyzm jako stan kolektywny spinów atomowych	228
15.1. Elementarne podsumowanie	228
15.2. Oddziaływanie wymienne według Diraca	229
15.2.1. Uwaga 1: oddziaływanie wymienne a pole efektywne (molekularne)	233
15.2.2. Uwaga 2: spontaniczne złamanie symetrii a fluktuacje kwantowe	233
15.2.3. Uwaga 3: proste oszacowanie temperatury krytycznej dla spinów Isinga	234
15.3. Równanie dynamiczne momentu magnetycznego i fale spinowe	235
15.3.1. Ciekawa interpretacja	238
15.4. Fale spinowe w izolatorze ferromagnetycznym: podejście kwantowe*	239
15.5. Fale spinowe w izolatorze antyferromagnetycznym*	245
15.6. Magnetyzm spinowy: przybliżenie pola średniego i teoria Landaua	252
15.6.1. Koncepcja pola wymiennego i równanie na magnetyzację	253
15.6.2. Niejednorodne pole wymienne i fluktuacje: przybliżenie ośrodka ciągłego	255
15.6.3. Formalna równoważność rozwinięcia Landaua i przybliżenia średniego pola dla $T \rightarrow T_c$	257
15.6.4. Teoria Landaua ferromagnetycznych przejść fazowych	260
15.6.5. Teoria pola średniego dla dwóch podsieci antyferromagnetycznych	263
15.6.6. Ważna uwaga końcowa	265
16. Magnetyzm zdelokalizowanych elektronów: model Hubbarda	266
16.1. Model Hubbarda: omówienie jakościowe	267
16.2. Uzupełnienie*: formalne wyprowadzenie modelu Hubbarda w reprezentacji II kwantowania	272
16.3. Wydzielenie części atomowej energii w modelu Hubbarda	275
16.4. Trzy podstawowe obszary fizyczne	276
16.5. Energia pasmowa cząstek: stan paramagnetyczny	278
16.6. Energia całkowita w przybliżeniu niezależnych cząstek: kryterium lokalizacji Motta–Hubbarda jakościowo	281
16.7. Kryterium dynamiczne lokalizacji w obrazie niezależnych cząstek (jakościowo)	282
16.8. Moment magnetyczny średni i lokalny	284

16.9. Kryterium Stonera i stan ferromagnetyczny jako stan o spontanicznie złamanej symetrii	284
17. Nadprzewodnictwo: teoria BCS	289
17.1. Pojedyncza para Coopera	290
17.1.1. Uwaga 1: funkcja falowa pary Coopera	293
17.1.2. Uwaga 2: para Coopera w reprezentacji II kwantowania	294
17.1.3. Uwaga 3: oszacowanie rozmiaru pary Coopera	295
17.1.4. Uwaga 4: zgrubne oszacowanie rozmiaru pary Coopera dla nadprzewodnika wysokotemperaturowego	295
17.2. Teoria Bardeena–Coopera–Schrieffera (BCS)	296
17.2.1. Hamiltonian modelu z przyciągającym oddziaływaniem parującym	296
17.2.2. Kwazicząstki Bogoliubowa i równanie samouzgodnione na przerwę nadprzewodzącą $\Delta_{\mathbf{k}}$	300
17.2.3. Równanie samouzgodnione na przerwę izotropową Δ	302
17.2.4. Korekta rozkładu wyjściowego Fermiego–Diraca w stanie nadprzewodzącym	304
17.2.5. Energia stanu skondensowanego i inne charakterystyki dla $T = 0$ — oszacowania analityczne	305
17.2.6. Oszacowanie przerwy Δ dla temperatur $T = 0$ oraz $T = T_s$	306
17.2.7. Temperaturowa zależność przerwy i rozwinięcie Landaua	308
17.2.8. Gęstość stanów kwazicząstkowych	309
17.2.9. Energia swobodna i ciepło właściwe przy $T \rightarrow T_s - 0$	312
17.2.10. Krytyczne spojrzenie na teorię BCS	313
18. Makroskopowa funkcja falowa: teoria Ginzburga–Landaua	317
18.1. Krótkie podsumowanie	317
18.2. Makroskopowa funkcja falowa jako parametr porządku	318
18.3. Minimalizacja funkcjonau $\mathcal{F}_s \{ \Psi(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r}); T \}$	319
18.3.1. Równanie Ginzburga–Landaua	320
18.4. Elementarna dyskusja równania Ginzburga–Landaua	322
18.4.1. Wnikanie pola magnetycznego do nadprzewodnika	322
18.4.2. Przestrzennie jednorodne rozwiązanie dla parametru porządku	324
18.4.3. Przestrzennie niejednorodny profil parametru porządku i długości koherencji	324
18.4.4. Kwantowanie strumienia w pierścieniach nadprzewodzących	326
18.4.5. Efekt Meissnera–Ochsenfelda: przybliżony obraz makro	328
18.4.6. Interpretacja mikroskopowa makroskopowej funkcji falowej w teorii pola	329
19. Model Hubbarda II: lokalizacja Motta–Hubbarda i prawie zlokalizowana ciecz Fermiego	332
19.1. Lokalizacja Motta–Hubbarda: dyskusja elementarna dla $T = 0$	332
19.2. Interpretacja stanów skorelowanych w kategoriach stanów kwazicząstkowych	336
19.3. Termodynamiczne własności prawie zlokalizowanych fermionów i przejście Motta–Hubbarda dla niezerowej temperatury	339
19.4. Rozwinięcie niskotemperaturowe w najniższym rzędzie dla prawie zlokalizowanej cieczy Fermiego	340

19.5. Przejście nieciągłe Motta–Hubbarda dla niezerowej temperatury i punkty krytyczne	342
19.6. Efekty fizyczne w polu magnetycznym: podatność magnetyczna, spinowo zależne masy, metamagnetyzm*	345
19.6.1. Podatność magnetyczna blisko lokalizacji: $n = 1$	345
19.6.2. Spinowo rozszczepione masy: $n \neq 1$	348
19.6.3. Interpretacja mas zależnych od kierunku spinu	351
19.7. Znaczenie koncepcyjne i doświadczalne przejścia Motta–Hubbarda (metal–izolator) dla fizyki	352
19.7.1. Trójtlenek wanadu: $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	352
19.7.2. Lokalizacja Motta w innych układach fizycznych	355
19.7.3. Bozony w sieci optycznej	357
19.7.4. Metamagnetyzm prawie zlokalizowanych fermionów	358
19.8. Wnioski	359
20. Silnie skorelowane fermiony: oddziaływanie kinetycznej wymiany i nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe	361
20.1. Rola oddziaływania wymiennego: uwagi ogólne	361
20.2. Oddziaływanie kinetycznej wymiany dla izolatorów Motta–Hubbarda	362
20.3. Kinetyczna wymiana i model t – J w przypadku ogólnym (I)	364
20.3.1. Uogólnienie: rozszerzony model Hubbarda	368
20.4. Model t – J (II): parowanie w przestrzeni rzeczywistej	369
20.4.1. Ogólne własności parowania w przestrzeni rzeczywistej	370
20.4.2. Interpretacja nadprzewodzącego parowania w modelu t – J	373
20.5. Nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe: model t – J	375
20.5.1. Charakterystyki ogólne nadprzewodników wysokotemperaturowych	375
20.5.2. Model t – J (III): Od teorii do eksperymentu (omówienie)	379
20.5.3. Interpretacja wyników teoretycznych otrzymanych w przybliżeniu SGA	381
20.5.4. Model Hubbarda: systematyczne rozwinięcie diagramatyczne dla funkcji Gutzwillera (omówienie)	384
20.5.5. Model t – J (IV): wyjście poza przybliżenie pola średniego	388
20.6. Czego brakuje w opisie niekonwencjonalnego nadprzewodnictwa?	391
21. Epilog	393
Uzupełnienia	399
A. Drugie kwantowanie dla fermionów – podsumowanie	401
A.1. Reprezentacja liczb obsadzeń	402
A.2. Operatory i elementy macierzowe w reprezentacji II kwantowania	406
A.3. Spinorowa reprezentacja operatorów pola	408
A.4. Przykłady operatorów w reprezentacji II kwantowania	409
A.4.1. Operator liczby cząstek	409
A.4.2. Operator gęstości cząstek	410
A.4.3. Operator spinu — pierwszy przykład nietrywialnego zastosowania reprezentacji spinorowej	410
A.4.4. Operator kwadratu długości operatora spinu	411

A.5. Dynamika i ogólne własności operatorów pola	413
A.5.1. Równanie Heisenberga i interpretacja operatora pola	413
A.6. Lokalna oś kwantowania spinu	415
A.7. Stany dwucząstkowe: singlet i tryplet spinowy – ćwiczenia	416
A.8. Przykłady wyrażeń na wielkości fizyczne	418
A.8.1. Operator pędu układu N cząstek	418
A.8.2. Hamiltonian nieoddziałujących cząstek	419
B. Modele w reprezentacji II kwantowania	422
B.1. Ogólna postać hamiltonianu w II kwantowaniu	422
B.2. Model orbitalnie zdegenerowanych fermionów	426
B.3. Model sieci Andersona i granica sieci Kondo (model $s-d$)	428
C. Zasadnicze elementy fizyki statystycznej wykorzystane w tekście – uwagi głównie metodologiczne	431
C.1. Uwaga o rozkładzie Boltzmana	431
C.2. Rozkład kanoniczny (Gibbsa)	432
C.3. Duży rozkład kanoniczny	434
C.4. Założenia teorii Landaua przejść fazowych	436
C.5. Kwantowe przejścia fazowe	440
C.5.1. Funkcjonał Landaua–Hertza	441
D. Transformacja kanoniczna modelu Hubbarda w model $t-J$	444
Wykaz literatury	448
Skorowidz	456
Źródła zdjęć	462

Podstawy: układy wielocząstkowe jako gazy kwantowe

Istotą fizyki materii skondensowanej na poziomie fundamentalnym jest kwantowe zrozumienie własności materiałów, cieczy kwantowych i innych układów wielocząstkowych, a także ich własności fizycznych i zachodzących w nich przejść fazowych.

W części pierwszej książki dokonujemy przejścia od stanów kwantowych pojedynczych mikrocząstek do stanów N cząstek, zarówno dla stanu podstawowego (temperatura $T = 0$), jak i dla stanu termodynamicznego ($T > 0$). Przede wszystkim omawiamy statystyki kwantowe Fermiego–Diraca i Bosego–Einsteina na przykładach gazu idealnego i słabo oddziałującego. Podajemy przykłady stanów kolektywnych, takich jak ciekły hel, stan gazowy niektórych gwiazd, kondensat Bosego–Einsteina oraz kwantowy gaz (i ciecz) Halla. Wszystkie z nich są przedstawione w terminach gazu kwantowego jako najprostszej ich reprezentacji. Przedstawione koncepcje stanowią **elementarz** języka kwantowego opisu układów złożonych z bardzo wielu cząstek.

Omawiamy też pokrótce niestabilności gazu elektronowego spowodowane odpychającym oddziaływaniem kulombowskim pomiędzy elektronami. Jest to tzw. *niestabilność Motta–Wignera* prowadząca do transformacji gazu w układ zlokalizowanych stanów atomowych i *vice versa*, przy zmianie gęstości cząstek w układzie, a więc np. pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego wywieranego na układ.

Przez długi okres rozwoju fizyki materii skondensowanej uważano, że badania gazów idealnych są czysto modelowe. Pogląd ten uległ radykalnej rewizji w roku 1995, kiedy wykryto kondensację Bosego–Einsteina praktycznie nieoddziałujących atomów w odpowiednio preparowanej pułapce optycznej. Także, jak zobaczymy, zastosowanie koncepcji gazu fermionowego w astrofizyce prowadziło do wprowadzenia fundamentalnych koncepcji gwiazdy neutronowej (1931) czy białego karła. W fizyce ciała stałego wprowadzenie koncepcji kwantowego gazu elektronowego (1926–32) prowadzi do opisu podstawowych własności prostych metali i półprzewodników. Jest ona także przydatna przy opisie całkowitego kwantowego efektu Halla. Gazy kwantowe stanowią więc nie tylko modelowy punkt wyjścia do opisu układów naszego świata materialnego, ale także są przedmiotem eksperymentalnych testów fundamentalnych koncepcji fizycznych.

Przedmiot rozważań i podstawowe własności kwantowe: omówienie jakościowe

W tym rozdziale wprowadzamy, w sposób jakościowy, dziedzinę naszych rozważań, a także przechodzimy stopniowo od opisu kwantowego pojedynczych cząstek do opisu gazu lub cieczy kwantowej tych mikrocząstek. Do określenia tej dziedziny wrócimy ponownie w części III, gdy omawiać będziemy bardziej konkretnie fazy kolektywne, takie jak magnetyki, nadprzewodniki czy też układy nadciekłe.

1.1. Czym zajmuje się ta dziedzina?

Na początku należy określić przedmiot *fizyki materii skondensowanej* jako dziedziny dotyczącej układów i stanów makro, z pogranicza fizyki ciała stałego, inżynierii materiałowej, a także astrofizyki czy biofizyki. Materia skondensowana to układy wieloatomowe lub wielocząstkowe o specyficznych własnościach kolektywnych w skali mikro- i makroskopowej. Z punktu widzenia koncepcyjnego, ta dziedzina stanowi połączenie fizyki stanów kwantowych (często wielocząstkowych) z elementami fizyki statystycznej (rozkłady cząstek po energiach, koncepcja entropii) oraz elektrodynamiki klasycznej (np. własności dielektryczne), kwantowej (np. nadprzewodnictwo), a nawet hydrodynamiki kwantowej (nadciekłość). Poza tym wprowadzamy pewne specyficzne koncepcje i modele. Typowe układy badane w fizyce materii skondensowanej to:

- ciała stałe (w tym kryształy, związki międzymetaliczne), układy niejednorodne (takie jak ciała amorficzne) oraz zimne atomy w sieciach optycznych;
- ciecze, w tym ciecze kwantowe, takie jak ciekły ^3He czy ^4He oraz nadprzewodniki; także gwiazdy neutronowe i kwantowe ciecze Halla;
- gazy kwantowe, w tym gaz elektronów w metalu, spulapkowane kondensaty atomowe czy gaz fotonów we wnęce kwantowej;
- układy magnetyczne, w tym wykazujące magnetyzm spinowy i orbitalny elektronów oraz półprzewodniki i nadprzewodniki, w tym ferro- i antyferromagnetyczne;
- ciekłe kryształy, polimery oraz ogólnie tzw. *miękką materią skondensowaną*;
- plazma kwantowa (w tym plazma kwarkowo-gluonowa – aczkolwiek jest to jak na razie stan hipotetyczny).

Jeśli chodzi o typy własności i zjawisk fizycznych, to należy wymienić:

- stany kwantowe mikro i makro, w tym stany jednocząstkowe oraz tzw. stany kolektywne cieczy kwantowych (także ułamkowy kwantowy efekt Halla);
- przemiany (przejścia) fazowe i kwantowe stany skondensowane związane ze *spontanycznym złamaniem symetrii*, w tym przemiany kwantowe makro: nadprzewodnictwo i nadciekłość, przejścia metal–izolator, przejścia magnetyczne oraz tzw. kwantowe zjawiska krytyczne (przejścia fazowe przy $T = 0$);
- własności równowagowe (w tym termodynamiczne) oraz zjawiska kinetyczne i transportu (nierównowagowe).

Podsumowując, w ramach badań fizyki materii skondensowanej pytamy zarówno o to, do jakiego stopnia zachowują się własności indywidualne (jednocząstkowe) pojedynczych cząstek czy całych atomów w środowisku wielu oddziałujących cząstek, jak i staramy się badać zjawiska *specyficzne*, wynikające z natury wielociałowej układu oddziałujących cząstek (zjawiska czy wzbudzenia kolektywne), a także określić typy przemian fazowych, jak i granice pomiędzy fazami różnego typu.

Taka dyskusja doprowadza nas do pytania: *Co to jest faza* w sensie kolektywnym? Faza w sensie termodynamicznym (makro) określona jest jako jednorodny, stabilny termodynamicznie stan i jest określona przez granicę między fazami (por. część III). W takiej materii mówimy też często o kwantowym stanie skondensowanym, gdyż jest to **kwantowy stan w skali makro** (wyjaśnimy to na przykładach). Te stany w skali makro- oraz mezoskopowej, czy nawet nanoskopowej, są szczególnie istotne w prowadzonych obecnie badaniach fizycznych. Zaczniemy od najprostszej rzeczy, mianowicie od koncepcji kwantowego gazu elektronowego (gazu idealnego fermionów o spinie $S = 1/2$). Trzeba bowiem przebyć długą drogę koncepcyjną, żeby móc zadać podstawowe pytania: co wiąże wyjściowe neutralne atomy w materię skondensowaną? Jak możliwe są przemiany stanów skondensowanych jednych w drugie? Czym różnią się między sobą kwantowe i klasyczne przemiany fazowe? Jak różnicują się układy przy dodawaniu cząstek?

Należy też zapytać, dlaczego mówimy o *materii skondensowanej* zamiast mówić o fizyce układów wielu cząstek? Składa się na to wiele powodów. Po pierwsze, przez pojęcie układu wielu cząstek rozumiemy przede wszystkim kwantowomechaniczne własności układu. Innymi słowy, rozważamy wtedy układ przede wszystkim w kategoriach sił, energii układu i odpowiadających im zasad zachowania. Jest to niewątpliwie zawężone spojrzenie na makroskopowy układ fizyczny tego typu. W rozszerzonym ujęciu wprowadza się pojęcie *entropii* wyrażające liczbę konfiguracji mikro zgodnych z warunkami dotyczącymi danego stanu makro. Dlatego, za Landauem, wprowadzimy pojęcie uogólnionej energii swobodnej (czy funkcji Gibbsa), która oprócz redukcji złożoności układu do opisu termodynamicznego wprowadza także pojęcie *parametru porządku* (w ogólniejszym sensie: *spontanicznego złamania symetrii*, także w aspekcie kwantowym). Takie podejście wychodzi zarówno poza opis mechaniczny, jak i poza jedynie termodynamiczny

w postaci równowagowej funkcji stanu. Dlatego uważamy, że fizyka materii skondensowanej obejmuje zarówno *elementarne* podejście do układów wielocząstkowych, jak i *ogólne* koncepcje takich układów w przybliżeniu ośrodków ciągłych, ale przede wszystkim w ujęciu kwantowym. Jednakże układy ciągłe opisywane na przykład przez teorię sprężystości czy mechanikę klasyczną powinny być studiowane osobno, i to pomimo tego, że zaawansowane rachunki struktury elektronowej i sieciowej dostarczają także wartości na przykład stałych elastycznych czy równowagowych parametrów sieci.

1.1.1. Uwaga: emergentność w prawach Przyrody

W mechanice kwantowej kładziemy nacisk przede wszystkim na prawa dynamiczne rządzące ruchem pojedynczych mikrocząstek (elektronów, protonów, neutronów lub fotonów) albo układów kilkucząstkowych (atomów, cząsteczek) oraz na ich wzajemne oddziaływania. W hierarchii budowy świata fizycznego od strony mikro zstępujemy na coraz niższe stopnie budowy przyrody (atomy → nukleony → kwarki i gluony; elektrony i fotony). Taki opis stanowi podstawę *redukcjonistycznego* opisu przyrody. Jest to opis przez redukcję koncepcji budowy całości Przyrody do tworów coraz bardziej elementarnych i opisu ich dynamiki. Przez prawie cały XX wiek była to doktryna dominująca w fizyce, a przynajmniej w jej części.

Nie jest to jednak doktryna wyłączna w podejściu do opisu przyrody, jak niektórzy chcieliby sądzić. Można powiedzieć, że jest to doktryna genialna, ale niestety za prosta. I to mimo tego że opisuje ona wiele faktów dotyczących struktury Wszechświata nieożywionego: od układów mikro (świat atomowy) do makro (struktury astrofizyczne).

W przypadku układów wielocząstkowych, stanowiących *materię skondensowaną*, pojawiają się **jakościowo** nowe własności i równie fundamentalne koncepcje, których nie ma na poziomie jednocząstkowym. Przykładem takiej własności jest *spontaniczne złamanie symetrii* w układzie, będące podstawową charakterystyką przejścia fazowego. Tutaj podstawowym pojęciem jest koncepcja złożoności (ang. *complexity*).

*Emergentność przyrody*¹ (czyli pojawienie się nowych cech jakościowych na następnym etapie złożoności) polega na tym, że na nowym poziomie złożoności układu pojawiają się dodatkowe własności, nieredukowalne do tych na niższym poziomie. I nie chodzi tylko o proste układy fizyczne. Komórka biologiczna, mózg,

¹Dokładniej, zobacz esej na temat emergentności: P. W. Anderson: More is different, *Science* **177** (1973), 393–6, oraz artykuł „Historical overview of the twentieth century in physics” w zbiorze: *Twentieth Century Physics*, red. L. M. Brown et al. (1995), vol. III, s. 2017–32, Institute of Physics, Bristol; przeciwny (redukcjonistyczny) punkt widzenia: S. Weinberg, tamże, s. 2033–40. Porównaj także J. Spałek, Emergentność w prawach Przyrody i hierarchiczna struktura nauki, *Postępy Fizyki* **63**, Nr 1 (2012), s. 9–18.

organizm czy całe społeczeństwo to kolejne etapy budowy hierarchicznej tej złożoności. Wszystkie są co najmniej równie ważne, jeśli nie ważniejsze niż rozpatrywane przez nas (najczęściej) proste struktury fizyczne, takie jak cząsteczki czy inne proste układy wielocząstkowe (lub wieloatomowe). W fizyce mówimy o emergencji przyrody w tym sensie, że obserwujemy skoki ewolucyjne w koncepcjach od poziomu najbardziej elementarnego (układy cząstek kwantowych), aż do układu biologicznego takiego, jakim jest nasz mózg².

Jednym z największych osiągnięć fizyki układów fundamentalnych ostatniego ćwierćwiecza jest zastosowanie koncepcji i metod fizyki materii skondensowanej do specyficznej symetrii i dynamiki układów cząstek elementarnych. Okazuje się, że przy skrajnie wysokich energiach oddziaływań możliwa jest produkcja bardzo wielu cząstek. Układy takie jak wczesny Wszechświat czy plazma kwarkowo-gluonowa mają ekstremalnie dużą gęstość, a więc tworzą materię skondensowaną, to jest układy o prawie nieskończonej liczbie stopni swobody. Spontaniczne złamanie symetrii i związany z nią *bozon Higgsa* są wówczas typowymi zjawiskami emergentnymi. Językiem opisu tych układów jest wówczas język *relatywistycznej kwantowej teorii pola*, która jednoczy metody opisu takiej kwantowej materii na wszystkich skalach energii. Zanim jednak tam dotrzemy, musimy poznać wpieryw własności materii w naszej skali doświadczenia, czyli układy skondensowane opisywane za pomocą fizyki nierelatywistycznej. Tym bardziej, że pełnią one rolę standardowych układów ze złamaniem symetrii, dla których można dokonać pełnej ilościowej weryfikacji doświadczalnej zaawansowanych koncepcji teoretycznych.

1.2. Kwantowa natura gazu bozonów i fermionów

Już na początku XX wieku fizycy tacy jak Paul Drude, Hendrik A. Lorentz czy Albert Einstein zdawali sobie sprawę z tego, że metale, takie jak miedź, złoto, srebro czy platyna zawierają *gaz swobodnych elektronów*, który jest zanurzony w sieci krystalicznej jonów dodatnich ich macierzystych atomów, które z kolei stabilizują ten naładowany gaz. Te elektrony, zwane walencyjnymi, pochodzą z zewnętrznych powłok neutralnych atomów, jeśli układ tworzy stabilny kryształ o własnościach metalicznych. Jednakże jeżeli mamy jeden mol materiału ($N_{Av} \simeq 6,023 \cdot 10^{23}$ atomów), to w najprostszy metalu powinniśmy mieć N_{Av} kationów Kt^+ oraz N_{Av} elektronów e^- . Zatem w wysokich temperaturach, w których możemy myśleć o klasycznym gazie, energia termiczna układu powinna zawierać energię ruchu termicznego zarówno jonów, jak i elektronów, i mieć postać

$$3N_{Av}(k_B T)_{\text{kationów}} + 3N_{Av}(k_B T)_{\text{elektronów}} = 6RT, \quad (1.1)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmanna, a $R = k_B N_{Av} \simeq 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ jest uniwersalną stałą gazową. Zatem ciepło molowe prostych metali powinno zawierać wyraz

²Porównaj J. Spałek, w [1].

$$C_{\text{mol}} = \frac{\partial}{\partial T}(6RT) = 6R = 49,86 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}. \quad (1.2)$$

Uwolnienie bowiem przez każdy atom swobodnego elektronu powinno zwiększać liczbę stopni swobody o trzy i w efekcie ciepło molowe elektronów powinno dawać wkład $3R$. Tymczasem granica wysokotemperaturowa C_{mol} (to jest dla $T \gtrsim 500 - 600 \text{ K}$) zarówno dla prostych metali, jak i dla izolatorów wynosi jedynie około $3R$. Z faktu, iż w izolatorach wkład do C_{mol} daje tylko sieć (bo nie ma elektronów swobodnych), wnosimy, iż w metalach brakuje wkładu pochodzącego od elektronów³. Co się z nim stało? Czy następuje wzajemne blokowanie się elektronów tak, że nie uczestniczą one we wzbudzeniach termicznych? Już taki prosty przykład uzmysławia nam, że musimy sięgnąć głębiej do własności materii na poziomie mikro. Odpowiedź na te pytania uwzględnia kwantową naturę tego gazu, gdyż efekt związany jest z *zakazem Pauliego*, jak to objaśnimy na końcu tego rozdziału. To przykład podstawowej własności fermionów, które omówimy w następujących rozdziałach.

Inny przykład stanowi gaz fotonów w stanie równowagi, uwięziony w rozgrzanej, prawie zamkniętej wnęce. Z kursu klasycznej elektrodynamiki wiemy, że fale elektromagnetyczne mogą się wzajemnie przenikać, nie przeszkadzając sobie wzajemnie (oczywiście w optyce nieliniowej przestaje to być słuszne). Jednakże nawet w tym przypadku nie mamy do czynienia z klasyczną zasadą ekwipartycji energii w niskich temperaturach. Rozwiązanie tego problemu zostało odgadnięte przez Maxa Plancka (1900) i stanowi jedno z podstawowych źródeł powstania fizyki kwantowej i kwantowej statystyki Bosego⁴. Tę kwestię omówimy dokładniej w rozdziale 5. Te dwa elementarne przykłady uświadomiły fizykom na początku XX wieku, że początkująca wtedy fizyka statystyczna zazębia się z naturą stanów pojedynczych cząstek. Potem przyszły inne przykłady.

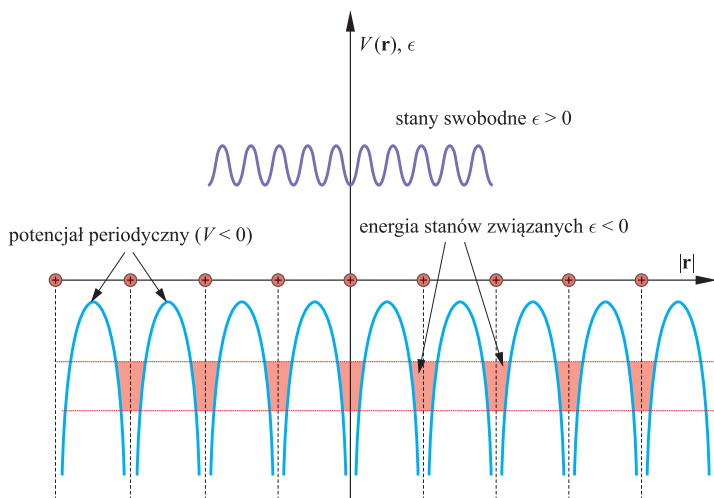
1.3. Skąd bierze się gaz idealny? (opis jakościowy)

Poniżej rozpatrzmy dwa przykłady przydatności koncepcji gazu kwantowego mikrocząstek. Z kursu mechaniki kwantowej wiemy, że elektrony tworzą z ich ma-

³Pominęliśmy tutaj entropię pochodzącą od spinowych stopni swobody zarówno elektronów, jak i kationów. Na te koncepcje było jeszcze wtedy za wcześnie.

⁴Statystykę fotonów prowadzącą do rozkładu Plancka podał Satyendra Nath Bose w 1923 r., a nieco później Albert Einstein (1925) uogólnił ją na przypadek cząstek materialnych, czyli o masie spoczynkowej $m_0 \neq 0$. Mało znany jest fakt, iż polski uczyony – Władysław Natanson (profesor UJ) już w 1911 r. wprowadził taką statystykę i wyprowadził z niej rozkład Plancka. Statystykę tę wprowadził, zakładając *nirozróżnialność fotonów*, którą omówimy osobno. Jest to jedna z najbardziej nietrywialnych koncepcji fizyki kwantowej, na równi z zasadą nieoznaczoności Heisenberga. Należy nadmienić, iż A. Einstein wprowadzając koncepcję fotonów (1905) jako cząstek (kwantów) światła, był w stanie opisać efekt fotoelektryczny, ale nie mógł wyprowadzić jednocześnie własności statystycznych gazu fotonów, czyli rozkładu Plancka, gdyż nie znał *zasady nierozróżnialności cząstek* prowadzącej m.in. do poprawnej statystyki tego gazu (innej niż statystyka Boltzmanna).

cierzystymi jądrami atomowymi stany związane. W atomach wieloelektronowych mówimy o jonach dodatnich i elektronach walencyjnych (zewnątrznych) i rdzeniowych (wewnętrznych)⁵. W naszym przypadku, kiedy mamy układ wielu atomów tworzących sieć krystaliczną, mówimy o stanach związanych elektronu walencyjnego w atomie jako o *stanach zlokalizowanych na atomach*. Innymi słowy, wyjdziemy od koncepcji atomów i zajmujemy się elektronami najbardziej zewnętrznymi w tych atomach. Powstaje pytanie, czy są to jedyne możliwe stany tych elektronów przy obecności innych atomów w otoczeniu? Otóż nie, jak to wynika z następującego prostego rozumowania zilustrowanego na rysunku 1.1 dla przypadku sieci w postaci łańcucha liniowego jonów (kryształu jednowymiarowego).



Rysunek 1.1. Schematyczny wykres energii potencjalnej $V(r)$ pochodzącej od dodatnich jonów rozmieszczonych w periodycznej sieci jednowymiarowej, „widzianej” przez pojedynczy elektron oraz możliwe stany związane tego elektronu (obszary zakresowane) z energią $\epsilon < 0$. Ignorujemy tutaj obecność innych elektronów. Oprócz tego istnieją wysoko wzbudzone stany prawie swobodne z $\epsilon > 0$. Stany związane są opisane przez modulowaną falę płaską, jak to dokładnie opiszemy w części II. Po uwzględnieniu oddziaływania między cząstkami okaże się, że te elektrony będą opisywane jako **kwazicząstki** (porównaj część III)

Stan o energii $\epsilon < 0$, jak zwykle, oznacza stan związany. W przypadku periodycznego ułożenia jonów może się zdarzyć, że pojedynczy elektron oddziałuje w równym stopniu ze swoim macierzystym jonem (najbliższym), jak i z sąsiednimi jonami, gdyż znajdują się one w odległości tego samego rzędu co rozmiar

⁵Podział na elektrony walencyjne (swobodne) i rdzeniowe (związane na stałe z atomem) jest dość arbitralny. Zwykle uważamy za elektrony walencyjne te, które dają wkład do energii wiązania w kryształach (w tym sensie, że ich uwzględnienie daje zdecydowaną większość energii wiązania). Obecne metody obliczeniowe **energii kohezji kryształu** często uwzględniają wszystkie elektrony, ale podejście to, jakkolwiek ważne ilościowo, jest czysto numeryczne i nie daje poczucia prostoty opisu, więc nie będziemy go tutaj omawiać.

funkcji falowej elektronu (np. dla struktury prostej kubicznej jest $z = 8$ sąsiadów). Dynamika takiego stanu może wyglądać ciekawie; jak to pokażemy później, jest on opisany modulowaną falą płaską materii mającą maksima amplitudy w miejscach, gdzie ulokowane są poszczególne jony (Bloch, 1927). Są to stany związane ($\epsilon < 0$) **zdelokalizowane**, gdyż elektron obniża swoją dodatkową energię przez to, że korzysta w tym stanie z przyciągającej siły **wszystkich** jąder atomowych (w naszym przykładzie jonów). Wykazanie stabilności tych ostatnich stanów należy do jednego z zasadniczych zadań fizyki ciała stałego (także wtedy, gdy uwzględnimy się destrukcyjny w tym przypadku wpływ odpychania innych elektronów obecnych w tym kryształ, a także ruch termiczny jonów). Na razie założymy, że takie stany jednocząstkowe opisywane przez modulowane fale płaskie istnieją, a w części II objaśnimy bardziej szczegółowo, jaki mają one charakter i jakie się pojawiają specyficzne modyfikacje opisu, które różnią fale Blocha od tych w postaci fali płaskiej.

Zauważmy od razu, że jeśli w takim potencjale periodycznym mamy do czynienia z ruchem postępowym elektronu, to niektóre z liczb kwantowych ($n l m$) dla stanów atomowych powinny zostać zastąpione przez podstawową charakterystykę ruchu postępowego – **pęd cząstki**. To niesie za sobą zasadniczą zmianę sposobu opisu. Energie ruchu obrotowego i postępowego w mechanice kwantowej się dopełniają. Dlatego opis ruchu przez ośrodek wyłącznie za pomocą pędu oznacza, że ruch obrotowy jest pomijany (stany Blocha powstają wtedy ze stanów $1s$ atomowych: $n = 1, l = m = 0$. Są to zatem stany modelowe). Pojęcie pędu elektronu w układach z dyskretną symetrią translacyjną (sieciową) narzuconą przez jony nie jest tak proste, jak w przypadku cząstek poruszających się w pustej przestrzeni, kiedy to każdy punkt w przestrzeni jest równoważny *a priori*.

Możemy zatem powiedzieć, że o ile wprowadzenie pojęcia gazu kwantowego fotonów we wnęce, będącej dobrym przybliżeniem ciała doskonale czarnego, dobrze odzwierciedla sytuację, to pojęcie gazu elektronowego w metalu nie jest już takie trywialne. W tym drugim przypadku należy mówić raczej o kwantowej cieczy elektronowej zanurzonej w naczyniu, które stanowi szkielet jonów dodatnich. Zaskakującą cechą prostych układów skondensowanych jest to, iż da się je rozdzielić na podukłady lub wręcz opisać za pomocą obiektów o prostych własnościach gazu kwantowego lub prostej cieczy kwantowej, o której powiemy dokładniej dopiero w części III.

1.4. Elementarna mechanika kwantowa: „wyprowadzenie” równania Schrödingera i kwantowanie stanów w gazie idealnym

Koncepcja gazu idealnego (fermionów, bozonów lub też ich mieszanin) nadaje się wspaniale do prześledzenia prostego, heurystycznego rozumowania, które pro-



Louis de Broglie (1892–1987), twórca hipotezy falowej natury cząstek (1923), dającej początek mechanice falowej cząstek materialnych

wadzi nas do równania falowego Schrödingera dla pojedynczego elektronu w przypadku nierelatywistycznym. Natura kwantowa gazu bierze swój początek w naturze kwantowej tworzących go mikrocząstek nieoddziałujących między sobą. Zaczniemy od zgadniętej przez de Broglie'a (1923) relacji pomiędzy energią E i pędem \mathbf{p} cząstki a częstotliwością ω i wektorem falowym \mathbf{k} przypisanej jej fali materii:

$$E = \hbar\omega = h\nu, \quad \mathbf{p} = \frac{h}{\lambda}\mathbf{n} = \hbar\frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{n} \equiv \hbar\mathbf{k}, \quad (1.3)$$

gdzie \mathbf{n} jest wersorem w kierunku propagacji fali materii, który może mieć dowolny kierunek. Innymi słowami, po lewej stronie mamy charakterystyki cząstki (E , \mathbf{p}), a po prawej charakterystyki fali – częstotliwość ν lub częstota $\omega = 2\pi\nu$ oraz długość fali λ lub wektor falowy⁶ \mathbf{k} . Po ostatnim znaku równości wprowadziliśmy wektor $\mathbf{k} \equiv (2\pi/\lambda)\mathbf{n}$. Wielkość tę nazywamy *wektorem falowym*, gdyż wiążemy ją z wektorową naturą pędu cząstki,

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad \text{gdzie} \quad \frac{\mathbf{p}}{p} \equiv \mathbf{n}, \quad (1.4)$$

a $\mathbf{p} = |p|$.

Dla cząstki swobodnej jej energia kinetyczna ma postać

$$E_{\mathbf{p}} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (1.5)$$

i wobec tego w obrazie falowym mamy

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2. \quad (1.6)$$

Relację tę nazywamy *relacją dyspersji* (w tym przypadku dla fali materii). Za-uważmy, że prędkość grupowa tej fali

$$\mathbf{v}_g \equiv \frac{d(\omega_{\mathbf{k}})}{d\mathbf{k}} = \frac{\hbar}{m}\mathbf{k} \quad (1.7)$$

⁶Przez takie stwierdzenie rozumiemy, że E oraz \mathbf{p} opisujemy za pomocą równań Newtona i pokrewnych (Lagrange'a czy Hamiltona), a ω i \mathbf{k} za pomocą równania falowego. Jest to w gruncie rzeczy rozróżnienie XIX-wieczne, ale dalej trudno nam sobie z nimi poradzić.



Erwin Schrödinger (1887–1961), twórca kwantowej mechaniki falowej (1926). Także autor przełomowej książki *Czym jest życie?*

zależy od długości fali. Znajomość $\omega_{\mathbf{k}}$ nam nie wystarcza, ponieważ równaniem dynamicznym określającym jej propagację jest tzw. równanie falowe, z którego powinna wynikać relacja dyspersji (1.6). Załóżmy więc, że fala materii jest najprostszej postaci, czyli że **jest monochromatyczną falą płaską**. W jednym wymiarze jej postać wyraża się następującą zależnością:

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega_k t)} \equiv Ae^{2\pi i(\frac{x}{\lambda} - \nu t)}, \quad (1.8)$$

natomiast w trzech wymiarach

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} \equiv Ae^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E_k t)/\hbar}, \quad (1.9)$$

gdzie A jest amplitudą fali. Zakładając kształt fali materii i jej relację dyspersji, trzeba zatem zgadnąć takie równanie dynamiczne (falowe), dla którego relacja dyspersji (1.6) byłaby wynikiem dla rozwiązania w postaci (1.9). Szukanym równaniem (w trzech wymiarach przestrzennych) jest następujące liniowe równanie różniczkowe:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi. \quad (1.10)$$

To równanie falowe opisuje propagację swobodnej cząstki w postaci fali materii, które można łatwo uogólnić na przypadek, gdy mamy stałą energię potencjalną o wartości V_0 (zakładając addytywność energii w wyjściowym wzorze (1.5)). Możemy teraz napisać

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_0 \quad (1.11)$$

i wtedy równanie falowe przyjmuje postać

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V_0 \Psi. \quad (1.12)$$

W końcu możemy zapostulować **fundamentalne uogólnienie równanie Schrödingera** na przypadek cząstki w polu o energii potencjalnej $V(\mathbf{r})$ jako „proste” uogólnienie (1.12), ze związku $E = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$ bowiem możemy przejść do równania

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(\mathbf{r}) \Psi. \quad (1.13)$$

Powyższe, zależne od czasu *równanie falowe Schrödingera*⁷ (1926) stanowi jedno z fundamentalnych równań określających dynamikę pojedynczych mikrocząstek (nierelatywistycznych i bez spinu) umieszczonych w zewnętrznym polu o energii potencjalnej $V(\mathbf{r})$. Jak widzieliśmy, jego „wyprowadzenie” opiera się na heurystycznych relacjach de Broglie’a (1.3), stanowiących odwrócenie łańcucha rozumowania Einsteina, który wprowadził pojęcie cząstek (fotonów) dla fal elektromagnetycznych. Nawiasem mówiąc, na takich odwróceniach rozumowań i uogólnieniach zasadza się indukcyjna konstrukcja praw fizycznych. Podkreślimy też, że postulowany uzupełniający (*komplementarny*) opis falowy cząstek i cząstkowy (fotonowy) fal elektromagnetycznych, to opisy wprowadzone *ad hoc*, które zostały następnie pięknie potwierdzone w eksperymentach z dyfrakcją elektronów jako fal (Davisson i Germer, 1928) oraz fotonów jako cząstek (Natanson, 1910; Bose, 1923). Nie oznacza to jednak, że wszystko tu rozumiemy, jak się już wkrótce przekonamy.

W praktyce postępujemy odwrotnie: postulujemy równanie (1.13), a relację (1.3) otrzymujemy jako wynik teorii. Wprowadzenie równania falowego (1.13) nie rozwiązuje całości problemu, gdyż musimy umieć przenieść koncepcję klasycznej trajektorii cząstki $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}(t)$, na przykład o pędzie $\mathbf{p}(t)$, na funkcję falową $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)$. Jak wiemy z kursu mechaniki falowej, taka relacja jest możliwa jedynie w sensie statystycznym (wprowadzonym także dla pojedynczej cząstki!), co realizuje się poprzez dodatkowy, fundamentalny *postulat Borna*, że $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w jednostce objętości zawierającej punkt \mathbf{r} w chwili⁸ t . Przy takiej interpretacji fizycznej funkcja falowa określona jest z dokładnością do czynnika fazowego $e^{i\varphi}$, gdzie φ jest dowolną stałą. W przypadku fali materii reprezentującej cząstkę swobodną (fala płaska) całkowanie po całkowitej objętości układu V prowadzi dla $V(\mathbf{r}) \equiv 0$ do relacji (warunku normalizacyjnego)

$$\int_V d^3r |\Psi|^2 = |A|^2 V = 1, \quad (1.14)$$

gdzie A to czynnik normalizacyjny funkcji Ψ . Ostatecznie mamy

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t + \varphi_0)\right), \quad (1.15)$$

gdzie φ_0 jest dowolną stałą fazą. Zauważmy, że całka ma skończoną wartość tylko

⁷Podkreślimy, że zapis równania (1.10) bądź (1.13) wymaga pojawienia się liczb zespolonych. Zatem funkcja falowa Ψ będzie na ogół funkcją zespoloną. Równanie Schrödingera, jak każde fundamentalne równanie fizyczne, jest w gruncie rzeczy *odgadnięte*; jego przydatność ujawnia się poprzez unifikującą zasadę fizyczną poprzednich hipotez (de Broglie’a i ważności hamiltonianu jako energii układu także w tej nowej sytuacji).

⁸Taki postulat usuwa dowolność do stałej proporcjonalności ($\Psi \rightarrow a\Psi$) w równaniu liniowym (1.13). Innymi warunkami ujednoznaczniającymi funkcję falową są warunki brzegowe i początkowe, które dostosowują rozwiązanie ogólne równania (1.13) do konkretnej sytuacji fizycznej.

dla objętości skończonej $V < \infty$, co będziemy konsekwentnie zakładać, żeby uniknąć komplikacji zarówno formalnych, jak i fizycznych.

W tym momencie na miejscu będzie wprowadzenie ważnej uwagi metodologicznej. A mianowicie, stałą A wyznaczyliśmy z warunku (1.14), wprowadzonego ekstraję, a nie z warunków brzegowych⁹. Po drugie, rozwiązanie (1.15) jest rozwiązaniem periodycznym, które respektuje jednorodność przestrzeni w dwojaki sposób:

- $|\Psi|^2 = \text{const}$, stąd $A = A \exp(i\varphi_0)$, gdzie φ_0 jest dowolną stałą fazą.
- Każdy punkt przestrzeni partycypuje w propagacji fali materii na równych prędkościach (w określonym punkcie funkcja falowa jest periodyczna w czasie oraz w określonej chwili t funkcja jest periodyczna w \mathbf{r}).

Można jednak zapytać: co z zachowaniem funkcji falowej poza objętością V kryształu? Taka konieczność dookreślenia funkcji falowej wynika bowiem chociażby z tego, że zgodnie z zasadą nieoznaczoności mamy niezerowe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu na zewnątrz układu. Zatem problem warunków brzegowych jednak się pojawia! Trzeba je uwzględnić w konkretnych przykładach, a zwłaszcza gdy mamy nietrywialną dynamikę przy powierzchni układu.

1.5. Kwantowanie geometryczne wektora falowego (pędu) fal materii i wybór warunków brzegowych

Warunki brzegowe określają nam dozwolony kształt fal materii z wielu możliwych rozwiązań (analogicznie jak brzegi określają dozwolone mody drgań struny zamocowanej na jej końcach). W ogólności, **warunki brzegowe** można zaimplementować na kilka sposobów. Wierzmy, że zachowanie układu bardzo wielu cząstek składa się na własności stanu makro i nie zależą one od wybranych warunków brzegowych. Poniżej podajemy kilka typowych sposobów wyboru warunków brzegowych.

a) Periodyczne warunki brzegowe

Najprostszym rozwiązaniem **zakładającym** równoważność wszystkich punktów wnętrza objętości V jest wprowadzenie tzw. **periodycznych warunków brzegowych**, zwanych też **warunkami Borna–von Kármána**. Jeśli rozmiar układu jest

⁹Należy nadmienić, że początkowo Schrödinger zakładał, iż warunek (1.14) wyznacza całkowity ładunek cząstki „rozłożony” w całej fali. Takie rozumowanie zostało odrzucone po krytyce tej koncepcji przez Bohra i Heisenberga. Obecnie uważa się, że warunek (1.14) to normalizacja rozkładu prawdopodobieństwa wprowadzonego przez Borna. Jednakże, w ten sposób uważamy, że zasada przyczynowości w sensie klasycznym jest niespełniona w sposób ewidentny, gdyż cząstka w danej chwili może być znaleziona gdziekolwiek w objętości układu.

zadany przez objętość $V = L_1 L_2 L_3$, to warunki brzegowe dla fal materii cząstki przybierają postać¹⁰

$$\Psi_{\mathbf{k}}(x_i) = \Psi_{\mathbf{k}}(x_i + L_i), \quad \forall i = 1, 2, 3, \quad (1.16)$$

czyli że mamy do czynienia wyłącznie z periodycznymi rozwiązaniami w każdym wymiarze przestrzennym z osobna, o periodyczności równej co najmniej rozmiarowi układu L_i w i -tym kierunku. Ważność warunków brzegowych (1.16) wynika z faktu, iż rozwiązania przy takich warunkach są w postaci fal biegnących, a te z kolei dostarczają poprawnego języka do opisu przewodnictwa elektrycznego z uwzględnieniem procesów rozproszeniowych tych fal. Stosując te warunki do rozwiązania (1.15), otrzymujemy skwantowane (dyskretne) wartości składowych wektora falowego dla fal płaskich rozchodzących się w skończonej objętości V , zarówno dla stanów gazu, jak i dla fal Blocha, w postaci

$$k_i = n_i \frac{2\pi}{L_i}, \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1.17)$$

Uważamy, że w granicy $L_i \rightarrow \infty$ zmienna k_i może przyjmować wartości ciągłe z przedziału $(-\infty, +\infty)$, a stan $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ staje się nienormalizowalny. Dlatego też będziemy zakładali konsekwentnie, że układ ma wymiary skończone ($L_i < \infty$), a ponadto często, że $L_1 = L_2 = L_3 = L$. Zatem przy warunkach brzegowych (1.16) rozwiązaniem są fale materii biegnące przez układ w kierunku \mathbf{n} wyznaczonym przez trzy skwantowane wartości współrzędnych wektora $\{k_i / (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}\}_{i=x,y,z}$. W tym języku będzie łatwo opisać różne procesy propagacji i rozpraszania w gazie kwantowym. Zauważmy też, że z fizycznego punktu widzenia te warunki brzegowe oznaczają, iż powinniśmy rozważać tylko wzbudzenia periodyczne o długości fali co najwyżej równej L , gdyż w przeciwnym razie fale materii z $\lambda > L$ nie prowadziłyby do równoważności drgań wszystkich punktów ośrodka objętości $V = L^3$ (niektóre punkty „drgałyby” inaczej niż reszta). Ponadto, długości fali materii czy drgań atomowych λ nie mogą być mniejsze od pewnej charakterystycznej wielkości $\lambda < a$, gdzie a jest odległością między atomami (tzw. *stałą sieciową*). Dlatego też mamy ograniczenie na długość fali materii zarówno od góry: $\lambda \leq \lambda_{\max} = L$, jak i od dołu: $\lambda \geq \lambda_{\min} = a$. Jeśli zatem $L_i = N_i a$, to

$$k_i = \frac{n_i}{N_i} \frac{2\pi}{a}, \quad (1.18)$$

i wobec tego wartość maksymalna $|n_{i \max}| \leq N_i$. To ostatnie ograniczenie zostanie sprecyzowane wtedy, gdy będziemy mówili o **strefach Brillouina**, czyli o dozwolonych wartościach wektora falowego \mathbf{k} fal materii Blocha w sieci krystalicznej.

¹⁰Te warunki stosuje się zwykle wtedy, gdy rozważamy propagację fal materii w układzie atomów rozmieszczonych periodycznie w przestrzeni (np. w kryształach) – i my tak właśnie będziemy robili. Takie warunki brzegowe wprowadza się jednak nie tylko dla elektronów rozchodzących się w sieci jonów, ale także dla gazów fotonów, drgań sieci itp.

Jednakże już obecnie można zauważyć, że skoro

$$|k_i| \in \left[\frac{2\pi}{\lambda_{\max}} = \frac{2\pi}{L_i} = \frac{1}{N_i} \frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{\lambda_{\min}} = \frac{2\pi}{a} \right] \quad (1.19)$$

przyjmuje N_i niezerowych wartości oraz wartość $k_i = 0$, to także można wybrać N_i niezależnych wartości k_i w następujący sposób:

$$k_i = \frac{2\pi}{N_i a} \left(-\frac{N_i}{2}, -\frac{N_i}{2} + 1, \dots, -1, 0, 1, 2, \dots, \frac{N_i}{2} - 1 \right), \quad (1.20)$$

gdyż zakładamy, że zarówno wektor falowy \mathbf{k} , jak i $-\mathbf{k}$ są dopuszczalne.

Widać, że w takiej notacji $L_i = N_i a$, natomiast całkowita liczba atomów N w tej sieci kubicznej zadana jest przez warunek¹¹ $N = N_1 N_2 N_3$. Zatem w sytuacji $N_1 = N_2 = N_3$ mamy $N_i = N^{1/3}$.

Łatwo zauważyć, że niektóre z energii własnych w przypadku idealnego gazu

$$\epsilon \equiv \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^3 k_i^2, \quad (1.21)$$

są zdegenerowane i to silnie (dla $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \gg 1$). Przez „degenerację” rozumiemy, że jednej wartości energii odpowiada wiele stanów kwantowych określonych przez wartości (k_x, k_y, k_z) . Wynika to z tego, że energia jest zależna tylko od sumy $(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$, natomiast stan kwantowy jest określony przez pojedynczą trójkę liczb kwantowych $(k_{xn_1}, k_{yn_2}, k_{zn_3})$. Dlatego też ze względu na to, że do pojedynczej wartości własnej przynależy bardzo dużo stanów, należy wtedy zdefiniować **gęstość stanów** w przestrzeni pędów (wektora falowego) oraz jako funkcję energii, co zrobimy w następnym podrozdziale.

b) Warunki brzegowe „słabego”/„silnego” ograniczenia

Warunki brzegowe „słabego ograniczenia” to $\frac{\partial \Psi_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{n}}|_S \equiv 0$, gdzie \mathbf{n} jest normalną do powierzchni ograniczającej S układu, natomiast warunek „silnego ograniczenia” to $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|_S \equiv 0$. W pierwszym przypadku rozwiązanie może być także zdefiniowane na zewnątrz układu, w drugim jest ściśle ograniczone do wnętrza lub na zewnątrz układu.

W obu przypadkach rozwiązaniami równania Schrödingera są fale stojące, gdyż zawierają superpozycję fali biegnącej i odbitej od powierzchni S (w pierwszym

¹¹To, że całkowita liczba stanów wynosi N , wynika z faktu, że albo opisujemy układ przez N stanów atomowych (na przykład 1s), albo przez N stanów pędowych $\{p_i\}$, gdyż wymiar przestrzeni Hilberta (liczba stanów bazowych, czyli stopni swobody) nie może się zmienić przy zmianie sposobu opisu (wyborze stanów bazowych). Obszar w przestrzeni \mathbf{k} zawierający te N stanów podług kwantowania (1.20) nosi nazwę pierwszej lub zredukowanej strefy Brillouina. Zauważmy, iż pojęcie strefy Brillouina (i kwantowania wektora falowego \mathbf{k}) znika, gdy przechodzimy do granicy $a \rightarrow 0$, czyli gdy mamy granicę ośrodka ciągłego.

przypadku fala materii wnika także częściowo do próżni bez zmiany fazy, natomiast w drugim przypadku następuje zmiana fazy fali odbitej o π z węzłem fali stojącej na powierzchni ograniczającej).

c) Warunki brzegowe mieszane

W ogólności, zastosować można tzw. warunki brzegowe mieszane: $(\alpha + \frac{\partial}{\partial n})\Psi|_S = 0$, gdzie α jest stałą o wymiarze odwrotności długości¹² charakteryzującą powierzchnię ograniczającą (efektywną grubość warstwy powierzchniowej). Wprowadzamy tego typu warunki brzegowe, gdy jesteśmy zainteresowani **stanami powierzchniowymi** cząstek. W takim przypadku dla $|\alpha| < \infty$ musimy jednak dodać warunek znikania funkcji falowej w nieskończoności, gdyż wynika on np. z faktu związania cząstki w układzie. Problemami tymi nie będziemy się jednak szczegółowo zajmować w tym elementarnym wykładzie, gdyż stanowi to przedmiot badań fizyki powierzchni.

d) Naturalne warunki brzegowe

Naturalne warunki brzegowe określają ciągłość funkcji falowej wraz z jej pierwszymi pochodnymi na brzegu układu. Wtedy funkcja falowa jest funkcją zanikającą wykładniczo na zewnątrz układu przy $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$. Warunki te są stosowane, gdy powierzchnia jest jedynie międzypowierzchnią (ang. *interface*) między dwoma ośrodkami, w których rozchodzi się fala lub też gdy mamy do czynienia ze stanami związanymi w takim niejednorodnym układzie. Tego typu warunki brzegowe zakłada się przy opisie zjawiska tunelowania kwantowego przez granicę dwóch ośrodków.

e) Warunki brzegowe w nanoskopowych układach liniowych

W układach nanoskopowych liniowych (na przykład w nanodrutach monoatomowych) okazuje się, że naturalne warunki brzegowe to

$$\Psi(x + Na) = e^{i\alpha} \Psi(x), \quad (1.22)$$

gdzie:

$$\begin{cases} \alpha = 0 & \text{dla } N = 4n + 2 = 6, 10, 14, 18, \dots \\ \alpha = \pi & \text{dla } N = 4n = 4, 8, 12, 16, \dots \\ \alpha = \pi/2 & \text{dla } N = 4n + 1 = 5, 9, 13, 17, \dots \\ \alpha = 3\pi/2 & \text{dla } N = 4n - 1 = 3, 7, 11, 15, \dots \end{cases}$$

We wszystkich przypadkach $n = 1, 2, 3, \dots$ Czynniki fazowy α można interpretować jako uogólnioną fazę, którą nabywa cząstka po przejściu takiego skończonego

¹²Można wykazać, że stała α jest proporcjonalna do $2m\Delta U/\hbar^2$, gdzie ΔU jest różnicą pomiędzy energią potencjalną elektronu na powierzchni i we wnętrzu (tj. pod warstwą powierzchniową).

układu. Warunki te wymagają dalszych studiów, aby udowodnić, iż spełniają one warunek minimum energii układu nanoskopowego w najprostszych sytuacjach.

Uwaga końcowa: powód wyboru periodycznych warunków brzegowych

W tych wykładach będziemy stosować, ze względu na ich prostotę, głównie periodyczne warunki brzegowe. Jest tak dlatego, że te warunki brzegowe dostarczają opisu stanów elektronowych jako fal biegnących. Jeśli droga cząstek pomiędzy zderzeniami l (tzw. **droga swobodna**) jest znacznie mniejsza od rozmiaru L układu, to zdecydowana większość cząstek „nie czuje” brzegów. W takim przypadku tylko periodyczność układu z okresem stałej sieci a jest istotna, a warunki brzegowe (1.16) ją właśnie wyrażają w najprostszej postaci. Oczywiście, jeśli $l \gtrsim L$, to wtedy detale struktury powierzchniowej układu są bardzo istotne (w takim przypadku mówimy, że cząstka rozchodzi się *balistycznie* przez układ i odbija się od granicy lub przechodzi do drugiego ośrodka, przy czym w tym drugim przypadku są spełnione naturalne warunki brzegowe). Naturalne warunki brzegowe są używane na przykład przy tunelowaniu cząstek przez barierę oddzielającą ośrodki lub nawet w przypadku tunelowania czy odbicia par Coopera na granicy normalny metal–nadprzewodnik; wtedy mamy na przykład do czynienia z bardzo ciekawym zjawiskiem – odbiciem Andrejewa.

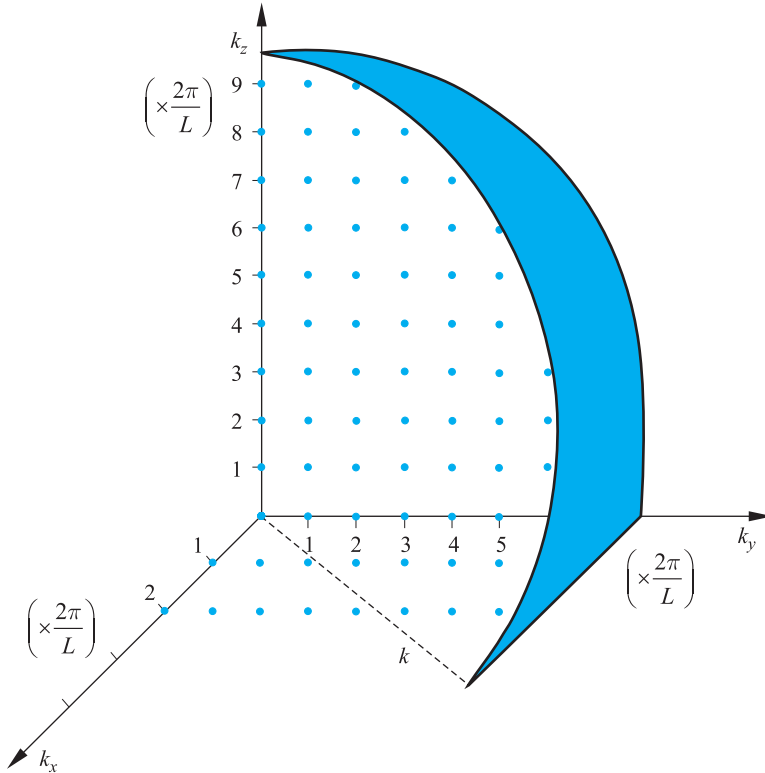
1.6. Gęstość stanów jednocząstkowych w gazie idealnym

W fizyce atomowej mówimy o pojedynczych stanach, czyli o dyskretnych poziomach czy termach. W fizyce materii skondensowanej mówimy o ich grupach, czy wręcz o gęstości stanów kwantowych przypadających na jednostkowy przedział energii. Gęstości te (liczby stanów na jednostkowy przedział energii) dla układów makroskopowych mogą być olbrzymie. Jeśli przyjmiemy, że rozmiary gazu są równe $L_1 = L_2 = L_3 = L$, to jak widzieliśmy w poprzednim podrozdziale, wartości składowych wektora falowego tworzą także prostą sieć kubiczną dozwolonych wartości $\{k_i\}_{i=1,2,3}$, czyli tworzą sieć dozwolonych stanów pędowych $\hbar k_i$, jak to przedstawiono na rysunku 1.2.

Parametr tej sieci punktów $\{k_i\}_{i=1,2,3}$ wyraża się zależnością $b = |k_i - k_{i+1}| = 2\pi/L$, a objętość komórki elementarnej wynosi $(2\pi)^3/V$. Zatem gęstość stanów (punktów) w tej przestrzeni wynosi

$$\frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{8\pi^3}, \quad (1.23)$$

gdyż jest to sieć punktów stanowiących sieć prostą kubiczną. Jest ona jednorodna w dyskretnej przestrzeni wektorów falowych (pędów). Jest tak, gdyż elementarny sześciąt o objętości $(2\pi/L)^3$ zawiera 8 wierzchołków (węzłów sieci), z których



Rysunek 1.2. Sieć kubiczna prosta dozwolonych stanów dla pojedynczych cząstek (np. elektronów) z wektorem falowym o składowych $k_i = n_i(2\pi/L)$. Czasza o promieniu k oddziela obsadzone stany pędowe $\hbar k_i$ od nieobsadzonych; mówimy wtedy, że $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_F$, a wartości $\hbar \mathbf{k}_F$ nazywamy pędem Fermiego

każdy jest wierzchołkiem 8 sześcianów (przypada więc w $1/8$ do jednego takiego kubika). W rezultacie mamy $8 \cdot \frac{1}{8}$ stanów przypadających na objętość $(2\pi/L)^3$. Jeśli dodatkowo wziąć pod uwagę¹³ degenerację spinową $(2S + 1)$ dla cząstek o spinie S , to gęstość stanów $\rho_{\mathbf{k}}$ w przestrzeni \mathbf{k} wynosi

$$\rho_{\mathbf{k}} = (2S + 1) \frac{V}{8\pi^3}, \quad (1.24)$$

gdzie wskaźnik \mathbf{k} oznacza „w przestrzeni pędów”. Zauważmy, że przestrzeń rozpiętą na składowych $\{k_i\}$ możemy nazwać **przestrzenią odwrotną**¹⁴, gdyż osie k_i mają wymiar odwrotności długości. Aby wyznaczyć następnie gęstość stanów jako

¹³Zwykle będziemy przyjmować domyślnie, że spin cząstki wynosi $S = 1/2$, jeśli mamy do czynienia z fermionami. Dla najprostszych bozonów $S = 0$.

¹⁴Ścisłej mówiąc, przestrzeń odwrotna ma wektory bazowe o długości $2\pi/a$ dla struktury prostej kubicznej. Jednak tutaj wprowadzimy wektory bazowe o długości $2\pi/L$ dla poglądowego przedstawienia sieci odwrotnej.

funkcję energii cząstki, obliczymy najpierw liczbę dozwolonych stanów w przedziale $[0, k]$, która dla makroskopowej liczby stanów wynosi

$$N_{[0,k]} = (2S + 1) \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k^3. \quad (1.25)$$

Wprowadziliśmy tutaj objętość kuli w przestrzeni odwrotnej $(\frac{4}{3}\pi k^3)$, gdyż uważamy, że własności w tej przestrzeni nie wyróżniają kierunku¹⁵. Wtedy liczba dN stanów w przedziale $[k, k + dk]$ wynosi

$$dN = (2S + 1) \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk. \quad (1.26)$$

Podstawiając energię cząstek swobodnych $\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$, mamy

$$dk = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \epsilon^{-1/2} d\epsilon. \quad (1.27)$$

Ostatecznie gęstość stanów w gazie idealnym (bozonów lub fermionów o masie m) wynosi

$$\rho(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{4\pi^2} (2S + 1) \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}. \quad (1.28)$$

Zatem dla układu trójwymiarowego gęstość stanów rośnie z pierwiastkiem z energii cząstki. Podstawiając zależność $k = (2m\epsilon/\hbar^2)^{1/2}$ do wyrażenia (1.25), otrzymamy wyrażenie na całkowitą liczbę stanów w przedziale $[0, \epsilon]$:

$$N_{[0,\epsilon]} = \int_0^\epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{6\pi^2} (2S + 1) \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{3/2}. \quad (1.29)$$

Zarówno całkowita liczba stanów, jak i gęstość stanów są wielkościami ekstensywnymi ($\sim V$), a pozostałe wielkości wyrażają charakterystyki jednocząstkowe. Liczba stanów rośnie nieliniowo z energią, tak samo jak energia pojedynczych cząstek $\epsilon_{\mathbf{k}}$ w funkcji k .

Zadanie. Porównać gęstość stanów dla cząstek swobodnych w pudle liniowym o rozmiarze L , korzystając najpierw z periodycznych warunków brzegowych, a potem warunków $\Psi(x)|_S = 0$.

Wskazówka: W pierwszym przypadku jest ona pozornie dwukrotnie mniejsza. Jest tak dlatego, że w przypadku warunków brzegowych $\Psi|_S = 0$ stanami stacjonarnymi są stojące fale materii (biegnące z wektorem falowym \mathbf{k} i odbite (od powierzchni granicznej) z wektorem falowym $-\mathbf{k}$). Stany te zatem charakteryzujemy przez wektory \mathbf{k} „dodatnie” (dla przypadku jednowymiarowego $k > 0$, ale wtedy $k_n = 2n\pi/L$, $n = 1, 2, \dots$), co oznacza ich dwukrotnie większą gęstość. Ale za to sumujemy stany tylko z $k > 0$, co daje taką samą sumaryczną liczbę stanów.

¹⁵Zauważmy, że uznaliśmy rozkład punktów \mathbf{k} jako kwaziciągły, co oznacza, że wybrane k ma własność $k_i \gg 2\pi/L_i$, czyli że układ ma rozmiar makroskopowy. Dla układów mezo- i nanoskopowych zliczamy stany pojedynczo, jeśli \mathbf{k} jest nadal dobrą liczbą kwantową, jak na przykład dla monoatomowych nanodrutów kwantowych lub pierścieni atomowych.

1.7. Podział cząstek na bozony i fermiony

Jak już o tym mówiliśmy, do poznania kwantowej natury układu wielu cząstek nie wystarczy nam równanie falowe (Schrödingera, Diraca, Kleina–Gordona itp.) dla pojedynczej cząstki. Okazuje się, że istotna jest jeszcze symetria wielocząstkowej



Władysław Natanson (1864–1937), twórca koncepcji nierozróżnialności cząstek kwantowych (1910), profesor UJ

funkcji falowej względem przestawień współrzędnych pary cząstek (transpozycji), przy czym w tym przypadku jako współrzędne cząstki uważamy zarówno przestrzenne położenie \mathbf{r} , jak i liczbę kwantową spinową; dla elektronów $S^z \equiv \hbar\sigma/2$, gdzie $\sigma = \pm 1$. Otóż wychodząc z założenia, że stan kwantowy wielocząstkowy opiera się na ich *nierozróżnialności*¹⁶, musimy przyjąć, iż poszczególne współrzędne cząstek (\mathbf{r}_i, σ_i) występują w N -cząstkowej funkcji falowej

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1\mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) \quad (1.30)$$

w sposób równoważny. Tę zasadę wyraził formalnie Dirac (1926), który uznał, że przestawienie współrzędnych pary cząstek jest operacją fundamentalnej symetrii, gdyż fizycznie nie powinno się wtedy nic zmieniać we własnościach układu. Zatem tę operację możemy zapisać jako

$$\begin{aligned} &\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots, \mathbf{r}_j\sigma_j, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) \\ &= e^{i\varphi} \Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_j\sigma_j, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N), \end{aligned} \quad (1.31)$$

gdzie dokonano tylko zamiany $\mathbf{r}_i\sigma_i \leftrightarrow \mathbf{r}_j\sigma_j$, a wynik takiej operacji przedstawiono jako zmianę fazy funkcji falowej ze stałym czynnikiem fazowym φ , niezależnym

¹⁶Jak już powiedzieliśmy wcześniej, koncepcja nierozróżnialności cząstek została wprowadzona do fizyki przez Władysława Natansona w 1910 r. w zastosowaniu do fotonów. Obecnie znana jest pod nazwiskiem S. N. Bosego (1923). Powiązania zasady nierozróżnialności z symetrią funkcji falowej wielocząstkowej względem przestawień par współrzędnych (transpozycji) dokonał P.A.M. Dirac w 1926 r., natomiast powiązania tej symetrii z wartością spinu cząstek dokonał W. Pauli (1945). Twierdzenia spin-statystyka oraz o symetrii funkcji wielocząstkowej stanowią oprócz zasady superpozycji stanów jeden z jakościowych fundamentów kwantowej teorii materii skondensowanej. Należy zauważyć, iż tutaj oprócz współrzędnej przestrzennej umieściliśmy spinową liczbę kwantową $\sigma_i = \pm 1$. Krótka dyskusja tego faktu jest podana poniżej.



Paul Dirac (1902–1984), współtwórca mechaniki kwantowej, podał (1926) m.in. rozróżnienie między bozonami i fermionami na podstawie symetrii funkcji falowej wielu cząstek

od i oraz j (cząstki są nierozróżnialne!). Jest tak także dlatego, że wielkość mierzalna \hat{A} , na przykład jej wartość oczekiwana

$$\langle A \rangle \equiv \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int \Psi^* \hat{A} \Psi d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N, \quad (1.32)$$

nie ulega zmianie przy przeskalowaniu Ψ o stały czynnik $e^{i\varphi}$. Zasadniczym krokiem jest zauważenie, że podwójne przestawienie pary (podwójna transpozycja) powinno dać tę samą funkcję falową, gdyż musi być ona jednoznaczna. Oznacza to, że

$$e^{2i\varphi} = 1 \rightarrow \varphi = 0 \text{ lub } \pi. \quad (1.33)$$

Zatem mamy dwie klasy cząstek: **bozony**, gdy $\varphi = 0$, i **fermiony**, gdy $\varphi = \pi$. Dla bozonów funkcja falowa wielocząstkowa powinna być *symetryczna* względem przestawienia pary argumentów, natomiast dla fermionów ($\varphi = \pi$) ta funkcja falowa jest *antysymetryczna*. Na tej podstawie widać od razu, że gdyby się zdarzyło, że dla fermionów para współrzędnych byłaby identyczna (dwie cząstki mają te same współrzędne), wówczas $\Psi = -\Psi$, a zatem $\Psi \equiv 0$ i taki stan nie jest stanem fizycznym. Dla bozonów sytuacja $\mathbf{r}_i \sigma_i = \mathbf{r}_j \sigma_j$ jest dozwolona i nie ma wtedy ograniczenia na obsadzenie pojedynczego stanu scharakteryzowane przez współrzędne $(\mathbf{r}_i \sigma_i)$, jakie występuje dla fermionów. Jest to m.in. okoliczność pozwalająca na kondensację bozonów (ale nie w przestrzeni rzeczywistej w jednym punkcie, bo na bliskich odległościach występują zwykle silne oddziaływania odpychające – tylko w przestrzeni pędów, gdzie jest to możliwe). Możliwe są także kondensaty bardzo zimnych atomów w pułapkach optycznych w przestrzeni rzeczywistej, ale o tym będziemy mówić osobno.

Następny etap tej historii został podany przez Pauliego (1945). Otóż sformułował on fundamentalne twierdzenie o związku statystyki z wielkością spinu cząstek (*spin–statystyka*). Jeśli przez wybór statystyki oznaczymy wybór czynnika $e^{i\varphi} = \pm 1$ we wzorze (1.31), to okazuje się, że bozonami (wybór $+1$) są cząstki o spinie całkowitym ($S = 0, 1, 2, \dots$), natomiast fermionami (wybór -1) są cząstki o spinie połówkowym ($S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$). To bardzo silne twierdzenie, udowodnione przy pewnych dość ogólnych założeniach w ramach relatywistycznej kwantowej teorii pola, pozostawiamy bez dowodu.

Twierdzenie spin–statystyka Pauliego możemy zatem połączyć z własnością symetrii funkcji falowej (1.33) dla cząstek o spinie S w następujący sposób:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots, \mathbf{r}_j\sigma_j, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) \\ = (-1)^{2S} \Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_j\sigma_j, \dots, \mathbf{r}_i\sigma_i, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N), \end{aligned} \quad (1.34)$$

Podsumowując, zakaz Pauliego oznacza, że nie możemy mieć dwóch fermionów (na przykład elektronów) w tym samym stanie (tj. o tych samych współrzędnych), np. w stanie wodoropodobnym $\Psi_{nlm\sigma}(\mathbf{r})$ czy Blocha $\Psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})$, czy też w gazie idealnym $V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\chi_\sigma$, gdzie χ_σ jest funkcją spinową.

1.8. Uwaga: uogólnienie koncepcji symetrii względem przestawień cząstek

Możemy zatem, w ogólności, przejść od własności antysymetrii funkcji falowej względem przestawienia współrzędnych do zasady wykluczania stanów z dwoma identycznymi kompletami zestawów liczb kwantowych (*kompletami komutujących ze sobą obserwabli*). Łatwo takie uogólnienie zrozumieć, jeśli przyjąć za Dirakiem, że $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ to po prostu reprezentacja położeniowa ogólnego stanu $|\Psi\rangle$ układu. Możemy zatem stan pojedynczej cząstki scharakteryzować najogólniej przez liczby kwantowe, na przykład $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ dla stanów fal płaskich. Wobec tego stan N -cząstkowy to stan $|\mathbf{k}_1\sigma_1, \mathbf{k}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{k}_N\sigma_N\rangle$. Taki stan powinien być albo symetryczny (bozony), albo antysymetryczny (fermiony) względem przestawień pary kompletu liczb kwantowych $\mathbf{k}_i\sigma_i$ oraz $\mathbf{k}_j\sigma_j$. Postać symetrii względem transpozycji $(\mathbf{x}_i\sigma_i) \leftrightarrow (\mathbf{x}_j\sigma_j)$ jest często używana w mechanice falowej, natomiast postać nierozróżnialności ze względu na zespoły liczb kwantowych dla pojedynczych cząstek używana jest w kwantowej teorii pola (reprezentacja liczb obsadzeń)¹⁷. W takim przypadku antysymetria prowadzi do maksymalnie pojedynczych obsadzeń stanów jednocząstkowych $(\mathbf{k}_i\sigma_i)$, natomiast symetria stanów względem takiego przestawienia prowadzi do braku ograniczenia na obsadzenia tego stanu jednocząstkowego, oczywiście jeżeli pomijamy oddziaływanie odpychające między bozonami w tym samym stanie.

Należy podkreślić, że wzbudzenia cząstek (lub ich par), a także kwanty wzbudzeń kolektywnych drgań sieci (fonony) będziemy uważać za przykładowe bozony, jeśli spinowa liczba kwantowa nie występuje w ich opisie matematycznym.

¹⁷To drugie sformułowanie symetrii względem przestawień oznacza zatem, że liczby kwantowe jednocząstkowe mają sens nawet w przypadku układu oddziałujących cząstek. Taka sytuacja ma rzeczywiście sens w reprezentacji II kwantowania (por. A. L. Fetter, J. D. Walecka, *Kwantowa teoria układów wielu cząstek*, PWN, Warszawa 1982). Zaznaczmy także, że w takim opisie kwantowym liczba spinowa należy do kompletu liczb kwantowych.

1.9. Uzupełnienie: gęstość stanów dla d -wymiarowego gazu

Wspomniemy tutaj uogólnienie rezultatu dla gęstości stanów w przypadku n -wymiarowego idealnego gazu z periodycznymi warunkami brzegowymi. W tym celu skorzystamy ze znanej własności całek wielowymiarowych¹⁸:

$$\int_V dx_1 \dots dx_n = \frac{n\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} \int_0^L r^{n-1} dr = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} L^n, \quad (1.35)$$

gdzie $\Gamma(x)$ jest funkcją gamma Eulera, natomiast całka została zamieniona na całkowanie po promieniu n -wymiarowej kuli. Relacja ta jest ważna dla $n \geq 1$. Zatem objętość d -wymiarowej kuli ($d = 1, 2$) wynosi

$$V = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} L^d. \quad (1.36)$$

Zauważmy, że¹⁹ $\Gamma(1/2) = 2\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(1) = \Gamma(2) = 1$. Możemy zatem napisać, że liczba stanów $N_{[0,k]}$ wynosi

$$N_{[0,k]} = (2S + 1) \frac{V}{(2\pi)^d} \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} k^d \quad (1.37)$$

i w ten sposób

$$dN = (2S + 1)d \frac{V}{(2\pi)^d} \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} k^{d-1} dk. \quad (1.38)$$

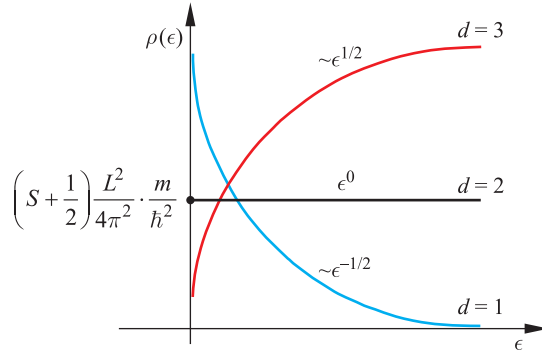
Podstawiając zależność (1.6), otrzymujemy całkowitą gęstość stanów dla gazu idealnego z $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$

$$\begin{aligned} \rho(\epsilon) &= \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{(2S + 1)}{2} \frac{V}{(2\pi)^d} \frac{d\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{d/2} \epsilon^{\frac{d}{2}-1} \\ &= \frac{(2S + 1)}{2^d} \frac{V}{\pi^{d/2}} \frac{1}{\Gamma(\frac{d}{2})} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{d/2} \epsilon^{\frac{d}{2}-1} \\ &= \frac{(2S + 1)V}{\Gamma(\frac{d}{2})} \left(\frac{2m\pi}{\hbar^2}\right)^{d/2} \epsilon^{\frac{d}{2}-1}. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Wykresy dla przypadków $d = 1, 2$ i 3 przedstawiono na rysunku 1.3. Zauważmy, że dla dwuwymiarowego gazu gęstość stanów jest stała. Z wyników tych będziemy jeszcze korzystać w dalszej części książki. Dodatkowo należy zauważyć rozbieżność gęstości stanów dla $d = 1$ w punkcie $\epsilon = 0$. Ta rozbieżność jest sztuczna, gdyż dla skończonej objętości $d\epsilon$ nie może być dowolnie małe (dyskretna natura poziomów). Problem ten nie występuje dla $d > 1$, gdyż obecny jest dodatkowy czynnik $\epsilon^{\frac{d}{2}-1}$, który uzbieżnia dN/dk w punkcie $\epsilon = 0$.

¹⁸Por. np. NIST Digital Library of Mathematical Functions (2013); szczegóły w en.wikipedia.org/wiki/Volume_of_an_n-ball.

¹⁹W ogólności $\Gamma(z + 1) = z\Gamma(z)$.



Rysunek 1.3. Schematyczny kształt gęstości stanów jednoelektronowych jako funkcji energii dla d -wymiarowego gazu fermionów. Zauważmy, że dla wymiarowości $d \geq 3$ wykładnik ma wartość $\frac{d}{2} - 1$ i jest dodatni. Zatem dla $d = 3$ gęstość stanów jest funkcją rosnącą. Stałość gęstości stanów w układach dwuwymiarowych będziemy wykorzystywać przy modelowym opisie kwantowego efektu Halla czy efektu de Haasa–van Alphen

Zauważmy, iż korzystając ze wzoru (1.37), możemy wyrazić wektor fałowy Fermiego $k_F^{(d)}$ w d -wymiarowym gazie Fermiego cząstek o spinie S jako

$$k_F^{(d)} = \left(\frac{2^d \pi^{d/2} \Gamma(\frac{d}{2} + 1) N}{2S + 1 V} \right)^{1/d}. \quad (1.40)$$

Można zatem uogólnić wszystkie rachunki z tego rozdziału na przypadek d -wymiarowego gazu fermionów²⁰.

Zadanie 1. Sprawdź, że formuła (1.39) daje poprawną gęstość stanów dla $d = 1$, 2 oraz 3.

Zadanie 2. Wyprowadź wzór na gęstość stanów dla układu z liniową relacją dyspersji $\epsilon_k = \hbar v_F k$. Przedyskutuj przypadek grafenu ($d = 2$).

Zadanie 3. Oblicz średnią energię $\bar{\epsilon}$ na cząstkę w d -wymiarowym gazie idealnym fermionów. Odp.: $\bar{\epsilon} = \frac{d}{d+2} \epsilon_F$. Zauważ, że w granicy $d \rightarrow \infty$ mamy $\bar{\epsilon} = \epsilon_F$. Dlaczego?

1.10. Uwaga o koherencji kwantowej nieoddziałujących cząstek i fizycznej realizowalności symetrii względem przestawień pary cząstek

Koncepcja idealnego gazu kwantowego stanowi elementarny i jednocześnie podstawowy składnik, a nawet punkt odniesienia opisu układów oddziałujących

²⁰Doradzamy Czytelnikowi, aby się zastanowił nad wyprowadzeniem wzoru (1.35), gdyż pozwala to rozważyć tzw. sieci hiperkubiczne (o większej niż 3 liczbie wymiarów).

mikrocząstek jako *cieczy fermionowej* lub *kondensatu bozonów*. Powstaje jednak podstawowe pytanie, czy możemy stosować symetrię względem przestawień cząstek, skoro zakładamy, że cząstki nie oddziałują między sobą (nie kontaktują się ze sobą)? Odpowiedź na to pytanie jest pozytywna, gdyż zakładamy, że cząstki te, mimo braku oddziaływania, stanowią *koherentny stan kwantowy*, czyli że taki gaz powstał na przykład z atomów czy elektronów bez ingerencji (przyrzędu pomiarowego) z zewnątrz, tj. stanowią na wyjściu czysty stan kwantowy, innymi słowy, kiedy cząstki można uważać za nierozróżnialne. Jest to fundamentalne założenie, które pojawia się w mechanice kwantowej i jego analiza jest zwykle zakładana *implicite*. Wyraża ono istnienie specyficznych korelacji kwantowych (na przykład obecność symetrii względem przestawień cząstek) w układzie nawet przy zaniedbaniu fizycznych oddziaływań między nimi; występowanie takich korelacji jest zwykle określane jako *stan splątany*. Inaczej mówiąc, mamy do czynienia z *koherencją kwantową* związaną z założeniem stałości relacji fazy funkcji falowych pomiędzy poszczególnymi cząstkami przy przedstawieniu stanu jako iloczynu stanów jednocząstkowych (wynika to z addytywności hamiltonianu). Tak wprowadzona kwantowa zasada nierozróżnialności oznacza, że nawet cząstki nieoddziałujące nie są od siebie całkowicie niezależne.

Po drugie, należy zapytać, czy symetria względem przestawień cząstek jest fizycznie realizowalna w każdym układzie fizycznym. Można sobie bowiem wyobrazić, że przestawienie pary współrzędnych dwóch odległych cząstek wymaga przeniesienia ich przez ośrodek złożony z innych silnie odpychających się cząstek. Tak jest na przykład w układzie ściśle jednowymiarowym oddziałujących elektronów (na przykład w monoatomowym drucie kwantowym), gdzie silne odpychanie kulombowskie (na małych odległościach) wyklucza ich zamianę miejscami w sposób eksperymentalny (musiałyby przejść klasycznie „po sobie”). Czy zatem założenie *a priori* symetrii względem przestawień cząstek nie jest wykluczone wtedy przez odpychające oddziaływania pomiędzy nimi, które klasycznie są nieskończone, gdy znajdują się w tym samym punkcie? Taka sytuacja może wystąpić i jednym z takich przypadków jest sytuacja, w której silnie skorelowane bozony w układzie jednowymiarowym²¹ formalnie reprezentujemy przez bezspinowe fermiony i na odwrót (następuje wtedy tzw. *transmutacja statystyki*). Jeszcze inny charakter ma odstępstwo od dychotomicznego podziału statystycznego cząstek (to jest na bozony i fermiony) w przypadku układów dwuwymiarowych, na przykład fermionów, które są reprezentowane przez **anyony**. Tematyką tą nie będziemy się tutaj bliżej zajmować, gdyż wymaga ona znajomości bardziej zaawansowanych metod kwantowej teorii pola.

²¹Trzeba tu być jednak ostrożnym, gdyż ściślej mówiąc, występuje to, gdy uwzględniamy model tylko jednego rodzaju (jednego pasma) stanów. Jeśli natomiast $|\mathbf{k}\sigma\rangle \rightarrow |\mathbf{k}m\sigma\rangle$, gdzie mamy dodatkową liczbę kwantową $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, to możliwe jest, że cząstki można zamieniać fizycznie **miejscami** w stanie $m = 0$ poprzez przejścia z użyciem stanów ($m = \pm 1, \dots$). Zachodzi wtedy pytanie, w jakich warunkach (na przykład w jak wysokich temperaturach) takie zmiany z użyciem wyżej położonych stanów mogą zachodzić.

Uwaga ogólna (jakościowa)

W fizyce nawet fundamentalne założenia podlegają sprawdzeniu doświadczalnemu, jeśli tylko istniejące techniki eksperymentalne na to pozwalają. To, że w prawdziwym gazie jednowymiarowym (łańcuchu liniowym atomów) jest niemożliwe zamienić fizycznie miejscami cząstki w niskich temperaturach, oznacza, że własności takiego gazu (na przykład przewodnictwo elektryczne) będą się różnić od tych dla gazu elektronów w normalnym metalu. Faktycznie, do opisu jednowymiarowego gazu elektronowego lepiej nadaje się wtedy koncepcja tzw. *cieczy Tomonagi–Luttingera*.

Zainteresowanych tą tematyką odsyłam do monografii: T. Giamarchi, *Quantum Physics in One Dimension* (Clarendon Press, Oxford 2004). Unikatowe własności takiej jednowymiarowej cieczy kwantowej wynikają, mówiąc bardzo jakościowo, z tego, że ruch pojedynczego elektronu może wystąpić tylko wtedy, gdy wszystkie inne elektrony na jego drodze są „popychane” jednocześnie w tym samym kierunku. Innymi słowy, gdy następuje jednocześnie *kolektywny* ruch innych cząstek razem z tym wybranym przez nas. A to oznacza, że opis stanów jednocząstkowych tych fermionów przez fale płaskie nie jest poprawną reprezentacją dynamiki kwantowej układu. Równanie falowe takiej cząstki jest uzależnione od położenia innych cząstek. W najprostszym przypadku mamy do czynienia z równaniem nieliniowym, w którym stan wybranej cząstki jest sprzężony ze stanami pozostałych cząstek w układzie.

1.11. Przypomnienie: skala atomowa

a) Atom wodoru

Skala atomowa (kwantowa) ma swój charakterystyczny rozmiar atomu wodoru, równy w przybliżeniu $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$. Przypomnijmy zatem, jak ten rozmiar się pojawia, przywołując zasadę nieoznaczoności (nieokreśloności) Heisenberga, stanowiącą obok koncepcji fal materii i zasady superpozycji dla nich, fundamentalną zasadę mechaniki kwantowej. Zasada nieoznaczoności ma postać $\Delta p_i \Delta x_i \geq \hbar$, gdzie $i = 1, 2, 3$ są na przykład składowymi kartezjańskimi poszczególnych nieoznaczoności składowych pędu (p_i) i położenia (x_i) cząstki. Dla prostoty zapiszmy ją w postaci $\Delta p \Delta x = \hbar$, gdzie Δp oraz Δx są odpowiednio pędem cząstki oraz charakterystycznym rozmiarem obiektu (wyrażającym tę nieoznaczoność położenia). Spróbujemy zatem zapisać ten ostatni warunek jako równoważny warunkowi kwantowania Bohra $mvr = \hbar$. Zapiszmy zatem klasyczną energię elektronu w polu jego jądra jakościowo

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}, \quad (1.41)$$

gdzie drugi wyraz stanowi energię potencjalną elektronu określoną przez odległość r od przyciągającego jądra. Optimum energii mamy, gdy $\partial E / \partial r = 0$, skąd otrzymujemy $r = r_{\text{opt}} = \hbar^2 / me^2 \equiv a_B$, gdzie a_B jest promieniem Bohra ($a_B \approx$

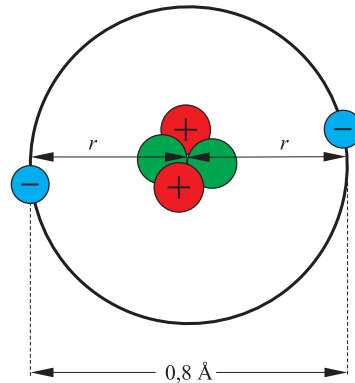
0,53 Å). Natomiast energia elektronu w tym stanie $E = E_0 = -me^4/2\hbar^2 = -13,6 \text{ eV} = -1 \text{ Ry}$. Widzimy zatem, że rozmiar $2r$ takiego stanu podstawowego elektronu w atomie wodoru wynosi ok. 1 Å i jest to jednostka w świecie atomowym (w świecie jądrowym jest to 1 fm, 5 rzędów wielkości mniej, gdyż oddziaływanie przyciągające jądrowe między nukleonami jest dużo silniejsze niż kulombowskie).

b) Atom helu

Bardzo interesujące jest tzw. oszacowanie kwaziklasyczne (Bohra) rozmiaru atomu helu w takim podejściu. Wychodzimy wtedy z obrazu klasycznego, przedstawionego na rysunku 1.4, mianowicie, wyobrażamy sobie stan dwóch elektronów jako krążących po orbicie kołowej. Wskutek ich wzajemnego odpychania, elektrony znajdują się zawsze po przeciwległych stronach (jest to trochę sztuczne założenie, ale intuicyjne). Energia całkowita takiego układu dwuelektronowego (przy spoczywającym jądrze) wynosi wtedy²²

$$E = 2\frac{p^2}{2m} - 2\frac{2e^2}{r} + \frac{e^2}{2r}, \quad (1.42)$$

gdzie $p = \hbar/r$. Pierwszy wyraz to energia kinetyczna dwóch elektronów o pędzie p i $-p$, odpowiednio; drugi opisuje przyciąganie tych dwóch elektronów przez ładunek jądra ($+2e$), natomiast ostatni – energię odpychania tych elektronów w odległości $2r$ od siebie. Minimalizacja tej energii względem r daje w wyniku $r_{\text{opt}} = \frac{4}{7}a_B \approx 0,6a_B$, więc promień atomu helu jest mniejszy od promienia atomu wodoru (poprawniejsza analiza Bethego i Salpetera (1957) daje $r_{\text{opt}} \approx 0,8a_B$). Zatem to atom He jest najmniejszym atomem we Wszechświecie. Wynika z tego, że przyciąganie każdego z elektronów przez jądro o ładunku $+2e$ jest oddziaływaniem dominującym nad wzajemnym odpychaniem elektronów. Pozostawiam Czytelnikowi obliczenie energii stanu podstawowego atomu helu dla tak wyznaczonego promienia orbity bohrowskiej.



Rysunek 1.4. Kwaziklasyczny model atomu helu

²²Zauważmy, że równie dobrze można by wystartować od energii ruchu obrotowego i zaprezentować energię kinetyczną przez tę w ruchu obrotowym: $2L^2/2I$, gdzie $L = rp$ jest momentem pędu elektronu, a $I = mr^2$ – jego momentem bezwładności.

Gaz idealny fermionów: podstawowe charakterystyki i ograniczenia

W tym rozdziale wprowadzamy pojęcie rozkładu statystycznego dla fermionów oraz energii Fermiego, wychodząc z zakazu Pauliego dla fermionów oraz zasady Boltzmana optymalizacji podziału (partycji) cząstek według ich energii. Podajemy także cechy gazu kwantowego, w tym jego niestabilność wskutek oddziaływania odpychającego między cząstkami, na przykładzie odpychania kulombowskiego między elektronami. Poza tym, wprowadzamy proste charakterystyki gazu elektronowego, takie jak liniowe ciepło właściwe, podatność Pauliego i kwadratowa zależność statycznej oporności (jako funkcji temperatury T). Wprowadzamy też pojęcie entropii i równania stanu gazu fermionów.

2.1. Energia Fermiego i podstawowe własności fizyczne

Wprowadzoną w poprzednim rozdziale gęstość stanów jednocząstkowych zastosujemy do opisu gazu idealnego fermionów. Zaczniemy od wprowadzenia **zakazu (zasady wykluczania) Pauliego** dla stanów $|\mathbf{k}, \sigma\rangle$, opisanych przez zespół liczb kwantowych \mathbf{k} (lub pędu $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$) oraz wewnętrzną (spinową) liczbę kwantową $S^z \equiv \sigma/2 = -S, \dots, +S$. Zasada wykluczania Pauliego ogranicza maksymalne obsadzenie do $(2S + 1)$ -krotnego dla danego stanu jednocząstkowego \mathbf{k} . Wobec tego istnieje maksymalna wartość $|\mathbf{k}| = k_F$ dla obsadzonych stanów w stanie podstawowym¹, która zależy od liczby cząstek N w układzie. Wartość $\hbar k_F$ zwaną *pędem Fermiego* wyznaczmy przez utożsamienie liczby stanów $N_{[0, k_F]}$ z liczbą cząstek, tj. dla układu trójwymiarowego (patrz (1.25))

$$N_{[0, k_F]} = N = \frac{V}{6\pi^2} (2S + 1) k_F^3. \quad (2.1)$$

Prowadzi to do wartości k_F w postaci

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2}{2S + 1} \frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (2.2)$$

Położenie najwyżej obsadzonego stanu w przestrzeni pędów zależy zatem nieli-

¹Oczywiście taka konfiguracja powinna się realizować przy stosunkowo słabym oddziaływaniu pomiędzy cząstkami. Okazuje się, że te koncepcje można rozszerzyć na przypadek nawet stosunkowo silnie oddziałującej **cieczy Fermiego** (jest to tzw. twierdzenie Luttingera (1960)).

niowo od gęstości cząstek (N/V). Podobnie możemy także wyznaczyć energię maksymalnie obsadzonego stanu (energję Fermiego):

$$\epsilon_F \equiv \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (2.3)$$

W ten sposób, gęstość stanów na poziomie Fermiego wyraża się wzorem

$$\begin{aligned} \rho(\epsilon_F) &\equiv \left. \frac{dN}{d\epsilon} \right|_{\epsilon_F} = \frac{V}{4\pi^2} (2S+1) \frac{2m}{\hbar^2} k_F \\ &= \frac{V}{4\pi^2} (2S+1) \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \frac{N}{V} \right)^{1/3}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Oszacujemy liczbowo wartości rozpatrywanych wielkości. Weźmy objętość układu $V = 10 \text{ cm}^3$ (rzędu objętości molowej dla prostych metali). Załóżmy, że mamy $N = 10^{24}$ cząstek oraz że ich spin $S = 1/2$. Wtedy $k_F \sim 10^8 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ \AA}^{-1}$. W ten sposób $\epsilon_F = 5\text{--}10 \text{ eV}$, dla masy elektronu $m = m_0 \sim 10^{-27} \text{ g}$, natomiast gęstość stanów $\rho(\epsilon_F) \sim 10^{21}\text{--}10^{22}$ (jest to liczba stanów przypadających na przedział 1 eV energii dla mola cząstek). Mamy więc do czynienia z silnie zdegenerowanym gazem, przynajmniej w pobliżu poziomu Fermiego. Przypominamy, że „zdegenerowany” oznacza tutaj, że pojedynczej wartości energii cząstki $\epsilon_{\mathbf{k}}$ odpowiada wiele stanów o danym \mathbf{k} . Zauważmy, że istnienie powierzchni Fermiego jest konsekwencją zakazu Pauliego i tego, że mamy skończoną liczbę cząstek w układzie. Co więcej, dla kwazidykretnych poziomów energetycznych (skończone N oraz V) pojęcie tej powierzchni w przestrzeni ma sens przybliżony (dykretna struktura przestrzeni \mathbf{k}). Dla układów makroskopowych uważamy ją za zdefiniowaną (możemy na przykład całkować po kierunkach na tej powierzchni). Jest to założenie dość dobrze spełnione dla układów tego rozmiaru: z pewnością niesłuszne dla pierścieni nanoskopowych zawierających $N \sim 10$ cząstek.

Ażeby opisać gęstość stanów przez małe liczby, wprowadza się często gęstość stanów na cząstkę (lub na atom). Jest ona zdefiniowana jako

$$\rho_0(\epsilon) \equiv \frac{1}{N} \frac{dN}{d\epsilon}. \quad (2.5)$$

W większości przypadków właśnie taką gęstością na atom będziemy się posługiwać. Można wprowadzić także gęstość stanów na jeden atom i na jeden spin za pomocą relacji

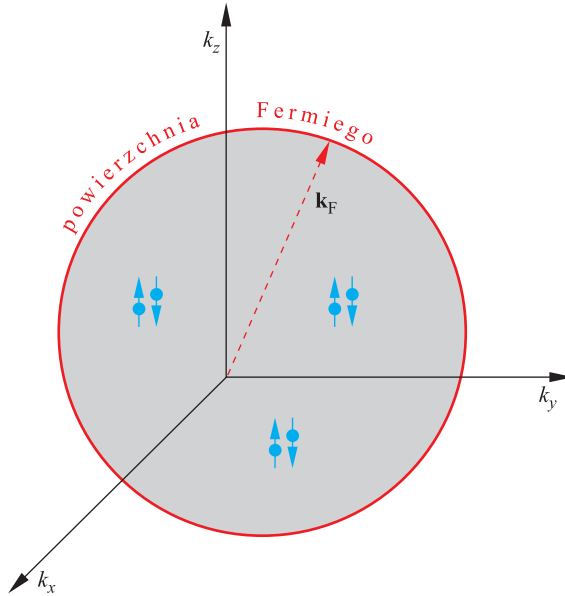
$$\rho_\sigma(\epsilon) \equiv \frac{1}{(2S+1)N} \frac{dN}{d\epsilon}, \quad (2.6)$$

gdzie wskaźnik σ oznacza, że bierzemy gęstość stanów przypadających na jeden kierunek spinu². Zatem kwantowy stan gazu elektronowego jest scharakteryzowa-

²Czasami zależność od σ będzie jawna, na przykład dla ferromagnetyków metalicznych czy półprzewodników magnetycznych, gdy rozważamy stany w paśmie przewodnictwa. W przeciwnym razie wskaźnik σ jest pomijany, gdy nie prowadzi to do nieporozumienia.

ny przez kulę Fermiego o promieniu $(2m\epsilon_F/\hbar^2)^{1/2}$, przy czym każdy stan \mathbf{k} jest obsadzony podwójnie. Sytuację tę przedstawiono schematycznie na rysunku 2.1.

Gęstości stanów $\rho_\sigma(\epsilon)$ pokazano natomiast na rysunku 2.2.

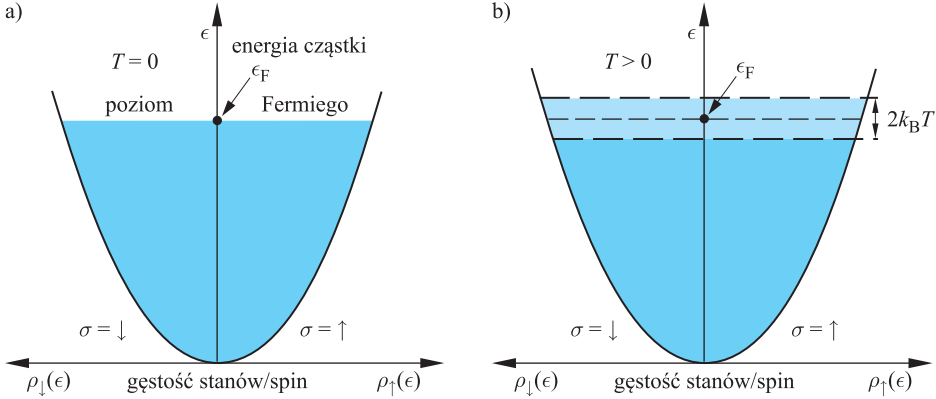


Rysunek 2.1. Stany kwantowe obsadzone (kula Fermiego) w idealnym gazie kwantowym o spinie $S = \frac{1}{2}$. Strzałki pokazują, iż w każdym obsadzonym stanie $|\mathbf{k}\rangle$ znajdują się dwie cząstki o przeciwnie skierowanych spinach (wartości $S^z = \pm 1/2$). Powierzchnia Fermiego ma swoje źródło w zakazie Pauliego wielokrotnego obsadzenia pojedynczego stanu cząstki, a wyrazem tego jest antysymetria wielocząstkowej funkcji falowej względem przestawień współrzędnych pary cząstek. Narzucanie tej własności antysymetrii dla układu nieoddziałujących cząstek oznacza, że uważamy, iż mimo ich niezależności tworzą one **koherentny** stan kwantowy. Także oznaczenie stanów spinowych jako $\uparrow\downarrow$ jest wyobrażeniem klasycznym; w istocie są to stany spinowo-singletowe tego podwójnie obsadzonego stanu o danym \mathbf{k}

W końcu, możemy wprowadzić temperaturę Fermiego $T_F \equiv \epsilon_F/k_B$ i widzimy, że jest ona rzędu 10^4 – 10^5 K dla przykładu policzonego powyżej (1 eV energii jest równoważny $1,162 \cdot 10^4$ K energii termicznej). Zatem szумы termiczne będą wzbudzać w normalnych temperaturach tylko cząstki z okolicy bardzo cieniutkiej warstwy energii wokół powierzchni Fermiego, gdyż zakaz Pauliego blokuje wzbudzenia o takich energiach ϵ , że $(\epsilon_F - \epsilon) > k_B T$. To jest właśnie powodem tego, że tylko drobny ułamek $(k_B T/\epsilon_F)$ ogólnej liczby fermionów³ jest wzbudzony termicznie dla temperatur $T \ll T_F$. Dla tzw. normalnych metali zwykle $T_F \sim 10^4$ – 10^5 K,

³Ułamek ten można obliczyć, zauważając, że dla $T \ll T_F$ wzbudzone termicznie są tylko fermiony cienkiej warstwy, o grubości $k_B T \ll \epsilon_F$, tuż przy powierzchni Fermiego. Pozwala to nam przyjąć, że gęstość stanów $\rho(\epsilon)$ oraz prawdopodobieństwo obsadzenia stanów $f(\epsilon)$ jest w rozpa-

co jest temperaturą znacznie wyższą niż temperatura topnienia (przykładowo dla żelaza $T_C \approx 1800$ K, dla wolframu $T_C \approx 3700$ K). Sytuację tę przedstawiono schematycznie na rysunku 2.2b).



Rysunek 2.2. Stany obsadzone dla fermionów, na wykresie gęstości stanów; gęstości dla spinowej liczby kwantowej $\sigma = \pm 1$ są przedstawione osobno. a) Obie części $\rho_\sigma(\epsilon)$ są identyczne dla stanu paramagnetycznego (niespolaryzowanego spinowo) gazu, a każda z nich obejmuje połowę wszystkich cząstek. b) Wzbudzenia termiczne fermionów przy powierzchni Fermiego. W normalnym metalu $\epsilon_F \sim 5\text{--}10$ eV i wobec tego praktycznie zawsze $k_B T \ll \epsilon_F$. Liczba wzbudzonych elektronów w niskich temperaturach jest zatem rzędu $k_B T \rho(\epsilon_F)$. Podkreślmy na koniec, że $\epsilon_F \sim \hbar^2$ jest zatem charakterystyką czysto kwantową. Podobnie, $\sigma(\epsilon_F) \sim 1/k^2 \rightarrow \infty$, gdy $\hbar \rightarrow 0$ i w związku z tym w granicy klasycznej nie ma ograniczenia *a priori* na obsadzenie pojedynczego poziomu energetycznego

2.1.1. Uwaga: mały wkład gazu elektronowego do ciepła właściwego

Fakt, iż tylko część $k_B T / \epsilon_F \ll 1$ wszystkich fermionów w gazie jest wzbudzana termicznie, oznacza, że energia termiczna jest rzędu $N \cdot \frac{k_B T}{\epsilon_F} \cdot k_B T \ll N k_B T$. Zatem zdecydowana większość stopni swobody jest zamrożona przez zakaz Pauliego. Taką sytuacją wyjaśnia praktycznie mały wkład elektronów swobodnych do ciepła

trywanej warstwie stałe i wynosi odpowiednio $\rho(\epsilon_F)$ i $f(\epsilon_F)$. Liczba wzbudzonych fermionów jest równa $\Delta N = f(\epsilon_F) \rho(\epsilon_F) k_B T$, gdzie ze wzorów (2.3) i (2.4) mamy

$$\rho(\epsilon_F) = \frac{V}{4\pi^2} (2S + 1) \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{6\pi^2 N}{2S + 1 V} \right)^{1/3} = \frac{3}{2} N \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{6\pi^2 N}{2S + 1 V} \right)^{-2/3} = \frac{3}{2} N \epsilon_F^{-1},$$

a z własności statystyki Fermiego–Diraca dla fermionów $f(\epsilon_F) = \frac{1}{2}$ (por. rozdział następny dla objaśnienia $f(\epsilon)$). Ostatecznie dostajemy $\Delta N / N = \frac{3}{4} k_B T / \epsilon_F$. Ponieważ w niektórych przypadkach nie jest ważna znajomość dokładnej liczby cząstek, a jedynie *zależności* od parametrów, będziemy niekiedy opuszczać czynnik $\frac{3}{4}$, mówiąc, że wzbudzana termicznie jest $k_B T / \epsilon_F$ część ogólnej liczby fermionów.

właściwego metali w niskich temperaturach, jak to już opisano. Sprawa ta zostanie przedyskutowana dokładniej w następnym rozdziale.

2.2. Granica niezależności cząstek

Porównajmy teraz opisy gazu elektronowego w przestrzeni rzeczywistej i odwrotnej. W przestrzeni rzeczywistej funkcja falowa dla N -cząstkowego, koherentnego stanu nieoddziałujących (i nierozróżnialnych!) fermionów jest wyznacznikiem Slatera⁴:

$$\Psi_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1 \sigma_1) & \dots & \Psi_{\mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_N \sigma_N) & \dots & \Psi_{\mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_N \sigma_N) \end{vmatrix}. \quad (2.7)$$

Funkcja falowa jednej cząstki z $\mathbf{k} = \mathbf{k}_j$, $\sigma = \sigma_j$, dla nieoddziałujących cząstek ma postać fal płaskich (porównaj z (1.15)):

$$\Psi_{\mathbf{k}_j}(\mathbf{r}_n \sigma_n) = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_n) \chi_\sigma^{(n)}, \quad (2.8)$$

gdzie

$$\int |\Psi_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N)|^2 d^3 r_1 \dots d^3 r_{j-1} d^3 r_{j+1} \dots d^3 r_N = 1, \quad (2.9)$$

natomiast $\chi_\sigma^{(n)}$ jest spinową funkcją falową n -tej cząstki.

Prawdopodobieństwo znalezienia każdej cząstki jest zatem jednakowe w każdej jednostce objętości. Mamy więc do czynienia z makroskopowym stanem kwantowym dla $N \gg 1$, bo obowiązuje zakaz Pauliego, chociaż cząstki nie oddziałują! Całkowita energia kinetyczna takiego gazu wynosi⁵

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \frac{dN}{d\epsilon} d\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon \\ &\stackrel{(i)}{=} \frac{3}{5} N \epsilon_F \stackrel{(ii)}{=} \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \frac{N}{V} \right)^{2/3} N, \end{aligned} \quad (2.10)$$

⁴Zauważmy, że tutaj kwantową liczbę spinową traktujemy znowu jako dodatkową współrzędną cząstki, mimo że przyjmuje ona tylko wartości dyskretne (skwantowane). Taki kształt funkcji falowej został zbadany dokładniej przez Władimira Focka (1932) i stanowi punkt wyjścia do opisu wielocząstkowego. Jest to tzw. przybliżenie Hartree'ego–Focka, w którym kształt funkcji jednocząstkowej $\Psi_{\mathbf{k}_j}(\mathbf{r}_j \sigma_j)$ jest określony w sposób *samouzgodniony*, biorąc pod uwagę także oddziaływanie między cząstkami (por. część II). Wybór funkcji wielocząstkowej w postaci wyznacznika (2.7) został genialnie odgadnięty przez J.C. Slatera (1926).

⁵Oczywiście, pominęliśmy tutaj energię wiązania elektronów w polu dodatnich jonów. Gra ona rolę poziomu odniesienia, co jest dość grubym przybliżeniem dla elektronów walencyjnych w ciałach stałych i innych układach skondensowanych wędrownych (zdelokalizowanych) fermionów.

gdzie w przejściu (i) wykorzystaliśmy wzór (1.28) i (1.29), a w (ii) wzór (2.3). Zatem energia całkowita, która w tym przypadku jest po prostu energią kinetyczną, jest nieliniową funkcją gęstości. Wynika to z faktu, iż gęstość stanów jest nieliniową funkcją N/V .

2.3. Kryterium lokalizacji Motta–Wignera

Energia (2.10) może być użyta do dyskusji bardzo ważnych własności oddziałującego gazu fermionów, które omówimy obecnie. Mianowicie, zdefiniujemy energię na cząstkę jako $\bar{\epsilon} = E/N = \frac{3}{5}\epsilon_F$. Zatem $\bar{\epsilon} \sim \rho^{2/3}$, gdzie $\rho = N/V$. Zapytajmy teraz, ile wynosi średnia energia oddziaływania kulombowskiego pomiędzy cząstkami. W tym celu określimy średnią odległość klasyczną pomiędzy cząstkami w układzie jako $r_s = (V/N)^{1/3}$, gdyż V/N oznacza objętość przypadającą na jedną cząstkę, a wyciągamy pierwiastek trzeciego stopnia, gdyż chodzi nam o długość krawędzi tak zdefiniowanej komórki elementarnej. Zatem średnia energia oddziaływania kulombowskiego przypadająca na jeden elektron wynosi

$$\epsilon_{e-e} = \frac{e^2}{2\epsilon r_s} = \frac{e^2}{2\epsilon} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} = \frac{e^2}{2\epsilon} \rho^{1/3}, \quad (2.11)$$

gdzie ϵ jest względną przenikalnością elektryczną ośrodka. Widzimy zatem, że energia potencjalna dominuje przy małych gęstościach, natomiast energia kinetyczna przy dużych, co widać z zachowania się ułamka

$$\frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_{e-e}} = \frac{\frac{3}{5}\epsilon_F}{\frac{e^2}{2\epsilon} \rho^{1/3}} = \frac{\frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3} \epsilon}{\frac{1}{2} e^2 \rho^{1/3}}, \quad (2.12)$$

gdzie przyjęliśmy $S = \frac{1}{2}$, a postać ϵ_F wzięliśmy ze wzoru (2.3). Zauważmy, że współczynnik przy gęstości w tym wyrażeniu można zapisać jako

$$\frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{m e^2} (3\pi^2)^{2/3} \epsilon \approx 5,75 a_B, \quad (2.13)$$

gdzie $a_B = \hbar^2/(me^2)\epsilon$ jest promieniem Bohra elektronu w ośrodku o względnej przenikalności elektrycznej ϵ . Zatem te dwie energie są porównywalne, jeśli

$$a_B \rho_c^{1/3} \approx 0,17 \sim 0,2. \quad (2.14)$$

Wzór ten nosi nazwę *kryterium Motta*⁶ i jego interpretacja podana zostanie niżej. Dla $\rho \geq \rho_c$ energia kinetyczna dominuje i dla $\rho \gg \rho_c$ określa praktycznie

⁶Ścisłej mówiąc jest to jedno z kryteriów Motta lokalizacji elektronów pod wpływem ich wzajemnego odpychania, którego formę przypisuje się też E. Wignerowi, ze względu na to, że pominieliśmy tutaj sieciowy charakter układu.



Sir Nevill Francis Mott (1905–1996), wprowadził pojęcie lokalizacji elektronów w ciałach stałych pod wpływem oddziaływania odpychającego pomiędzy nimi. Stąd nazwa *izolatory Motta* oraz przejście Motta na oznaczenie przejścia fazowego między stanami zlokalizowanymi i zdelokalizowanymi (np. przejście izolator-metal)

całą energię układu. Wprowadziliśmy wyżej $\rho = r_s^{-3}$. Równoważnie można zatem powiedzieć, że energia kinetyczna dominuje dla $r_s/a_B \leq 1$. W efekcie dla metali (takich jak Cu czy Na), dla których $r_s/a_B \sim 0,1$, możemy w pierwszym przybliżeniu użyć modelu elektronów niezależnych dla scharakteryzowania ich stanu metalicznego. Zatem elektrony oddziałują, ale ich wzajemne odpychanie daje mniejszy wkład do całej energii układu niż energia kinetyczna. Natomiast dla układów z $r_s/a_B > 1$ energia potencjalna dominuje. Oddziaływania są nieistotne dla bardzo dużych gęstości, czyli dla granicy cząstek znajdujących się klasycznie bardzo blisko siebie⁷. Sytuacja zmienia się jednak drastycznie dla układów o wymiarze $d < 3$.

Uwaga: nietrywialność kryterium Motta

Istnieje zatem krytyczna odległość między cząstkami r , taka że elektrony zamarzają jak najdalej od siebie (lokalizują się), gdyż minimalizują w ten sposób dominującą energię oddziaływania pomiędzy sobą (tworząc tzw. *sieci Wignera* czy *Motta*).

Mówimy o kryształach Wignera, gdy na sieci lokalizuje się oddziałujący gaz elektronowy, który ma własny parametr sieci. Mamy natomiast do czynienia z lokalizacją Motta, gdy uwzględnimy fakt, że gaz elektronowy wypełnia sieć ich macierzystych jonów, a lokalizacja oznacza ich powrót do atomów i destabilizację stanu gazu, z parametrem sieci ustalonym przez sieć jonów (zwykle nieco zwiększonym w procesie lokalizacji). Tak więc trzeba jeszcze uwzględnić wpływ przyciągający jonów, żeby te koncepcje urealnić dla sieci krystalicznych. Zauważmy, że w naszym rozważaniu pojawił się efektywny promień Bohra, który występuje dla stanu związanego 1s wodoru, chociaż nie ma w naszym rozumowaniu przyciągających elektronów jąder atomowych. Można zatem skonstatować, że podaliśmy dość proste wyprowadzenie bardzo nietrywialnego faktu przejścia elektronów walencyjnych

⁷Jest to przykład tzw. *asymptotycznej swobody*, gdyż im bliżej i silniej cząstki oddziałują ze sobą (duże gęstości), tym mniej jest ono istotne, ze względu na dominującą rolę energii kinetycznej (jednocząstkowej).

(najbardziej zewnętrznych) od stanów atomowych do stanu gazu elektronowego lub na odwrót. Kryterium to zatem dostarcza punktu styku między fizyką atomową (stany zlokalizowane) a fizyką ciała stałego (stany zdelokalizowane).

2.4. Wpływ ruchów termicznych na własności gazu fermionów – elementarne oszacowania

2.4.1. Ciepło właściwe

Jak to zobaczyliśmy w poprzednim podrozdziale, wskutek zakazu Pauliego tylko cząstki znajdujące się bardzo blisko powierzchni Fermiego mogą być wzbudzone termicznie, gdyż nie są blokowane przez inne elektrony (zapełnione stany). Załóżmy, że energia wzbudzonego fermionu jest równa⁸ $\Delta\epsilon = k_B T \ll \epsilon_F$. Wtedy liczba wzbudzonych elektronów jest równa $\Delta N = \frac{1}{2}(2S + 1)\rho(\epsilon_F)\Delta\epsilon = \frac{1}{2}(2S + 1)\rho(\epsilon_F)k_B T$, gdzie czynnik $(2S + 1)$ uwzględnia degenerację spinową, natomiast czynnik $1/2$ – prawdopodobieństwo obsadzenia stanu na poziomie Fermiego⁹. Energia termiczna wzbudzonych elektronów wynosi zatem

$$\Delta E = \Delta\epsilon \Delta N = \frac{1}{2}(2S + 1)\rho(\epsilon_F)(k_B T)^2. \quad (2.15)$$

Wobec tego pierwszy nietrywialny wkład do ciepła właściwego (przy stałej objętości) pochodzący od wzbudzonych fermionów wynosi

$$C_v = \frac{d}{dT} \Delta E = (2S + 1)\rho(\epsilon_F)k_B^2 T. \quad (2.16)$$

Dokładny wynik, który podamy w następnym podrozdziale, to

$$(2S + 1)\frac{\pi^2}{3}\rho(\epsilon_F)k_B^2 T \equiv \gamma T. \quad (2.17)$$

Wielkość γ nosi nazwę *współczynnika liniowego ciepła właściwego* i jest jedną z charakterystyk fundamentalnych gazu (jak i cieczy) fermionów.

Dla bardziej dociekliwego Czytelnika podajemy, że ta dość subtelna różnica pomiędzy wyrażeniami (2.16) i (2.17) dla γ wynika z faktu, że zaniedbaliśmy przesunięcie poziomu Fermiego z temperaturą. Uwzględnienie tego efektu będzie możliwe dopiero po przyjęciu poprawnej statystyki kwantowej fermionów. Należy jednak zauważyć, że zmierzony makroskopowo wkład elektronowy do ciepła właściwego jest **bezpośrednim** pomiarem gęstości stanów na poziomie Fermiego. Prowadzi to do dość istotnych wniosków, gdyż w ten sposób możemy pośrednio testować przydatność koncepcji gazu elektronowego do układów rzeczywistych.

⁸Przyjęto tu, że $\rho(\epsilon)$ jest liczone na jeden kierunek spinu, ale globalne, $\sim N$.

⁹Patrz przypis na str. 30–31 (dokładniejsza dyskusja tego faktu jest podana w następnym rozdziale).

Mianowicie, biorąc pod uwagę wzór (2.4), a następnie (2.2), widzimy, że dla gazu elektronowego

$$\gamma = \frac{2}{3} \frac{V k_F}{\hbar^2} m k_B^2. \quad (2.18)$$

Wartość modelowa γ (dla tych samych danych co wyżej) jest rzędu 1–10 mJ/(mol·K²). Tymczasem występują materiały, w których wartość γ jest nawet 10³ razy większa. Są to materiały takie jak CeAl₃, CeCu₂Si₂ czy UBe₁₃, zawierające elektrony 4f lub 5f jako elektrony walencyjne. Jedynym czynnikiem, który może prowadzić do tak dużych wartości, jest to, że masa m jest tak naprawdę masą efektywną w tym środowisku (oznaczymy ją przez m^*) i jest ona wielokrotnie większa od masy swobodnych cząstek m_0 . Jest tak, gdyż wektor falowy Fermiego jest określony głównie przez czynniki geometryczne (topologię sieci krystalicznej), do czego jeszcze wrócimy. Możemy więc napisać, że w rzeczywistym układzie

$$\gamma = \gamma_0 \frac{m^*}{m_0}, \quad (2.19)$$

gdzie γ_0 jest wartością dla idealnego gazu elektronowego o tej samej strukturze i gęstości. Oczywiście, zawsze zachodzi pytanie, czy możemy stosować wzory wyprowadzone dla gazu elektronowego do rzeczywistych sieci. Wrócimy jeszcze do tego. Wartość γ w tych niestandardowych sytuacjach wyznaczamy z granicy $\gamma = \lim_{T \rightarrow 0} C_v(T)/T$, gdzie γ jest charakterystyką molową, gdy C_v jest liczone na mol cząstek.

2.4.2. Rozpraszanie elektronów wskutek ich wzajemnego oddziaływania

Wyobrażenie stanu podstawowego gęstego gazu elektronowego jako wypełnionej kuli Fermiego jest uzasadnione dla temperatury $T = 0$. Dla $T > 0$ **rozrzedzony gaz** wzbudzonych elektronów będzie podatny na ich wzajemne rozproszenia. Takie wyobrażenie gazu elektronowego pochodzi od L. Landaua (1956) i jego współpracowników (I. Y. Pomeranczuk, A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. E. Działożyński). Jak oszacować prosto te procesy wzajemnych zderzeń? Można to uczynić, zauważając znowu, że ułamek wzbudzonych termicznie elektronów jest równy¹⁰ $k_B T / \epsilon_F$. Wobec tego, prawdopodobieństwo zderzenia termicznego pomiędzy elektronami na jednostkę czasu (czyli odwrotność czasu życia cząstki w danym stanie o energii $\epsilon = \epsilon_F$) wynosi

$$\tau^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \bar{V}^2 \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \rho(\epsilon_F), \quad (2.20)$$

gdzie $\bar{V} \simeq |\langle \Psi_{in} | V_{12} | \Psi_f \rangle|^2$ jest kwadratem elementu macierzowego pojedynczego rozproszenia ze stanu Ψ_{in} do stanu Ψ_f , spowodowanego oddziaływaniem kolumbowskiem elektron–elektron, $V_{12} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$, a $\rho(\epsilon_F)$ jest gęstością stanów w stanie

¹⁰Patrz przypis na str. 30.

końcowym (jest to tzw. *złota reguła Fermiego*)¹¹. Zatem odwrotność czasu życia zależy głównie od

$$\frac{1}{\tau} \sim \rho(\epsilon_F) k_B^2 T^2 \left(\frac{\bar{V}}{\epsilon_F} \right)^2 \quad (2.21)$$

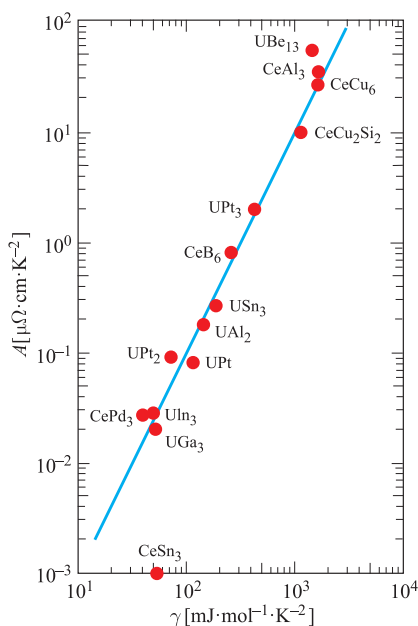
dla gazu o określonej gęstości. Biorąc pod uwagę (zobacz rozdział 7), że oporność właściwa wyraża się kwaziklasycznym wzorem Drudego

$$\rho(T) = \frac{m^*}{\frac{N}{V} e^2 \tau}, \quad (2.22)$$

otrzymujemy

$$\rho(T) \sim \frac{e^2}{h} m^* \rho(\epsilon_F) k_B^2 T^2 \equiv AT^2, \quad (2.23)$$

gdzie współczynnik A parabolicznej zależności oporu od temperatury zwykle spełnia związek $A \sim \gamma^2$, jeśli gęstość stanów $\rho(\epsilon_F)$ jest określona przez masę efektywną m^* nośników. Zatem oddziaływanie pomiędzy elektronami, przy prawie stałym stosunku \bar{V}/ϵ_F , powinno prowadzić do kwadratowej zależności oporności elektrycznej od temperatury, a współczynnik temperaturowy oporu skaluje się z kwa-



Rysunek 2.3. Uniwersalne skalowanie Kadowakiego–Woodsa współczynnika A oporu elektrycznego spowodowanego oddziaływaniem odpychającym pomiędzy elektronami, z wartością współczynnika liniowego γ elektronowego wkładu ciepła właściwego (dla wymienionych materiałów ciężkofermionowych), wg A. Auerbach, K. Levin, J. Appl. Phys. **61**, 3162 (1987).

¹¹Patrz na przykład E. Fermi, *Notes on Quantum Mechanics*, University of Chicago Press, 1995.

dratem γ . Takie właśnie skalowanie zaobserwowano dla układów tzw. *ciężkich fermionów*, takich jak CeAl_3 (jest to tzw. prawo skalowania Kadowakiego–Woodsa, por. *Solid State Commun.*, **58**, 507 (1986)). Na rysunku 2.3 przedstawiono to skalowanie dla grupy związków międzymetalicznych ceru (Ce) i uranu (U), których elektrony, odpowiednio typu 4f i 5f, są odpowiedzialne za dużą gęstość stanów na poziomie Fermiego (mają duże masy efektywne, jeśli współtworzą nośnik przewodnictwa). Należy podkreślić, iż zarówno zależność oporności właściwej $\rho \sim T^2$, jak i skalowanie $A \sim \gamma^2$ są tak dobrze wykrywalne w związkach opisanych na rysunku 2.3, gdyż mamy tu do czynienia z ekstremalnie dużymi wartościami m^* oraz $\gamma(\epsilon_F)$, tj. ponieważ $A \sim (m^*)^2$, $\gamma \sim m^*$.

2.5. Spinowa podatność magnetyczna: paramagnetyzm Pauliego

Przy nieobecnych polu magnetycznym elektrony (lub inne fermiony o spinie $S = 1/2$) mają spiny sparowane wewnątrz kuli Fermiego tak, że wypadkowy spinowy moment magnetyczny każdego obsadzonego stanu \mathbf{k} jest równy zero (są stanami singletowymi). Określimy teraz podatność takiego gazu w bardzo małym zewnętrznym polu H_a , przy założeniu, że dla każdego spinu pole H_a jest skierowane wzdłuż osi z . W tym celu uwzględnimy tylko wyraz Zeemana¹²

$$-g\mu_B H_a S^z, \quad (2.24)$$

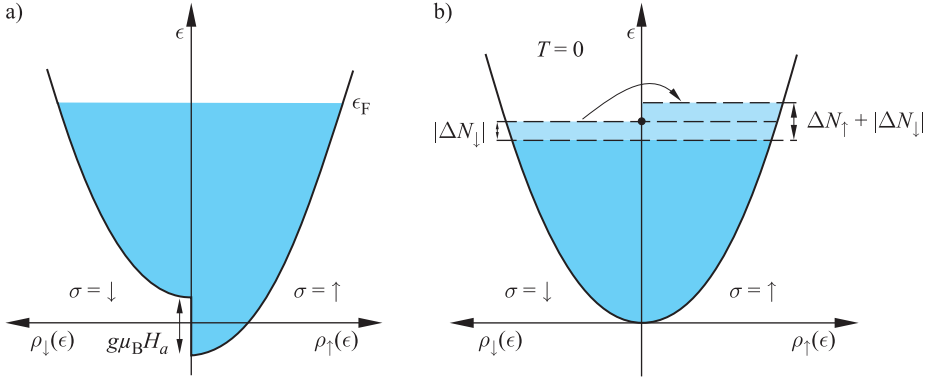
który należy dodać do energii cząstki ϵ_F , gdzie g jest współczynnikiem Landégo, μ_B – magnetonem Bohra, a S^z – spinową liczbą kwantową (dla swobodnych elektronów $g = 2$, $S^z = \sigma/2 = \pm\frac{1}{2}$). Sytuację tę przedstawiono schematycznie na rysunku 2.4a.

W sposób równoważny możemy powiedzieć, że po przyłożeniu pola magnetycznego pewna liczba cząstek o kierunku spinu przeciwnym do kierunku pola przejdzie do stanów niższych energetycznie¹³ ze składową spinu $\sigma = \uparrow$. Ta liczba przesuniętych cząstek wynosi $\Delta N_\sigma = \rho_\sigma(\epsilon_F)\Delta\epsilon_\sigma = \rho_\sigma(\epsilon_F)g\mu_B H_a$, gdzie $\rho_\sigma(\epsilon_F)$ jest gęstością stanów przypadającą na jeden kierunek spinu. Całkowity moment magnetyczny zaindukowany polem wynosi zatem

$$M = \frac{1}{2}g\mu_B \Delta N = \frac{1}{2}(g\mu_B)^2 \rho_\sigma(\epsilon_F) H_a, \quad (2.25)$$

¹²Oznacza to, że pomijamy tzw. *diamagnetyzm orbitalny Landaua*, który zostanie omówiony później.

¹³Ścisłej mówiąc, stan niższy energetycznie to stan z momentem magnetycznym $\mu = -g\mu_B S$ zorientowanym w kierunku pola. Przyjmujemy konwencję, że $\sigma = \uparrow$ odpowiada stanowi $\mu \uparrow \uparrow \mathbf{H}_a$. Wobec tego, mówiąc o spinie zgodnie ułożonym wzdłuż kierunku przyłożonego pola \mathbf{H}_a , mamy tak naprawdę na myśli kierunek ułożenia jego momentu magnetycznego. Równoważnie możemy też uważać, że w wyrażeniu (2.24) przyjęliśmy $g < 0$ i wtedy S^z ma sens momentu pędu (wziętego w jednostkach \hbar).



Rysunek 2.4. a) Rozszczepienie spinowe stanów elektronowych w gazie po przyłożeniu pola magnetycznego o natężeniu H_a . Jest ono takie samo niezależnie od stanu \mathbf{k} , gdyż pominieliśmy wpływ pola na pęd elektronu, co odpowiada uwzględnieniu w wyrażeniu na energię cząstek wyłącznie wyrazu Zeemana (2.24). b) Schematyczne wyobrażenie rozszczepienia spinowego stanów elektronowych jako „przelewania się” elektronów pomiędzy podukładami z określonym kierunkiem σ spinu. Dla metalu takiego jak Al czy Na, dla $T = 0$ oraz $g\mu_B H_a \ll \epsilon_f$ mamy, $\Delta N_\sigma \sim \mu_B H_a \rho(\epsilon_f) \sigma$. Skale energii na obu rysunkach są różne (rysunki schematyczne)

gdyż spinową polaryzację dla całego gazu można zdefiniować jako $S^z = \Delta N/2 = (N_\uparrow - N_\downarrow)/2$. Podatność magnetyczna takiego gazu wynosi zatem

$$\chi \equiv \frac{M}{H_a} = \frac{1}{2} (g\mu_B)^2 \rho_\sigma(\epsilon_f). \quad (2.26)$$

Wzór ten nosi nazwę wzoru Pauliego i opisuje tzw. *spinowy paramagnetyzm Pauliego* gazu elektronowego. Zauważmy, że moment magnetyczny na jednostkowy przyrost pola jest proporcjonalny do gęstości stanów na poziomie Fermiego (tym razem dla jednego kierunku spinu). Wynika to z faktu, iż tylko przy powierzchni Fermiego elektrony mogą się spolaryzować spinowo, gdyż występuje blokowanie spinów we wnętrzu kuli Fermiego o energii ϵ spełniającej warunek: $\epsilon_f - \epsilon > g\mu_B H_a$. Przedstawione rozumowanie zostało schematycznie zilustrowane na rysunku 2.4b.

Pomiar podatności magnetycznej gazu elektronowego prowadzi do określenia gęstości stanów na poziomie Fermiego. Zatem w gazie elektronowym stosunek γ/χ jest liczbą uniwersalną¹⁴

$$R \equiv \frac{\gamma}{\chi} = \frac{\frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 \rho(\epsilon_f)}{\frac{1}{4} (g\mu_B)^2 \rho(\epsilon_f)} = \frac{4}{3} \frac{\pi^2 k_B^2}{(g\mu_B)^2}. \quad (2.27)$$

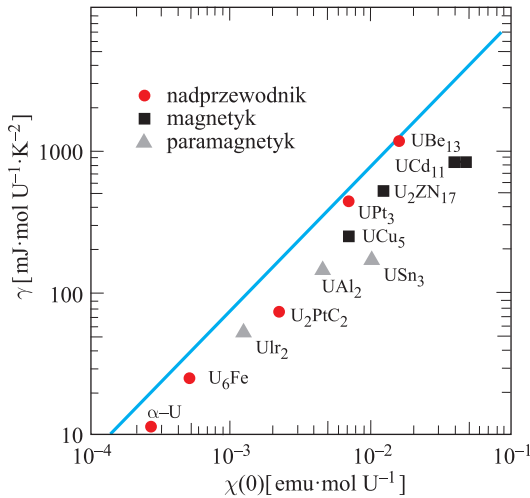
gdzie uwzględniliśmy fakt, że dla natężenia pola $H_a \rightarrow 0$, mamy $\rho_\sigma(\epsilon_f) = \frac{1}{2} \rho(\epsilon_f)$.

¹⁴Do obliczenia γ wykorzystano wzór (2.18), w którym podstawiono (2.2), a następnie skorzystano z (2.4). Uniwersalność tego wyrażenia polega na tym, że zawiera ono jedynie podstawowe stałe fizyczne. Wartość R nosi nazwę stosunku Wilsona (ang. *Wilson ratio*).

Uwzględniając dodatkowo zależność $\mu_B = e\hbar/(2m_0c)$, możemy wyrazić R przez stałe fundamentalne. Dla $g = 2$ wartość R jest równa

$$R = 0,81 \cdot 10^9 \text{ jednostek cgs.} \quad (2.28)$$

Odwrotność R nosi nazwę stałej Wilsona i ma wartość $1,2 \cdot 10^{-9}$ jednostek cgs. Na rysunku 2.5 pokazano współzależność γ oraz podatności Pauliego $\chi(T = 0)$ dla związków uranu mających bardzo dużą gęstość stanów przy powierzchni Fermiego. Wielkości γ i χ (w układzie cgs) są przeliczone na jeden mol uranu. Jest zadziwiające, że tak proste prawo jest spełnione dla tak skomplikowanych układów, jakimi są te związki ciężkofermionowe (nachylenie prostej wyznacza z grubsza wartość stałej Wilsona).



Rysunek 2.5. Zależność współczynnika liniowego γ od wartości podatności Pauliego χ dla związków ciężkofermionowych. Linia ciągła przedstawia taką relację dla idealnego gazu elektronowego. Zauważ, że podwójnie logarymiczna skala nieco pomniejsza różnice między danymi doświadczalnymi a prostą wynikającą z liniowej proporcjonalności dla idealnego gazu fermionów (wg A. Auerbach, K. Levin, J. Appl. Phys. **61**, 3162 (1987))

Zauważmy także, iż dla $T > 0$ wzbudzona część elektronów jest częściowo spolaryzowana, gdyż nadwyżka spolaryzowanych cząstek z momentem $\sigma = \uparrow$ wynosi

$$\Delta N_{\uparrow} = \frac{1}{2} \rho_{\uparrow}(\epsilon_F) \frac{k_B T}{\epsilon_F} (k_B T + \mu_B H_a), \quad (2.29)$$

natomiast ubytek liczby elektronów z polaryzacją przeciwną wynosi

$$\Delta N_{\downarrow} = \frac{1}{2} \rho_{\downarrow}(\epsilon_F) \frac{k_B T}{\epsilon_F} (k_B T - \mu_B H_a), \quad (2.30)$$

gdzie teraz mamy dodatkowo $\Delta \epsilon_{\sigma} = \sigma g \mu_B H_a S$, przy czym $\sigma = \pm 1$ (dla $S = 1/2$). Zatem wyrazy liniowe w polu H_a dają wkład do magnetyzacji proporcjonalny do T^2 ; a więc i wkład do podatności Pauliego, pochodzący od wzbudzeń

termicznych jest też proporcjonalny do T^2 . Można zatem zapisać polaryzację spinową gazu elektronowego w niskich polach i temperaturach jako $M = \chi_P H_a + a H_a T^2$ (dla poprawnego rozpatrzenia problemu należy też uwzględnić przesunięcie energii Fermiego z T i H_a , jak to będzie dokładnie przeanalizowane później).

2.6. Uzupelnienie 1: liniowy wspolczynnik ciepla wlasciwego dla dowolnej zaleznosci ϵ_k od masy efektywnej m^*

Wybiegając trochę naprzód, zaczęliśmy operować gęstością stanów $\rho(\epsilon)$ w przypadku ogólnej relacji dyspersji ϵ_k , niekoniecznie ograniczając się w ten sposób do idealnego gazu (byłoby zresztą raczej trudno sobie wyobrazić, że w metalu takim jak CeAl_3 elektrony przewodnictwa utworzone z wewnętrznych powłok 4f będą tworzyły prosty gaz!). Dlatego też musimy przeanalizować na nowo wzory na $\rho(\epsilon_F)$, nie zakładając jawnej postaci $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$.

Ponieważ wzbudzenia termiczne czy rozszczipienie spinowe są rzędu $\Delta\epsilon \ll \epsilon_F$, rozwijamy energię $\Delta\epsilon$ wokół ϵ_F do wyrazu pierwszego rzędu:

$$\Delta\epsilon \equiv \epsilon_k - \epsilon_F \approx \left. \frac{\partial \epsilon_k}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}_F} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_F) \equiv \hbar \mathbf{v}_F \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_F), \quad (2.31)$$

gdzie \mathbf{v}_F jest prędkością elektronu w punkcie \mathbf{k}_F powierzchni Fermiego. \mathbf{v}_F uważamy za prędkość grupową. Liczba stanów w przedziale $[k_F - \Delta k, k_F]$ wynosi

$$N_{\Delta k} = (2S + 1) \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta S_F \Delta k \cos \theta, \quad (2.32)$$

gdzie $\Delta S_F \Delta k$ jest elementem objętości kuli Fermiego z elementem powierzchni ΔS_F (\mathbf{v}_F jest pod kątem θ do ΔS_F w danym punkcie tej powierzchni). Biorąc pod uwagę, że z (2.31) wynika

$$\Delta k = \frac{\Delta\epsilon}{\hbar v_F \cos \theta}, \quad (2.33)$$

możemy napisać

$$N_{\Delta k} = (2S + 1) \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta S_F \frac{\Delta\epsilon}{v_F \hbar}. \quad (2.34)$$

Dodatkowo, prędkość Fermiego możemy przedstawić jako

$$v_F \equiv \frac{p_F}{m^*} = \frac{\hbar k_F}{m^*}, \quad (2.35)$$

gdzie m^* jest masą efektywną wprowadzoną po to, żeby $m^* v_F$ było pędem cząstki. Wobec tego, gęstość stanów możemy wyrazić jako

$$\rho(\epsilon_F) = \frac{N_{\Delta k}}{\Delta\epsilon} = (2S + 1) \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta S_F \frac{m^*}{\hbar^2 k_F}. \quad (2.36)$$

Powierzchnia Fermiego oraz wektor falowy Fermiego są czynnikami topologicznymi, które zależą jedynie od wartości m^* i średniej wartości pędu Fermiego $\hbar k_F$. Innymi słowy, dla idealnego gazu umieszczonego w tej sieci mielibyśmy

$$\rho(\epsilon) \equiv \rho^o(\epsilon_F) = (2S + 1) \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta S_F \frac{m_o}{\hbar^2 k_F}. \quad (2.37)$$

Możemy zatem napisać, że w ogólnym przypadku

$$\rho(\epsilon_F) = \rho^o(\epsilon_F) \frac{m^*}{m_o}. \quad (2.38)$$

Widać, że gęstość stanów na poziomie Fermiego jest wyrażona przez stosunek masy efektywnej m^* do masy elektronu w gazie idealnym o tej samej geometrii (topologii) powierzchni Fermiego. Ten fakt jest uzasadnieniem dla przypisywania związkom ciężkofermionowym o bardzo dużej wartości γ odpowiednio dużych mas nośników w tym przypadku. Ponieważ dla tych związków $m^*/m_o \sim 10^2-10^3$, mówimy o *ciężkich kwazicząstkach* (masa elektronów w tym środowisku może nawet osiągać masy rzędu masy spoczynkowej protonu). Wrócimy do tego zagadnienia w części III, gdyż renormalizacja masy jest duża (nawet ponad dwa rzędy wielkości!). W takich gazach ciężkich cząstek energia Fermiego obniża się o 2–3 rzędy wielkości jeśli $\epsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m^*)$ i wobec tego $T_F / T_F^0 = m_o / m^*$. A to z kolei oznacza, że możemy w tych układach mieć $k_B T \gtrsim \epsilon_F$ i wobec tego szum termiczny może zniszczyć powierzchnię Fermiego, a układ zachowywać się będzie w wysokich temperaturach jak klasyczny gaz lub też układ zlokalizowanych elektronów, w tym drugim przypadku – dla układów sieciowych cząstek z dużymi masami efektywnymi.

2.7. Uzupelnienie 2: własności magnetyczne układu niezależnych spinów zlokalizowanych

Dla porównania z paramagnetyzmem Pauliego dla gazu elektronowego, przeanalizujemy tutaj pokrótce zachowanie w polu magnetycznym układu nieoddziałujących spinów $S = 1/2$ zlokalizowanych na węzłach sieci numerowanej wskaźnikiem $i \equiv \mathbf{R}_i$. Każdy z takich spinów ma moment magnetyczny $\mathbf{m}_i = g\mu_B \mathbf{S}_i = g\mu_B \tau_i / 2$, gdzie τ_i jest trójką macierzy Pauliego. Energia w polu magnetycznym \mathbf{H}_a wynosi dla spinu S

$$\epsilon_z = -\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H}_a = \frac{1}{2} g\mu_B H_a \tau_i^z = -\frac{1}{2} g\mu_B H_a \sigma = \epsilon_\sigma, \quad (2.39)$$

gdzie $\sigma = \pm 1$ oraz kierunek przyłożenia pola wybrano jako oś z . Całkowity moment magnetyczny takiego układu jest zdefiniowany jako

$$M = \frac{1}{2} g\mu_B (N_\uparrow - N_\downarrow), \quad (2.40)$$

gdzie liczba cząstek o liczbie kwantowej spinowej $S^z = \sigma/2$ jest określona z rozkładu Boltzmanna:

$$N_\sigma = NP(\sigma) = N \frac{e^{-\beta g\mu_B H_a \sigma/2}}{e^{-\beta g\mu_B H_a/2} + e^{\beta g\mu_B H_a/2}}, \quad (2.41)$$

N jest całkowitą liczbą spinów na tej sieci, natomiast $P(\sigma)$ prawdopodobieństwem, że dowolnie wybrany elektron jest w stanie spinowym σ . Założyliśmy przy tym, że $P(\sigma) = A \exp(-\beta \epsilon_\sigma)$ według prawa Boltzmanna, a stałą A znajdujemy z sumowania się prawdopodobieństw do jedności. Zatem całkowity moment magnetyczny układu tych spinów Pauliego (zlokalizowanych na atomach) wynosi

$$M = \frac{1}{2} g\mu_B N \operatorname{tgh} \left(\frac{g\mu_B H_a}{2k_B T} \right). \quad (2.42)$$

W słabym polu $g\mu_B H_a \ll k_B T$ możemy przybliżyć funkcję $\operatorname{tgh} x \simeq x$ i wtedy

$$\chi \equiv M/H_a = \frac{1}{4} (g\mu_B)^2 N \frac{1}{k_B T} \sim T^{-1}. \quad (2.43)$$

Zatem podatność magnetyczna dla zlokalizowanych elektronów, w odróżnieniu od elektronów tworzących gaz, jest silnie zależna od temperatury (jest to tzw. *prawo Curie*). Co więcej, jest ona rozbieżna przy $T \rightarrow 0$. Ta rozbieżność oznacza, na podstawie (2.42), że $M = (1/2)g\mu_B N$, tzn. następuje ułożenie równoległe wszystkich spinów nawet dla bardzo małej wartości pola. Oznacza to, że dla $T = 0$ następuje przejście do *stanu ferromagnetycznego* nawet w nieskończenie słabym polu. Taka zmiana stanu oznacza przejście fazowe, gdyż w tym przypadku $\chi \rightarrow \infty$. Przypadek, gdy mamy także oddziaływanie wzajemne między spinami, zostanie omówiony w części III.

2.8. Uwaga: granica spinów klasycznych

Zauważmy, że zastosowaliśmy rozkład klasyczny do cząstek kwantowych (spin jako wewnętrzny moment pędu cząstki punktowej nie ma sensu klasycznego). Okazuje się, że granica wielkości spinu $S \rightarrow \infty$ może być uważana za granicę klasyczną (duże wartości spinów występują w przypadku tzw. *cząstek paramagnetycznych* czy tzw. *magnesów molekularnych*). Oznacza to, że dyskretne wartości składowej z -owej spinu $S^z = \dots, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots$, zastępujemy przez ciągły rozkład kątowy $S^z = S \cos \theta$, $0 \leq \theta \leq \pi$. Możemy wtedy łatwo obliczyć wartość oczekiwaną momentu magnetycznego już w sposób całkowicie klasyczny,

$$M = \frac{1}{2} g\mu_B S \cdot N \frac{\int_0^\pi \sin \theta \cos \theta \exp \left(\frac{g\mu_B S H_a}{2k_B T} \cos \theta \right) d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta \exp \left(\frac{g\mu_B S H_a}{2k_B T} \cos \theta \right) d\theta}, \quad (2.44)$$

gdzie średniujemy po wszystkich kierunkach w przestrzeni spinowej, tj. elementem kąta bryłowego jest $d\omega = 2\pi \sin\theta d\theta$. W wyniku otrzymujemy

$$M = \frac{1}{2} g\mu_B S N L(x), \quad (2.45)$$

gdzie $L(x)$ jest funkcją Langevina

$$L(x) = \operatorname{ctgh}(x) - \frac{1}{x}, \quad (2.46)$$

natomiast

$$x \equiv \frac{g\mu_B S H_a}{k_B T}. \quad (2.47)$$

Jak więc widzimy, krzywa namagnesowania $M(H_a)$ w przypadku klasycznym różni się od tej dla cząstek kwantowych ze spinem $S = \frac{1}{2}$ wielkością czynnika proporcjonalności (wartością *stałej Curie*), na przykład w słabych polach ($x \ll 1$) podatność magnetyczna jest zależna od temperatury i $\sim T^{-1}$. Taka różnica w zależności temperaturowej pozwala nam wyróżnić punkt lokalizacji (delokalizacji) cząstek ze spinem w układzie wielocząstkowym, gdyż w zakresie zdelokalizowanym $\chi_P \rightarrow \text{const} < \infty$ dla $T \rightarrow 0$.

Uwaga: niestabilność magnetyczna gazów fermionów lub spinów

Należy nadmienić, że wprowadzone w tym rozdziale wielkości γ oraz χ dotyczą stanu paramagnetycznego, to jest stanu bez spontanicznego momentu magnetycznego dla $H_a = 0$. Zazwyczaj w układach wielocząstkowych w stanie podstawowym mamy do czynienia z sytuacją, że $\langle S_1^z \rangle \neq 0$ dla $H_a = 0$. Są to stany ze spontanicznie **złamaną symetrią** względem wyboru orientacji spinów. Objąsnimy to pokrótce. Z wykładów mechaniki kwantowej wiemy, że wybór osi kwantowania spinu (wybór S^z przez macierze Pauliego $\tau^z/2 = \sigma/2$, $\sigma = \pm 1$) jest dowolny. Dla studenta ta dowolność wyboru „osi z ” jest zwykle niezrozumiała. Wyraża ona, mówiąc formalnie, symetrię $SU(2)$ (dla spinów $S = 1/2$), gdyż możemy transformować dowolnie stany spinowe (reprezentowane przez spinory) z jednej bazy do drugiej i nic fizycznie się nie zmienia. Klasycznie mówimy, że możemy wektory spinu (rozumiane kwaziklasycznie) obracać dowolnie, a opis stanu układu i jego własności się nie zmieniają. Otóż w układach wielocząstkowych ($z N \rightarrow \infty$) tak nie jest. Wskutek wzajemnego oddziaływania między cząstkami następuje wybór **jednego** kierunku kwantowania spinu (w tym sensie jest to złamanie rotacyjnej niezmienniczości). W przypadku niektórych spontanicznie utworzonych stanów magnetycznych tych „spontanicznych” osi kwantowania może być więcej niż jedna, w zależności od położenia (na przykład dla struktur spinowych spiralnych w układzie) jednak i w tym przypadku symetria ciągła $SU(2)$ jest złamana spontanicznie przez układ przez wybór magnetycznego stanu podstawowego. Należy też nadmienić, że w układach nieoddziałujących cząstek wybieramy zwykle wspólną osi kwantowania spinu (globalną).